

泡沫镍网负载 TiO_2/WO_3 薄膜对乙烯的光催化降解

季 邦^{1,2}, 赵文锋³, 段洁利⁴, 马立哲³, 付兰慧¹, 杨 洲¹

(1. 华南农业大学 工程学院, 广州 510000; 2. 新加坡南洋理工大学 材料科学与工程学院, 新加坡 639798; 3. 华南农业大学 电子工程学院, 广州 510000; 4. 华南农业大学 工程基础教学与训练中心, 广州 510000)

摘 要: 乙烯是果蔬采摘后腐烂变质的主要因素, 如何减少或去除果蔬贮藏过程中释放的乙烯, 是果蔬保鲜领域亟待解决的问题。本工作采用溶胶-凝胶法制备了一系列金属泡沫镍网负载 TiO_2/WO_3 薄膜催化剂, 采用不同手段对样品进行表征分析, 并以此薄膜为催化剂, 考察紫外光下乙烯催化降解性能。结果表明: TiO_2/WO_3 成功负载在泡沫镍网表面。 TiO_2 与 WO_3 复合后形成了异质结, 抑制了电子-空穴对的复合, 样品的禁带宽度减小, 吸光度增强, 光催化性能提升。 TiO_2/WO_3 在紫外光下展现出良好的光催化活性和光催化稳定性, 当 WO_3 占 TiO_2 质量百分数为 6% 时, 光催化活性最高, 光催化乙烯速率常数为 0.0332 min^{-1} , 是 TiO_2 的 9.48 倍, 但是过量的 WO_3 会成为电子-空穴的复合中心, 降低光催化活性。研究还对紫外光下泡沫镍网负载 TiO_2/WO_3 薄膜的光催化降解乙烯机理进行了探讨。

关 键 词: 光催化降解; 泡沫镍网; 乙烯; WO_3 ; TiO_2

中图分类号: TQ 031.7 文献标识码: A

Synthesis of TiO_2/WO_3 on Nickel Foam for the Photocatalytic Degradation of Ethylene

Ji Bang^{1,2}, ZHAO Wenfeng³, DUAN Jieli⁴, MA Lizhe³, FU Lanhui¹, YANG Zhou¹

(1. College of Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510000, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798, Singapore; 3. College of Electronic Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510000, China; 4. Engineering Fundamental Teaching and Training Center, South China Agricultural University, Guangzhou 510000, China)

Abstract: Ethylene is the main factor of postharvest spoilage of fruits and vegetables. Therefore, how to reduce or remove the ethylene released during the storage of fruits and vegetables is a problem to be solved. In this study, a series of nickel foam supported TiO_2/WO_3 were prepared by Sol-Gel method. The samples were characterized by different methods. The photocatalytic degradation activity of ethylene under ultraviolet light irradiation was investigated. The results show that TiO_2/WO_3 film is successfully supported on the nickel foam, and there formed heterojunction between TiO_2 and WO_3 , which efficiently enhanced the separation and transfer rates of photogenerated electron and hole. The narrowed band-gap also leads to a red shift of optical absorbance and high photoactivity. The photocatalytic activity and stability of TiO_2/WO_3 were excellent under UV light irradiation. When the mass percentage of WO_3 is 6% of TiO_2 , the photocatalytic ethylene degradation of the TiO_2/WO_3 composite film reaches maximum, and the degradation rate constant is almost 9.8 times as that of TiO_2 . The mechanism of photocatalytic degradation of ethylene by

收稿日期: 2019-05-20; 收到修改稿日期: 2019-07-01

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项资金(CARS-31); 广东省科技计划项目(2018A050506076)

China Agriculture Research System (CARS-31); Science and Technology Planning Project of Guangdong Province (2018A050506076)

作者简介: 季 邦(1990-), 男, 博士研究生. E-mail: 369370030@qq.com

Ji Bang(1990-), male, PhD candidate. E-mail: 369370030@qq.com

通讯作者: 杨 洲, 教授. E-mail: yangzhou@scau.edu.cn

YANG Zhou, professor. E-mail: yangzhou@scau.edu.cn

TiO₂/WO₃ supported on nickel foam under ultraviolet light irradiation was also discussed.

Key words: photocatalytic degradation; nickel foam; ethylene; WO₃; TiO₂

乙烯是果蔬采摘后腐烂变质的重要因素之一,在密闭的保鲜环境中,乙烯能增加果蔬的呼吸强度,促使果实软化、蔬菜退绿,缩短果蔬贮藏期^[1]。我国是世界上的果蔬生产大国,每年都有大量的果蔬产品腐烂变质,造成巨大的浪费。据相关统计,现阶段我国新鲜水果的腐烂损耗率已达 30%,蔬菜损耗率高达 40%~50%^[2]。因此,如何减少或去除果蔬贮藏过程释放的乙烯,成为果蔬保鲜领域亟待解决的问题。

目前,去除果蔬贮藏环境中的乙烯主要用物理法^[3]、化学法^[4]、生物法^[5]和光催化氧化法^[6]等,这些方法虽然去除乙烯效果明显,但是存在成本高、二次污染和对设备要求高等问题。光催化降解污染物是近年发展起来的一种高效节能的绿色环保新技术,TiO₂是目前应用最广泛的一种光催化剂,以其氧化能力强、无二次污染和化学性质稳定等特点,在空气净化^[7]、污水处理^[8-9]、消毒杀菌^[10]和能源^[11]等领域得到广泛关注。但是由于 TiO₂的禁带宽度大(约为 3.2 eV),光生电子-空穴对复合率高,只能吸收太阳光 4.5%左右的紫外光,限制了其进一步应用。为了解决这些问题,研究人员对 TiO₂进行改性,抑制光生电子-空穴对的分离,以提升其光催化性能^[12-16]。其中将 TiO₂与半导体材料 CeO₂^[17]、NiO^[18]、CdS^[19]、V₂O₅^[20]、WO₃^[21]等复合形成异质结,可以提升载流子分离效率,提升光催化效率。WO₃是一种典型的窄带隙 n 型半导体,禁带宽度约 2.4~2.8 eV,和 TiO₂复合后形成异质结会表现出高于 TiO₂或 WO₃的光催化活性。但是目前对于 TiO₂/WO₃复合材料的研究主要是集中在粉末态催化剂,但是粉末状的催化剂存在回收难、催化剂损失大和二次污染严重等缺点,给实际推广应用带来了一定困难。制备薄膜型光催化剂可以解决粉末状催化剂分离回收难的问题,而对于固定膜催化剂,载体的选择会直接影响催化剂的光催化活性。金属泡沫镍网具有孔隙率高、耐腐蚀、机械性能好、气固相通透性能良好等特点,在光催化领域具有独特的应用优势。研究人员采用泡沫镍网为载体,负载制备了 g-C₃N₄^[22]、TiO₂/石墨烯^[23]、TiO₂/Al₂O₃^[24]和 BiFeO₃^[25]等薄膜催化剂,对降解有机污染物性能良好。目前采用金属泡沫镍网负载制备 TiO₂/WO₃薄膜,并用于光催化降解果蔬贮藏过程中释放的乙烯还未见报道。

本工作以泡沫镍网为载体,采用溶胶-凝胶法制备一系列金属泡沫镍网负载 TiO₂/WO₃薄膜催化

剂,并对所制备的薄膜材料进行了表征分析。以果蔬贮藏环境中释放的乙烯为降解目标,考察了紫外光下不同 WO₃质量百分比 TiO₂/WO₃薄膜的光催化性能,研究了催化剂的光催化稳定性,并提出了泡沫镍网负载 TiO₂/WO₃薄膜光催化降解乙烯的机理,为光催化技术在果蔬保鲜领域的实际应用奠定基础。

1 实验方法

1.1 样品制备

本实验所用试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;泡沫镍网,苏州泰立泡沫金属有限公司生产;实验用水为去离子水。

采用凝胶-溶胶法制备泡沫镍网负载 TiO₂/WO₃薄膜。实验过程如下:将 30 mL 钛酸丁酯(Ti(OBu)₄)与 150 mL 无水乙醇(C₂H₅OH)混合,加入一定量的偏钨酸铵((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·xH₂O),滴加冰醋酸调节 pH 至 3.5,随后持续超声振荡 25 min。使用磁力搅拌器(加热恒温 60 °C)搅拌 30 min,封闭陈化 24 h 以上,得到稳定均匀的溶胶。通过加入不同量的偏钨酸铵,得到 WO₃占 TiO₂质量百分数为 2%、4%、6%、8%的 TiO₂/WO₃前驱体溶胶。为了对比,在以上实验步骤中不加入偏钨酸铵制备了 TiO₂前驱体溶胶。

镀膜前,泡沫镍网(孔隙率 95%)需要进行腐蚀氧化处理,以去除泡沫镍网上的杂质,在表面形成多孔结构。具体过程如下:首先将泡沫镍网按照实验需求裁剪成直径为 70 mm 的圆形,然后将泡沫镍网放入浓硝酸浸泡腐蚀 1 min,依次采用无水乙醇、等离子水冲洗,放入真空干燥箱干燥,最后经过 500 °C 氧化处理 5 min 后冷却备用。将腐蚀氧化处理后的泡沫镍网浸入前述制备好的前驱体溶胶中,以恒定的速度提拉镀膜,放入 80 °C 的干燥箱中干燥,重复上述步骤,浸渍提拉镀膜 5 次,最后将样品放入马弗炉中 550 °C 处理 3 h 得到均匀稳定的泡沫镍网负载 TiO₂/WO₃薄膜,将 WO₃占 TiO₂质量百分数为 2%、4%、6%、8%的薄膜分别记为 TW-2、TW-4、TW-6、TW-8。

泡沫镍网负载 TiO₂/WO₃催化剂的负载量采用公式(1)进行计算,

$$L = (W_t - W_{t_0}) / W_{t_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 L , W_t 和 W_{t_0} 分别表示泡沫镍网的增重率、泡沫镍网负载催化剂后的质量、泡沫镍网负载催化剂前

的质量。实验发现经过五次镀膜以后催化剂的负载量不再发生变化,这主要是因为泡沫镍网的附着位点有限,达到饱和状态后负载量就不会随着负载次数的增加而增加。经计算所有样品经过五次镀膜后催化剂的增重率为 8.5wt%~9.1wt%。

1.2 样品表征

采用日本理学的 Smartlab 9 X 射线衍射仪表征薄膜催化剂的晶相结构;采用 FEI Inspect F 50 型场发射扫描电镜、Titan G2 Chemi STEM 透射电镜观察表面形貌结构;采用赛默飞世尔公司的 ESCALAB 250 Xi 型 X 射线光电子能谱分析仪分析化学成分和价态;采用日本岛津的 Shimadzu UV-2600 紫外-可见分光光度计分析光学性能;采用日本的 F-7000 型荧光光谱仪分析光生电子-空穴对的迁移情况。

1.3 光催化活性评价

光催化降解乙烯试验平台如图 1 所示,该平台由气体循环系统、恒温水循环系统、乙烯检测系统和光催化反应系统组成。气体循环系统通过微型隔膜泵对光催化反应器内的乙烯气体进行循环流动,保证反应器内气体浓度均匀;恒温水循环系统保持反应器内气体温度控制在 20 °C 左右;乙烯检测系统采用瑞士 MEMBRAPOR 的乙烯浓度传感器对光催化过程中的乙烯浓度进行实时测定;光催化反应系统由 50 W 的紫外灯、薄膜支架、直径 70 mm 的泡沫镍网负载 TiO_2/WO_3 催化剂薄膜和光催化反应器组成。

具体实验步骤如下:首先将直径 70 mm 的泡沫镍网负载 TiO_2/WO_3 催化剂薄膜放在光催化反应器的薄膜支架上,采用马蹄夹将反应器密封,让纯净空气从底下采样口通入反应器,置换反应器内的空气 1 min 后,将反应器采样口和出气口用聚四氟乙烯密封塞封住。然后用锡纸包裹光催化反应器,向光催化反应器内注入 40 mL 高纯度乙烯,光催化反应器的有效体积约为 500 mL,打开气体循环系统,

在黑暗环境中放置 4 h 后,催化剂薄膜与乙烯气体分子达到吸附平衡。最后取下光催化反应器的锡纸,同时开启循环水系统和紫外灯,每隔 30 min 记录乙烯浓度传感器的示数,每个实验周期 270 min,实验重复三次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 晶相分析

图 2 为样品的 XRD 图谱,从图中可以看到四种不同比例复合 TiO_2/WO_3 薄膜中存在金红石相、锐钛矿相 TiO_2 和 WO_3 的衍射峰,其中在 $2\theta=39.18^\circ$ 、 44.05° 、 54.32° 、 56.64° 、 62.74° 处出现了金红石相 TiO_2 (PDF#21-1276)的特征衍射峰;在 $2\theta=25.28^\circ$ 、 37.80° 、 53.89° 处出现了锐钛矿相 TiO_2 (PDF#21-1272)的特征衍射峰;在 $2\theta=23.96^\circ$ 、 34.04° 、 44.11° 、 49.04° 、 55.25° 、 61.07° 处出现了 WO_3 (PDF#41-0905)特征衍射峰。从图 2 可以看出,随着 WO_3 掺杂量的增加,锐钛矿相 TiO_2 的(101)和(004)晶面的衍射峰强度逐渐降低,说明掺入氧化钨抑制了氧化钛晶体在这些晶面方向的生长^[26-27]。

2.2 形貌分析

图 3 是泡沫镍网负载催化剂前后的扫描电镜照片。图 3(a)腐蚀氧化处理前泡沫镍网的扫描电镜照片,从图中可以看出泡沫镍网呈三维金属骨架结构,这种三维结构具有良好的孔隙率和通透性能,可以使乙烯气体充满光催化“反应腔”,有利于提高光催化性能。图 3(b)是腐蚀氧化处理前泡沫镍网的高倍率扫描电镜照片,可以看出泡沫镍网表面十分光滑,不利于催化剂的附着。图 3(c)是腐蚀氧化处理后泡沫镍网的扫描电镜照片,从图中可以看出经过腐蚀氧化处理后,泡沫镍网表面的有机物杂质被去除,表面被腐蚀,清晰地呈现出空洞结构,可以为催化剂提供更多的附着位点,有利于催化剂的附

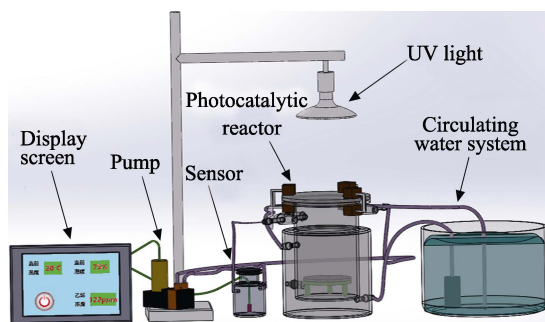


图 1 光催化性能评价装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of Photocatalytic performance evaluation device

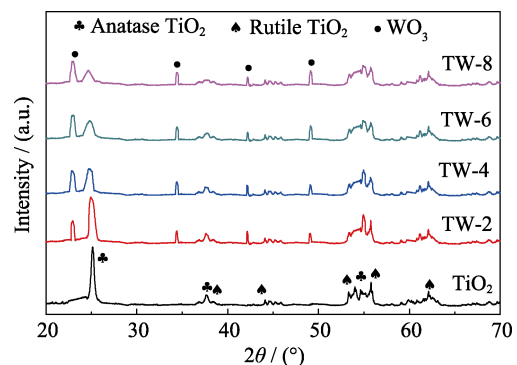


图 2 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples

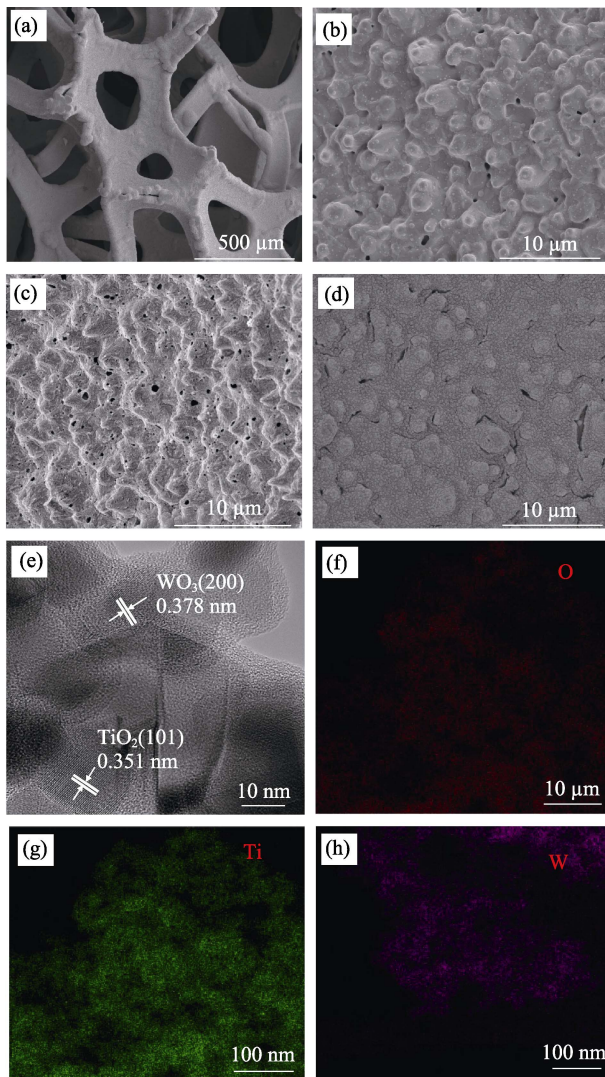


图 3 泡沫镍网不同倍率的 SEM 照片(a~c), 样品 TW-6 的 SEM(d)和 HRTEM(e)照片及其元素面扫描分布(f~h)

Fig. 3 Different magnification SEM images of nickel foam (a-c), SEM (d) and HRTEM (e) images and EDS mapping (f-h) of sample TW-6

(a, b) Nickel foam before corrosion oxidation; (c) Nickel foam after corrosion oxidation

着。图 3(d)是样品 TW-6 的扫描电镜照片, 从图中可以看出泡沫镍网的表面均匀地负载了 TiO_2/WO_3 催化剂, 分散性良好。通过比较泡沫镍网负载催化剂前后的 SEM 照片可以得到薄膜的厚度, 对预处理泡沫镍网和负载催化剂后的泡沫镍网各选 20 个点, 采用 Nano measurer 软件计算各点的催化剂厚度, 取平均值, 计算得到薄膜的厚度约为 $1.43 \mu\text{m}$ 。图 3(e)是样品 TW-6 的高分辨率透射电镜照片, 从图中可以看到规则的晶格条纹, 0.351 nm 对应于 $\text{TiO}_2(101)$ 的晶面间距(PDF#21-1272), 0.378 nm 对应于 $\text{WO}_3(200)$ 的晶面间距(PDF#41-0905)。图 3(f-h)是样品 TW-6 的元素面扫描分布图, 从图中可以看出样品中含有 O、Ti、W 元素, 而且分布均匀。该结果进一步证明

样品是由 TiO_2/WO_3 组成, 并且形成了异质结构。

2.3 紫外-可见漫反射光谱分析

图 4 为样品的 UV-Vis 图谱, 可以看出所有样品在波长 400 nm 以下都有较强的吸光度, 随着 WO_3 的掺入, 样品在紫外波段内的吸光度增强, 并且出现了明显的红移。

由于 TiO_2 、 WO_3 都是间接带隙半导体材料, 采用间接带隙半导体禁带求导公式和 Tauc 曲线进行分析^[28]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (2)$$

式中, α 为吸光度; h 为普朗克常量; ν 为光的频率(为光速与波长的比值); E_g 为禁带宽度; A 为常数。以 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 为纵坐标, $h\nu$ 为横坐标, 画出 Tauc 曲线后采用外推法, 在拐点处做切线, 切线与 X 轴相交的值即为样品的禁带宽度, 如图 5 所示。从图 5 可以得到 TiO_2 、TW-2、TW-4、TW-6 和 TW-8 样品的禁带宽度分别为 3.05 、 2.98 、 2.96 、 2.92 、 2.89 eV , 随着 WO_3 掺杂量的增加, 样品的禁带宽度不断减小, 价带上的光生电子跃迁到导带上所需要的能量降低, 从而有利于光催化性能的提升。

2.4 化学价态分析

图 6(a)是样品的全谱图, 从图中可以看出样品

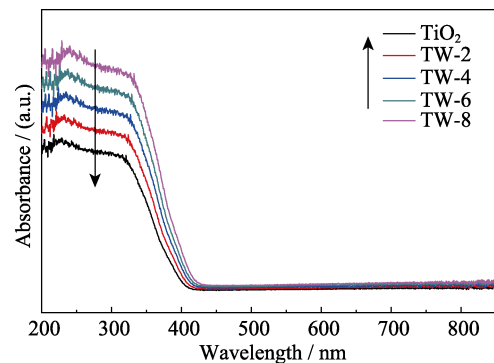


图 4 所有样品的 UV-Vis 图谱

Fig. 4 UV-Vis spectra of all samples

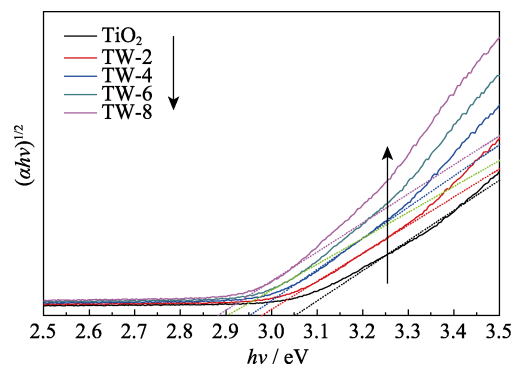


图 5 所有样品的 Tauc 曲线

Fig. 5 Tauc curves of all samples

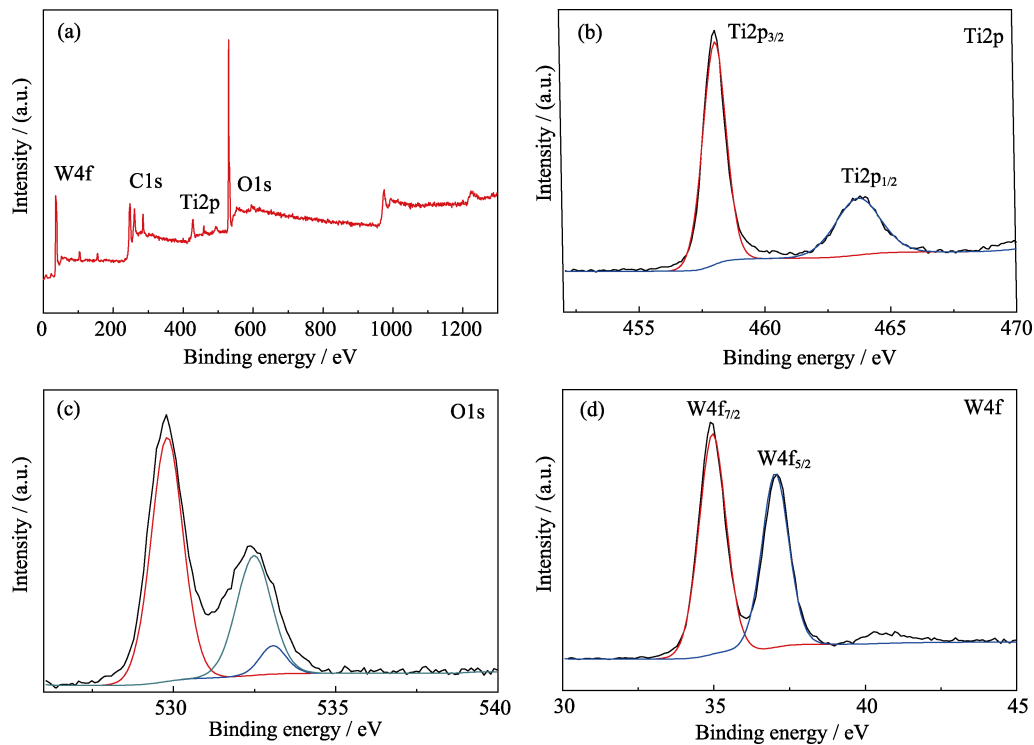


图 6 样品 TW-6 的 XPS 图谱
Fig. 6 XPS spectra of sample TW-6

(a) Full spectrum; High resolution spectra of (b) Ti2p; (c) O1s; (d) W4f

中存在 Ti、O、W 元素。图 6(b)是样品 Ti2p 的精细谱图, 两个谱峰 457.9、463.7 eV 分别对应 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2} 的键能, 说明 Ti 是以 Ti⁴⁺ 的形式存在于复合薄膜中^[29]。图 6(c)是样品的 O1s 精细谱图, 可以看出有三个谱峰, 结合能 529.7 eV 处的谱峰对应 TiO₂ 或 WO₃ 晶格中的氧^[30-31], 结合能 532.4 eV 处的峰是薄膜表面的一些羟基(•OH)引起的, 结合能 533.1 eV 处的谱峰是由薄膜表面吸附的小分子 CO₂ 或 H₂O 引起的。图 6(d)是 W4f 的精细谱图, 两个谱峰 34.9、36.9 eV 分别对应 W4f_{7/2} 和 W4f_{5/2} 的键能, 说明 W 元素在复合薄膜中是以 W⁶⁺ 的形式存在^[32]。综上所述, WO₃ 与 TiO₂ 成功负载在金属泡沫镍网表面。

2.5 光致发光光谱分析

图 7 是样品的光致发光光谱(PL), 光谱的强度

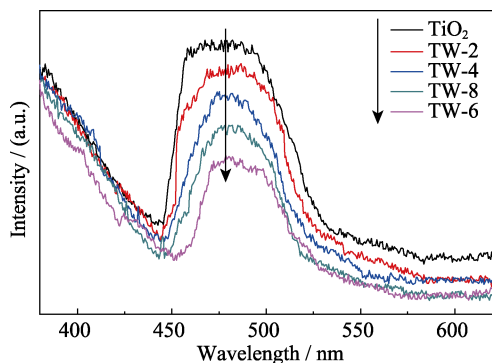


图 7 所有样品的 PL 谱图

Fig. 7 Photoluminescence spectra of all samples

与光生电子-空穴的复合率呈正相关, 强度越高表明电子-空穴对的复合率越高^[33-34]。从图 7 可以看出 WO₃/TiO₂ 复合后光谱强度比单一 TiO₂ 的低, TW-6 的光谱强度最小, 说明复合适量的 WO₃ 可以抑制光生电子-空穴对的复合, 提高载流子分离效率。

2.6 光催化降解乙烯性能分析

相关文献研究表明, 气固相光催化反应符合 Langmuir-Hinshewood 模型^[35]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = -\frac{kKC}{1+KC} \quad (3)$$

式中, r 、 t 、 C 、 k 、 K 分别表示光催化反应速率、光照反应时间、乙烯气体的瞬间浓度、表观吸附速率常数、反应速率常数。

经过分离变量积分, 可以简化成一级动力学方程:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = K't \quad (4)$$

式中, C_0 、 K' 分别表示乙烯气体的初始浓度和光催化速率常数。本文采用光催化速率常数 K' 作为复合薄膜光催化降解乙烯的活性评价指标。

图 8 是所有样品紫外光下光催化降解乙烯的动力学拟合直线, 表 1 是光催化降解乙烯动力学参数, 可以看出所有样品光催化乙烯的动力学方程拟合相关系数都大于 0.97, 说明 Langmuir-Hinshewood 模型适合 TiO₂/WO₃ 复合薄膜光催化降解乙烯。在 TiO₂ 中掺入 WO₃ 后, 光催化速率常数先增大后减小, 样

品 TW-6 的速率常数最大, 达到了 0.0332 min^{-1} , 是 TiO_2 的 9.48 倍。图 9 是不同比例 TiO_2/WO_3 薄膜对乙烯的光催化降解率随时间的变化, 从图中可以看出掺杂适量的 WO_3 可以提升 TiO_2/WO_3 复合薄膜对乙烯的光催化降解能力, 样品 TW-6 的光催化降解率最高, 并且紫外光对乙烯也有一定的光解能力。说明适量掺杂 WO_3 可以提升 TiO_2 的光催化性能, 这主要是由于 WO_3 与 TiO_2 之间形成了异质结, 促进了光生电子-空穴对的分离, 降低了禁带宽度。但是过量的 WO_3 会成为电子-空穴的复合中心, 降低载流子分离效率, 从而导致光催化降解乙烯性能降低。

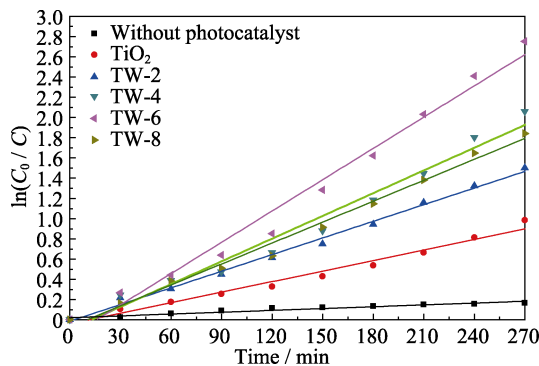


图 8 所有样品紫外光下光催化降解乙烯的动力学拟合直线
Fig. 8 Kinetics curves of ethylene degradation over all samples under UV light irradiation

表 1 光催化降解乙烯一级动力学参数
Table 1 First-order kinetic parameters of photocatalytic degradation of ethylene

Photocatalytic film	Regression equation	R^2	Rate constant, K'/min^{-1}
Nickel foam	$\ln(C_0/C) = 0.0002t$	0.9832	0.0002
TiO_2	$\ln(C_0/C) = 0.0035t$	0.9785	0.0035
TW-2	$\ln(C_0/C) = 0.0055t$	0.9942	0.0055
TW-4	$\ln(C_0/C) = 0.0069t$	0.9905	0.0069
TW-6	$\ln(C_0/C) = 0.0332t$	0.9803	0.0332
TW-8	$\ln(C_0/C) = 0.0075t$	0.9744	0.0075

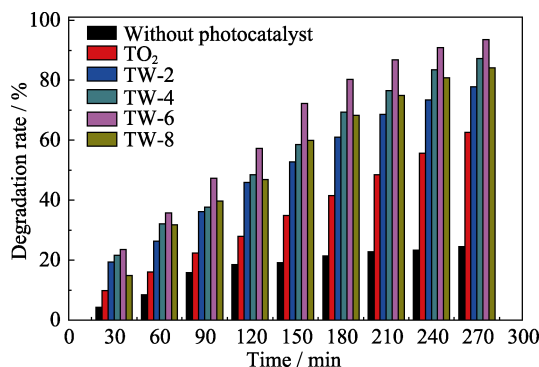


图 9 所有样品对乙烯的光催化降解率
Fig. 9 Photocatalytic degradation rate of ethylene in all samples

为了测试样品的光催化降解乙烯稳定性, 选取 TW-6 样品进行了四次循环试验, 结果如图 10 所示。可以看出经过四次循环后, 薄膜的光催化活性没有下降, 依然具有高的催化活性。图 11 是样品 TW-6 光催化降解乙烯前后的 XRD 图谱, 从图中可以看出经过四次光催化降解乙烯后, 样品的晶体结构并未发生变化, 说明制备的 TiO_2/WO_3 薄膜具有高催化活性和光催化稳定性, 对于光催化降解呼吸跃变型水果释放的乙烯具有潜在的应用价值。

根据以上实验结果, 紫外光下泡沫镍网负载 TiO_2/WO_3 复合薄膜的光催化降解乙烯机理^[36]可以用图 12 和式(5~10)来解释。在紫外光的照射下, WO_3 和 TiO_2 的价带(VB)上形成空穴(h^+), 导带(CB)上形成电子(e^-) (式(5))。由于 TiO_2 和 WO_3 复合后, TiO_2 的导带能量和价带能量高于 WO_3 的, 两者形成了异质结, 处于激发态的 TiO_2 导带上的电子迁移到 WO_3 导带上(式(6)), WO_3 价带上的光生空穴迁移至 TiO_2 的价带上(式(7))。迁移至 WO_3 导带上的电子和 TiO_2

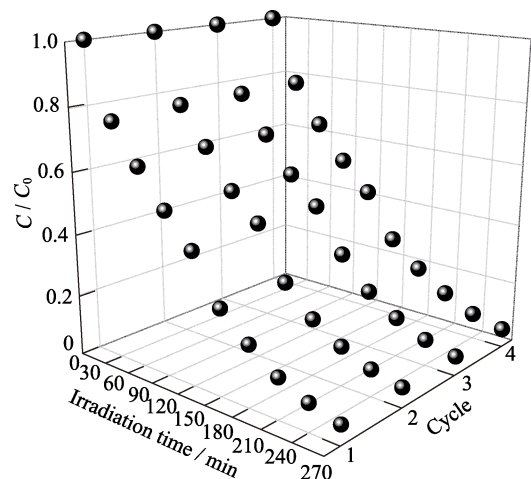


图 10 TW-6 样品光催化降解乙烯稳定性测试
Fig. 10 Photocatalytic degradation of ethylene stability over TW-6 under UV light irradiation

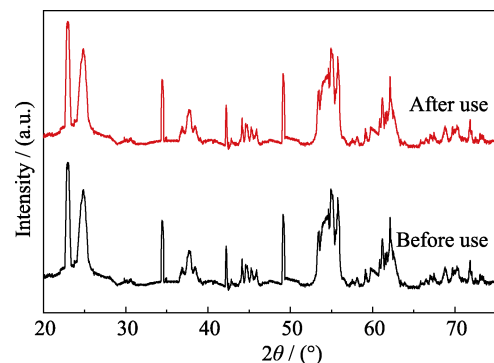
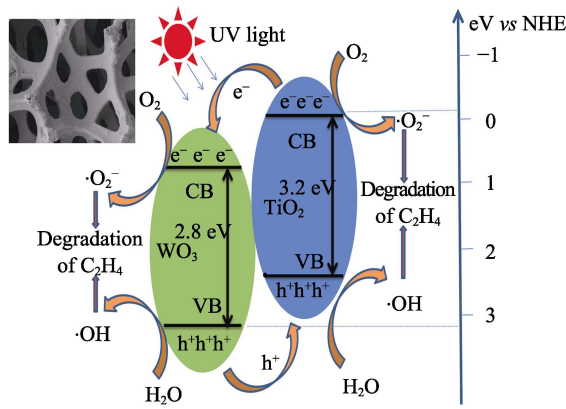
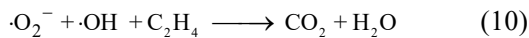
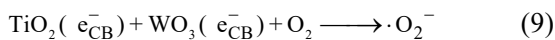
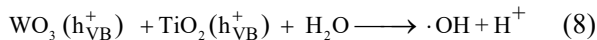
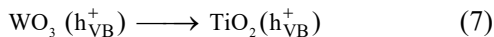
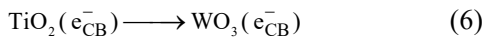
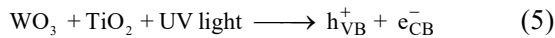


图 11 循环实验前后样品 TW-6 的 XRD 图谱
Fig. 11 XRD patterns of sample TW-6 before and after cycling experiment

图 12 TiO₂/WO₃ 的光催化原理示意图Fig. 12 Photocatalytic schematic of TiO₂/WO₃

导带上的电子与催化剂薄膜表面吸附的 O₂ 发生还原反应, 形成超氧离子自由基(·O₂⁻)(式(8)); 而迁移至 TiO₂ 价带上的空穴和 WO₃ 价带上的空穴与薄膜催化剂表面吸附的 H₂O 发生氧化反应, 形成羟基自由基(·OH)(式(9))。形成的·O₂⁻、·OH 都具有强氧化性, 将薄膜表面的乙烯分子氧化成 CO₂ 和 H₂O(式(10))。



3 结论

1) 以泡沫镍网为载体, 采用溶胶-凝胶法制备了一系列 TiO₂/WO₃ 复合薄膜, 并对所制备的薄膜材料进行表征分析。结果表明: TiO₂/WO₃ 成功负载到金属泡沫镍网表面, TiO₂/WO₃ 复合后, 禁带宽度降低, 吸光度增强, 电子-空穴对的复合率降低。

2) 以乙烯为降解目标, 考察了紫外光下薄膜催化剂的光催化活性与光催化稳定性。结果表明所制备的薄膜型光催化材料光催化性能稳定; 样品 TW-6 的光催化活性最高, 但是过量的 WO₃ 会成为电子-空穴对的复合中心, 降低光催化活性。

3) TiO₂/WO₃ 复合后形成了异质结, 促进了光生电子-空穴对的迁移和分离, 提高了载流子分离效率, 从而改善了光催化降解乙烯性能。

参考文献:

[1] DAN M, HUANG M, LIAO F, *et al.* Identification of ethylene responsive mirnas and their targets from newly harvested banana

fruits using high-throughput sequencing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, **66**(40): 10628–10639.

[2] 励建荣, 朱丹实. 果蔬保鲜新技术研究进展. *食品与生物技术学报*, 2012, **31**(4): 337–347.

[3] TAS C E, HENDESSI S, BAYSAL M, *et al.* Halloysite nanotubes/polyethylene nanocomposites for active food packaging materials with ethylene scavenging and gas barrier properties. *Food and Bioprocess Technology*, 2017, **10**(4): 789–798.

[4] PIRSA S, CHAVOSHIZADEH S. Design of an optical sensor for ethylene based on nanofiber bacterial cellulose film and its application for determination of banana storage time. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, **29**(5): 1385–1393.

[5] SANWAL G G, PAYASI A. Garlic extract plus sodium metabisulphite enhances shelf life of ripe banana fruit. *International Journal of Food Science & Technology*, 2007, **42**(3): 303–311.

[6] ZHU X L, LIANG X Z, WANG P, *et al.* Porous Ag-ZnO microspheres as efficient photocatalyst for methane and ethylene oxidation: Insight into the role of Ag particles. *Applied Surface Science*, 2018, **456**: 493–500.

[7] CHA B J, SAQLAIN S, SEO H O, *et al.* Hydrophilic surface modification of TiO₂ to produce a highly sustainable photocatalyst for outdoor air purification. *Applied Surface Science*, 2019, **479**: 31–38.

[8] ZHANG Y J, HE P Y, YANG Y M, *et al.* Renewable conversion of slag to graphene geopolymer for H₂ production and wastewater treatment. *Catalysis Today*, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.02.003.

[9] HE P Y, ZHANG Y J, CHEN H, *et al.* Development of an eco-efficient CaMoO₄/electroconductive geopolymer composite for recycling silicomanganese slag and degradation of dye wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **208**: 1476–1487.

[10] MAKROPOULOU T, PANAGIOTOPOULOU P, VENIERI D. N-doped TiO₂ photocatalysts for bacterial inactivation in water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, **93**(9): 2518–2526.

[11] ZHANG H, LIN J, LI Z, *et al.* Organic dye doped graphitic carbon nitride with a tailored electronic structure for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Catalysis Science & Technology*, 2019, **9**(2): 502–508.

[12] YANG Y, CUI Y, MIAO L, *et al.* Effects of treatment process and nano-additive on the microstructure and properties of Al₂O₃-TiO₂ nanocomposite powders used for plasma spraying. *Powder Technology*, 2018, **338**: 304–312.

[13] YAN Y, ZHOU X, LAN J, *et al.* Efficient photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* by N-doped TiO₂ coated on coal fly ash cenospheres. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, **367**: 355–364.

[14] WANG X, XIANG Y, ZHOU B, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of Ag/TiO₂ nanohybrid sensitized by black phosphorus nanosheets in visible and near-infrared light. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **534**: 1–11.

[15] DEB P, DHAR J C. Fast response UV photodetection using TiO₂ nanowire/graphene oxide thin-film heterostructure. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2019, **31**(8): 571–574.

[16] PARK H, YOO S, KIM K. Synthesis of carbon-coated TiO₂ by underwater discharge with capillary carbon electrode. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2019, **47**(2): 1482–1486.

[17] MANIBALAN G, MURUGADOSS G, THANGAMUTHU R, *et al.* Facile synthesis of heterostructure CeO₂-TiO₂ nanocomposites for enhanced electrochemical sensor and solar cell applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **773**: 449–461.

[18] SABZI M, MOUSAVI ANIJAN S H. Microstructural analysis and optical properties evaluation of Sol-Gel heterostructured NiO-TiO₂ film used for solar panels. *Ceramics International*, 2019,

- 45(3): 3250–3255.
- [19] LI S, LIU Z, XIANG G, *et al.* Influence of calcination temperature on the photocatalytic performance of the hierarchical TiO₂/pinecone-like structure decorated with CdS nanoparticles. *Ceramics International*, 2019, **45(1)**: 767–776.
- [20] ZHANG Q, WU Y, LI L, *et al.* Sustainable approach for spent V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts management: selective recovery of heavy metal vanadium and production of value-added WO₃-TiO₂ photocatalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6(9)**: 12502–12510.
- [21] YU YANG, TONG MING-XING, HE YU-LAN, *et al.* Preparation and visible-light photocatalytic performance of mesoporous hollow TiO₂/WO₃ spheres. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(4)**: 365–371.
- [22] ZHANG Y, WAN J, KE Y. A novel approach of preparing TiO₂ films at low temperature and its application in photocatalytic degradation of methyl orange. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **177(1/3)**: 750–754.
- [23] JIA J, LI D, CHENG X, *et al.* Construction of graphite/TiO₂/nickel foam photoelectrode and its enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 2016, **525**: 128–136.
- [24] HU H, XIAO W, YUAN J, *et al.* High photocatalytic activity and stability for decomposition of gaseous acetaldehyde on TiO₂/Al₂O₃ composite films coated on foam nickel substrates by Sol-Gel processes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, **45(1)**: 1–8.
- [25] LI S, ZHANG G, ZHENG H, *et al.* Application of BiFeO₃-based on nickel foam composites with a highly efficient catalytic activity and easily recyclable in Fenton-like process under microwave irradiation. *Journal of Power Sources*, 2018, **386**: 21–27.
- [26] PAL B, VIJAYAN B L, KRISHNAN S G, *et al.* Hydrothermal syntheses of tungsten doped TiO₂ and TiO₂/WO₃ composite using metal oxide precursors for charge storage applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **740**: 703–710.
- [27] DOHLEVIL-MITROVIL Z, STOJADINOVIL S, LOZZI L, *et al.* WO₃/TiO₂ composite coatings: structural, optical and photocatalytic properties. *Materials Research Bulletin*, 2016, **83**: 217–224.
- [28] MENDOZA J A, LEE D H, KANG J. Photocatalytic removal of gaseous nitrogen oxides using WO₃/TiO₂ particles under visible light irradiation: effect of surface modification. *Chemosphere*, 2017, **182**: 539–546.
- [29] KHAN H, RIGAMONTI M G, PATIENCE G S, *et al.* Spray dried TiO₂/WO₃ heterostructure for photocatalytic applications with residual activity in the dark. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **226**: 311–323.
- [30] WANG C, FU J, LONG M, *et al.* Facilitated photoinduced electron storage and two-electron reduction of oxygen by reduced graphene oxide in rGO/TiO₂/WO₃ composites. *Electrochimica Acta*, 2017, **250**: 108–116.
- [31] ZHANG L, LI Y, WANG H, *et al.* Hierarchical nanostructure of WO₃ nanorods on TiO₂ nanofibers and the enhanced visible light photocatalytic activity for degradation of organic pollutants. *CrytEngComm*, 2013, **15(31)**: 5986–5993.
- [32] HUNGE Y M. Sunlight assisted photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid using stratified WO₃/TiO₂ thin film. *Ceramics International*, 2017, **43(13)**: 10089–10096.
- [33] XIAO P Y, LOU J F, ZHANG H X, *et al.* Enhanced visible-light-driven photocatalysis from WS₂ quantum dots coupled to BiOCl nanosheets: synergistic effect and mechanism insight. *Catalysis Science & Technology*, 2018, **8(1)**: 201–209.
- [34] ZENG X, WANG Z, WANG G, *et al.* Highly dispersed TiO₂ nanocrystals and WO₃ nanorods on reduced graphene oxide: Z-scheme photocatalysis system for accelerated photocatalytic water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **218**: 163–173.
- [35] SONG X L, LI Y, WEI Z, *et al.* Synthesis of BiVO₄/P25 composites for the photocatalytic degradation of ethylene under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **314**: 443–452.
- [36] LEE J Y, JO W. Heterojunction-based two-dimensional N-doped TiO₂/WO₃ composite architectures for photocatalytic treatment of hazardous organic vapor. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **314**: 22–31.