



微波辅助水热法制备 TiO_2 及其在智能包装中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.02.005

李慧杰 谢思源
詹 沾 赵君婕
刘兴海 黎厚斌

武汉大学
印刷与包装系
湖北 武汉 430079

摘要:以钛酸丁酯为原料,采用微波辅助水热法制备了具有较高光催化活性的锐钛矿型纳米二氧化钛 TiO_2 ,并通过 XRD、TEM 对其晶型形貌进行了表征,且结合紫外-可见漫反射光谱对指示剂薄膜的光漂白性能进行了验证。与常规水热法相比,同样的反应条件下,微波辅助水热法制备样品的特征衍射峰强度更大,晶体生长更规整。将制备的锐钛矿型纳米二氧化钛作为光催化剂、甘油作为供电子体、亚甲基蓝作为氧化还原性染料、羟乙基纤维素作为高分子封装材料,制备了氧气指示剂油墨。光谱分析实验结果表明,该油墨在 3 min 内可被 UVA 光照完全漂白,放置在空气中与氧气接触后 30 min 内完全恢复初始颜色。光漂白和颜色恢复过程重复 10 次后指示剂仍保持其原有活性。因此,随着喷墨打印技术的广泛使用,将氧气指示剂以油墨方式印刷或做成标签后贴于包装内层将在食品包装行业有很大的应用前景。

关键词:微波辅助水热合成法;二氧化钛;光催化;智能包装;氧气指示剂

中图分类号: TP383

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2017)02-0030-09

1 研究背景

为了有效延长食品的保质期,许多食品包装采用气调包装(modified atmosphere packaging, MAP)保鲜技术^[1],该技术是将 N_2 、 CO_2 和 O_2 等气体充入包装内,以使包装内的氧气浓度降低。然而,包装很有可能在运输过程中被破坏,MAP 本身无法显示包装的完整性,因而食品的安全性不能得到很好的保证。氧气指示剂是最有效的非破坏性检测方式,其能在包装中被紫外(ultraviolet, UV)光激活脱色,当包装内有氧气渗入时便立刻产生颜色变化,直观地为生厂商和消费者提供了一种监控食品制造、流通和消费整条供应链的食品安全和货架期的简单可信方法^[2]。已知的光驱动型氧气指示剂主要包括

氧化还原染料(比如亚甲基蓝(methylene blue, MB 等),给电子体(sacrificial electron donor, SED)(比如甘油、三乙醇胺(tris(2-hydroxyethyl)amine, TEOA)等),半导体催化剂纳米颗粒 SC(UV-sensitive semiconducting photocatalys)(比如 TiO_2 等)和封装聚合物(比如羟乙基纤维素(hydroxyethyl cellulose, HEC)等)^[3-5]。

构建氧气指示剂体系^[6]的原理如图 1 所示,即通过 UVA(波长为 320~420 nm)辐照 TiO_2 ,产生的光生空穴氧化供电子体,分离出的光生电子还原 MB 染料,得到氧气敏感的无色亚甲基蓝 LMB(leuco-methylene blue)。当有氧气存在时,无色的 LMB 立刻被氧气氧化,恢复初始的蓝色,达到指示包装完整性和告知食品安全信息的目的。只有当 TiO_2 被 UVA

收稿日期:2016-09-18

作者简介:李慧杰(1991-),女,河南周口人,武汉大学硕士生,主要研究方向为智能包装,

E-mail: 2010301750015@whu.edu.cn

通信作者:刘兴海(1978-),男,湖北襄阳人,武汉大学副教授,博士,主要从事智能包装方面的教学与研究,

E-mail: liuxh@whu.edu.cn

激活后才能达到指示效果, 而 TiO₂ 较低的量子效率严重限制了它的进一步发展。TiO₂ 光催化活性的内在影响因素主要有晶体结构、粒径尺寸、煅烧温度、比表面积和光源光强等^[7]。本文拟通过微波辅助水热法制备纳米 TiO₂, 并将其应用于氧气敏感型智能油墨中, 以期为食品包装监测提供参考。

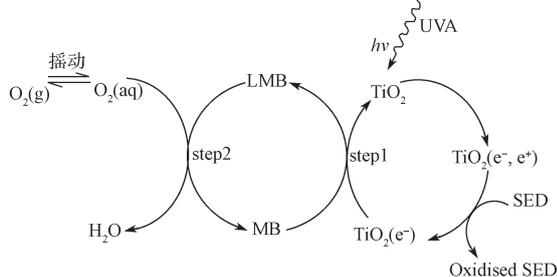


图 1 氧气指示剂的光漂白反应及颜色恢复原理

Fig. 1 Mechanism of photobleaching and color restoration of oxygen indicator

2 实验试剂及仪器

2.1 主要试剂

钛酸丁酯、无水乙醇、氨水、浓盐酸、无水乙醚、甘油、亚甲基蓝、三乙醇胺等, 均为国药集团有限公司生产。

2.2 主要实验仪器

微波消解仪, MDS-6 型, 上海新仪公司生产;

陶瓷马弗炉, TF10-10 型, 北京盈安美城科技有限公司生产;

恒温烘箱, XMTD-8222 型, 上海成顺仪器仪表有限公司生产;

电热真空干燥箱, DZF-6020 型, 天津中环电炉有限公司生产;

电子天平, BSA224S 型, 奥豪斯仪器(上海)有限公司生产;

磁力搅拌, SXJQ-1 型, 郑州长城科工贸有限公司生产;

高速离心机, H1650 型, 湖南湘仪仪器开发有限公司生产;

超声波清洗器, KQ-50E 型, 昆山市超声仪器有限公司生产;

X 射线衍射仪, D8 型, 德国 Bruker 公司生产;

透射电子显微镜, JEM-2100 型, 日本电子株式会社(Japan electron optics laboratory, JEOL)生产;

扫描电子显微镜, FEI Sirion IMP 型, 美国 FEI

公司生产;

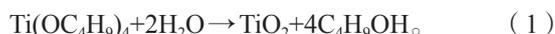
紫外可见漫反射吸收光谱分析仪, UV-3600 型, 日本岛津公司生产;

暗箱式紫外分析仪, ZF-20D 型, 巩义市予华仪器有限公司生产。

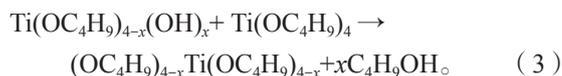
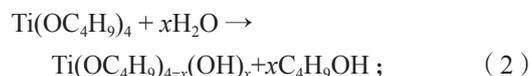
3 实验原理

针对目前纳米 TiO₂ 光催化剂制备中存在的易团聚、分散性较差等问题, 本文选用微波辅助水热合成法制备纳米 TiO₂ 光催化剂, 并将其与常规水热法进行对比。虽然以水热法合成的 TiO₂ 具有纯度高、温度低、团聚少、晶化好等优点^[8], 但是通常都需要较长的加热时间, 能耗较大, 制备的产物粒径均匀性较差且颗粒较大。李凡修等人^[9-10]采用微波辅助水热法研制的纳米 TiO₂ 颗粒, 具有粒径小、颗粒分散性好、纯度高特性, 同时, 后续的热处理还可以对纳米 TiO₂ 的晶型进行调节。实验证实, 以微波辅助水热法加热不仅可以大大缩短制备时间, 而且解决了常规加热方法存在的温度梯度造成的粒子尺寸分布宽、团聚现象严重等问题。

采用钛酸丁酯为前驱物的工作原理如下:



其过程为:



4 蓝瓶实验

本研究中的蓝瓶实验参照文献[11]进行, 具体操作如下: 称取 1 g 三乙醇胺并置于锥形瓶中; 加入 10 mL 蒸馏水, 超声分散 5 min; 称取一定量的 TiO₂, 研磨之后加入上述溶液中, 继续分散 15 min; 然后加入 0.5 mL 质量分数为 0.1% 的 MB, 保持在黑暗中进行磁力搅拌 30 min; 搅拌后将分散液装入离心管中, 再放置在 UVA 光源下进行光照实验。在 130 °C 水热反应 3 h 的合成条件下, 用常规水热法和微波辅助水热法所合成的纳米 TiO₂ 对亚甲基蓝的漂白效果见图 2 和图 3。

由图 2 所示漂白效果图可以得知, 采用常规水热法, 在 130 °C 水热反应 3 h 的合成条件下, 以纳米

TiO₂ 与三乙醇胺、亚甲基蓝、去离子水制成的氧气指示剂溶液，经 UVA 光源辐照 10 min 后，溶液由蓝色变为浅蓝色，说明一部分亚甲基蓝被 TiO₂ 产生的有效分离光生电子还原。当停止辐照后，不断摇动离心管 30 s，以使溶液与空气接触面积增大，溶液中氧气的溶解量增多，氧气会将 LMB 氧化为 MB，溶液又呈现为蓝色。

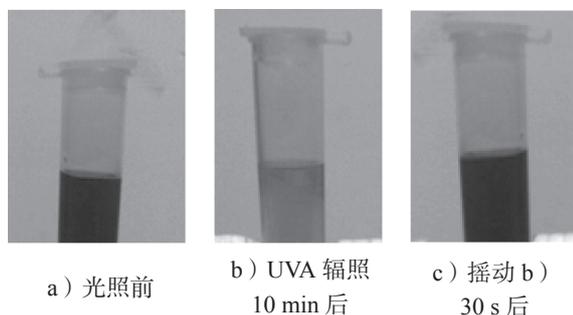


图 2 在 130 °C, $t=3$ h 条件下以常规水热法合成的纳米 TiO₂ 对亚甲基蓝的漂白效果图

Fig.2 Photographs of MB photo-bleached by nano-TiO₂ prepared at $T=130$ °C, $t=3$ h with hydrothermal method

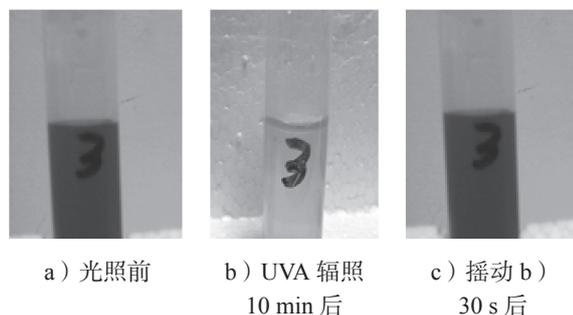


图 3 在 130 °C, $t=3$ h 条件下以微波辅助水热法合成的纳米 TiO₂ 对亚甲基蓝的漂白效果图

Fig.3 Photographs of MB photo-bleached by nano-TiO₂ prepared at $T=130$ °C, $t=3$ h with microwave-assisted hydrothermal method

由图 3 可知，采用微波辅助水热法，在 130 °C 反应 3 h 的合成条件下，以纳米 TiO₂ 与三乙醇胺、亚甲基蓝、去离子水制成的氧气指示剂溶液，经 UVA 光源辐照 10 min 后，溶液接近无色，说明亚甲基蓝几乎全部被光生电子还原。停止辐照，不断摇动离心管 30 s，此时溶液又呈蓝色。

对比两个实验结果，可知在同样的辐照条件和时间内，微波辅助水热法制备的纳米 TiO₂ 比常规水热法制备的纳米 TiO₂ 的光催化漂白作用更好，说明前者的光催化活性较高。

5 实验结果与讨论

5.1 水热温度的影响

为了探讨水热温度对合成纳米 TiO₂ 的影响，设定合成纳米 TiO₂ 的反应时间为 4 h，改变水热温度，加热温度分别设置为 120, 130, 140, 150, 160, 170 °C，得到的不同水热温度下合成的纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱如图 4 所示。

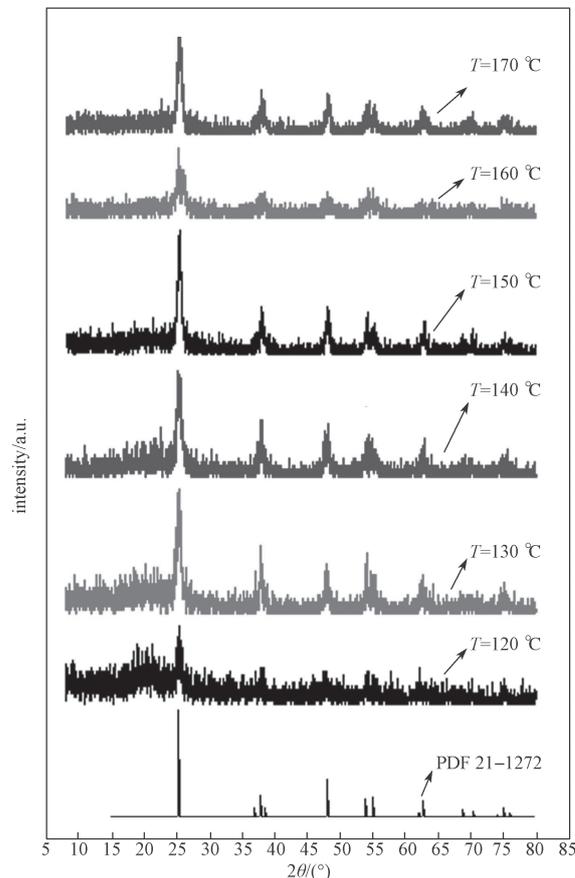


图 4 不同水热温度下，反应 4 h 合成的纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of nano-TiO₂ prepared at different temperature for 4 h

对照 PDF 21-1272 标准卡片，可知 TiO₂ 的晶型在 2θ 位于 25.3°, 37.7°, 48.0°, 54°, 62°, 68° 附近，样品的特征峰晶型几乎全部是锐钛矿，这是单一四方相锐钛矿的特征峰。随着水热温度的增加，主峰越来越强，特征峰变得尖锐，衍射峰更加明显，表明晶粒尺寸增大，结晶度上升。可见，通过升高反应温度，可在一定范围内提高晶体的规整度。

由图 4 可知，当反应温度为 160 °C 和 170 °C 时，通过比较，发现在其 XRD 图谱的特征峰位置，与

120 °C 和 130 °C 特征峰位置相同。这说明在该水热温度的变化范围内, 纳米 TiO₂ 的晶型并没有发生改变, 仍然是锐钛矿的特征峰位置, 只是随着水热温度的升高, XRD 图谱的特征衍射峰变得更加尖锐。由此可见, 水热温度在 120~170 °C 之间, 随着温度的升高, 晶体之间重结晶作用增强, 促使 TiO₂ 晶粒继续长大, 晶型也变得更加完整。因此, 要获得单一相锐钛矿型 TiO₂, 微波辅助水热温度必须在 120 °C 以上。

为了验证微波辅助水热法优于常规水热法, 分别采用这两种方法, 在 140 °C、水热反应 4 h 的合成条件下合成纳米 TiO₂。在此条件下, 用常规水热法和微波辅助水热法所合成的纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱如图 5 所示。

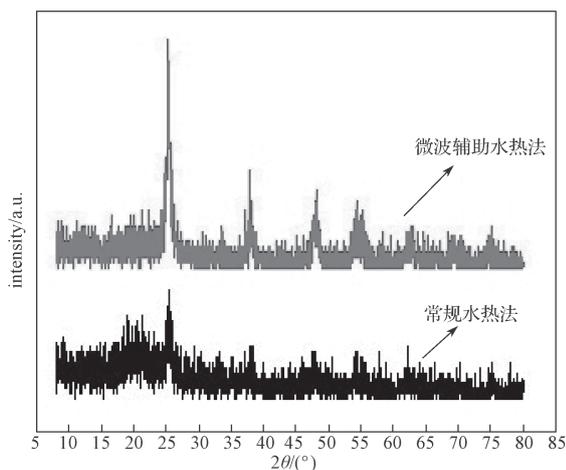


图 5 微波辅助水热法与水热法在 140 °C 下反应 4 h 所合成的纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of nano-TiO₂ prepared by microwave-assisted hydrothermal method and hydrothermal method at $T=140^{\circ}\text{C}$ for 4 h

对比图 5 中以常规水热法和微波辅助水热法合成的纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱曲线, 显然可以得知, 两种方法制备的纳米 TiO₂ 都为锐钛矿型二氧化钛, 在同样的反应条件下, 微波辅助水热法制备的样品的特征衍射峰强度更大, 晶体生长更规整, 这与高跃^[12] 研究的结果一致。

以上结果证实, 采用微波辅助水热法合成纳米 TiO₂ 能克服常规水热法的加热时间长、受热不均匀、出现混晶等缺点, 易获得结晶度高、晶相单一、晶体生长良好的纳米 TiO₂。

5.2 pH 值的影响

为了探讨溶液 pH 值对合成纳米 TiO₂ 的影响, 设定合成纳米 TiO₂ 的反应时间为 4 h, 水热温度为

140 °C, 改变溶液的 pH 值, 分别设置为 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 得到不同反应溶液 pH 值下所合成纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱, 如图 6 所示。

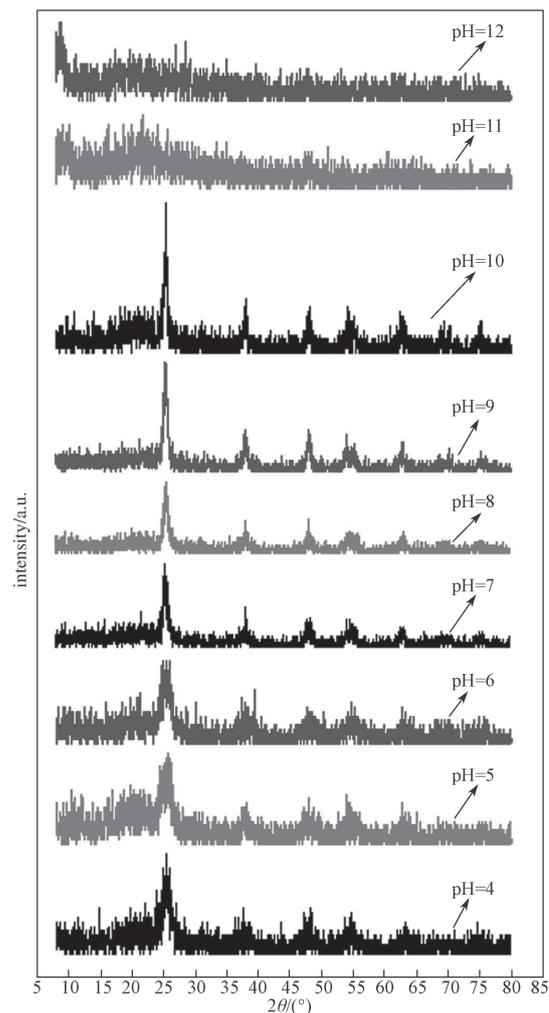


图 6 水热温度 140 °C, 不同溶液 pH 值下反应 4 h 所合成的纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of nano-TiO₂ prepared at $T=140^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=4\sim 12$ for 4 h

由图 6 所示纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱可以得知, 当反应溶液的 pH 值从 4~12 变化时, 所制备的 TiO₂ 的衍射图谱发生了很大的变化。由图 6 可以看出, 在酸性条件下, 制备的纳米 TiO₂ 主要的衍射峰位基本上与锐钛矿的特征峰位相对应, 但是同时出现了金红石的特征衍射峰 ($2\theta=27.28^{\circ}$)。继续增大溶液的 pH 值, 所制备纳米 TiO₂ 的特征峰位置会发生微小变化, 锐钛矿型的二氧化钛衍射峰强度随之增强, 衍射峰更为尖锐, 半高宽越小。在溶液的 pH=9 时, 所制备的 TiO₂ 呈现出很好的结晶度。在 $2\theta=27.28^{\circ}$ 时

出现的金红石特征峰消失,表明其由金红石和锐钛矿的混晶转变为锐钛矿型的二氧化钛。当溶液的 pH 值从 10~12 变化时,制备的纳米 TiO₂ 的衍射峰发生了较大的变化,当溶液的 pH 值为 11 和 12 时,制备的纳米 TiO₂ 没有出现特征衍射峰位,这很可能是生成了无定形的纳米 TiO₂。由此可见,pH 值是改变晶型的主要因素之一,要获得具有较高光催化活性的纳米 TiO₂,最佳的溶液 pH 值为 9 左右。

5.3 水热时间的影响

为了探讨水热时间对合成的纳米 TiO₂ 的影响,设定合成纳米 TiO₂ 的溶液 pH 值为 9,水热温度为 140 °C,改变反应时间,分别设置为 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 h,得到不同反应时间下合成的纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱,如图 7 所示。

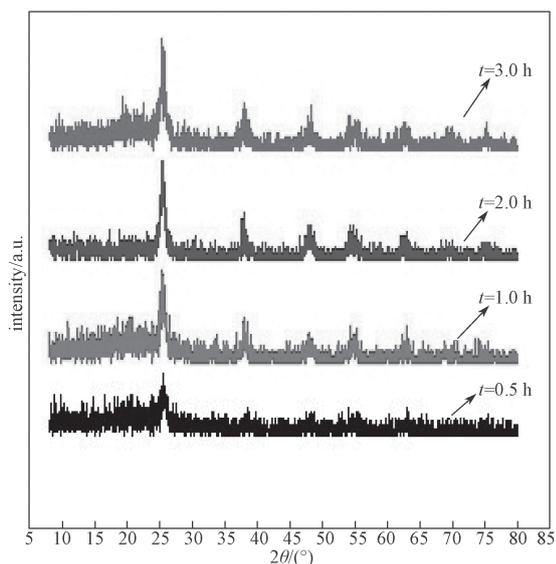


图 7 水热温度为 140 °C, pH 值为 9 时不同反应时间下合成的纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of nano-TiO₂ prepared at $t=0.5\sim 3.0$ h, $T=140$ °C, pH=9

由图 7 可看出,持续 0.5 h 的微波辅助水热反应不足以使之长成完整的锐钛矿型晶体,其 XRD 图谱中没有很明显的锐钛矿特征峰,很有可能生成的是无定型的二氧化钛。随着反应时间的增加,合成的 TiO₂ 的 XRD 图谱中的衍射峰越来越明显,当反应时间增加至 1.0 h 后,锐钛矿型 TiO₂ 的特征衍射峰清晰可见。当反应时间为 2.0 h 和 3.0 h 后, TiO₂ 的 XRD 衍射图谱相差不大,特征峰相比其他都尖锐得多,半峰宽变窄,说明晶粒尺寸增大。

可见,微波水热反应时间也是影响 TiO₂ 晶型的

主要因素之一。由以上分析可以得知,制备具有较高光催化活性的锐钛矿相纳米 TiO₂ 较适宜的反应时间在 2 h 以上。

5.4 煅烧温度的影响

为了探讨煅烧温度对合成纳米 TiO₂ 的影响,设定合成纳米 TiO₂ 的溶液 pH 值为 9,水热温度为 140 °C,反应时间为 2 h,改变煅烧温度,分别设置为 400, 500, 600, 700, 800 °C,得到不同煅烧温度下合成的纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱,如图 8 所示。

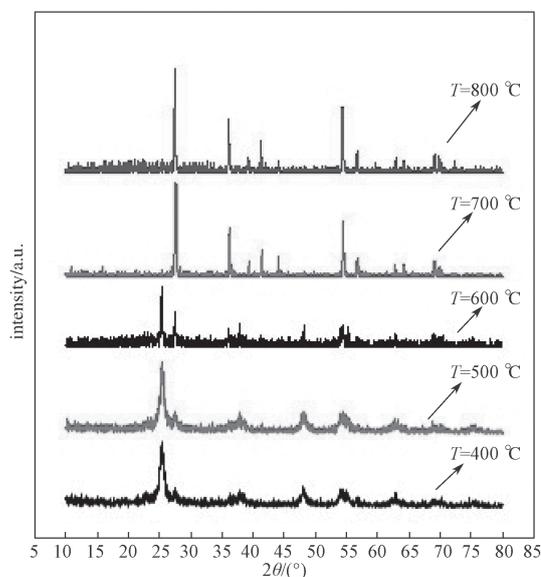


图 8 水热温度为 140 °C, $t=2$ h, pH 值为 9 时,不同煅烧温度下合成的纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of nano-TiO₂ prepared at calcination temperature from 400 °C to 800 °C, $T=140$ °C, $t=2$ h, pH=9

从图 8 中可看出,当煅烧温度为 400 °C 和 500 °C 时,将测得的 TiO₂ 的 XRD 图谱与标准图谱比较,可知其均为锐钛矿晶型,但随着煅烧温度的升高, TiO₂ 的衍射峰增强,变得尖锐,峰形更加完整。

当煅烧温度升高至 600 °C 时,所合成的 TiO₂ 的 XRD 图谱开始有部分锐钛矿型转化为金红石型,形成混晶结构的 TiO₂。

当煅烧温度达到 700 °C 和 800 °C 时, TiO₂ 的 XRD 图谱衍射曲线上只出现了金红石晶型的特征衍射峰,已不再是锐钛矿相衍射峰,表明 TiO₂ 已全部转化为金红石相。因此,这种现象的发生与烧结温度对二氧化钛晶型的影响有直接关系,高温使得它从锐钛矿相完全转变为金红石相。可见,制备锐钛矿型二氧化钛的较佳煅烧温度是 400~500 °C。

5.5 TEM 分析

以常规水热法和微波辅助水热法在 130 °C, $t=2$ h, pH=9 条件下所合成的纳米 TiO₂ 的 TEM 图见图 9。

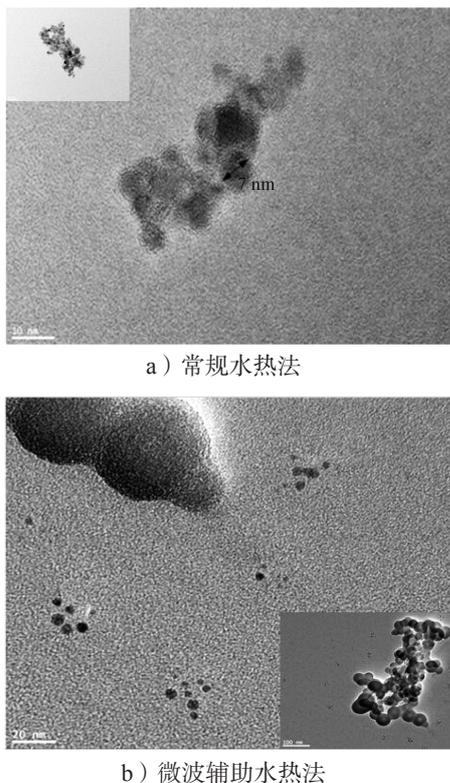


图 9 在 130 °C, $t=2$ h, pH 值为 9 条件下以水热法合成的纳米 TiO₂ 的 TEM 图

Fig.9 TEM image of nano-TiO₂ prepared at $T=130$ °C, $t=2$ h, pH=9 with hydrothermal method

由图 9 可看出, 以常规水热法制备的 TiO₂ 呈颗粒状, 有少量类球形的二氧化钛, 粒径在 7 nm 左右。而以微波辅助水热法制备的 TiO₂ 呈球形, 粒径约为 40 nm。结合 XRD 图谱可知, 以微波辅助水热法制备的二氧化钛的衍射峰更加尖锐, 晶化程度更高, 粒径变大, 晶体生长更完整, 因此粒径要比常规水热法制备的产物大一些。

6 氧气指示剂的制备

在氧气指示剂油墨体系中: 半导体光催化剂为微波辅助法制得的纳米 TiO₂; 染料的激发态必须避免直接与供电子体、氧气发生反应, 且激发后的还原态与氧化态有明显的颜色变化, 易被肉眼区分, 因此本研究选用 MB^[13]; 供电子体选择具有弱还原性的 TEOA 或丙三醇, 以防止在指示剂油墨激活前直接将染料还原; 高分子选用具有良好分散性能和保护作用

的 HEC^[14]。按照表 1 所示的油墨配比, 制备出 4 组油墨, 并用刮墨棒均匀涂布在 PET 薄膜和载玻片上。

表 1 4 组油墨配比

组别	TiO ₂		TEOA	甘油	MB	HEC
	微波	常规				
1	0	0.5	1	0	0.025	20
2	0	0.5	0	1	0.025	20
3	0.5	0	1	0	0.025	20
4	0.5	0	0	1	0.025	20

6.1 结果分析

制备的 4 种氧气指示剂油墨 3 min 漂白前后效果如图 10 所示。

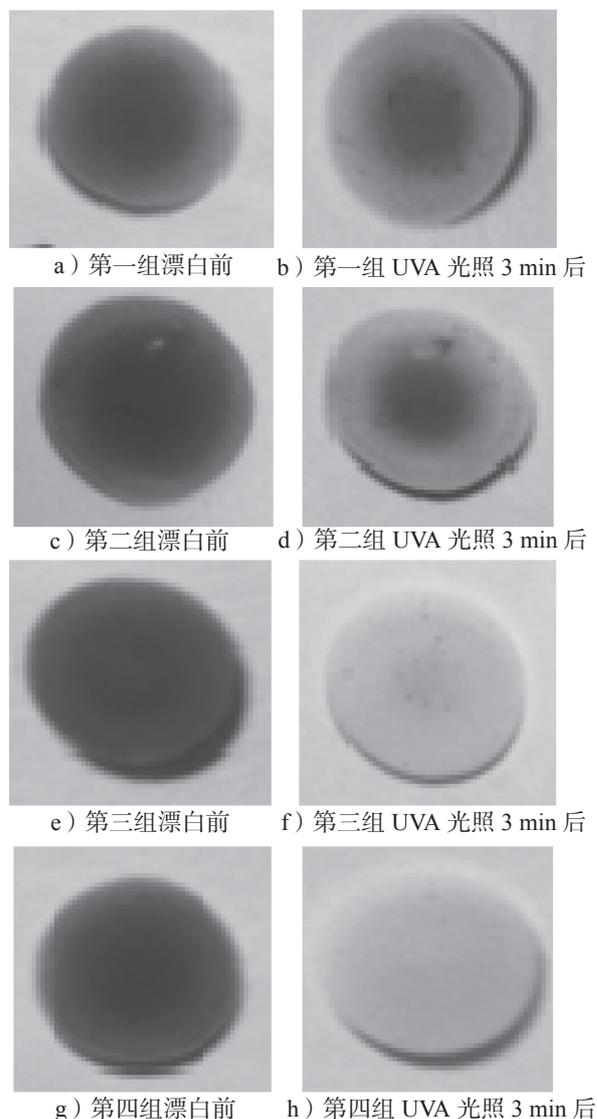


图 10 氧气指示剂油墨 3 min 漂白前后效果图

Fig.10 Photographs of oxygen indicator ink after 3 min exposure to UVA light

对比图 10 中各漂白前后效果图可知, 3 min 内, 4 组指示剂油墨的褪色效果比 1, 2 组的明显。这说明在同一条件下, 光催化剂二氧化钛的形貌是影响指示剂油墨光催化漂白效果的主要因素, 即二氧化钛的光催化活性会直接影响油墨的漂白效果, 这一结论与蓝瓶实验的结果一致。

同一条件下, 2, 4 组的漂白效果略好于 1, 3 组, 表明 SED 的选择也是影响指示剂油墨漂白效果的主要因素之一, 且应优先选择甘油作为 SED。

综上, 对于氧气指示剂油墨的各组分最佳选择是: 微波辅助水热法制得的纳米 TiO_2 / 亚甲基蓝 / 甘油 / HEC。

6.2 UV-vis 光谱分析

根据 Kubelka-Munk (K-M) 原理^[15-16]可知, K-M (λ) 值与染料的浓度 C 成正比关系。在给定的波长 (400~720 nm) 范围内, 通过测量薄膜的反射百分比与不吸光的白色硫酸钡作为标准进行比较, 不同漂白时间的氧气指示剂薄膜在光激活步骤的漫反射光谱测试结果如图 11 所示。

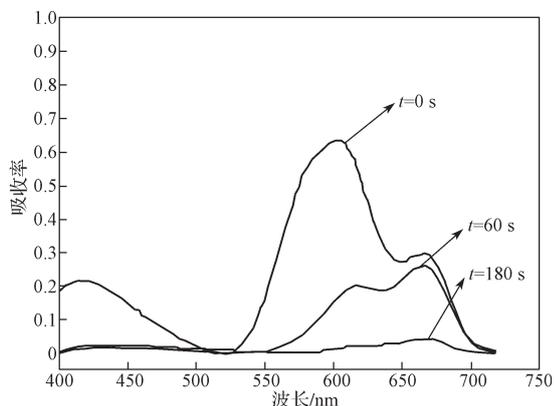


图 11 薄膜在 UVA 激活前后的漫反射光谱图

Fig. 11 Plot of KM spectra of the oxygen-indicating plastic film, before and during UVA light activation

由图 11 可以得知, 指示剂薄膜 (长、宽均约为 2 cm, 厚约为 0.1 mm) 的染料 MB 单体的最大吸收率发生在波长 665 nm 和 610 nm 处 (MB 的三聚体和二聚体的特征吸收峰)。

未经过 UV 光照之前, 即 $t=0$ s 时, 薄膜的特征吸收峰处于最大位置, 曲线围成的峰面积也最大。当辐照时间增加为 60 s 时, 特征峰位置不变, 强度变小, 峰面积也减小, 说明此时一部分亚甲基蓝被漂白。当辐照时间增加为 180 s 时, 如图最下方的曲线所示, 峰面积几乎为零, 特征吸收峰消失, 说明 UVA 激活

只需 180 s, 指示剂薄膜能被完全漂白。漂白时间所对应的薄膜颜色如图 12 所示。

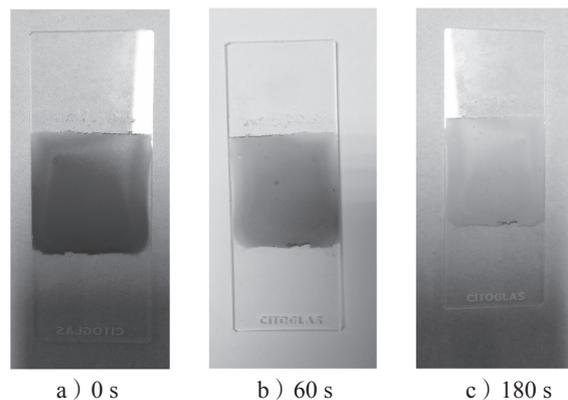


图 12 不同辐照时间下的指示剂薄膜颜色变化图

Fig. 12 The color change of the oxygen-indicating plastic film with different irradiation time

薄膜经光激活后, 只有在氧气存在的环境中才能恢复原来的颜色。上述薄膜在空气中经 30 min 就能恢复至初始蓝色, 光漂白和颜色恢复过程重复 10 次以后, 指示剂油墨仍能保持其原有活性。Andrew Mills 等人^[17-18]的研究证实, 氧气指示剂的颜色恢复速率与气相环境中氧气的浓度成正比, 但跟给电子体和光催化剂的关系不是很大, 而且薄膜对温度的敏感度不是很高, 湿度也不会对其造成很大的影响。因此, 随着喷墨打印的广泛使用, 将氧气指示剂以油墨方式印刷或者做成标签后贴于包装内层将在食品包装行业有很大的应用前景^[19-23]。

7 结论

1) 用常规水热法和微波辅助水热法两种方法制备的 TiO_2 与三乙醇胺、亚甲基蓝、去离子水制成的氧气指示剂溶液, 都能在 UVA 光源辐照 10 min 后褪色, 当停止辐照后不断摇动离心管 30 s, 溶液均恢复蓝色, 上述过程可反复多次, 由脱色的效果可看出微波辅助水热法制得的 TiO_2 的光催化活性较高。

2) 以钛酸丁酯为钛源, 微波辅助水热法制备二氧化钛的最佳反应条件为: 反应液 pH 值为 9, 微波水热温度为 120~170 °C, 微波水热时间为 2~4 h, 在该水热温度和水热时间范围内, 所制备 TiO_2 的晶型不会改变, 只是随着温度的升高, 晶体之间的重结晶作用增强, 促使 TiO_2 晶粒继续长大, 晶型也变得更加完整。

3) XRD 表征证实, 以常规水热法和微波辅助水

热法制备的纳米 TiO₂ 都为锐钛矿型 TiO₂, 同样的反应条件下, 微波辅助水热法制备样品的特征衍射峰强度更大, 晶体生长更规整, 易获得结晶度高、晶相单一、晶体生长良好的纳米 TiO₂。

4) 用常规水热法和微波辅助水热法制备的 TiO₂ 作为光催化剂制备了氧气指示剂油墨, 通过观察在 UVA 光源下放置 3 min 后的漂白效果, 得出油墨的最佳组成: 微波辅助水热法制备, 原料为 TiO₂/亚甲基蓝/甘油/HEC, 该油墨在 3 min 内可被完全漂白, 放置在空气中与氧气接触后 30 min 内完全恢复初始颜色, 光漂白和颜色恢复过程可重复至少 10 次。

5) 紫外可见漫反射吸收光谱验证了用本实验中的智能油墨制成的氧气指示薄膜在 180 s 内就能迅速被漂白成无色, 放置在空气中遇到氧气后 30 min 内可完全恢复至初始颜色, 颜色恢复的速率与氧气浓度成正比, 因而这种智能氧气薄膜在食品包装行业有着很大的应用前景。

参考文献:

- [1] FUERTES G, SOTO I, VARGAS M, et al. Nanosensors for a Monitoring System in Intelligent and Active Packaging[J]. Journal of Sensors, 2016, 2016(1): 1-8.
- [2] ARVANITOYANNIS I S, STRATAKOS A C. Application of Modified Atmosphere Packaging and Active/Smart Technologies to Red Meat and Poultry: A Review[J]. Food & Bioprocess Technology, 2012, 5(5): 1423-1446.
- [3] MILLS A, HEPBURN J, HAZAFY D, et al. Photocatalytic Activity Indicator Inks for Probing a Wide Range of Surfaces[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2014, 290(1): 63-71.
- [4] ROBERTS L, LINES R, REDDY S, et al. Investigation of Polyviologens as Oxygen Indicators in Food Packaging[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2011, 152(1): 63-67.
- [5] KUNDU S, KAFIZAS A, HYETT G, et al. An Investigation into the Effect of Thickness of Titanium Dioxide and Gold-Silver Nanoparticle Titanium Dioxide Composite Thin-Films on Photocatalytic Activity and Photo-Induced Oxygen Production in a Sacrificial System[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(19): 6854-6863.
- [6] MILLS A, O ROURKE C, KALOUSEK V, et al. Adsorption and Photocatalytic and Photosensitised Bleaching of Acid Orange 7 on Multilayer Mesoporous Films of TiO₂[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012 (211/212): 182-187.
- [7] 王 潺. 纳米二氧化钛的制备及光催化性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
WANG Chan. Study on the Preparation and Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Nanoparticles[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2011.
- [8] 谢 贤, 黄桂东, 郝燕萍, 等. 二氧化钛的制备及光催化性能研究 [J]. 北京印刷学院学报, 2016, 24(4): 74-78.
XIE Xian, HUANG Guidong, HAO Yanping, et al. Synthesis of Titanium Dioxide and the Study of Photocatalytic Activity[J]. Beijing Institute of Graphic Communication, 2016, 24 (4): 74-78.
- [9] 李凡修. 超声/微波辅助制备纳米 TiO₂ 及光催化性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
LI Fanxiu. Study on the Ultrasonic/Microwave Assisted Preparation of TiO₂ and Its Photocatalytic Performance [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2008.
- [10] 李凡修, 陆晓华, 梅 平. 微波法制备纳米 TiO₂ 材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2007, 21(IX): 61-64.
LI Fanxiu, LU Xiaohua, MEI Ping. Advances in Studies on Synthesis of Nanocrystalline TiO₂ by Microwave Method[J]. Materials Review, 2007, 21(IX): 61-64.
- [11] MILLS A, LAWRIE K, MCFARLANE M. Blue Bottle Light: Lecture Demonstrations of Homogeneous and Heterogeneous Photo-Induced Electron Transfer Reactions[J]. Photochemical & Photobiological Sciences Official Journal of the European Photochemistry Association & the European Society for Photobiology, 2009, 8(3): 421-425.
- [12] 高 跃. 水热及微波水热法合成超细纳米 TiO₂ 的研究 [D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2011.
GAO Yue. Study on Synthesis of Ultrafine TiO₂ Nanoparticles by Hydrothermal and Microwave Hydrothermal Method[D]. Harbin: Heilongjiang University, 2011.
- [13] 苏 芳. Graphene-TiO₂ 复合催化剂的制备及其光催化性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
SU Fang. Fabrication and Photocatalytic Performance of Graphene-TiO₂ Composite Photocatalyst[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [14] MILLS A, HAZAFY D. A Solvent-Based Intelligence Ink for Oxygen[J]. Analyst, 2008, 133(2): 213-218.
- [15] KURJAN J, TAYLOR B L. TiO₂ and TiO₂-Doped

- Films Able to Kill Bacteria by Contact: New Evidence for the Dynamics of Bacterial Inactivation in the Dark and Under Light Irradiation[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2014, 2014(1): 477-497.
- [16] ILKNUR T, MICHAEL B, HARTMUT G, et al. Bandgap Determination and Charge Separation in Ag@TiO₂ Core Shell Nanoparticle Films[J]. *Surface & Interface Analysis*, 2010, 42(6/7): 835-841.
- [17] QUESADA-CABRERA R, MILLS A, O'ROURKE C. Action Spectra of P25 TiO₂ and a Visible Light Absorbing, Carbon-Modified Titania in the Photocatalytic Degradation of Stearic Acid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150/151: 338-344.
- [18] OLLIS D, MILLS A, LAWRIE K. Kinetics of Methylene Blue (MB) Photocatalyzed Reduction and Dark Regeneration in a Colorimetric Oxygen Sensor[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 184: 201-207.
- [19] MILLS A, GRAHAM A, O'ROURKE C. A Novel, Titania Sol Gel Derived Film for Luminescence-Based Oxygen Sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 190(1): 907-912.
- [20] KRÝSA J, NOVOTNÁ P, KMENT Š, et al. Effect of Glass Substrate and Deposition Technique on the Properties of Sol Gel TiO₂ Thin Films[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2011, 222(1): 81-86.
- [21] MILLS A, LAWRIE K. Novel Photocatalyst-Based Colourimetric Indicator for Oxygen: Use of a Platinum Catalyst for Controlling Response Times[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 157(2): 600-605.
- [22] MILLS A, LAWRIE K, BARDIN J, et al. An O₂ Smart Plastic Film for Packaging[J]. *Analyst*, 2012, 137(1): 106-112.
- [23] VANDERROOST M, RAGAERT P, DEVLIEGHERE F, et al. Intelligent Food Packaging: The Next Generation[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2014, 39(1): 47-62.

Synthesis of TiO₂ by Microwave-Assisted Hydrothermal Method and Its Application in Intelligent Packaging

LI Huijie, XIE Siyuan, ZHAN Zhan, ZHAO Junjie, LIU Xinghai, LI Houbin

(School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: Nano TiO₂ with high photocatalytic activity was prepared by microwave-assisted hydrothermal method using butyl titanate as the raw material. It was characterized by XRD, TEM and verified by photobleaching performance of indicator films through UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy. Results showed that TiO₂ prepared by microwave-assisted hydrothermal method got more characteristic diffraction peak intensity and grew more regularly compared with conventional hydrothermal method under the same conditions. Oxygen indicator ink was constituted by using TiO₂ as the photocatalyst, glycerol, MB as the oxidation reduction dye and HEC as the encapsulating material, which was completely bleached by UVA within 3 min and restored within 30 min in the air, retaining its original activity after repetition of 10 times of photobleaching and color restoration by spectral analysis. With the widespread use of ink jet printing, the ink oxygen indicator ink or label on the inner layer could be applied in food packaging industry with good prospect.

Keywords: microwave-assisted hydrothermal method; titanium dioxide; photocatalysis; intelligent packaging; oxygen indicator