(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105126836 A
(43)申请公布日 2015.12.09

(21)申请号 201510545955.X

(22)申请日 2015.08.31

(71)申请人 河海大学
地址 211100 江苏省南京市鼓楼区西康路1号

(72)发明人 李轶 张弛 李杰 王大伟 张文龙

(74)专利代理机构 南京纵横知识产权代理有限公司 32224
代理人 董建林 夏恒霞

(51)Int.Cl.
B01J 23/50(2006.01)
B01J 35/06(2006.01)
C02F 1/30(2006.01)
C02F 1/50(2006.01)
C02F 101/30(2006.01)
C02F 101/34(2006.01)

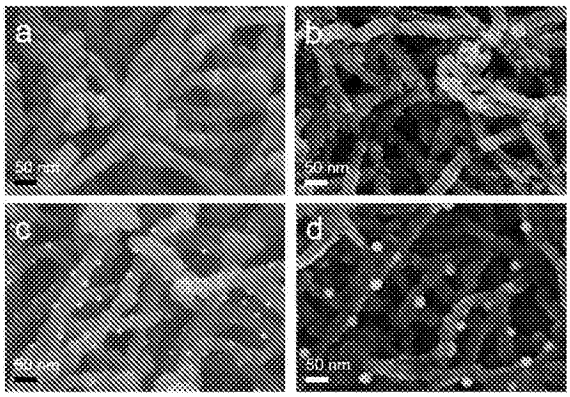
权利要求书2页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的制备和应用

(57)摘要

本发明公开了一种银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的制备方法，包括以下步骤：制备螺旋形二氧化钛纳米纤维；制备纳米银水溶液；制备银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂。该光催化剂耦合了纳米纤维螺旋结构和特定尺寸的纳米银颗粒，强化了表面等离子体共振效应，通过共振最大程度地激发SPR效应，提高了光催化剂对可见光的吸收，从而提高了光催化剂的光催化活性；同时修饰的纳米银颗粒也增加了材料本身杀菌及抗生物污染的能力；此外，本发明的可见光光催化剂光稳定性好且可重复利用，能够高效降解结构复杂的有机污染物降解并灭活致病菌，重复利用时灭活效率无明显下降，可广泛应用于污水深度处理系统。



CN 105126836 A

1.银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、制备螺旋形二氧化钛纳米纤维:通过对氨基酸衍生物的结构转录制得螺旋形二氧化钛纳米纤维;

S2、制备纳米银水溶液:基于托伦斯反应制得稳定且颗粒大小均匀的纳米银水溶液;

S3、制备银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂:采用化学沉积法将步骤S2制得的纳米银颗粒修饰在步骤S1制得的螺旋形二氧化钛纳米纤维上。

2.根据权利要求1所述的银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤S1的具体操作为:称取0.10～0.15g的C_{18}-D-谷氨酸溶解于45.3～68.0g甲醇溶液中,并加入270～400mL去离子水,在室温下搅拌10分钟,制得混合溶液;接着,称取0.97～1.45g双(2,4-戊二酮酸)双(2-丙醇酸)钛加入至上述混合溶液中,并在55℃下搅拌2小时,得到中间产物;将得到的中间产物离心分离,并在-60℃下冷冻干燥过夜,得到淡黄色粉末;将淡黄色粉末在550℃下煅烧6小时,得到白色粉末,该白色粉末即为螺旋形二氧化钛纳米纤维。

3.根据权利要求2所述的银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的制备方法,其特征在于,制得的螺旋形二氧化钛纳米纤维的平均长度约500nm,平均直径约40nm。

4.根据权利要求2所述的银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤S2的具体操作为:将质量分数24～30%的硝酸银溶液和质量分数28%～34%的氨水混合制成A试剂,质量分数7～12%的氢氧化钠溶液和质量分数6～10%的氨水混合制成B试剂,质量分数0.3%的甲醛和质量分数27～33%的山梨醇混合制成C试剂;将0.5mL的A试剂加到14mL的去离子水中,再加入0.5mL的B试剂,定容至300mL,制成SAB试剂;将0.5mL的C试剂单独定容至300mL,制成SC试剂;将0.9mL的SAB试剂和0.9mL的SC试剂与10mL的水混合,封口放入数控超声振动器,超声振动,得到纳米银颗粒水溶液。

5.根据权利要求4所述的银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的制备方法,其特征在于,超声振动时间为15、27和33分钟,得到三种不同尺寸的纳米银颗粒水溶液。

6.根据权利要求5所述的银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的制备方法,其特征在于,对应于三个不同的超声振动时间,所述纳米银颗粒的粒径分别为4～6纳米的小尺寸、12～14纳米的中尺寸和30～32纳米的大尺寸。

7.根据权利要求6所述的银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤S3的具体操作为:称取0.2g步骤S1制备的螺旋形二氧化钛纳米纤维三份,分别溶解于步骤S2制备的三种100mL纳米银水溶液中;使用高氯酸将三份混合液的pH调至3.5后,在室温下搅拌60分钟,再在氮气气氛和8W紫外灯照射下连续搅拌40分钟;产物离心分离,并使用双蒸水对其多次清洗,最后在80℃下干燥8小时,得到三份色度不同的棕色粉末,即小尺寸、中尺寸和大尺寸的纳米银颗粒修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维。

8.根据权利要求7所述的银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的制备方法,其特征在于,按尺寸由小到大,不同尺寸纳米银的负载量分别为3.3%,3.1%和3.1%。

9.如权利要求1-8任一项所述的制备方法得到的银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂应用于水环境中有机污染物的降解和致病菌的灭活。

10. 如权利要求 7 所述的制备方法得到的中尺寸银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂应用于炔雌醇的降解和大肠杆菌的灭活。

银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂制备方法和应用，具体涉及一种银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的制备方法和应用；属于环境污染治理技术领域。

背景技术

[0002] 光催化氧化技术是一种新型的高级氧化技术，在环境污染治理中有着广阔的应用前景。在众多的半导体光催化剂中，二氧化钛（TiO_2）因其光活性高，成本低，毒性小，化学稳定性和热稳定性好等特点而被广泛开发应用，对于纳米结构的二氧化钛光催化剂，球形颗粒的封闭结构将导致其电子－空穴复合率增加，而一维结构（如纳米纤维）具有特殊的物化和光电性质，引起了研究人员的极大关注。

[0003] 但是，TiO_2纳米材料的带隙较大，量子产率低，电荷复合快，其在太阳光的照射下很难满足实际需要，鉴于此，需要对TiO_2进行改性。改性的方法包括形貌工程、非金属和金属掺杂、其他半导体耦合以及贵金属沉积等，其中，贵金属（银、金、铂、钯等）的沉积可与TiO_2形成肖特基势垒，能够大大增加光生电子空穴对的分离，促进界面电子转移过程，从而提高光催化反应速率。

[0004] 最近，Awazu 等人（Journal of the American Chemical Society，130，1676-1680）提出了等离子体光催化剂的概念，即具有表面等离子体共振（SPR）效应的一系列新型光催化剂。研究表明，SPR 效应在提高等离子体金属／半导体的光催化活性方面有着重要的作用，但是，如何将该效应应用于光催化剂领域，仍需继续进行相关研究工作。

发明内容

[0005] 为解决现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的制备方法，该光催化剂可用于水环境中有机污染物的降解和致病菌的灭活。

[0006] 为了实现上述目标，本发明采用如下的技术方案：

[0007] 本发明首先公开了银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的制备方法，包括如下步骤：

[0008] S1、制备螺旋形二氧化钛纳米纤维：通过对氨基酸衍生物的结构转录制得螺旋形二氧化钛纳米纤维；

[0009] 具体操作过程为：称取 0.10 ～ 0.15g 的 C18-D-谷氨酸溶解于 45.3 ～ 68.0g 甲醇溶液中，并加入 270 ～ 400mL 去离子水，在室温下搅拌 10 分钟左右，制得混合溶液；接着，称取 0.97 ～ 1.45g 双（2,4-戊二酮酸）双（2-丙醇酸）钛加入至上述混合溶液中，并在约 55℃下搅拌 2 小时左右，得到中间产物；将得到的中间产物离心分离，并在 -60℃下冷冻干燥过夜，得到淡黄色粉末；将淡黄色粉末在 550℃下煅烧 6 小时，得到白色粉末，该白色粉末即为螺旋形二氧化钛纳米纤维。在该步骤中，制得的螺旋形二氧化钛纳米纤维的平均长度约 500nm，平均直径约 40nm。

[0010] S2、制备纳米银水溶液：基于托伦斯反应制得稳定且颗粒大小均匀的纳米银水溶液；

[0011] 具体操作过程为：将质量分数 24 ～ 30％的硝酸银溶液和 28％～ 34％的氨水混合制成 A 试剂，7 ～ 12％的氢氧化钠溶液和 6 ～ 10％的氨水混合制成 B 试剂，0.3％的甲醛和 27 ～ 33％的山梨醇混合制成 C 试剂（此处百分比均为质量分数）；将 0.5mL 的 A 试剂加到 14mL 的去离子水中，再加入 0.5mL 的 B 试剂，定容至 300mL，制成 SAB 试剂；将 0.5mL 的 C 试剂单独定容至 300mL，制成 SC 试剂；将 0.9mL 的 SAB 试剂和 0.9mL 的 SC 试剂与 10mL 的水混合，封口放入数控超声振动器，超声振动，得到纳米银颗粒水溶液。

[0012] 需要特别说明的是，超声振动的时间直接影响纳米银颗粒的尺寸，在本发明中，采用的超声振动时间分别为 15、27 和 33 分钟，并得到了三种不同尺寸的纳米银颗粒水溶液，对应于三个不同的超声振动时间，纳米银颗粒的粒径分别为 4 ～ 6 纳米（小尺寸）、12 ～ 14 纳米（中尺寸）和 30 ～ 32 纳米（大尺寸）。

[0013] S3、制备银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂：采用化学沉积法将步骤 S2 制得的纳米银颗粒修饰在步骤 S1 制得的螺旋形二氧化钛纳米纤维上；

[0014] 具体操作过程为：称取 0.2g 步骤 S1 制备的螺旋形二氧化钛纳米纤维三份，分别溶解于步骤 S2 制备的三种 100mL 纳米银水溶液中；使用高氯酸将三份混合液的 pH 调至 3.5 后，在室温下搅拌 60 分钟，再在氮气气氛和 8W 紫外灯照射下连续搅拌 40 分钟；产物离心分离，并使用双蒸水对其多次清洗，最后在 80℃下干燥 8 小时，得到三份色度不同的棕色粉末，即小尺寸、中尺寸和大尺寸的纳米银颗粒修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维。经检测，按尺寸由小到大，不同尺寸纳米银的负载量分别为 3.3％，3.1％和 3.1％。

[0015] 在本发明中，一方面，纳米级的螺旋结构通过散射和折射等光学效应能够调整入射光的角度，改变入射光的波长和频率，使其频率能够与特定尺寸纳米银颗粒的 SPR 频率相吻合，从而引起更大的等离子体共振 (SPR) 效应，这种共振作用就可强化特定尺寸的纳米银颗粒和光的相互反应，进一步促进纳米银颗粒的 SPR 效应，提高 TiO_2对可见光的吸收；另一方面，改变贵金属纳米颗粒的大小和形状能够调整自身的 SPR 频率，从而增强其对可见光的吸收。

[0016] 纳米银颗粒具有特殊的 SPR 性质，在可见光的照射下其表面的自由电子将产生集体振动，使其与可见光发生强烈反应，本发明利用银特殊的催化、电学和光学性质，通过耦合螺旋结构的 TiO_2纳米纤维和恰当尺寸的纳米银颗粒，从而制得了一种新型的高活性、高稳定性的可见光光催化剂。该光催化剂能够应用于水环境中有机污染物的降解和致病菌的灭活。特别是中尺寸纳米银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂，在 1 个小时内几乎完全降解 5mg/L 的炔雌醇 (EE2)，在 30 分钟内几乎完全灭活 1×10^7cfu/mL 的大肠杆菌。

[0017] 本发明的有益之处在于：本发明的制备方法得到的二氧化钛光催化剂耦合了纳米纤维螺旋结构和特定尺寸的纳米银颗粒，入射光通过螺旋结构改变自身的波长和频率，与特定尺寸的纳米银颗粒产生共振，激发了一部分原本不会被激发的纳米银，强化了表面等离子体共振效应，通过共振最大程度地激发 SPR 效应，提高了光催化剂对可见光的吸收，从而提高了光催化剂的光催化活性；同时修饰的纳米银颗粒也增加了材料本身杀菌及抗生物污染的能力；此外，本发明的可见光光催化剂光稳定性好且可重复利用，能够高效降解结构复杂的有机污染物降解并灭活致病菌，重复利用时灭活效率无明显下降。

附图说明

[0018] 图 1 是本发明的制备方法得到的光催化剂的 SEM 图，其中，a 为纯螺旋形二氧化钛纳米纤维，b 为小尺寸纳米银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维，c 为中尺寸纳米银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维，d 为大尺寸纳米银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维；

[0019] 图 2 是中尺寸纳米银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的光电子能谱 (XPS) 图，其中 e 为全谱，f 为高倍谱；

[0020] 图 3 是四种光催化剂对炔雌醇 (EE2) 的去除效果对比图；

[0021] 图 4 是中尺寸纳米银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂重复利用时对 EE2 的去除效果对比图；

[0022] 图 5 是纯螺旋形二氧化钛纳米纤维和中尺寸纳米银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂重复利用时对大肠杆菌的去除效果对比图。

具体实施方式

[0023] 以下结合附图和具体实施例对本发明作具体的介绍。

[0024] 本发明中无特殊说明，所有原料均为市购。

[0025] 实施例 1-1

[0026] 本实施例是制备纯螺旋形二氧化钛纳米纤维，制备过程如下：

[0027] 称取 0.12g 的 C_{18}-D- 谷氨酸溶解于 54.4g 甲醇溶液中，并加入 320mL 去离子水，在室温下搅拌 10 分钟，制得混合溶液；接着，称取 1.16g 双 (2,4- 戊二酮酸) 双 (2- 丙醇酸) 钛加入至上述混合溶液中，并在 55℃下搅拌 2 小时，得到中间产物；将得到的中间产物离心分离，并在 -60℃下冷冻干燥过夜，得到淡黄色粉末；将淡黄色粉末在 550℃下煅烧 6 小时，得到白色粉末，该白色粉末即为螺旋形二氧化钛纳米纤维。

[0028] 经检测，本实施例制得的纯螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的平均长度约 500nm，平均直径约 40nm。

[0029] 实施例 1-2

[0030] 本实施例是制备纯螺旋形二氧化钛纳米纤维，制备过程如下：

[0031] 称取 0.10g 的 C_{18}-D- 谷氨酸溶解于 45.3g 甲醇溶液中，并加入 270mL 去离子水，在室温下搅拌 10 分钟，制得混合溶液；接着，称取 0.97g 双 (2,4- 戊二酮酸) 双 (2- 丙醇酸) 钛加入至上述混合溶液中，并在 55℃下搅拌 2 小时，得到中间产物；将得到的中间产物离心分离，并在 -60℃下冷冻干燥过夜，得到淡黄色粉末；将淡黄色粉末在 550℃下煅烧 6 小时，得到白色粉末，该白色粉末即为螺旋形二氧化钛纳米纤维。

[0032] 经检测，本实施例制得的是纯螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂，平均长度约 500nm，平均直径约 40nm。

[0033] 实施例 1-3

[0034] 本实施例是制备纯螺旋形二氧化钛纳米纤维，制备过程如下：

[0035] 称取 0.15g 的 C_{18}-D- 谷氨酸溶解于 68.0g 甲醇溶液中，并加入 400mL 去离子水，在室温下搅拌 10 分钟，制得混合溶液；接着，称取 1.45g 双 (2,4- 戊二酮酸) 双 (2- 丙醇酸) 钛加入至上述混合溶液中，并在 55℃下搅拌 2 小时，得到中间产物；将得到的中间产物离心

分离，并在 -60℃下冷冻干燥过夜，得到淡黄色粉末；将淡黄色粉末在 550℃下煅烧 6 小时，得到白色粉末，该白色粉末即为螺旋形二氧化钛纳米纤维。

[0036] 经检测，本实施例制得的是纯螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂，平均长度约 500nm，平均直径约 40nm。

[0037] 实施例 2

[0038] 基于托伦斯反应制得稳定、小尺寸（4 ～ 6 纳米）的纳米银水溶液：

[0039] 具体操作过程为：将质量分数 24 ～ 30％的硝酸银溶液和 28％～ 34％的氨水混合制成 A 试剂，7 ～ 12％的氢氧化钠溶液和 6 ～ 10％的氨水混合制成 B 试剂，0.3％的甲醛和 27 ～ 33％的山梨醇混合制成 C 试剂；将 0.5mL 的 A 试剂加到 14mL 的去离子水中，再加入 0.5mL 的 B 试剂，定容至 300mL，制成 SAB 试剂；将 0.5mL 的 C 试剂单独定容至 300mL，制成 SC 试剂；将 0.9mL 的 SAB 试剂和 0.9mL 的 SC 试剂与 10mL 的水混合，封口放入数控超声振动器，超声振动 15 分钟，得到小尺寸（4 ～ 6 纳米）的纳米银颗粒水溶液。

[0040] 接着，采用化学沉积法将本实施例制得的小尺寸纳米银颗粒修饰在实施例 1-1 制得的螺旋形二氧化钛纳米纤维上：

[0041] 具体操作过程为：称取 0.2g 实施例 1-1 制得的螺旋形二氧化钛纳米纤维，溶解于本实施例制备的 100mL 纳米银水溶液中；使用高氯酸将混合液的 pH 调至 3.5 后，在室温下搅拌 60 分钟，再在氮气气氛和 8W 紫外灯照射下连续搅拌 40 分钟；产物离心分离，并使用双蒸水对其多次清洗，最后在 80℃下干燥 8 小时，得到棕色粉末，即小尺寸（4 ～ 6 纳米）的纳米银颗粒修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维，纳米银的负载量分别为 3.3％。

[0042] 实施例 3

[0043] 基于托伦斯反应制得稳定、中尺寸（12 ～ 14 纳米）的纳米银水溶液：

[0044] 具体操作过程为：将质量分数 24 ～ 30％的硝酸银溶液和 28％～ 34％的氨水混合制成 A 试剂，7 ～ 12％的氢氧化钠溶液和 6 ～ 10％的氨水混合制成 B 试剂，0.3％的甲醛和 27 ～ 33％的山梨醇混合制成 C 试剂；将 0.5mL 的 A 试剂加到 14mL 的去离子水中，再加入 0.5mL 的 B 试剂，定容至 300mL，制成 SAB 试剂；将 0.5mL 的 C 试剂单独定容至 300mL，制成 SC 试剂；将 0.9mL 的 SAB 试剂和 0.9mL 的 SC 试剂与 10mL 的水混合，封口放入数控超声振动器，超声振动 27 分钟，得到中尺寸（12 ～ 14 纳米）的纳米银颗粒水溶液。

[0045] 接着，采用化学沉积法将本实施例制得的中尺寸纳米银颗粒修饰在实施例 1-1 制得的螺旋形二氧化钛纳米纤维上：

[0046] 具体操作过程为：称取 0.2g 实施例 1-1 制得的螺旋形二氧化钛纳米纤维，溶解于本实施例制备的 100mL 纳米银水溶液中；使用高氯酸将混合液的 pH 调至 3.5 后，在室温下搅拌 60 分钟，再在氮气气氛和 8W 紫外灯照射下连续搅拌 40 分钟；产物离心分离，并使用双蒸水对其多次清洗，最后在 80℃下干燥 8 小时，得到棕色粉末，即中尺寸（12 ～ 14 纳米）的纳米银颗粒修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维，纳米银的负载量分别为 3.1％。

[0047] 实施例 4

[0048] 基于托伦斯反应制得稳定、大尺寸（30 ～ 32 纳米）的纳米银水溶液：

[0049] 具体操作过程为：将质量分数 24 ～ 30％的硝酸银溶液和 28％～ 34％的氨水混合制成 A 试剂，7 ～ 12％的氢氧化钠溶液和 6 ～ 10％的氨水混合制成 B 试剂，0.3％的甲醛和 27 ～ 33％的山梨醇混合制成 C 试剂；将 0.5mL 的 A 试剂加到 14mL 的去离子水中，再加入

0.5mL 的 B 试剂，定容至 300mL，制成 SAB 试剂；将 0.5mL 的 C 试剂单独定容至 300mL，制成 SC 试剂；将 0.9mL 的 SAB 试剂和 0.9mL 的 SC 试剂与 10mL 的水混合，封口放入数控超声振动器，超声振动 33 分钟，得到大尺寸（30 ～ 32 纳米）的纳米银颗粒水溶液。

[0050] 接着，采用化学沉积法将本实施例制得的大尺寸纳米银颗粒修饰在实施例 1-1 制得的螺旋形二氧化钛纳米纤维上：

[0051] 具体操作过程为：称取 0.2g 实施例 1-1 制得的螺旋形二氧化钛纳米纤维，溶解于本实施例制备的 100mL 纳米银水溶液中；使用高氯酸将混合液的 pH 调至 3.5 后，在室温下搅拌 60 分钟，再在氮气气氛和 8W 紫外灯照射下连续搅拌 40 分钟；产物离心分离，并使用双蒸水对其多次清洗，最后在 80℃下干燥 8 小时，得到棕色粉末，即大尺寸（30 ～ 32 纳米）的纳米银颗粒修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维，纳米银的负载量分别为 3.1％。

[0052] 形貌检测

[0053] 实施例 1-4 制得的分别是纯螺旋形二氧化钛纳米纤维、小尺寸纳米银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维、中尺寸纳米银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维及大尺寸纳米银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维。各产物的扫描电镜图参见图 1，由图 1 可见，银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂平均长度约 500 纳米，平均直径约 40 纳米。其中，纳米银颗粒的沉积并没有破坏二氧化钛纳米纤维的螺旋结构，三种尺寸纳米银颗粒的平均粒径分别为 4 ～ 6 纳米（小尺寸）、12 ～ 14 纳米（中尺寸）和 30 ～ 32 纳米（大尺寸）。

[0054] 图 2 是实施例 2 制得的中尺寸纳米银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂的光电子能谱（XPS）图，其中 e 为全谱，f 为高倍谱，由图 2e 可见，除了 XPS 设备本身含有的少量碳元素外，没有任何杂质元素出现；由图 2f 可见，修饰的纳米银颗粒主要以单质形态存在。

[0055] 性能检测

[0056] (1)、实施例 1-4 的可见光光催化剂对水中污染物炔雌醇（EE2）的光催化降解效果：

[0057] 实施条件：降解反应在玻璃烧杯中进行，光源为配有紫外滤光片的氙弧灯(300W)，其可提供可见光照射（波长大于 400 纳米）。

[0058] 实施过程：称取 0.5mg 的 EE2 至 100mL 的双蒸水中，随后加入 0.1g 的乙醇来促进 EE2 的溶解，最后加入 0.1g 的光催化剂。先将反应系统置于黑暗条件下搅拌 30 分钟，以达到 EE2 的吸附脱附平衡。然后打开氙弧灯，开始光催化降解反应；该反应持续 1 个小时，每隔 10 分钟取 0.5mL 的水样，每次取 3 个重复水样；通过离心去除光催化剂后，使用高效液相色谱仪测定水样中 EE2 的浓度，所有的取值均是 3 个重复水样的平均值。

[0059] 图 3 所示的是实施例 1-4 的实验结果，结果表明：实施例 1-1 的纯螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂仅降解了 19％的 EE2；而实施例 2-4 的三种修饰银的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂分别降解了 85％、100％和 80％的 EE2，即修饰的纳米银颗粒最佳粒径为 12 ～ 14 纳米（中尺寸）。

[0060] (2)、针对中尺寸银修饰的光催化剂，采用抽滤洗涤法进行重复利用，循环 5 次后，其对 EE2 的降解效率也无明显下降，检测结果参见图 4。

[0061] (3)、纯螺旋形二氧化钛纳米纤维和中尺寸纳米银修饰的螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂重复利用时对大肠杆菌的灭活效果：

[0062] 使用蛋白胨大豆肉汤培养基来增殖大肠杆菌，在37℃摇床中待大肠杆菌进入对数生长期后，将其离心，弃去上清液，再使用磷酸盐缓冲液进行洗涤；多次离心洗涤后使大肠杆菌重悬于无菌生理盐水（NaCl质量分数为0.9％）中，调节pH至7左右，最终得到浓度约1×10^{7}cfu/mL的大肠杆菌悬浮液。

[0063] 称取0.1g的光催化剂至100mL的大肠杆菌悬浮液中，随后打开氙弧灯，持续灭活30分钟，最后取3个重复水样来测定大肠杆菌的平均浓度。水样需要先稀释至合适浓度，然后进行大肠杆菌的琼脂平板计数，所有的取值均是3个重复水样品的平均值。

[0064] 参见图5，实施例1-1和实施例3的结果表明，纯螺旋形二氧化钛纳米纤维光催化剂对大肠杆菌的去除仅为2级对数去除率（2-log），而中尺寸银修饰的二氧化钛纳米纤维光催化剂对大肠杆菌的去除可高达7级对数去除率（7-log）。循环5次后，这两种光催化剂对大肠杆菌的去除效率均无明显下降。

[0065] 综上，本发明的制备方法得到的二氧化钛光催化剂耦合了纳米纤维螺旋结构和特定尺寸的纳米银颗粒，通过共振最大程度地激发SPR效应，促进了光催化剂的光催化活性，不仅提高了光催化剂对可见光的吸收，同时也增加了材料本身杀菌及抗生物污染的能力，其中中尺寸纳米银颗粒修饰的二氧化钛纳米纤维光催化剂的活性最强，降解效果最好；此外，本发明的可见光光催化剂可重复利用，并且对有机污染物降解及致病菌灭活的效率无明显下降。

[0066] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和优点。本行业的技术人员应该了解，上述实施例不以任何形式限制本发明，凡采用等同替换或等效变换的方式所获得的技术方案，均落在本发明的保护范围内。

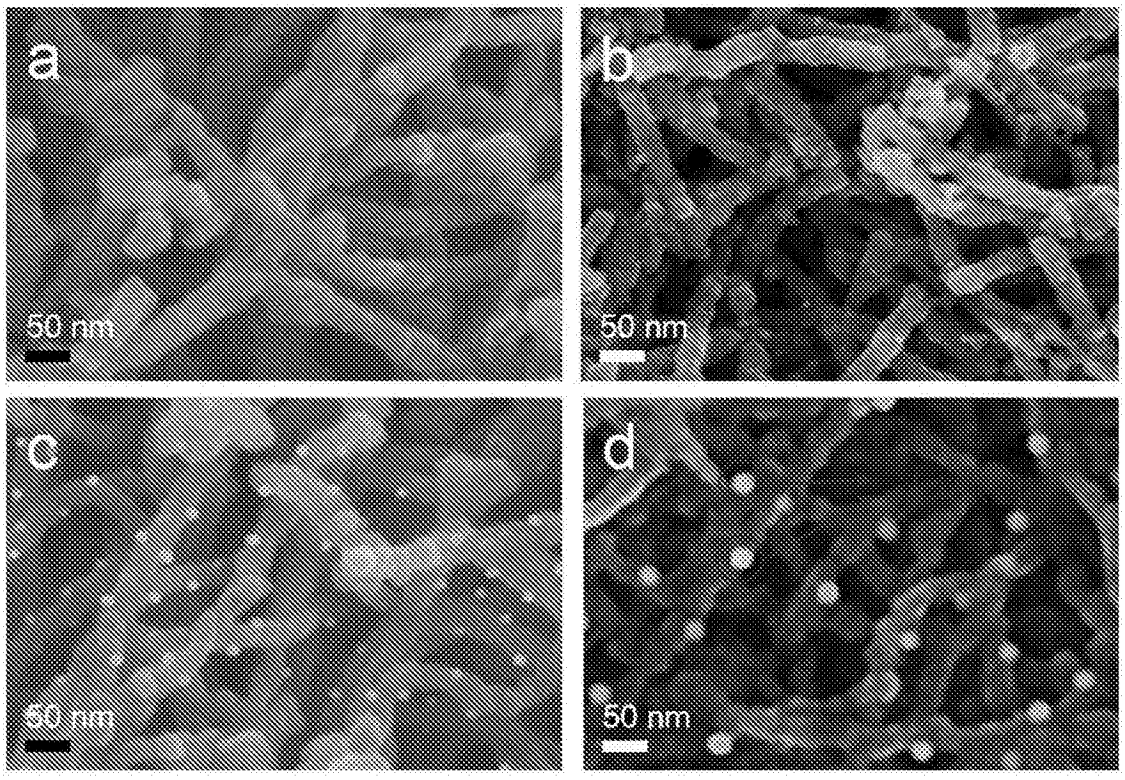


图 1

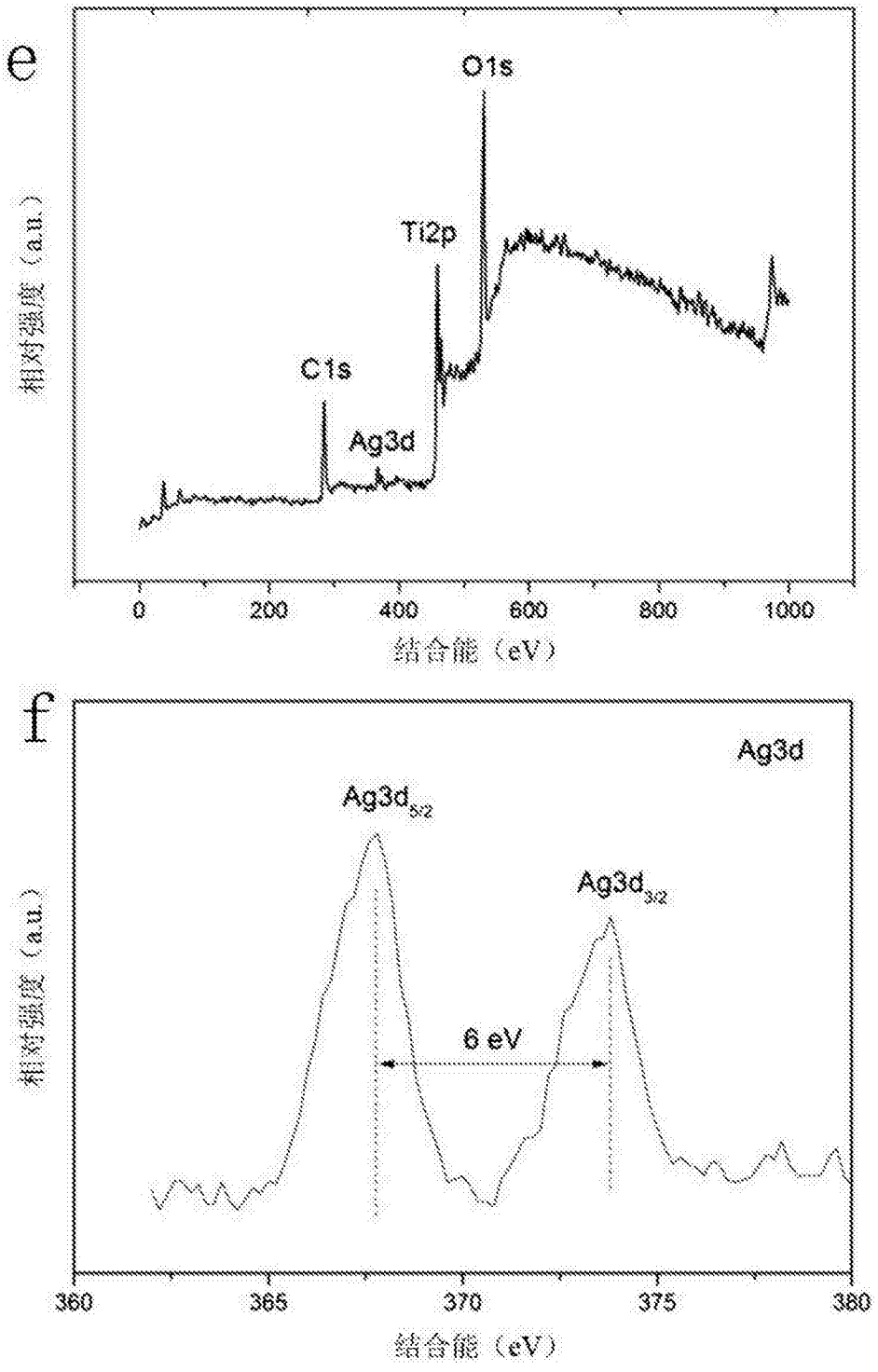

e
O1s
Ti2p
C1s
Ag3d
相对强度（a.u.）
0
200
400
600
800
1000
結合能（eV）
f
Ag3d
Ag3d5/2
Ag3d3/2
6 eV
相对强度（a.u.）
360
365
370
375
380
結合能（eV）

图 2

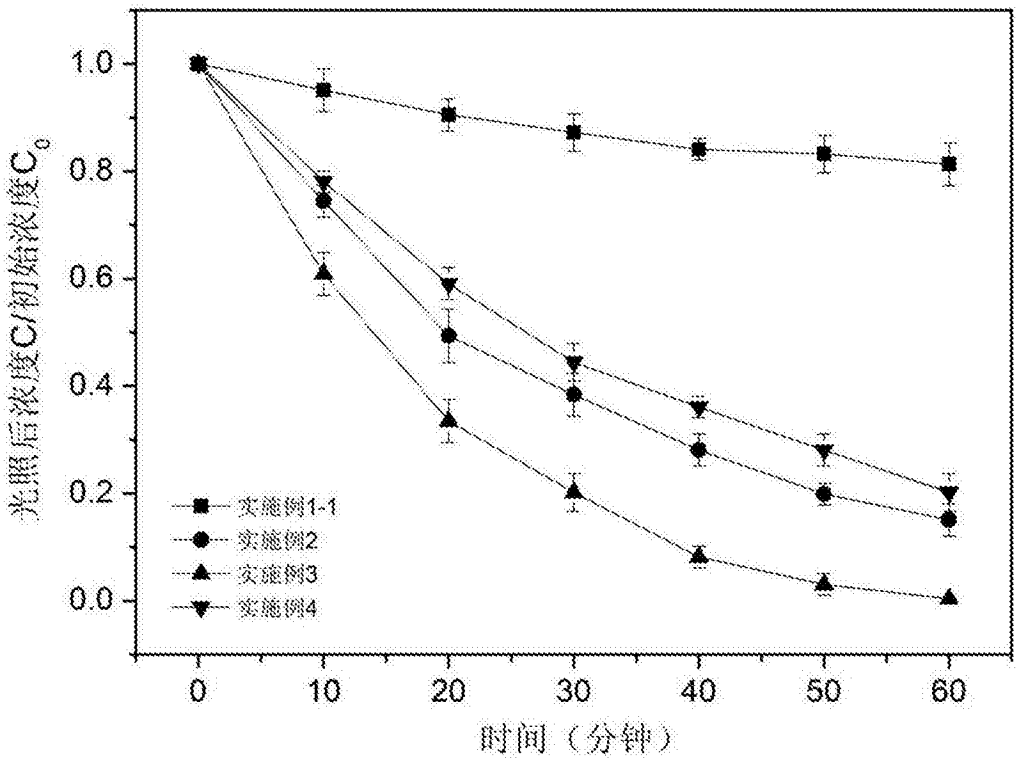

光照后浓度C/初始浓度C0
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
10
20
30
40
50
60
时间（分钟）
实施例1-1
实施例2
实施例3
实施例4

图 3

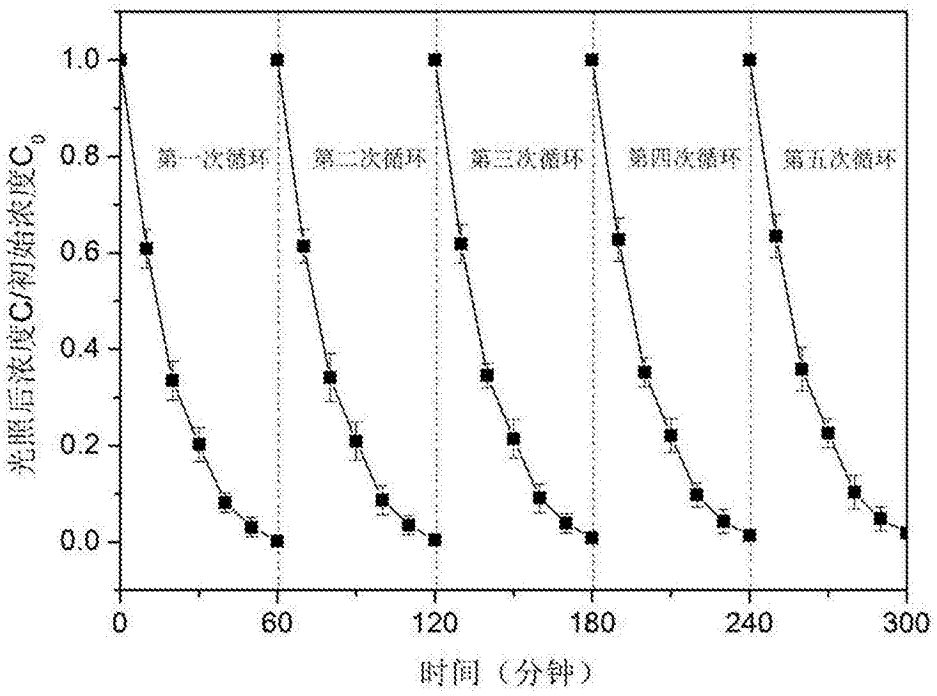

光照后浓度C/初始浓度C0
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
60
120
180
240
300
时间（分钟）
第一次循环
第二次循环
第三次循环
第四次循环
第五次循环

图 4

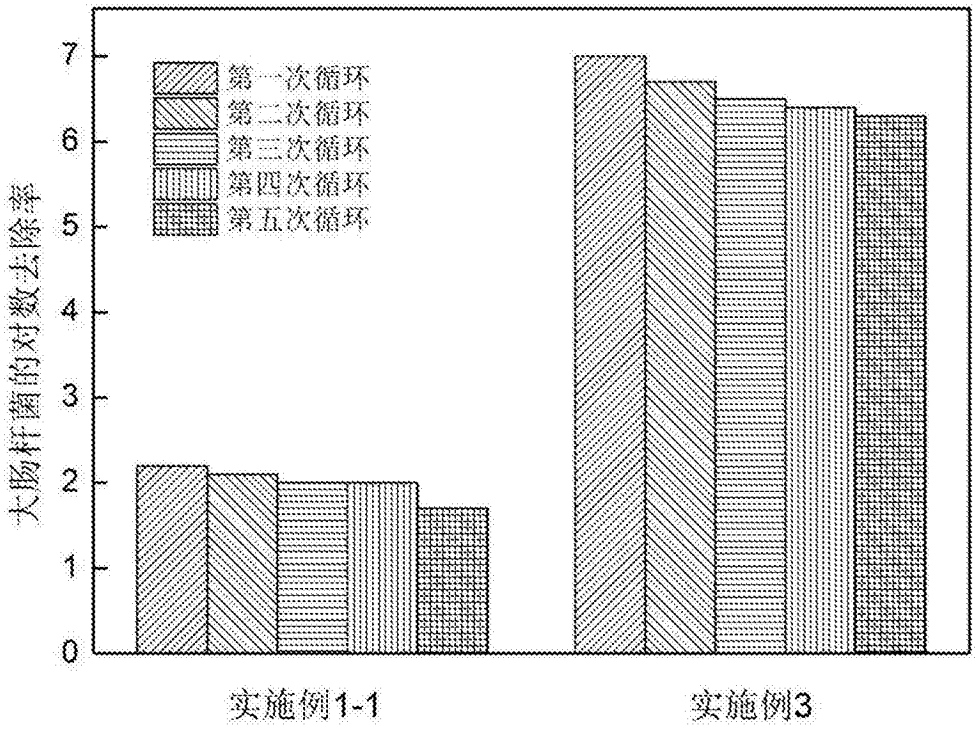

大肠杆菌的对数去除率
0
1
2
3
4
5
6
7
第一次循环
第二次循环
第三次循环
第四次循环
第五次循环
实施例1-1
实施例3

图 5