

水热法制备的纳米氧化锌阵列 及在棉织物上的应用

陈佳婕, 王黎明*, 林洁, 刘嘉圆, 赖顺兴, 沈洋洋
(上海工程技术大学服装学院, 上海 201620)

摘要:以硝酸锌和六亚甲基四胺为原料,采用低温水浴法在棉织物表面实现 ZnO 纳米棒阵列生长的控制,并探讨了反应物溶液的浓度、反应温度、反应时间对 ZnO 纳米棒阵列生长的影响,同时对所制备的样品进行了抗紫外、光催化等测试、表征及性能分析。结果表明:棉织物表面生长的 ZnO 纳米棒结构为六方纤锌矿晶体;在反应物溶液浓度为 0.025 mol/L,反应温度为 90℃,反应时间为 3 h 时,制备得到形貌规整和定向生长的 ZnO 纳米棒阵列,赋予棉织物良好的光催化、抗紫外、自清洁等性能。

关键词:ZnO 纳米棒;水热法制备;棉织物;光催化性能

中图分类号:TS195.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)08-0145-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.08.033

ZnO nanorod array prepared by hydrothermal method and its application in cotton fabrics

CHEN Jia-jie, WANG Li-ming*, LIN Jie, LIU Jia-yuan, LAI Shun-xing, SHEN Yang-yang
(Fashion College, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: Using zinc nitrate and HMTA as raw materials, the growth of ZnO nanorod array on the surface of cotton fabrics is controlled by low temperature water bath method. The influences of reactants solution concentration, reaction temperature and reaction time on the growth of ZnO nanorod array are researched. Finally, the anti-ultraviolet and photocatalytic performance of all prepared samples are detected, characterized and analyzed. The results indicate that the structure of ZnO nanorods grew on the surface of cotton fabric is presented as six square zinc oxide crystal. The optimum reaction conditions are that solution concentration of reactants is 0.025 mol · L⁻¹, reaction temperature is 90℃ and reaction time is 3 h. Under optimal conditions, the prepared ZnO nanorod array has a regular morphology and presents directional growth characteristics, and it can make cotton fabrics have excellent performances of photocatalytic, anti-ultraviolet and self-cleaning.

Key words: ZnO nanorod; hydrothermal method preparation; cotton fabrics; photocatalytic properties

纳米 ZnO 的尺寸大小在原子簇和宏观微粒之间,具有良好的化学稳定性,良好的导电和导热性,吸收和散射紫外线等特性^[1]。将其处理在棉织物上,可赋予棉织物良好的抗紫外、抗菌、除臭等效果。但由于纳米 ZnO 粉体的比表面积相对较小,在整理过程中纳米颗粒容易团聚,在棉织物上不易获得较好的分散效果,从而影响其光催化、防紫外线等性能。

针对以上问题,笔者利用六次甲基四胺作碱源,采用低温水热法与硝酸锌反应^[2],直接在棉织物上生成 ZnO 纳米棒阵列,并在此反应中加入聚乙二醇形貌控制剂,使 ZnO 纳米棒在棉织物上能更好地生长,制备出规整且具有定向生长特性的 ZnO 纳米棒。同时利用 X 射线能量色散谱仪、场发射扫描电镜和紫外分光光度计等对样品进行分析、表征,经处

理后的棉织物具有光催化、抗紫外线等效果。

1 实验方法及性能测试

1.1 实验部分

1.1.1 实验材料与仪器

实验材料:纯棉织物(5 cm×5 cm),上海沪邦印染有限公司生产;乙酸锌、氢氧化钠、无水乙醇、六次甲基四胺、硝酸锌、亚甲基蓝,国药集团化学试剂有限公司生产。

实验仪器:S-4800 型场发射扫描电子显微镜,日本 HITACHI 公司生产;JEM-2100F 型高分辨透射电镜,日本 JEOL 公司生产;UV-7504 紫外可见分光光度计,上海欣茂仪器有限公司生产;X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司生产;UV-3600 型紫外可见分光光度计,日本岛津公司生产;UV1000F 型

收稿日期:2017-02-20

作者简介:陈佳婕(1996-),女,本科生,研究方向为纺织工程,513379699@qq.com;王黎明(1963-),男,博士,教授,研究方向为纺织材料表面改性加工,通讯联系人,wlm@sues.edu.cn。

紫外线防护系数测试仪,美国蓝菲光学有限公司生产。

1.1.2 ZnO 纳米晶种层的制备

ZnO 纳米晶种层的制备工艺:将 1.35 g 醋酸锌溶于 60 mL 无水乙醇,0.75 g 氢氧化钠溶于 65 mL 无水乙醇中。将醋酸锌醇溶液恒温水浴,至 60℃ 时缓慢匀速滴加氢氧化钠醇溶液,在 60℃ 恒温下强烈搅拌^[3-5],滴定结束后继续反应 2 h,最终得到白色乳浊液 ZnO。

1.1.3 ZnO 纳米棒阵列在棉织物表面的制备

配置一定质量六亚甲基四胺、硝酸锌、聚乙二醇、50 mL 去离子水的溶液,将经 ZnO 纳米晶种层处理过的棉织物放入其中,90℃ 恒温水浴反应 3 h,样品经去离子水洗净,焙烘,最后进行性能测试及表征。

1.2 棉织物的性能测试与表征

1.2.1 棉织物 X 射线衍射测试(XRD)

利用 X 射线衍射仪进行测试,根据特征峰的位置鉴定样品的晶型^[6]。

1.2.2 棉织物紫外-可见漫反射光谱测试(DRS)

利用 UV-3600 带积分球的紫外-可见分光光度计对棉织物上的 ZnO 纳米棒进行紫外-可见漫反射表征,采用切线法确定吸收波长及位置^[7]。

1.2.3 棉织物防紫外线指数测试

利用 UV1000F 型紫外线防护系数测试仪,并按照澳大利亚-新西兰 AS/NZS 4399:1996 标准对棉织物防紫外线指数进行测定,织物紫外线防护效果用紫外线防护系数 (UPF) 和紫外线透射率 (UVA、UVB) 来表示^[8]。

1.2.4 棉织物在紫外光和太阳光下的光催化性能测试

取 3 g 经 ZnO 纳米棒处理过的棉织物试样,剪成 1 cm×1 cm 碎片,与 100 mL 的 5 mg/L 亚甲基蓝染料溶液混合,放入配置好的光催化体系中测试。以最大吸收波长 (664 nm) 为标准测定试样对亚甲基蓝溶液的降解率。分别以紫外灯为光源 [(1.5±0.05) mW/cm²] 和氙灯为模拟太阳光源 [(30±0.1) mW/cm²],研究在紫外灯光和太阳光照下经 ZnO 纳米棒表面修饰的棉织物对 MB 的降解情况,在此之前先进行暗反应吸附测试。然后计算 ZnO 纳米棒对亚甲基蓝溶液的降解率:

$$\eta(\%) = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为暗反应后不同时刻的亚甲基蓝的吸光度值; A_t 为光反应时亚甲基蓝染料的吸光度值。

2 实验结果与讨论

2.1 ZnO 纳米棒的生长机理

以表面覆盖 ZnO 纳米晶种的棉纤维为基材,利用低温水热法使氢氧根离子与 Zn²⁺ 结合制备 ZnO 纳米棒阵列。

ZnO 晶层的微观结构对晶核的形成具有重要影响^[9]。由于棉纤维属于半结晶物质,直接在原始棉纤维表面制备易造成纳米棒歪斜倒伏。因此,对预先经 ZnO 晶种层处理的棉纤维衬底,ZnO 纳米棒可以在纤维衬底上迅速成核生长,形成规整的 ZnO 纳米棒阵列^[10]。

2.2 影响 ZnO 纳米棒阵列在棉织物表面生长的反应条件

2.2.1 反应物溶液的浓度

分别配置 0.005、0.025、0.08 mol/L 硝酸锌和六次甲基四胺溶液,在水热反应温度为 90℃,反应时间为 3 h 的条件下,利用场发射扫描电镜考察反应物溶液浓度对 ZnO 纳米棒阵列形貌的影响,结果如图 1 所示。

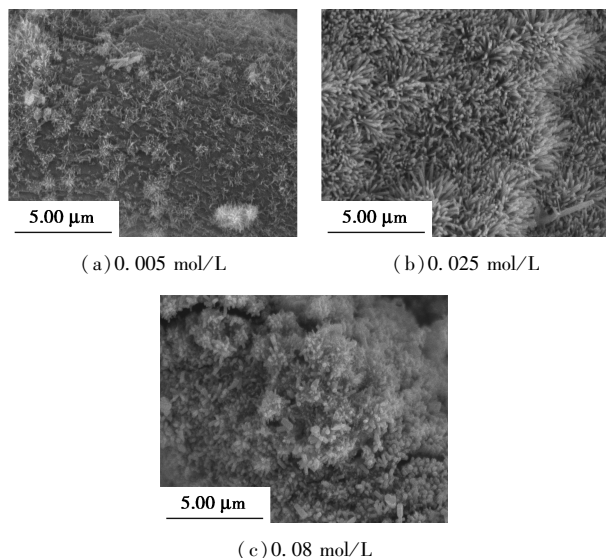


图 1 不同浓度下棉织物表面 ZnO 纳米棒的形貌

由图 1(a) 可以看出,反应溶液浓度为 0.005 mol/L 时,在棉织物表面生成大量的细小纳米线,少数纳米线成团粘附。这是因为溶液浓度过小,碱源产生的氢氧根离子与 Zn²⁺ 结合不足。而由图 1 可以看出,制得的 ZnO 纳米棒排列规整紧密,直径增大,顶端呈塔状形貌。ZnO 纳米棒的直径随浓度继续增加而变粗,由图 1(c) 可以看出,反应液逐渐混浊并生成白色物质沉于瓶底,棉织物表面出现纳米花状聚集体而无法形成阵列。这是由于溶液浓度过高,

生成大量 ZnO 晶核,生长基元在这些晶核继续生长的缘故。故选取 0.025 mol/L 为最佳反应溶液浓度。

2.2.2 反应温度

将 0.15 g 覆盖有 ZnO 纳米晶种层的棉织物置于以 0.025 mol/L 反应浓度为配置基准的溶液中,分别在 75、90、95℃ 条件下水热处理 3 h,反应结束后取出,淋洗,烘培 30 min,并用场发射扫描电镜进行测试,结果如图 2 所示。

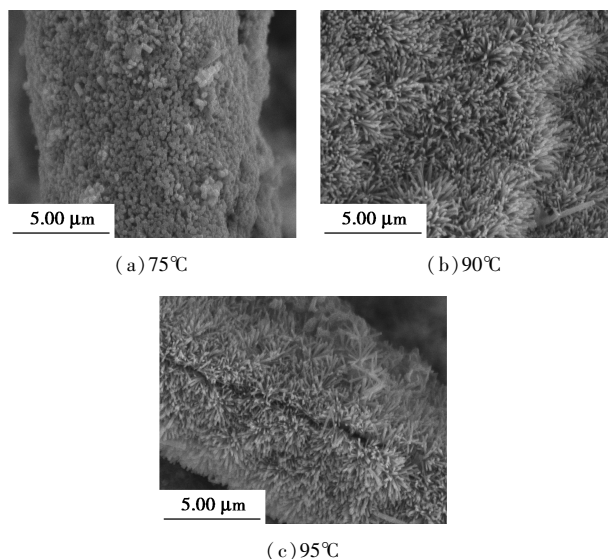


图 2 不同温度下棉织物表面的 ZnO 纳米棒形貌图

由图 2(a)可以看出,六亚甲基四胺分解氢氧根离子不完全,制得的棉织物 ZnO 纳米棒阵列长度较短,直径较大。由图 2(b)可以看出,氢氧根离子充分分解并与 Zn^{2+} 结合,ZnO 纳米棒阵列排列整齐、形貌较好。由图 2(c)可以看出,纳米棒长度明显增加但直径骤减,生长排列不紧凑^[11-14]。分析认为,该温度超过六亚甲基的最佳分解温度,分解速率抑制,无法形成紧密的 ZnO 纳米棒阵列。故选取 90℃ 为最佳反应温度。

2.2.3 反应时间

将经 ZnO 纳米晶种层处理过的棉织物置于基准溶液中,在 90℃ 条件下恒温水浴,并用场发射电镜观测不同反应时间下棉织物表面的 ZnO 纳米棒形貌,结果如图 3 所示。

由图 3(a)可以看出,ZnO 纳米棒由于反应时间过短直径较小,ZnO 纳米棒顶端都呈锥形;由图 3(b)可以看出,ZnO 纳米棒直径增大,长度增长,ZnO 纳米棒排列规整密集。由图 3(c)可以看出,根据晶体生长机理,富锌极溶解快,富氧极溶解慢,随着反应的进行晶核逐渐减少,ZnO 纳米棒的生长速度随

之变慢,而富锌极继续溶解使得 ZnO 纳米棒顶部变平整^[15-16]。因此,最佳反应时间为 3 h。

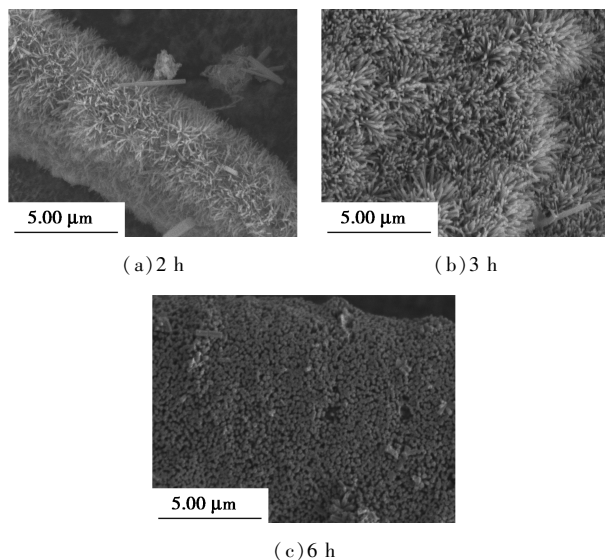


图 3 不同反应时间下棉织物表面的 ZnO 纳米棒形貌图

2.3 ZnO 纳米棒修饰的棉织物性能表征分析

2.3.1 ZnO 纳米棒修饰的棉织物形貌分析

对制备的棉织物表面 ZnO 晶种层及 ZnO 纳米棒进行 X-射线衍射分析(XRD),结果如图 4 所示。

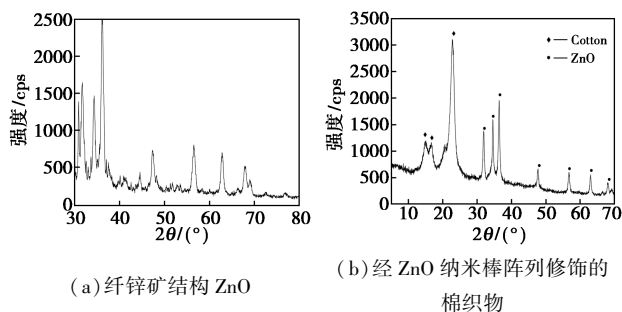


图 4 ZnO 处理前后的棉织物的 XRD 谱图

由图 4 可以看出,在 31.74、34.50、36.32、47.62、56.66、62.90° 等位置的衍射峰与标准谱图的峰型位置及高度完全一致,表明修饰棉织物表面的 ZnO 为六方纤锌矿结构。其中 31.74、34.50° 和 36.32° 分别对应纤锌矿结构 ZnO 的标准 XRD 谱图 (100)、(002)、(101) 衍射峰,而 (002) 衍射峰对应所吸收的最高峰高于标准谱图中的最高峰值。研究表明棉织物表面的 ZnO 沿 c 轴定向生长,且生长的 ZnO 材料为棒状,这与笔者通过电子扫描电镜得到的形貌图结果一致。

2.3.2 ZnO 纳米棒修饰的棉织物元素含量分析

对样品压片进行 EDS 测试并采用面扫描分析,结果如图 5 所示。

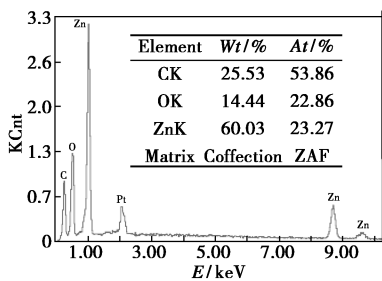
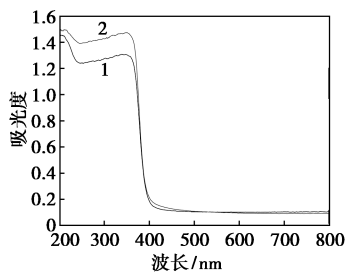


图 5 棉织物表面 ZnO 纳米棒阵列的 EDS 谱图

由图 5 可以看出,棉织物表面仅含 C、O、Zn、Pt 4 种元素。其中 C 元素由棉纤维本身所具有,Pt 元素是在测试过程中需要对样品进行导电喷金处理导致。结果表明,在棉织物的表面所生长的纳米棒为 ZnO。

2.3.3 ZnO 纳米棒修饰的棉织物紫外-可见光响应分析

对 ZnO 纳米棒表面修饰的棉织物进行紫外-可见漫反射光谱测试(DRS),结果如图 6 所示。



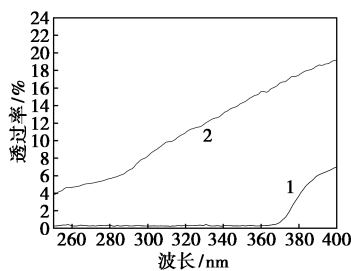
1—ZnO 晶种层;2—ZnO 纳米棒

图 6 表面修饰的棉织物的紫外-可见漫反射光谱图

由图 6 可以看出,棉织物表面的 ZnO 纳米棒和 ZnO 晶种层在紫外区(200~400 nm)都具有很强的紫外吸收,棉织物表面的 ZnO 纳米棒在紫外光区的最大吸收率为 1.5A,而 ZnO 晶种层最在紫外光区的大吸收率为 1.45A。ZnO 纳米棒阵列相较于晶种层紫外光区吸收明显增强,表明 ZnO 纳米棒修饰的棉织物抗紫外线能力更好。

2.3.4 ZnO 纳米棒修饰的棉织物的紫外线防护性能分析

ZnO 纳米棒修饰的棉织物紫外线防护性能如图 7 所示。由图 7 可以看出,经 ZnO 纳米棒修饰的棉织物由于 ZnO 纳米棒比表面积大,结晶较完善,紫外屏蔽效果优异。测得紫外防护系数 UPF>>50+,具有非常良好的紫外线防护性能。

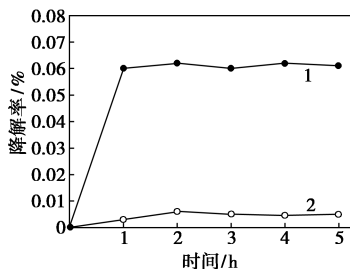


1—ZnO 纳米棒修饰的棉织物;2—原布

图 7 ZnO 纳米棒修饰的棉织物紫外线防护性能图

2.3.5 ZnO 纳米棒修饰的棉织物吸附性能分析

以 MB 溶液为目标降解物,考察 ZnO 纳米棒表面修饰的棉织物在无光照条件下对 MB 溶液的吸附情况,结果如图 8 所示。



1—ZnO 纳米棒修饰的棉织物;2—原布

图 8 ZnO 纳米棒表面修饰的棉织物对 MB 溶液的吸附图

从图 8 中可以看出,MB 空白溶液在无光照时浓度基本不变;加入 ZnO 纳米棒表面修饰的棉织物后,MB 溶液的浓度有一定的降低,反应 1 h 后,MB 溶液降解率稳定在 6%左右。这是由于棉织物表面 ZnO 纳米棒阵列比表面积大,能够在表面吸附一定量的亚甲基蓝分子导致浓度降低。当体系达到吸附平衡后,MB 溶液降解率不再发生变化。因此,在光催化过程中,先将光催化剂与 MB 溶液在黑暗处搅拌测试,当二者达到吸附平衡时再进行紫外光和太阳光的研究测试。

2.3.6 ZnO 纳米棒修饰的棉织物在紫外光和太阳光下的光催化性能分析

以紫外光源和氙气模拟的太阳光源照射经 ZnO 纳米棒表面修饰的棉织物,分析其对 MB 的降解情况,结果如图 9 所示。

由图 9(a)可以看出,在紫外光照 150 min 后,经 ZnO 纳米棒表面修饰的棉织物对 MB 的降解率为 65.1%;在太阳光照 8 h 后,对 MB 的降解率为 60%。比较图 9(a)、图 9(b)可以看出,经 ZnO 纳米棒表面修饰的棉织物在紫外光下的光催化活性明显优于太

阳光下的光催化活性。这是由于 ZnO 纳米棒在紫外光区吸收较强,当棉织物表面的 ZnO 接受到能量高于或等于禁带能隙的光的照射时,光子激发会使价带上的电子跃迁到导带上,在价带的相应位置上留下空位,产生了电子-空穴对,提高了光催化降解性能。因此,吸收的紫外光越多,在光催化反应过程中就能更有效地利用光子,光催化性能就越优异。

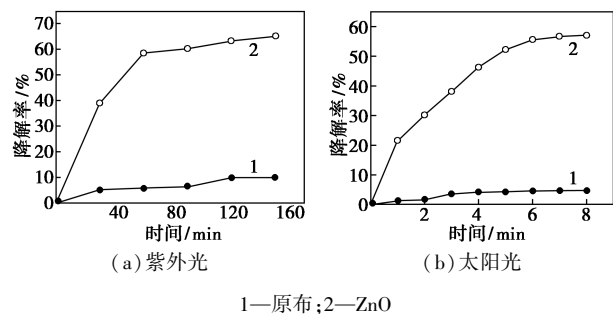


图9 ZnO 纳米棒表面修饰的棉织物降解 MB 溶液图

2.3.7 ZnO 纳米棒修饰的棉织物自清洁性能的变化分析

在棉织物上滴加红酒,研究 ZnO 晶层和 ZnO 纳米棒处理的棉织物分别在紫外光照 0、20 h 和 48 h 下的自清洁性能。结果表明,原布经过 48 h 紫外光照射有污渍残留,自清洁效果不佳;而经 ZnO 和 ZnO 纳米棒处理过的棉织物在紫外光照射 20 h 后,棉织物表面的红酒逐渐褪去,随着光照时间增加污渍基本除尽。结果表明,ZnO 纳米棒的自清洁效果优于 ZnO 晶种。这是因为 ZnO 纳米棒的比表面积大,提高了棉织物的光催化活性,从而提高了棉织物的自清洁能力。

3 结论

(1) 在纳米晶种层面上,以硝酸锌和六亚甲基四胺为原料,制备氧化锌纳米棒。反应的最佳浓度是 0.025 mol/L,最佳温度是 90℃,最佳反应时间是 3 h。

(2) 通过 X-射线衍射仪、能量色散谱仪、场发射扫描电镜和紫外分光光度计等测试分析可知,棉织物表面的 ZnO 晶种为无择优取向的六方纤锌矿结构,沿 *c* 轴择优取向生长。

(3) 经 ZnO 纳米棒表面修饰的棉织物紫外防护系数 UPF \gg 50+;在紫外光照射 150 min 和太阳光下照射 8 h,对亚甲基蓝溶液 (MB) 的降解率分别为 65.1% 和 60%,有较好的抗紫外和光催化性能。此外,经 ZnO 纳米棒处理过的棉织物在紫外光照射

20 h 后,棉织物表面的红酒逐渐褪去,有较好的自清洁能力。

参考文献

- [1] 凌世婷,余广为,穆丽璇,等.高度有序 ZnO-SnO₂ 异质外延枝状纳米结构的制备及其光催化性质研究[J].影像科学与光化学,2013,31(7):440-447.
- [2] 袁爱华,包小波,唐丽,等.水热法制备 ZnO 纳米棒及其光催化性能研究[J].化学研究与应用,2008,20(2):122-125.
- [3] Greene L E, Law M, Tan D H, et al. General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds[J]. Nano Letters, 2005, 5(7):1231-1236.
- [4] Pacholski C, Kornowski A, Weller H. Self-assembly of ZnO: From nanodots to nanorods [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2002, 41(7):1188-1191.
- [5] Greene L E, Law M, Goldberger J, et al. Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42:3131-3134.
- [6] 张琳丽,郭常新,陈建刚,等.水浴法制备形貌可控的一维 ZnO 纳米和微米棒[J].半导体学报,2005,26(11):2127-2132.
- [7] Xiao B, Ye Z, Zhang Y, et al. Fabrication of p-type Li-doped ZnO films by pulsed laser deposition [J]. Applied Surface Science, 2006, 253(2):895-897.
- [8] 李红霞,刘丽,黄故.亚麻/聚丙烯针织结构预制品及其力学性能[J].纺织化学报,2006,21(4):52-55.
- [9] Goncalves G, Marques P A A P, Neto C P, et al. Growth, structural, and optical characterization of ZnO-coated cellulosic fibers [J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(1):386-390.
- [10] Briois V, Giorgetti C, Baudelet F, et al. Dynamical study of ZnO nanocrystal and Zn-HDS layered basic zinc acetate formation from sol-gel route [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(8):3253-3258.
- [11] Guo M, Diao P, Cai S M. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(6):1864-1873.
- [12] Yi S H, Choi S K, Jang J M, et al. Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 313(2):705-710.
- [13] Briois V, Giorgetti C, Baudelet F, et al. Dynamical study of ZnO nanocrystal and Zn-HDS layered basic zinc acetate formation from sol-gel route [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(8):3253-3258.
- [14] Spanhel L, Anderson M A. Semiconductor clusters in the sol-gel process: Quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids [J]. Journal of American Chemical Society, 1991, 113(8):2826-2833.
- [15] Ashfold M N R, Doherty R P, Ndifor-Angwafor N G, et al. The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures [J]. Thin Solid Films, 2007, 515(24):8679-8683.
- [16] 余可,靳正国,刘晓新.氨水溶液制备 ZnO 纳米晶阵列的研究 [J].无机化学学报,2006,22(11):2065-2069. ■