

负载纳米 TiO₂ 织物 AFM 表征及其光催化性能的研究*

徐 阳,魏取福,汪莹莹,黄锋林

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122)

摘要 在室温条件下采用射频磁控溅射方法,在纯棉机织物和涤纶针织物表面负载 TiO₂ 功能纳米结构层。利用原子力显微镜(AFM)对 2 种负载织物的表面形貌和结构进行了表征,并对 2 种负载 TiO₂ 织物的光催化性能进行了对比分析。实验表明,负载纳米 TiO₂ 的织物具有良好的光催化性能和一定的耐洗性,经 30 次洗涤后,其光催化活性仍保持在很高的水平;在相同的溅射工艺条件下,负载纳米 TiO₂ 纯棉织物的光催化性能优于负载纳米 TiO₂ 的涤纶织物。

关键词 射频磁控溅射 二氧化钛 织物 光催化

中图分类号:TS195.6 文献标识码:A

AFM Characterization of TiO₂ Coated Fabric and Its Photocatalysis Reactivity

XU Yang, WEI Qufu, WANG Yingying, HUANG Fenglin

(Key Laboratory of Eco-textiles of Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214122)

Abstract Nanoscale titanium dioxide functional films are prepared on the surface of the cotton woven fabric and the polyester knitted fabric at room temperature by RF magnetron sputtering process. The surface microstructure and morphology are characterized by Atomic Force Microscope (AFM). Photocatalytic properties of two treated fabrics are tested in solar and UV radiation respectively, and their photocatalytic activities are compared. The results show that the treated fabrics have excellent photocatalytic property, and after 30 launderings, the photocatalytic activity still maintains at a high level. It also indicates that the photocatalytic activity of the treated fabrics in UV radiation is higher than in solar radiation, but the effect isn't very distinct. And at the same experimental magnetron sputtering parameters, the cotton coated with the nanoscale titanium dioxide shows better performance than the polyester fabric coated with the nanoscale titanium dioxide in terms of the photocatalytic property.

Key words RF (radio frequency) magnetron sputtering, titanium dioxide, fabric, photocatalysis

纳米 TiO₂ 是一种优良的光催化剂,可用于催化氧化环境中的有机污染物、杀菌消毒、空气净化、污水处理等^[1],其性能广谱、耐久、安全,无二次污染,在化学、生物、环保、医学等领域展现出广阔的应用前景^[2]。

本研究采用低温射频磁控溅射方法在纯棉机织物和涤纶针织物表面构建 TiO₂ 功能纳米结构层,利用原子力显微镜(AFM)对 2 种负载织物的表面形貌和结构进行了扫描,对比分析了不同负载织物在相同溅射工艺条件下表面纳米 TiO₂ 颗粒的大小及分布;并对 2 种负载纳米 TiO₂ 织物在普通日光和紫外光灯照射下的光催化性能进行了研究。重点考察了棉和涤纶两种纺织材料对纳米 TiO₂ 光催化活性和耐洗性的影响。

1 实验

1.1 材料

基材:纯棉机织物,规格:18.5tex × 18.5tex, 270 根/10cm × 246 根/10cm;涤纶针织物,规格:纵密 × 横密:23CPC × 14.8 WPC 75D 36f FDY。

靶材:99.99% 纯金属 Ti 靶(50mm,中科院沈阳金属研究所)。

1.2 试剂

亚甲基蓝(Methylene Blue, Q/CYDZ-1617-2000,中国医药集团上海化学试剂公司)。

1.3 仪器

KQ-50B 型超声波洗涤器(昆山超声仪器有限公司),JZCK-420B 型高真空多功能磁控溅射设备(沈阳聚智科技有限公司),CSPM3300 原子力显微镜(广州本原公司),ZXC- 型紫外光灯(波长 245nm,30W,上海跃进医用光学器械厂),721 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)。

1.4 纳米 TiO₂ 负载织物的制备方法

(1) 织物预处理

将 2 种织物放入丙酮溶液中,用超声波洗涤器洗涤 30min,以去除织物表面的有机溶剂和灰尘等杂质,然后放入 40~45 的烘箱中烘干,裁剪成 5cm × 3cm 的试样待用。

(2) 制备工艺

以高纯金属 Ti 靶为靶材,经预处理的织物为基材,高纯氩气(99.99%)作为溅射气体,氧气(99.99%)为反应气体,采用射频磁控溅射设备制备负载纳米 TiO₂ 织物。制备工艺参数见表 1。

*教育部科学技术研究重点项目(No. 106089)

徐阳:男,1964 年生,博士研究生,讲师,主要研究方向为:功能性纺织品 Tel:0510-8122328 E-mail:zh3212@vip.sina.com

表 1 溅射工艺参数

Table 1 Experimental parameters of sputtering equipment

实验参数	数据
本底真空度/ Pa	5×10^{-4}
射频源频率/ MHz	13.56
溅射功率/ W	150
溅射气压/ Pa	1.5
氧、氩气分压比	1/2
靶与基材间距/ mm	70
基底温度	室温
溅射时间/ h	1.5

1.5 负载织物的表征

用原子力显微镜对 2 种纺织品负载前后的表面结构形貌进行表征。并利用 AFM 随机分析软件 Imager 4.40 对 2 种负载织物表面纳米 TiO₂ 颗粒的大小和分布进行分析和比较。

1.6 测试负载织物光催化性能的方法

负载织物光催化性能的测定以负载织物光催化降解亚甲基蓝为模型反应,即准确配制 5mg/L 的亚甲基蓝溶液, pH 值 6.5; 使用直径为 90mm 的带盖培养皿为容器,将 25mL 的亚甲基蓝溶液和织物试样置于其中,分别置于太阳光(光照强度 7000 ~ 9000lx)和紫外光灯下照射,用分光光度计时测量溶液的吸光度。分光光度计最大吸收波长设定在 665nm(国标 GB/T12496.2-90)。由溶液吸光度随照射时间的变化反映负载织物的光催化能力。

1.7 负载织物的光催化耐久性实验方法

用标准洗涤方法^[3]洗涤负载纳米 TiO₂ 织物试样,分别对试样进行不同洗涤次数处理,并在太阳光照射下进行亚甲基蓝降解实验,考察负载织物光催化性能的耐久性。

2 结果与讨论

2.1 AFM 表征

图 1 为未负载棉织物和涤纶织物纤维表面的 AFM 扫描图(5μm × 5μm)。

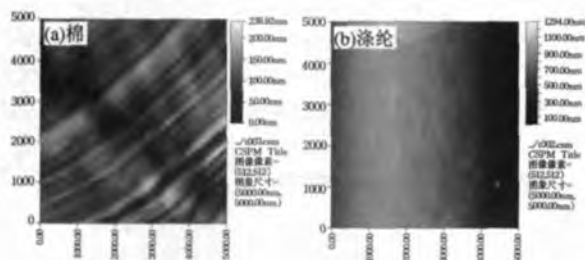


图 1 未负载织物纤维的 AFM 表面形貌

Fig. 1 Topography of uncoated fibers by AFM

由图 1(a)可知,棉纤维表面非常粗糙,有类似波纹状高低起伏的原纤组织,原纤组织宽度在 100 ~ 500nm。而图 1(b)涤纶纤维表面非常平滑,有明显的热熔纺丝状表面形态。

图 2 为负载棉织物和涤纶织物纤维表面 AFM 扫描图(5μm × 5μm),表 2 是 2 种负载织物表面纳米 TiO₂ 的粒径大小及分布情况。由图 2 和表 2 可知,棉纤维表面纳米 TiO₂ 晶粒平均直径只有涤纶纤维表面纳米 TiO₂ 晶粒平均直径的 61.36%,颗粒较小,且分布较为均匀,使团聚现象少。这是因为棉纤维属纤维

素类高分子物,不仅具有复杂松散的聚集态结构和粗糙的表面形态,而且纤维素分子上含有大量的羟基(-OH),亲水性强^[4],因此除了溅射产生的冲击力外,纳米 TiO₂ 还可通过氢键、范德华力与棉纤维结合,在增加与棉纤维结合牢度的同时,有利于纳米 TiO₂ 颗粒的分布,使团聚减少;而涤纶纤维可能由于分子链排列紧密,纤维表面光滑,且不含亲水基团^[4],因此纳米 TiO₂ 颗粒在纤维表面分布不够均匀。

表 2 粒径分布比较

Table 2 Comparison of particle size distributing

颗粒直径	平均	<20nm	<40nm	<60nm	<80nm	<100nm
	nm	%	%	%	%	%
负载棉织物	45.83	11.07	48.32	78.56	92.09	96.44
负载涤纶织物	74.69	4.59	21.62	45.41	62.43	75.68

注:统计精度 5nm

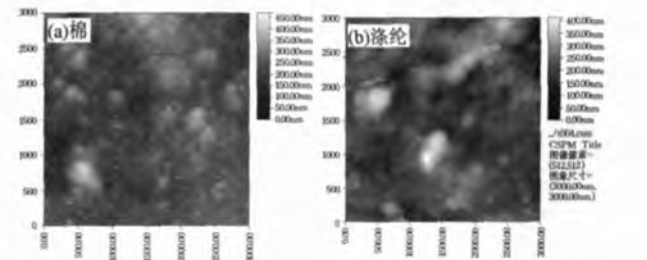


图 2 负载织物纤维 AFM 表面形貌

Fig. 2 Topography of coated fibers by AFM

2.2 光催化性能

2.2.1 光催化动力学原理

负载织物光催化降解亚甲基蓝的反应动力学符合 Langmuir-Hinshelwood 模型,为一级反应。其降解反应速率常数和 t 时刻降解率的大小反映了负载织物光催化能力的强弱^[5]。

试样降解亚甲基蓝的降解率 A_t 为:

$$A_t = (C_0 - C_t) \times 100\% / C_0 \quad (1)$$

一级反应速率常数 k 为:

$$k = (1/t) \times \ln(C_0/C_t) \quad (2)$$

其中:C₀为空白织物试样在 t 时间后亚甲基蓝溶液的吸光度;C_t为负载织物试样在 t 时间后亚甲基蓝溶液吸光度。

2.2.2 光催化性能分析

将 2 种织物原样与负载纳米 TiO₂ 织物试样分别在太阳光和紫外光灯照射下进行亚甲基蓝降解实验,结果如图 3 和图 4 所示。根据负载织物光催化降解亚甲基蓝的反应动力学原理,前 30min 的数据进行一级反应动力学拟合得到的反应速率常数(k)以及 30min 时负载织物降解亚甲基蓝的降解率(A_{30min})列于表 3。

表 3 不同负载织物光催化反应速率常数及降解率比较

Table 3 Relationship between types of fabrics and reaction rate constant for photocatalysis

	棉		涤纶	
	太阳光照射	紫外光照射	太阳光照射	紫外光照射
A _{30min} / %	74.12	77.18	60.66	63.40
k / min ⁻¹	0.0463	0.0493	0.0311	0.0339
k Difference / %	6.09		8.26	

由图 3 可知亚甲基蓝溶液吸光度值在短时间内有所下降,但在一定时间内吸附趋于饱和。在太阳光和紫外光灯分别照射下,2 种亚甲基蓝溶液分光度下降的曲线及幅度基本相似。结果表明,2 种织物对亚甲基蓝都有一定的吸附作用,但面积一定的织物试样在一定时间后对亚甲基蓝的总吸附量是一定的;同时表明太阳光和紫外光对亚甲基蓝的降解能力以及对棉和涤纶对亚甲基蓝的吸附能力的影响并无差异性。

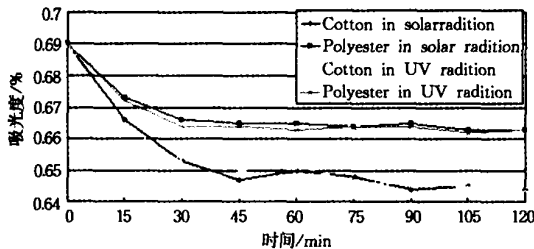


图 3 织物原样降解亚甲基蓝实验

Fig. 3 Background experiments of uncoated fabrics in solar and UV radiation respectively

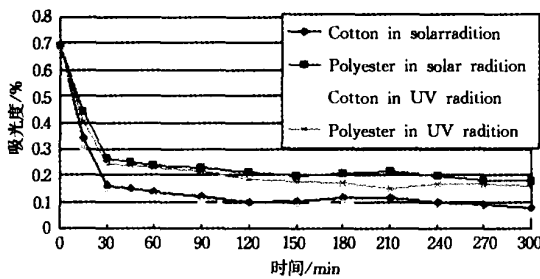


图 4 负载织物降解亚甲基蓝实验

Fig. 4 Photocatalysis Reactivity of different types of coated fabrics

从图 4 和表 3 可知,负载纳米 TiO₂ 的纯棉织物和涤纶织物都具有优良的光催化性能。无论在太阳光或在紫外光照射条件下,反应速率都高,在 30min 时其对亚甲基蓝的降解率分别达到了 70% 和 60% 以上。但负载纳米 TiO₂ 的涤纶织物降解反应速率常数及降解率都不及负载纳米 TiO₂ 的纯棉织物。这说明在相同条件下制备的负载纳米 TiO₂ 纯棉织物的光催化性能优于负载纳米 TiO₂ 的涤纶织物。其原因主要与纤维表面纳米 TiO₂ 颗粒的粒径和分布、以及纤维材料的理化性能有关。棉纤维表面纳米 TiO₂ 晶粒分布较为均匀,团聚现象少,颗粒较小,比表面积大,有利于光催化反应的进行;另外,化合物的光催化降解主要是由氢氧自由基和氧负离子的氧化作用而引起的,当紫外光照射到 TiO₂ 表面时,在其表面生成电子-空穴对,空穴和电子分别与吸附于 TiO₂ 表面的水和氧气作用形成具有很强氧化性的氢氧自由基和氧负离子。因此棉纤维表现出的亲水性有利于氢氧自由基的生成,从而使负载纳米 TiO₂ 的纯棉织物表现出更为优异的光催化活性。

而在紫外光照射下,无论负载纳米 TiO₂ 的纯棉织物还是负载纳米 TiO₂ 的涤纶织物,其降解亚甲基蓝的反应速率常数都大于在太阳光照射下的反应速率常数,差异量约在 7% 左右,效果并非十分显著,即负载纳米 TiO₂ 的织物在太阳光照射下仍具有较好的光催化活性。这主要是由于纳米 TiO₂ 表面很容易被波长 400nm 以下的紫外线激发,而体现出超强的光催化活性。其光催化反应速率常数与所吸收的光量子有关,即与光照强度成正比^[8]。这说明纳米 TiO₂ 的光催化活性与照射光波

波长和能量大小有关,而与选择怎样的照射光源无关。

图 4 还表明,30min 后,反应速率明显下降,这可能与溶液中氧浓度的含量有关。纳米 TiO₂ 光催化反应中光致电子的俘获剂主要是吸附于 TiO₂ 表面的氧。它既可以抑制电子与空穴的复合,同时也是氧化剂,氧化已经基化的反应产物,并产生表面羟基。在反应体系中氧浓度决定了反应速度^[7]。本实验环境是密封的,随反应的进行,溶液氧含量下降,使得反应速率明显下降。

2.2.3 负载织物的光催化耐洗性

表 4 为洗涤对负载织物光催化性能的影响。由表 4 可知,在洗涤 30 次后,负载纳米 TiO₂ 的纯棉织物和涤纶织物的光催化反应速率常数分别下降了 12.96% 和 34.08%,但仍保持在一个较高的水平。并且负载纳米 TiO₂ 的纯棉织物体现出了较强的耐洗性,表明纳米 TiO₂ 颗粒与棉纤维表面的结合力大于与涤纶纤维的结合力。这与前面分析的结果是一致的。

表 4 洗涤次数对负载织物光催化性能的影响

Table 4 The influence of the laundry times to the photocatalytic property

Laundering Times/min	0	5	10	15	20	25	30
k/min^{-1} Cotton	0.0463	0.0447	0.0435	0.0425	0.0417	0.0410	0.0403
Polyester	0.0311	0.0276	0.0255	0.0237	0.0222	0.0212	0.0205

3 结论

(1) 采用低温射频磁控溅射方法在纯棉机织物和涤纶针织物表面沉积了 TiO₂ 功能纳米结构层。棉纤维表面纳米 TiO₂ 晶粒分布较为均匀,团聚现象少,颗粒较小;而涤纶纤维表面纳米 TiO₂ 晶粒团聚现象较多,颗粒较大。(2) 相同溅射工艺条件下,负载纳米 TiO₂ 的纯棉织物的光催化性能高于负载纳米 TiO₂ 的涤纶织物。(3) 在一定强度紫外光照射下,负载纳米 TiO₂ 织物的光催化活性大于在太阳光照射下的光催化活性,但效果并非十分显著。负载纳米 TiO₂ 的织物在太阳光照射下仍具有较好的光催化活性。(4) 在洗涤 30 次后,负载纳米 TiO₂ 的纯棉织物和涤纶织物的光催化活性仍保持在一个较高的水平。尤以负载纳米 TiO₂ 的纯棉织物体现出了较强的耐洗性。

参考文献

- Augugliaro V, Coluccia S, Loddo V, et al. Structural changes of transparent TiO₂ thin films with heat treatment [J]. Appl Catal B: Environ, 1999, 201: 15
- 季军晖, 史维明. 抗菌材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 中华人民共和国国家标准. 纺织品试验用家庭洗涤及干燥程序[S]. GB/T 8629-2001
- Schick M J. 杨建生, 译. 纤维和纺织品的表面性能(上) [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1982. 88
- 沈杰, 沃松涛, 崔晓莉, 等. 射频磁控溅射制备纳米 TiO₂ 薄膜的光电化学行为[J]. 物理化学学报, 2004, 20(10): 1191
- 邱永嘉, 李大珍. 物理化学简明教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 1980. 154
- Chng Wei, Lin Wenyuan. Bactericidal activity of TiO₂ photocatalysis in aqueous media: toward a solar-assisted water disinfection system [J]. Env Sci Technol, 1994, 28: 934
- Yasuhiko Horie, Masahito Taya, Setsuji Tone. Evaluation of photocatalytic sterilization rates of Escherichia cells in titanium dioxide slurry irradiated with various light sources [J]. J Chem Eng Japan, 1998, 31(4): 577

(责任编辑 张 敏)