

α -Fe₂O₃@TiO₂ 纳米核壳球的制备及光催化清除乙烯性能研究

刘卫玲¹, 梁嘉伟¹, 罗文翰¹, 陈国健¹, 陈克之², 潘宣洲², 肖乃玉¹, 仲芸芸^{1*}
(1. 仲恺农业工程学院 轻工食品学院, 广州 510225; 2. 广东宝佳新材料股份有限公司, 广州 510225)

摘要: 提高纳米 TiO₂ 在可见光下光催化及乙烯清除效果。**方法** 本文以 FeCl₃·6H₂O 和 TiF₄ 为原材料, 采用水热合成法制备出以 α -Fe₂O₃ 为核、以 TiO₂ 为壳的纳米复合型材料 α -Fe₂O₃@TiO₂, 通过 X 射线衍射、紫外可见漫反射吸收光谱及电子顺磁共振等光化学表征及乙烯清除实验, 研究其光催化和乙烯清除能力。**结果** 制备得到的 α -Fe₂O₃ 粒子具有稳定的棒状结构, 粒径长度为 100~200 nm, 宽度为 50~100 nm; TiO₂ 粒子为分散均匀的锐钛型空心球, 直径为 100~200 nm; 合成的 α -Fe₂O₃@TiO₂ 纳米核壳球的禁带宽度降低到 1.91 eV; DMPO·O₂⁻ 和 DMPO·OH 的电子信号强度增大; 具有优异的乙烯清除能力。**结论** 本实验制备得到的 α -Fe₂O₃@TiO₂ 纳米核壳球具有良好的光催化效果和乙烯清除能力, 有望将其应用在果蔬保鲜中, 实现杀菌、氧化分解有机物以及去除异味等功效, 以达到延长货架期的目的。

关键词: α -Fe₂O₃@TiO₂; 形貌特征; 光催化; 乙烯清除

中图分类号: TB484.9 文献标志码: A 文章编号: 1001-3563(2024)05-0028-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.05.004

Preparation of α -Fe₂O₃@TiO₂ Nanoparticle Core-shell Spheres and Photocatalytic Removal of Ethylene

LIU Weiling¹, LIANG Jiawei¹, LUO Wenhan¹, CHEN Guojian¹, CHEN Kezhi²,
PAN Xuanzhou², XIAO Naiyu¹, ZHONG Yunyun^{1*}

(1. College of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China; 2. Guangdong Baojia New Materials Co., Ltd., Guangzhou 510225, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the photocatalytic and ethylene elimination effects of nano TiO₂ under visible light. FeCl₃·6H₂O and TiF₄ were used as raw materials to prepare a nano-composite material α -Fe₂O₃@TiO₂ with α -Fe₂O₃ as the core and TiO₂ as the shell by hydrothermal synthesis method. The photocatalytic performance and ethylene removal performance of the material were studied through chemical characterization means such as XRD, UV-vis DRS, EPR and ethylene removal experiments, etc. The prepared α -Fe₂O₃ particles exhibited a stable rod-like structure, with particle length ranging from 100 to 200 nm and width between 50 and 100 nm. The TiO₂ particles exhibited hollow spheres with the diameter from 100 to 200 nm. The bandgap width of the α -Fe₂O₃@TiO₂ core-shell nanoparticles was decreased to 1.91 eV, and the electron signal intensities of DMPO·O₂⁻ and DMPO·OH increased. The α -Fe₂O₃@TiO₂ nanoparticle core-shell spheres demonstrate excellent photocatalytic performance and ethylene removal abilities, making them potential to be applied in fruit and vegetable preservation. In addition, the material is expected to own the functions of sterilization, oxidative decomposition of organic matter, and odor removal, which can extend the shelf life of fruits and vegetables.

KEY WORDS: α -Fe₂O₃@TiO₂; morphological characteristics; photocatalysis; ethylene removal

收稿日期: 2023-11-24

基金项目: 广州市科技计划项目 (2023A04J1998); 潮安区科技计划项目 (安工科[2022]116号); 仲恺农业工程学院人才项目 (KA23YY31868)

*通信作者

作为农业大国,我国对果蔬保鲜有着极高的需求,但由于目前的果蔬保鲜技术比较滞后,导致果蔬采后的损耗率高达 20%~30%^[1],每年果蔬损失高达 800 万 t,造成经济损失达 800 亿元^[2]。其中乙烯浓度是导致跃变型果实腐败变质的主要原因之一,在果实的成熟过程中,乙烯浓度的增加会推动果实进行一系列的生物化学和结构变化,如软化、色泽变化和风味物质的产生,最终使得果实达到食用成熟的状态。同时乙烯在果实老化过程中起到的催化作用,也会间接加快腐败速度^[3]。为了降低果蔬采后的损耗率、延缓果蔬衰老的速度,降低包装内的乙烯浓度是最佳选择。传统的乙烯清除方法例如通风、低温贮藏、控制大气贮存、使用化学吸附剂等,都存在成本高、操作复杂等弊端。因此需要研究出一种可以有效清除乙烯的材料。光催化材料是能够吸收光能,并利用这种光能来促进或启动化学反应的物质。常用于光催化清除乙烯的材料主要包括纳米二氧化钛、铂、金属钯^[4]、硫化镉、氧化锌、氧化钨、氧化锡、氧化锆等^[5]。这些材料通常能够在光照下激发产生具有高反应活性的电荷载流子(电子-空穴对),能够与邻近介质中的物质发生相应的还原和氧化反应,从而催化各种化学变化过程,具有环保和可持续的优势。果蔬周围的乙烯分子在光催化材料表面被吸附后,光能激发了光催化剂中的电子,产生了电子-空穴对,通过电子和空穴的协同作用,乙烯分子被逐步转化为无害的产物^[6]。

纳米 TiO_2 是一种常见的光催化材料,具有高比表面积、良好的化学稳定性和光稳定性^[7],使其在多个领域都具有良好的应用前景。 TiO_2 有锐钛型、金红石型和板钛型 3 种晶型结构^[8]。其中,锐钛型 TiO_2 原子排列较疏松,散射和折射率较小,介电常数和密度也较低,因此具有较高的实用性^[9]。除此之外,锐钛型 TiO_2 表面具有较高的表面缺陷活性位点,这使得其在光催化和光触媒方面具有很高催化效率^[10]。纳米级的锐钛型 TiO_2 的形貌主要有纳米球、纳米棒、纳米片、纳米线、纳米阵列等。其中,纳米球的比表面积相对较高,可以有效增加反应活性位点的数量,提供更多促进光催化反应进行的吸附反应位置,而且当 TiO_2 纳米球的尺寸减小到纳米尺度时,其能级结构和理化性质会发生改变^[11-12]。 TiO_2 的改性方法主要包括机械法、溶胶-凝胶法^[13]、水热法^[14]、微波法^[15]等,通过这些方法可以改变材料的相结构、物理化学性质和电子结构,进而影响光学、电学和化学性质,实现其性能的优化^[16]。Siripatrawan 等^[17]利用壳聚糖和纳米二氧化钛制成具有乙烯清除效果和抗菌活性的包装材料,当 TiO_2 含量为 1% 时,复合膜表现出最佳的乙烯光降解性和抗菌活性。De Chiara 等^[18]采用溶胶凝胶法研究了不同比例 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料对乙烯进行光催化降解的效果。当质量比为 80/20 时,得到最佳的除乙烯光降解活性。Hussain 等^[19]采用溶胶凝胶法制备的纳米二氧化钛相比商业的 P25 具有极高的

除乙烯效果,原因是制备的 TiO_2 具有更大的比表面积且含有更多的羟基自由基。Kaewklin 等^[20]通过溶液浇铸法制备了 TiO_2 /壳聚糖纳米复合膜,膜表面的 TiO_2 将乙烯转化成了二氧化碳和水,从而延缓了番茄的成熟程度和品质变化。弓莹等^[21]利用直接化学法合成的 Fe 掺杂锐钛型 TiO_2 纳米光催化剂在可见光区域具有红移吸收带边,使其光响应范围扩大,光催化性能表现良好。刘芬等^[22]采用等体积浸渍法制备的 Fe/ TiO_2 复合催化剂,发现 Fe 元素掺杂改性 TiO_2 能够使吸收带红移,促进光生电子与空穴有效分离,提高光催化活性。马学艳等^[23]通过水热法制备出用于改性聚氨酯涂料的纳米 TiO_2 /石墨烯复合材料,其光催化性能显著增强。Cynthia 等^[24]利用溶胶-凝胶法合成 Fe 掺杂 TiO_2 ,可以吸收更广泛范围的光谱,从而提高光吸收效率。Aqil 等^[25]采用一步阳极氧化法成功在锐钛型 TiO_2 纳米管上掺杂铈,成功将光催化活性转移到可见光范围内。

本文主要研究 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@TiO}_2$ 的合成^[26]与性能研究,其创新点在于: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有顺磁性,可通过外加磁场达到快速分离及方便回收的目的^[27-29]; TiO_2 空心球体通过形貌和晶型控制,具有较大的比表面积、低质量传递阻力、高稳定性和良好的光学性能等优势^[30]; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@TiO}_2$ 结合了两者的优势,不仅具有十分优异的光催化性能和乙烯清除能力,且方便回收,在环保、化工、能源等领域有着重要的意义。以后有望将其应用在果蔬保鲜中,通过高效的光催化性能产生自由基等活性物质,实现杀菌、氧化分解有机物以及去除异味等功效,以达到延长货架期的目的。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:聚乙烯吡咯烷酮(PVP40)、氟化钛(TiF_4),采自默克试剂;无水乙醇,采自光复化学试剂厂;氯化铁六水合物($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、盐酸(HCl),采自麦克林试剂;乙烯气体(Q21-38),采自佛山市蓝启科技有限公司。

主要仪器:FA2204B 电子分析天平,上海佑科仪表有限公司;D2F-6050A 真空烘箱,天津市宏诺仪器有限公司;DLK-K1-20TF 超纯水机,南京迪乐嘉生物有限公司;LT53 高速台式离心机,湘仪集团;KD-600H 超声水机,东新仪器设备有限公司;S-J-1-132 亚克力箱,佛山市蓝启科技有限公司;CME-X305 光催化氙灯光源,中科微能科技有限公司;EST-101-C2H4-10PPM 乙烯检测仪,深圳市万仪科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@TiO}_2$ 复合材料的制备

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的合成:本实验通过水热法制备合

成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 分别称取 3.57 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.50 mg KH_2PO_4 溶解于 250 mL 去离子水中, 将其混合均匀后置于高压反应釜中老化 48 h 得到悬浮液。以 10^4 r/min 的转速离心 10 min 后, 经去离子水和乙醇洗涤, 于 50°C 下干燥过夜, 得到红褐色粉末, 即为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子。将其分散到 10 mL 的无水乙醇中, 在超声清洗机中超声 30 s 使其分散均匀, 得到 A 溶液。

通过调整加热温度、加热环境、溶剂浓度等条件制备出具有最佳性能的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子

1) 加热环境。选择真空干燥箱和高温油浴 2 种方式。真空烘箱可以提供均匀受热的条件, 但难以提供较为准确的温控; 高温油浴可以提供准确的温控, 但也存在受热不均的问题。

2) 反应溶剂。选择纯水、体积分数为 50% 的乙醇 2 种溶剂, 水和乙醇的混合溶剂可以有效缩小粒径^[31]。

3) 反应温度。选择 105°C 和 102°C 2 个温度。

TiO_2 粒子的合成: 将 4 mL 质量浓度为 39 mg/mL 的 PVP 40 水溶液、2.5 mL 浓度为 0.04 mol/L 的 TiF_4 水溶液, 并与 26.6 mL 的无水乙醇混合后, 滴加 $10\ \mu\text{L}$ 浓度为 0.1 mol/L 的 HCl, 得到 B 溶液。将 B 溶液在室温下老化 1 h 后超声处理 30 s, 于 180°C 反应釜中反应 3 h。待反应结束且冷却至室温后取出溶液, 经离心得到下沉积物, 依次采用去离子水和乙醇清洗后, 置于 50°C 真空烘箱中干燥过夜得到 TiO_2 粒子。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@/\text{TiO}_2$ 粒子的合成: 取 1 mL A 溶液与 B 溶液混合, 在室温下老化 2 h 后, 超声处理 30 s。将悬浮液倒入反应釜中, 在 180°C 中反应 3 h。将上述产品冷却、离心、洗涤, 干燥后, 得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@/\text{TiO}_2$ 。

1.2.2 乙烯清除实验方案

当前市场没有统一标准指定乙烯清除剂的用量, 但乙烯生物合成抑制剂 (1-MCP) 显示出最佳的乙烯清除效果。具体来说, 美国 Smart Fresh 保鲜剂推荐使用量为 $0.32\sim 0.48\ \text{g}/\text{m}^3$, 国内鲜峰果蔬保鲜剂和绿诺鲜果蔬保鲜剂的推荐使用量分别为 $4\sim 8\ \text{g}/\text{m}^3$ 和 $15\sim 25\ \text{g}/\text{m}^3$ 。鉴于此, 为了评估纳米材料在实际应用中的乙烯清除性能, 选择了适中的 $1.6\ \text{g}/\text{m}^3$ 作为纳米材料的使用浓度。实验采用 0.2 g 纳米材料 (TiO_2 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@/\text{TiO}_2$) 在 25°C 、相对湿度为 $(85\pm 3)\%$ 的条件下放入尺寸为 $50\ \text{cm}\times 50\ \text{cm}\times 50\ \text{cm}$ 的亚克力箱中进行测试。为了验证亚克力箱的气密性对乙烯浓度检测的影响, 首先进行了一个空白实验, 只向箱内通入纯乙烯气体, 并监测浓度的变化。一旦确定箱体气密性合格, 便在相同条件下用纳米材料进行测试, 每 30 分钟测量乙烯浓度一次, 连续记录 4 h, 获取共 8 个数据点。

1.3 表征与测试

1.3.1 扫描电子显微镜 (SEM) 表征

为确定纳米粒子的粒径和微观形貌, 本实验使用捷克 TESCAN 公司的 CLARA 扫描电子显微镜。

1.3.2 透射电子显微镜 (TEM) 表征

为确定空心球和核壳结构的微观形貌, 本研究使用美国 FEI 公司的 FEI Tecnai G2 F20 透射电子显微镜进行测试。此外, 电子衍射图来自于 TEM 内部的荧光屏或电子检测器捕捉, 经数字化处理显示在计算机屏幕上, 用来推测材料的晶体结构; 高分辨图像经过数学处理可以得到材料的晶格间距; 能量色散 X 射线光谱分析图可用来分析材料的元素组成。

1.3.3 X 射线衍射 (XRD) 表征

为确定目标材料的晶相结构, 此实验以铜靶为入射源, 入射线波长为 $0.154\ 2\ \text{nm}$, 扫描角度范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度为 $8\ (\text{^\circ})/\text{min}$, 时间为 30 min。

1.3.4 紫外可见漫反射吸收光谱 (UV-vis DRS) 表征

为评价样品在不同波长下的光响应程度, 利用紫外可见漫反射吸收光谱进行分析。以硫酸钡作为基底, 测试范围为 $300\sim 800\ \text{nm}$ 。

1.3.5 电子顺磁共振 (EPR) 表征

为研究样品的光响应特性, 对其进行电子顺磁共振光谱表征。首先将样品置于真空干燥箱中, 施加 $-1\ \text{MPa}$ 的气压, 使其干燥 1 h。设置磁场中心为 400 mT, 扫描宽度为 800 mT, 磁场调制宽度为 0.1 mT, 水循环冷却装置温度为 18°C , 信号增益放大 100 倍, 测量 30 s。

2 结果与分析

2.1 形貌分析

2.1.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形貌分析

经水热合成法制备的纳米级 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形貌主要包括球体、立方体、叶状、棒状、片状等^[32-33]。在利用水热法制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的过程中, 不同的实验条件, 如反应温度、反应时间、添加剂种类和浓度等, 都会对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形貌产生影响^[34]。通过图 1 的 SEM 图可以观察到, 所制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子基本为棒状, 粒径长度基本在 $100\sim 200\ \text{nm}$, 宽度在 $50\sim 100\ \text{nm}$ 。通过图 1a、b 的对比可以看出, 采用油浴方案制备得到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子团聚现象明显, 且形态不稳定。通过图 1b、c 的对比可以看出, 采用纯水作为溶剂制备得到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子具有更加明显的棒状结构, 更有利于观察其形貌特征。通过图 1c、d 的对比可以看出, 采用 105°C 作为实验温度制备得到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的棒状形态更加均匀, 且长径比明显小于在 102°C 下制备得到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子。因此, 在以下实验方案中, 均采用在烘箱内、 105°C 的温度下, 以纯水为溶剂制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子。

2.1.2 TiO_2 的形貌分析

通过图 2a、b 可以看出, 利用水热法制备的 TiO_2

纳米球呈现出尺寸一致的球形, 分布均匀且颗粒团聚较少。由图 2c 得知 TiO_2 纳米球为空心球体, 且空心球的直径为 100~200 nm。由图 2d 可以得到 TiO_2 空心球的晶面间距为 0.35 nm, 通过对比表 1, 认为此处的 TiO_2 属于 (101) 晶面, 表明此处的 TiO_2 属于锐钛型^[35]。从图 2e 中可以看到清晰的多晶电子衍射衍射圆环, 经过测量得到第 1 圈圆环半径为 0.35 nm, 第 2 圈圆环半径为 0.25 nm, 第 3 圈半径为 0.2 nm, 衍射圆的半径等于该圆环对应晶面的晶面间距, 即圆环从内到外依次对应锐钛型二氧化钛的 (101)、(103) 和 (200) 晶面, 与锐钛型 TiO_2 标准谱图基本匹配,

即分析得到的 TiO_2 空心球属于锐钛型^[36], 与图 2d 结论一致。从图 2f 可以看出, TiO_2 空心球上氧元素和钛元素的含量极高, 确定为目标样品。

2.1.3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@TiO}_2$ 的形貌分析

由图 3 可以看出, 根据本研究方案制备得到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@TiO}_2$ 复合材料为球状, 相较于纯的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@TiO}_2$ 可以提供更大的比表面积, 增加与其他物质的反应接触面积, 从而在催化反应中具有更高的活性和反应速率。但是某些粒子发生了团聚现象, 产生这种现象可能是由于材料粒径小而发生的正常团聚现象, 或者粒子本身的黏性产生的团聚现象。

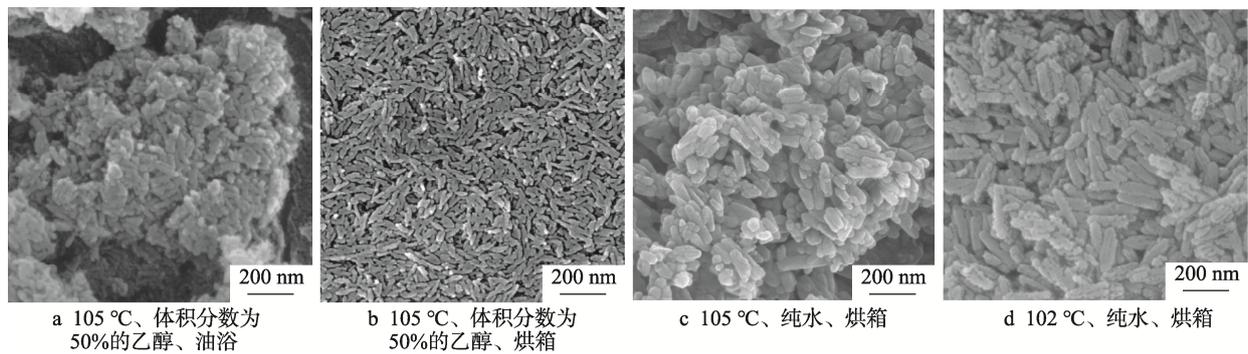


图 1 不同条件下制备出的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的扫描电镜图
Fig.1 SEM images of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prepared under conditions

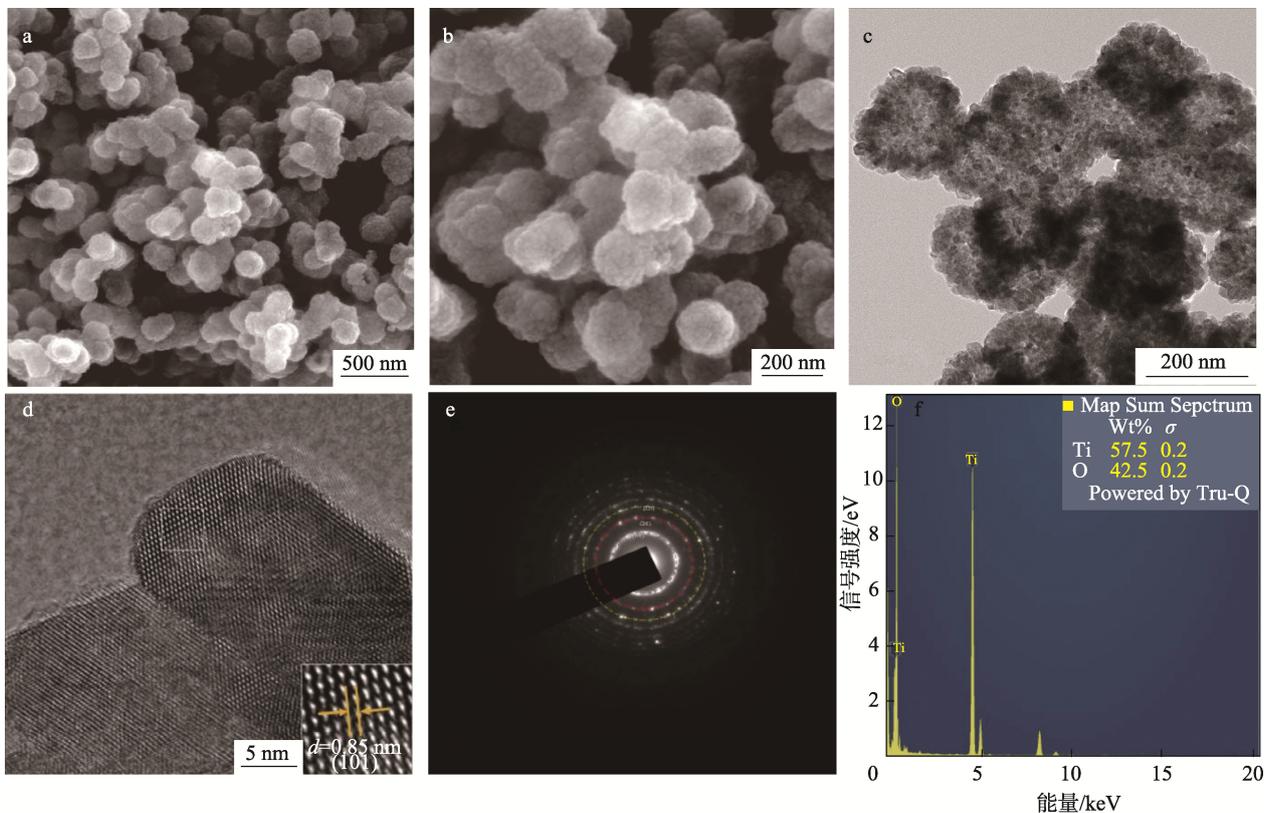


图 2 TiO_2 粒子的扫描电镜图 (a-b)、透射电镜图 (c)、高分辨率图 (d)、电子衍射图 (e) 和能量色散 X 射线光谱分析图 (f)

Fig.2 SEM (a-b)、TEM (c)、HRTEM (d)、SAED (e), and EDS (f) images of TiO_2 particles

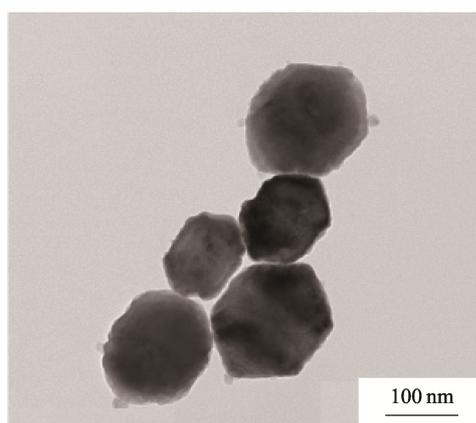
表 1 TiO₂的理论晶面间距
Tab.1 Theoretical interplanar spacing of TiO₂

晶面	Miller 指数	晶面间距/nm
(101)	101	0.351 4
(103)	103	0.242 8
(004)	004	0.237 4
(112)	112	0.233 1
(200)	200	0.189 2

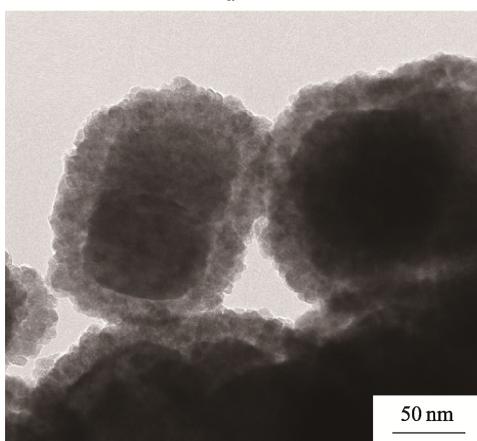
2.2 X 射线衍射分析

由图 4a 可以观察为 TiO₂ 纳米粒子的 X 射线衍射图。2 θ 在 25.3°、37.8°、48.05°、53.80° 等处出现了较强的衍射峰, 分别对应于锐钛型 TiO₂ 的(101)、(004)、(200)和(105)等晶面, 与标准图谱【JCPDS No. 86-1157】相符^[37], 即得到的 TiO₂ 空心球属于锐钛型, 此结论与上述 TEM 结果相互印证。由图 4b 观察 α -Fe₂O₃ 纳米粒子的 X 射线衍射图, 分析 XRD 图谱得知, 峰值 2 θ 出现在 24.3°、33.1°、35.7°、40.9°、

49.4°、54.9° 等位置, 分别对应于 α -Fe₂O₃ 的(012)、(104)、(110)、(113)、(024)和(116)等晶面, 与标准图谱【JCPDS No. 33-0664】相符^[38], 确定目标样品为 α -Fe₂O₃。从图 4c 可以看出, 其样品峰值与图 4a、b 这 2 组样品的峰值一致, 可以确定目标样品是 TiO₂ 与 α -Fe₂O₃ 的复合物。



a



b

图 3 α -Fe₂O₃ (a) 和 α -Fe₂O₃@TiO₂ (b) 粒子的透射电镜图

Fig.3 TEM images of α -Fe₂O₃ (a) and α -Fe₂O₃@TiO₂ (b) particles

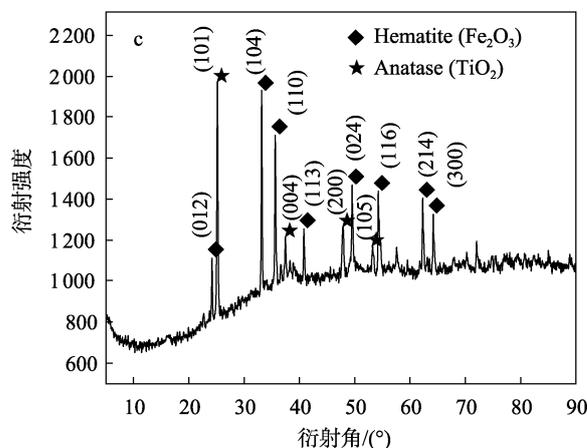
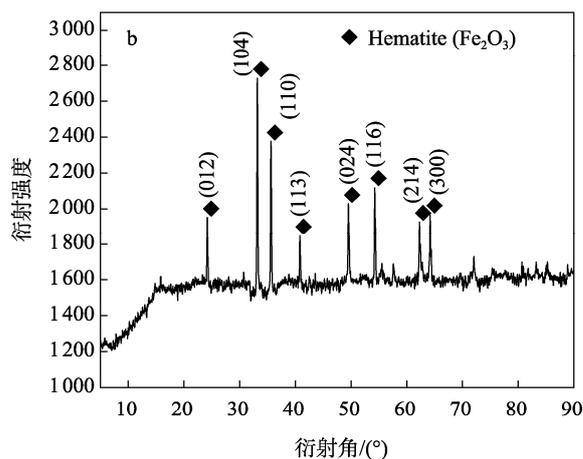
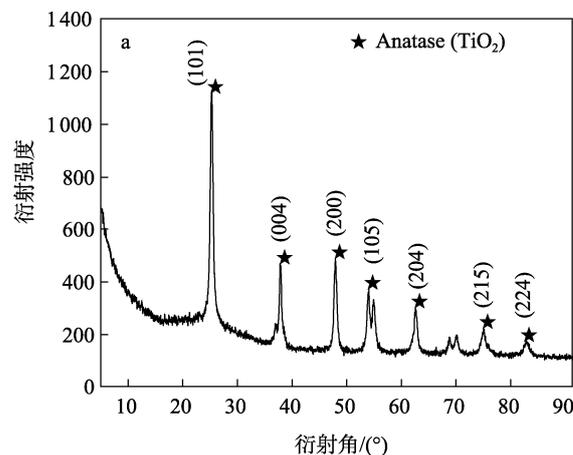


图 4 TiO₂ (a)、 α -Fe₂O₃ (b)、 α -Fe₂O₃@TiO₂ (c) 粒子的 X 射线衍射图
Fig.4 XRD patterns of TiO₂ (a), α -Fe₂O₃ (b), and α -Fe₂O₃@TiO₂ (c) particles

2.3 紫外可见漫反射吸收光谱分析

对光催化材料来说, 禁带宽度指材料中价带和导带之间的能量差距^[39]。在光催化应用中, 较窄的禁带宽度允许吸收更宽范围的可见光, 能量大于禁带宽度的光子将价带中的电子激发到导带, 使得电子-空穴对的产生更为容易, 从而增强了光催化反应的效率^[40]。而且在较窄的禁带宽度中, 电子和空穴的激发状态与基态之间的能量小, 导致电子较容易保持激发状态, 有助于电子转移到催化活性位点并参与化学反应, 提高光催化效率^[41]。

如图 5 所示, 对纳米材料进行紫外可见漫反射光谱法测量, 并采用 Kubelka-Munk 方法计算其带隙宽度, 公式如下:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

$$hv = \frac{1240}{\lambda}$$

式中: R 为反射率, λ 为波长; h 为普朗克常数; ν 为光的频率; hv 通常用来表示光子的能量。以光子能量 hv 为 x 轴, 以 $[F(R)hv]^{\frac{1}{2}}$ 为 y 轴作图, 找出曲线的直线部分作切线, 切线与 x 轴的交点即为材料的禁带宽度。

从图 5 可以看出, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2$ 的禁带宽度 (1.91 eV) 远低于 TiO_2 的禁带宽度 (2.97 eV)。此时有更大范围的可见光能量大于材料本身的禁带宽度, 导致更多的光子激发电子从价带跃迁到导带, 从而产生更强的光催化反应, 即 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2$ 具有更好的光催化性能。导致这种现象发生的原因可能有: Fe 掺杂在 TiO_2 能带结构中引入了深部局域能级^[42], 这种能级结构可以更有效地俘获光激发产生的光生载流子^[43], 同时降低电子跃迁所需的能量, 从而提高光催化效率; 不同光催化材料的价带和导带的能级差异导致大量的空穴和电子分别聚集在不同的材料上达到分离载流子的目的^[44], 进而提高光催化效率。

2.4 电子顺磁共振光谱分析

本研究以 DMPO 作为自由基捕获剂, 采用 EPR 技术来检测 TiO_2 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2$ 光催化反应过程中羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 的产生, 并探讨光催化性能增强的原因。来自光生电子的 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 和光生空穴的 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 的 EPR 信号可以分别用来表征样品表面电子和空穴的状态和数量^[45]。

图 6a 是样品的 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 光谱, 与纯 TiO_2 相比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2$ 的 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 信号显著增强, 表明复合样品中的 $\cdot\text{O}_2^-$ 的浓度有了很大提升, 提高了样品的氧化性能, 有利于氧化还原性能的提升。图 6b 是样品的 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 光谱, 可以看出 $\cdot\text{OH}$ 浓度的提升与 $\cdot\text{O}_2^-$ 具有一样的趋势。以上结果表明, 复合后的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2$ 样品相较于纯 TiO_2 的氧化还原能力具有明显的提升。这可能是因为金属氧化物表面选择性引入氧空位是可以同时实现拓宽吸收光谱和促进电荷分离的有效策略^[46]。在光照射下, 晶体中的 Ti^{4+} 会与激发态电子相互作用产生 Ti^{3+} , 促进光生空穴-电子对的分离^[47], 加速产生具有强氧化性的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$, 从而提高光催化效率。

2.5 乙烯清除测试

TiO_2 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2$ 2 种纳米材料对乙烯清除的测试结果如图 6c、d 所示。从图 6c 可以看到, 在 240 min 的空白实验中纯乙烯气体在亚克力箱内的浓度几乎没有变化, 表明亚克力箱具有出色的气密性能, 这为测试结果提供了强有力的可靠性保证, 确保了后续实验数据的精确性和有效性。从图 6c 中还可以看到, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2$ 清除乙烯的能力显著优于 TiO_2 , 且在使用量仅为 0.2 g 的情况下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2$ 能够在 4 h 内将存在于 0.125 m^3 密闭空间中乙烯的质量浓度显著从约为 30 mg/m^3 降低至 5 mg/m^3 , 分解率高达 83.3%。这充分证明了其作为光催化剂用于乙烯清除的高效性能。从图 6d 中可以看到, 当时间为 50 min 时, 两者对乙烯的清除率均达到了顶峰, 且

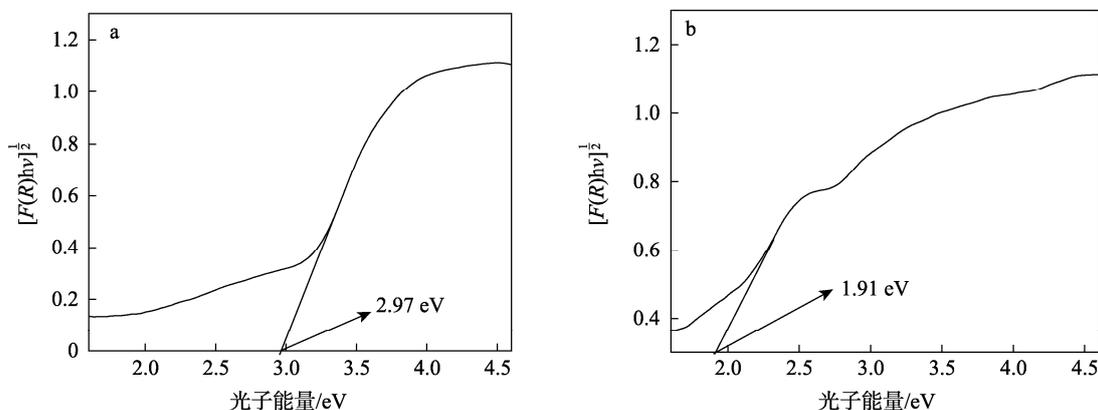


图 5 TiO_2 (a) 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2$ (b) 粒子的紫外可见漫反射吸收光谱分析图
Fig.5 UV-vis DRS spectra of TiO_2 (a) and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2$ (b) particles

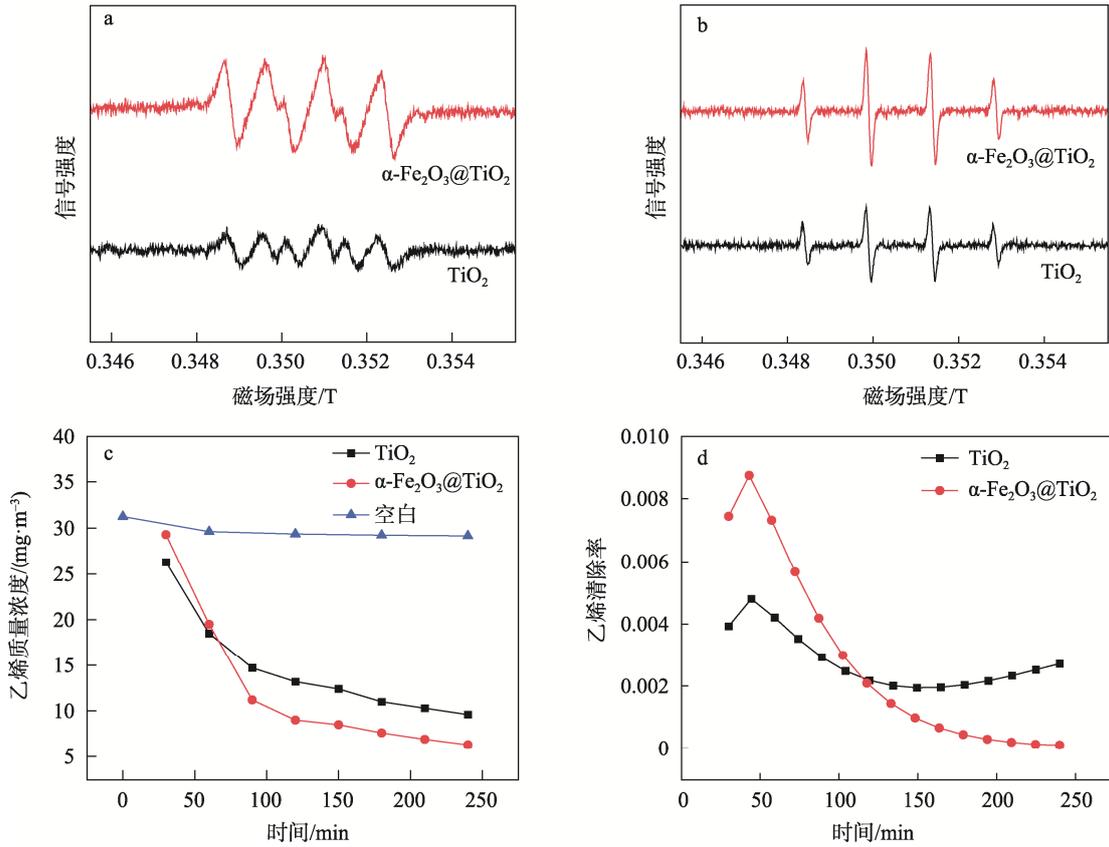


图6 DMPO·O₂⁻ (a) 和 DMPO·OH (b) 的电子顺磁共振光谱分析及样品的乙烯质量浓度 (c) 和乙烯清除率 (d) 分析
 Fig.6 EPR spectra analysis of DMPO·O₂⁻ (a) and DMPO·OH (b) and analysis of sample clearance of ethylene concentration (c) and rate (d)

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ 对乙烯的清除率远远高于 TiO_2 ，这说明在 50 min 时，2 种样品的乙烯清除能力最强，且 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ 的乙烯清除能力比 TiO_2 强得多。这可能是因为当乙烯分子暴露在光催化材料表面时，光催化材料中的电子和空穴被激发，光子的能量足以使电子从价带跃迁到传导带，形成具有较高的化学反应性激发态载流子^[48]。这些载流子可以与环境中的水、氧气或其他有机物反应生成活泼的·OH 和·O₂⁻。·OH 和·O₂⁻ 迁移到材料表面接触乙烯分子，破坏其碳碳双键，最终转化为无害的 CO₂ 和 H₂O，达到清除乙烯的目的^[49]。其具体原理如图 7 所示。

3 结语

本研究采用水热合成法制备了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米棒、 TiO_2 空心球以及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ 纳米核壳球。所制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ 复合纳米核壳球，结合了 2 种材料的优势，不仅具有光催化性能和乙烯清除能力，而且方便回收，通过对材料的形貌控制及晶型控制，可有效提高其光生载流子浓度。此外，其球壳结构增大了比表面积，为反应提供了更多的活性位点。通过 UV-vis-DRS 和 EPR 光谱分析，结果表明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ (1.91 eV) 的禁带宽度远低于 TiO_2 空心球 (2.97 eV) 的；与纯 TiO_2 空心球相比， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ 的 DMPO·O₂⁻ 和 DMPO·OH 信号显著增强，侧面反映其提高了光生载流子浓度，且其光催化性能有所提升，有利于氧化还原反应的进行。乙烯清除实验分析表明， TiO_2 空心球和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ 纳米核壳球 2 种样品都有一定的乙烯清除能力，但 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ 的乙烯清除能力比 TiO_2 强很多。该 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ 复合材料具有十分优异的光催化性能和乙烯清除能力，将其应用在果蔬保鲜中，有望通过高效的光催化性能产生自由基等活性物质，实现杀菌、氧化分解有机物以及去除异味等功效，以达到延长货架期的目的。

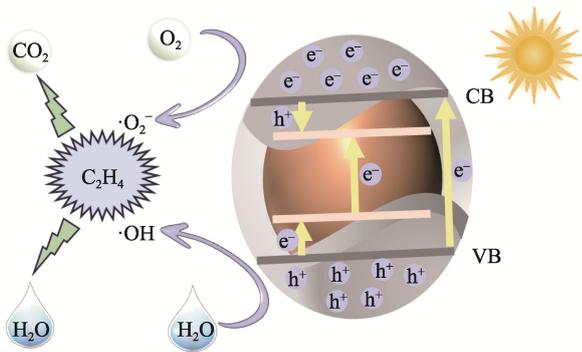


图7 乙烯清除机理
 Fig.7 Ethylene removal mechanism

参考文献:

- [1] 张磊. 中国水果出口影响因素及竞争力的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013: 7-13.
ZHANG L. Research on the Influencing Factors and Competitiveness of China's Fruit Exports[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013: 7-13.
- [2] 黄良, 刘全祖, 沈祖广, 等. 果蔬气调保鲜技术的发展现状[J]. 农业与技术, 2018, 38(3): 163-166.
HUANG L, LIU Q Z, SHEN Z G, et al. The Current State of Development for Controlled Atmosphere Technology for Fruit and Vegetables Preservation[J]. Agriculture and Technology, 2018, 38(3): 163-166.
- [3] EAST A R, SAMARAKOON H C, PRANAMORNKITH T, et al. A Review of Ethylene Permeability of Films[J]. Packaging Technology and Science, 2015, 28(8): 732-740.
- [4] 李闪闪, 吕莹果, 温雪珊, 等. 二氧化钛催化清除果蔬中乙烯的研究进展[J]. 农产品加工, 2023(16): 84-89.
LI S S, LYU Y G, WEN X S, et al. Research Progress of Ethylene Removal in Fruits and Vegetables by Titanium Dioxide[J]. Farm Products Processing, 2023(16): 84-89.
- [5] 李雪, 王海燕. 石墨烯基可见光催化材料的抗菌研究进展[J]. 家电科技, 2022(S1): 475-480.
LI X, WANG H Y. Research Progress on Antimicrobial Studies of Graphene-Based Visible-Light-Responsive Photocatalytic Materials. Home Appliance Technology, 2022(S1): 475-480.
- [6] LONG M, WANG J M, ZHUANG H, et al. Performance and Mechanism of Standard Nano-TiO₂ (P-25) in Photocatalytic Disinfection of Foodborne Microorganisms-Salmonella Typhimurium and Listeria Monocytogenes[J]. Food Control, 2014, 39(1): 68-74.
- [7] JING Y Q, YIN H F, LI C G, et al. Fabrication of Pt Doped TiO₂-ZnO@ZIF-8 Core@shell Photocatalyst with Enhanced Activity for Phenol Degradation[J]. Environmental Research, 2022, 203: 111819.
- [8] 周毛毛, 蒋阳, 谢于辉, 等. 纳米二氧化钛的制备、改性及其在聚合物基复合材料中的应用研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2089-2105.
ZHOU M M, JIANG Y, XIE Y H, et al. Preparation and Modification of Nano-TiO₂ and Its Application in Polymer Matrix Composites Research Progress[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 2089-2105.
- [9] 韩晓乐. 基于自掺杂 TiO₂ 复合光催化材料的制备及其抗菌性能研究[D]. 郑州: 郑州轻工业大学, 2020: 2-5.
HAN X L. Study on the Preparation of Self-Doped TiO₂ Composite Photocatalytic Materials and Their Antibacterial Properties[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University of Light Industry, 2020: 2-5.
- [10] 闫宇星, 汪帆, 夏文智, 等. 本征缺陷对锐钛矿 TiO₂ 光电特性影响的第一性原理研究[J]. 稀有金属, 2022, 46(2): 195-205.
YAN Y X, WANG F, XIA W Z, et al. First Principles Study of Photoelectric Properties of Anatase TiO₂ with Intrinsic Defects[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022, 46(2): 195-205.
- [11] 穆立龙. TiO₂ 基异质复合材料的制备及光催化抗菌性能研究[D]. 郑州: 郑州轻工业学院, 2018: 7-10.
MU L L. Preparation of TiO₂-Based Heterogeneous Composite Materials and Study on Photocatalytic Antibacterial Properties[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University of Light Industry, 2018: 7-10.
- [12] ZENG B F, ZENG W. Hydrothermal Synthesis and Gas Sensing Property of Titanium Dioxide Regular Nanopolyhedron with Reactive (001) Facets[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(18): 13821-13828.
- [13] PURCAR V, RĂDIȚOIU V, DUMITRU A, et al. Antireflective Coating Based on TiO₂ Nanoparticles Modified with Coupling Agents via Acid-Catalyzed Sol-Gel Method[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 819-824.
- [14] GOTO T, SHIN J, YOKOI T, et al. Photocatalytic Properties and Controlled Morphologies of TiO₂ Modified Hydroxyapatite Synthesized by the Urea-Assisted Hydrothermal Method[J]. Powder Technology, 2020, 373: 468-475.
- [15] CAO S Y, LIU T G, ZENG Y H, et al. Role of Hydroxylation Modification on the Structure and Property of Reduced Graphene Oxide/TiO₂ Hybrids[J]. Applied Surface Science, 2016, 382: 225-238.
- [16] 张伟, 罗海南, 张宝营, 等. 二氧化钛光催化剂改性及制氢的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2022, 51(8): 44-51.
ZHANG W, LUO H N, ZHANG B Y, et al. Research Progress of Modification of Titanium Dioxide Photocatalyst and Hydrogen Production[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2022, 51(8): 44-51.
- [17] SIRIPATRAWAN U, KAEWKLIN P. Fabrication and Characterization of Chitosan-Titanium Dioxide Nanocomposite Film as Ethylene Scavenging and Antimicrobial Active Food Packaging[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 84: 125-134.
- [18] DE CHIARA M L V, PAL S, LICCIULLI A D, et al. Photocatalytic Degradation of Ethylene on Mesoporous

- TiO₂/SiO₂ Nanocomposites: Effects on the Ripening of Mature Green Tomatoes[J]. *Biosystems Engineering*, 2015, 132: 61-70.
- [19] HUSSAIN M, BENSALID S, GEOBALDO F, et al. Photocatalytic Degradation of Ethylene Emitted by Fruits with TiO₂ Nanoparticles[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(5): 2536-2543.
- [20] KAEWKLIN P, SIRIPATRAWAN U, SUWANAGUL A, et al. Active Packaging from Chitosan-Titanium Dioxide Nanocomposite Film for Prolonging Storage Life of Tomato Fruit[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 112: 523-529.
- [21] 弓莹, 刘慧瑾, 高雯雯, 等. 可见光响应的铁掺杂二氧化钛的制备及其光催化性能研究[J]. *当代化工*, 2016, 45(9): 2072-2075.
- GONG Y, LIU H J, GAO W W, et al. Synthesis of Fe-TiO₂ and Its Photocatalytic Activity[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2016, 45(9): 2072-2075.
- [22] 刘芬, 孙言淑, 毕玉水. 铁改性 TiO₂ 复合催化剂的制备、表征及光催化性能研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(S1): 59-62.
- LIU F, SUN Y S, BI Y S. Preparation, Characterization, and Photocatalytic Performance Study of Iron-Modified TiO₂ Composite Catalyst[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(S1): 59-62.
- [23] 马学艳, 王刚, 杨桂军, 等. 复合改性纳米 TiO₂ 的抗紫外性能及其应用[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(1): 101-106.
- MA X Y, WANG G, YANG G J, et al. UV Resistant Properties of Composite Modified Nano Titanium Dioxide and Its Application[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(1): 101-106.
- [24] CYNTHIA S, SAGADEVAN S. Physicochemical and Magnetic Properties of Pure and Fe Doped TiO₂ Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 50(7): 2720-2724.
- [25] AQIL M A, GUNLAZUARDI J. Preparation and Characterisation of Bismuth-Doped TiO₂ Nanotubes (Bi-TiO₂-NT) and Its Photocatalytic Activity Test for Rhodamine B Elimination under Visible Light[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, 1442(1): 012051
- [26] WANG M F, DENG K R, LYU W, et al. Rational Design of Multifunctional Fe@ γ -Fe(2) O(3) @H-TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Magnetic and Photoconversion Effects for Wide Applications: From Photocatalysis to Imaging-Guided Photothermal Cancer Therapy[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(13): 1706747.
- [27] 高文强. 磁场调控光生载流子的分离及高效光催化材料[D]. 济南: 山东大学, 2021: 18-22.
- GAO W Q. Magnetic Field Regulation of Photogenerated Carrier Separation and High-Efficiency Photocatalytic Materials[D]. Jinan: Shandong University, 2021: 18-22.
- [28] BALADI M, SOOFIVAND F, VALIAN M, et al. Sonochemical-Assisted Synthesis of Pure Dy(2)ZnMnO(6) Nanoparticles as a Novel Double Perovskite and Study of Photocatalytic Performance for Wastewater Treatment[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 57: 172-184.
- [29] FILIP M, PETCU G, ANGHEL E M, et al. FeTi-SBA-15 Magnetic Nanocomposites with Photocatalytic Properties[J]. *Catalysis Today*, 2021, 366: 10-19.
- [30] 李俊. 生物碳点表面修饰 TiO₂ 空心球的制备及其在原始 pH 下快速还原水中 Cr(VI) 的光催化性能[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2020: 25-32.
- LI J. Preparation of Bio-Carbon Dot Surface-Modified TiO₂ Hollow Spheres and Its Photocatalytic Performance for Rapid Reduction of Cr(VI) in Water Under Original pH[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2020: 25-32.
- [31] 李红星. 形貌和粒度对纳米 TiO₂ 电化学热力学性质和光催化性能的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2020: 25-26.
- LI H X. The Effect of Morphology and Particle Size on the Electrochemical Thermodynamic Properties and Photocatalytic Performance of Nano-TiO₂[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020: 25-26.
- [32] WU Y B, DAI C, NIE Y L, et al. Effect of Morphology Especially Leaf-Like Morphology on Surface Fe²⁺ Content of α -Fe₂O₃ in Photo-Assisted Fenton-Like Degradation of Organic Contaminants[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 663: 131116.
- [33] KATSUKI H, CHOI E K, LEE W J, et al. Ultrafast Microwave-Hydrothermal Synthesis of Hexagonal Plates of Hematite[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 205: 210-216.
- [34] WU S T, WU G X. Preparation and Characterization of Fe₂O₃ Micro-Nano Materials[J]. *International Journal of Heat and Technology*, 2015, 33(2): 57-62.
- [35] 李鑫. 基于光催化分解水产氢材料的设计与探索[D]. 济南: 山东大学, 2018: 77-78.
- LI X. Design and Exploration of Photocatalytic Water Splitting Materials for Hydrogen Production[D]. Jinan: Shandong University, 2018: 77-78.
- [36] 王东明. 离子掺杂纳米二氧化钛的制备及其近红外阻隔性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021: 27-28.
- WANG D M. Preparation of Ion-Doped Nanoscale Tita-

- niium Dioxide and Study on Its Near-Infrared Shielding Properties[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021: 27-28.
- [37] 吴喜兵. 钛基氧化物的制备及其铝离子存储机理研究[D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2022: 42-43.
WU X B. Preparation of Titanium-Based Oxides and Study on Their Aluminum Ion Storage Mechanisms[D]. Guilin: Guilin University of Electronic Technology, 2022: 42-43.
- [38] 杨优. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/Cu}_2\text{O}$ 多元微纳复合材料的设计及光催化性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2022: 30-31.
YANG Y. Design of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/Cu}_2\text{O}$ Composite Micro/Nano Materials and Study on Their Photocatalytic Properties[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2022: 30-31.
- [39] LI J, SLASSI A, HAN X, et al. Tuning the Electronic Bandgap of Graphdiyne by H-Substitution to Promote Interfacial Charge Carrier Separation for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(29): 2100994.
- [40] 王育华, 赵飞. 光催化材料的设计与性能调控[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(9): 2349-2361.
WANG Y H, ZHAO F. Design and Performance Modulation of Photocatalytic Materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 51(9): 2349-2361.
- [41] HU J X, ZHANG L C, SONG H J, et al. Evaluating the Band Gaps of Semiconductors by Cataluminescence[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(43): 14454-14461.
- [42] 李红. 氧缺陷及非对称配位型发光材料的合成、结构与发光特性研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2021: 2-6.
LI H. Synthesis, Structure, and Luminescence Properties of Oxygen-Deficient and Asymmetric Coordination Type Luminescent Materials[D]. Suzhou: Suzhou University, 2021: 2-6.
- [43] PATWARI J, JOSHI H, MANDAL H, et al. Exciton Dissociation in an NIR-Active Triohybrid Nanocrystal Leading to Efficient Generation of Reactive Oxygen Species[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(20): 10667-10676.
- [44] YUAN Y J, SHEN Z K, WANG P, et al. Metal-Free Broad-Spectrum PTCDA/g- C_3N_4 Z-Scheme Photocatalysts for Enhanced Photocatalytic Water Oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118179.
- [45] WANG H, REN Q, XIAO L, et al. The Spatially Separated Active Sites for Holes and Electrons Boost the Radicals Generation for Toluene Degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 437: 129329.
- [46] 张安琪. 二氧化钛光催化材料的制备及其性能研究进展[J]. *山西化工*, 2023, 43(2): 31-33.
ZHANG A Q. Progress in Preparation and Properties of Titanium Dioxide Photocatalytic Materials[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2023, 43(2): 31-33.
- [47] FANG L L, CHEN J J, ZHANG M, et al. Introduction of Ti^{3+} Ions into Heterostructured TiO_2 Nanotree Arrays for Enhanced Photoelectrochemical Performance[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 490: 1-6.
- [48] XU Z Y, ZHOU Y, YAM C Y, et al. Revealing Generation, Migration, and Dissociation of Electron-Hole Pairs and Current Emergence in an Organic Photovoltaic Cell[J]. *Science Advances*, 2021, 7(25): 2375-2548.
- [49] OU W, XU Y S, ZHOU H W, et al. Harnessing Photoexcited Redox Centers of Semiconductor Photocatalysts for Advanced Synthetic Chemistry[J]. *Solar RRL*, 2021, 5(2): 2000444.