

La-Gd 共掺 ZnO 纳米棒的性能及其应用研究

顾益飞, 王黎明*, 沈勇, 徐丽慧, 孙洁
(上海工程技术大学服装学院, 上海 201620)

摘要: 利用 KH560 交联剂来提高 La-Gd/ZnO 纳米棒阵列在棉织物上的牢度。以硝酸锌和六亚甲基四胺为原料, 聚乙二醇 2000 为形貌控制剂, KH560 为交联剂, 采用低温水浴法制备在棉织物表面原位生长的 La-Gd/ZnO 纳米棒阵列。同时利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和紫外-可见光漫反射等方法对制备的样品进行表征和性能分析。结果表明: 3% La-3% Gd/ZnO 纳米棒具有良好的光催化性能, 在紫外光下照射 150 min, 对亚甲基蓝溶液(MB)的降解率为 92.15%; 太阳光下照射 8 h, 对亚甲基蓝溶液(MB)的降解率为 87.59%。且经过整理后的棉织物的抗紫外线指数 UPF 值由 10.06 提升至 420.21。经水洗 10 次, 其光催化性能仅下降 1.3%, 抗紫外线指数基本没有变化。

关键词: 棉织物; 氧化锌纳米棒; 稀土镧; 稀土钆; 光催化

中图分类号: O643.36; TB321

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)04-0139-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.04.032

Preparation of La-Gd/ZnO nanorods and study on its performance and application

GU Yi-fei, WANG Li-ming*, SHEN Yong, XU Li-hui, SUN Jie

(Fashion College, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: KH560 is used as crosslinking agent to improve the fastness of La-Gd/ZnO nanorod arrays on the surface of cotton fabrics. La-Gd/ZnO nanorod arrays grow in-situ on the surface of cotton fabrics through low temperature hydrothermal method by using zinc nitrate and hexamethylene tetramine as raw materials, polyethylene glycol 2000 as morphology control agent and KH560 as crosslinking agent. The prepared samples are characterized by XRD, SEM, UV-vis and other measurements. The analysis results show that cotton fabric modified by 3% La-3% Gd/ZnO nanorod arrays performs excellent anti-ultraviolet and photocatalytic properties, and its anti ultraviolet index-UPF increases from 10.06 to 420.21 after modification. The degradation rate of methylene blue solution reaches 92.15% under irradiation of ultraviolet for 150 min with the presence of as-prepared catalyst, and that reaches 87.59% under irradiation of solar light for 8 h. After 10 times of washing by water, the photocatalytic performance of the prepared catalyst only decreases by 1.3% and its UPF remains unchanged, reflecting its good fastness.

Key words: cotton fabric; ZnO nanorods; La; Gd; photocatalysis

ZnO 是一种直接宽带隙材料, 其禁带宽度为 3.37 eV, 在光电材料、生物传感器等方面应用广泛^[1-3]。排列整齐的一维纳米结构 ZnO 对各波长光吸收带有明显的宽化现象, 且在较宽的紫外范围内有较强的屏蔽作用, 因而受到人们的关注^[4-6]。目前, 制备一维纳米 ZnO 有多种方式, 但大多数研究如硅片、Al₂O₃、ITO 导电玻璃等为固体基材^[7-9], 而纺织品都是柔性材料, 所以无法将其应用于织物^[10-11]。同时, 一维纳米结构 ZnO 还存在带隙宽、光生载流子复合率高及与纤维结合牢度差等缺陷, 限制了一维纳米结构 ZnO 在柔性纺织材料中的应用。因此, 笔者采用浸轧法将纳米 ZnO 溶胶沉积于棉织物表面, 烘干后以其为成核晶种, 聚乙二醇 2000 为形貌控制剂, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基

硅烷(KH560)为偶联剂, 通过低温水浴法在棉织物表面实现 La-Gd/ZnO 纳米棒阵列的可控生长, 并提高 ZnO 与棉织物的结合牢度。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料和仪器

材料: 棉织物(21 tex×21 tex, 108 根/10 cm×58 根/10 cm), 上海沪邦印染有限公司生产; 二水合乙酸锌(C₄H₆O₄Zn·2H₂O)、氢氧化钠(NaOH)、六水合硝酸锌[Zn(NO₃)₂·6(H₂O)]、六亚甲基四胺(C₆H₁₂N₄)、六水合硝酸镧(La(NO₃)₃·6H₂O)、六水合硝酸钆(Gd(NO₃)₃·6H₂O)、聚乙二醇 2000、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560), 国药集团化学试剂有限公司生产。

收稿日期: 2017-09-26

基金项目: 上海市教育委员会科研创新项目(11YZ213); 上海工程技术大学研究生科研创新项目(15KY0905); 国家青年科学基金项目(51703123)

作者简介: 顾益飞(1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为纺织材料改性及功能纺织品, 691625176@qq.com; 王黎明(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为纺织材料改性及功能纺织品, 通讯联系人, wlm@sues.edu.cn。

仪器: S-4800 型扫描电子显微镜, 日本 HITACHI 公司生产; Pert High Score plus 型 X 射线衍射仪, 荷兰帕纳科公司生产; Quantax 400 型 EDS 能谱仪, 德国 Bruker 公司生产; Labsphere UV-1000F 紫外线防护系数测试仪, 上海理宝商有限公司生产; UV-3600 型紫外-可见分光光度计, 日本岛津公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米 ZnO 溶胶的制备

将 1.35 g $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ 溶解在装有 60 mL 无水乙醇的三口烧瓶中, 加热至 60℃; 再将溶解于 65 mL 无水乙醇 0.75 g NaOH 逐滴滴加到三口烧瓶中, 结束后继续搅拌 2 h, 最终获得纳米 ZnO 溶胶。

1.2.2 棉织物表面纳米 ZnO 晶种层的制备

按一定比例将 KH_560 、 $MgCl_2$ 配制成硅烷偶联剂水溶液, 将棉织物加入上述溶液中浸渍 30 min 后, 80℃ 烘干, 150℃ 烘焙 3 min。将改性棉织物浸入超声波震荡的纳米 ZnO 溶胶中, 5 min 后取出织物二浸二轧(压力为 1.96×10^5 Pa), 80℃ 预烘 5 min, 150℃ 焙烘 3 min, 即为纳米 ZnO 晶种层棉织物。

1.2.3 ZnO 纳米棒的生长控制

将自制的 50 mL 0.025 mol/L $Zn(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$ 和 $C_6H_{12}N_4$ 混合水溶液置于锥形瓶中, 加入一定量 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 0.2 g 聚乙二醇 2000; 将制备的纳米 ZnO 晶种层棉织物(5 cm × 5 cm) 浸于上述溶液中, 90℃ 反应 2 h 后, 取出, 用去离子水清洗烘干, 即为具有 La-Gd/ZnO 纳米棒阵列的棉织物。

1.3 测试及表征

1.3.1 X-射线衍射分析(XRD)

样品 X 射线粉末衍射分析采用 X'Pert High Score plus 型的 X 射线粉末衍射分析仪。

1.3.2 光电子能谱测试(XPS)

样品的光电子能谱测试采用 XSAM800 型 X 射线光电子能谱仪。

1.3.3 扫描电子显微镜(SEM)

通过 S3400-N 扫描电子显微镜观察纤维表面的整体形貌。

1.3.4 紫外-可见漫反射光谱分析(DRS)

利用带积分球的 UV3600 型紫外-可见分光光度计测定粉体的紫外-可见漫反射性能及样品对光的吸收能力。

1.3.5 光催化性能测试

按 GB/23762—2009-T 光催化材料水溶液体系

净化测试要求, 配制 10 mg/L 亚甲基蓝溶液(MB)。分别以 4 根 15 W 的紫外灯管和 125 W 钨汞混光灯为光源自制反应装置, 钨汞混灯光源用滤光片滤去紫外光。

1.3.6 棉织物的紫外线防护性能测试

利用紫外 UV-1000F 纺织品抗紫外因子测定仪测定织物的抗紫外性能。

1.3.7 耐洗性测试

耐水洗性能的测定采用水洗机, 以浴比为 30:1, 使用 5 g/L 的皂液(标准皂片), 在温度 60℃ 下洗涤 30 min, 取出织物后用冷水清洗 2 次, 干燥。

2 结果与讨论

2.1 La-Gd/ZnO 纳米棒的性能表征及分析

2.1.1 形貌分析(SEM)

对棉纤维表面 La-Gd/ZnO 纳米棒阵列进行场发射扫描电镜分析(SEM), 如图 1 所示。

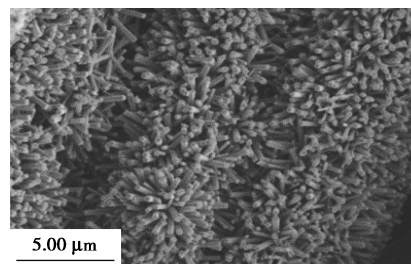


图 1 La/ZnO 纳米棒的 SEM 图

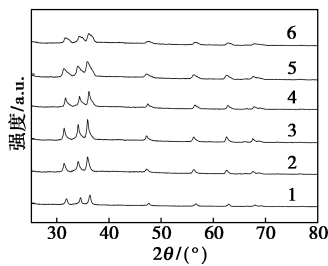
由图 1 可以看出, 采用水热法在低温下棉织物表面 La-Gd/ZnO 纳米棒阵列原位生长, 形貌规整致密。 $C_6H_{12}N_4$ 在热水中会生成氨气, 且溶液呈碱性, 从而形成 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 生长基元, 而 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 总是聚集在富锌的正极面上, 从而使 ZnO 晶体沿 c 轴择优取向生长, 形成棒状结构。

2.1.2 晶型结构(XRD)分析

La/ZnO 纳米棒、Gd/ZnO 纳米棒、La-Gd/ZnO 纳米棒的 XRD 图谱分别如图 2~图 4 所示。由图 2~4 可以看出, 制备的纯 ZnO 纳米棒在 31.74、34.50° 和 36.32° 处的衍射峰与六方纤锌矿结构 ZnO 标准 XRD 谱图中的 (100)、(002)、(101) 衍射峰一致。由图 2 可以看出, 当 La 掺杂质量分数为 1% 和 2% 时, 晶体结构改变微弱; 当 La 掺杂质量分数为 3% 时, ZnO 的晶体结构变化较大, 在 (100)、(101) 处波峰更尖, 且向高角度偏移, 说明 La 已掺入 ZnO 晶格, 一部分占据 Zn^{2+} 位置, 另一部分存在于晶格间隙; 当 La 掺杂质量分数为 4%、5% 时, 衍射峰强度下降, 并向低角度位移, 说明 La 最佳单掺质量分数为

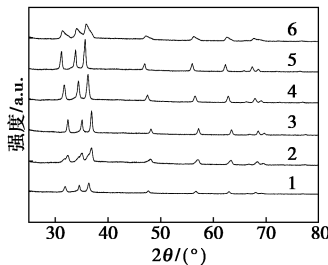
3%。当掺杂质量分数大于最佳掺杂质量分数时,捕获位间距变小,并成为新的复合中心,降低 ZnO 的有效比表面积及光催化性能^[12]。

由图 3 可以看出,当掺杂质量分数为 2% 时,在 31.74、34.50° 和 36.32° 处的衍射峰向高角度位移最大,波峰生长明显;当掺杂质量分数为 3%、4%、5% 时,衍射峰强度下降,并且向低角度位移,说明 Gd 最佳单掺质量分数为 2%。由图 4 可以看出,相较于 La、Gd 单掺 ZnO,La-Gd/ZnO 衍射峰半高宽更窄,晶粒更小,结晶度更高,尤其是 3% La-3% Gd/ZnO 不仅半高宽最小,且向高角度位移,认为 La、Gd 都已掺杂入 ZnO 晶格中,且 3% 为 La、Gd 最佳共掺杂质量分数。



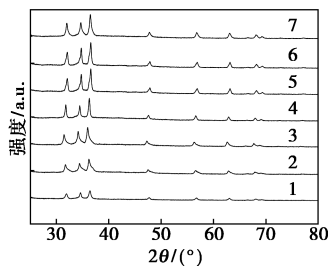
1—ZnO;2—1% La/ZnO;3—2% La/ZnO;4—3% La/ZnO;
5—4% La/ZnO;6—5% La/ZnO

图 2 La/ZnO 纳米棒 XRD 图谱



1—ZnO;2—1% Gd/ZnO;3—2% Gd/ZnO;4—3% Gd/ZnO;
5—4% Gd/ZnO;6—5% Gd/ZnO

图 3 Gd/ZnO 纳米棒 XRD 图谱

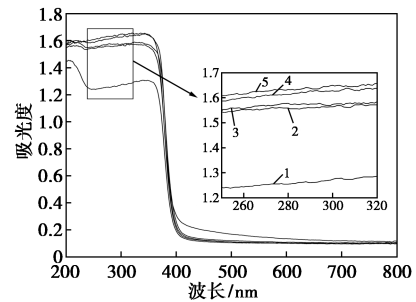


1—ZnO;2—3% La/ZnO;3—2% Gd/ZnO;
4—3% La-2% Gd/ZnO;5—3% La-3% Gd/ZnO;
6—2% La-2% Gd/ZnO;7—2% La-3% Gd/ZnO

图 4 La-Gd/ZnO 纳米棒 XRD 图谱

2.1.3 紫外-可见光漫反射光谱(DRS)分析

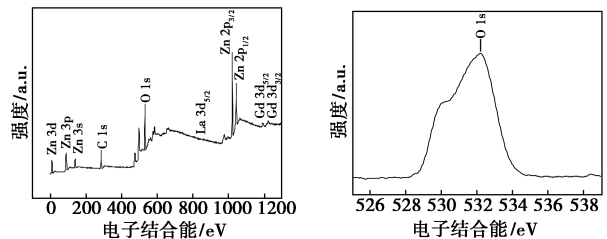
棉纤维表面 La-Gd/ZnO 纳米棒阵列的紫外-可见漫反射分析(DRS)图如图 5 所示。由图 5 可以看出,通过 La、Gd 单掺和共掺杂的 ZnO 纳米棒在紫外光区吸收明显高于纯 ZnO 纳米棒。当样品获得大于等于禁带隙能量时,电子发生跃迁,形成电子空穴对,提高光催化性能。图 5 中,紫外光区域吸收强度最高的样品为 3% La-3% Gd/ZnO,其具有最高的光催化性能。



1—ZnO;2—3% La/ZnO;3—2% Gd/ZnO;
4—2% La-2% Gd/ZnO;5—3% La-3% Gd/ZnO

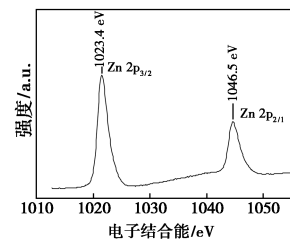
图 5 La-Gd/ZnO 样品的漫反射吸光度谱图

2.1.4 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析

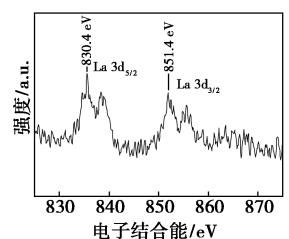


(a) La-Gd/ZnO 的 X 射线
光电子能全谱图

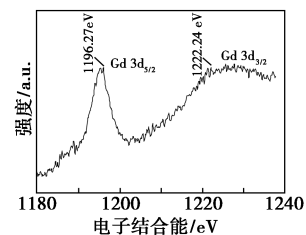
(b) La-Gd/ZnO O 1s 中的
X 射线光电子能谱图



(c) La-Gd/ZnO Zn 2p 中的
X 射线光电子能谱图



(d) La-Gd/ZnO La 3d 中的
X 射线光电子能谱图



(e) La-Gd/ZnO Gd 3d 中的 X 射线光电子能谱图

图 6 La-Gd/ZnO 棉织物的 X 射线光电子能谱图

对棉纤维表面 3% La-3% Gd/ZnO 纳米棒阵列进行 X 射线光电子能谱分析(XPS),结果如图 6 所示。XPS 均用 C 1s 电子结合能(285.2 eV)进行校正^[13]。

由图 6(b)可以看出,O 1s 峰包含 2 个低能峰。低能级峰分别对应 ZnO 中的 Zn—O 键和吸附氧。图 6(c)中 2 主峰 1 022.12 eV 和 1 044.9 eV 分别对应 Zn 2p_{3/2}和 Zn 2p_{1/2}电子状态,对应 ZnO 中 Zn 晶格^[14-16],均高于标准纯 ZnO 的 Zn 2p_{3/2}和 Zn 2p_{1/2}电子状态对应的峰值,说明 Zn 的有效正电荷升高,纳米 ZnO 电子重新排列,Zn 电子云密度降低,电子结合能增大,光催化性能提高。

图 6(d)中 832.4 eV 和 852.2 eV 的 2 峰值分别对应 La 3d_{5/2}和 La 3d_{3/2}的结合能;图 6(e)中 1 196.27 eV 和 1 222.24 eV 的 2 峰值分别对应 Gd 3d_{5/2}和 Gd 3d_{3/2}的结合能。La-Gd/ZnO 表面 O 原子相对原子质量分数为 62.2%,相较于纯 ZnO 有一定的提升,这是捕获光生空穴后在 ZnO 表面形成具有强氧化能力的·OH,而·OH 被认为是影响光催化活性的重要因素。因此,纳米 ZnO 表面羟基含量越高,纳米 ZnO 的催化活性越高。

2.1.5 La-Gd/ZnO 纳米棒光催化活性

通过降解 MB 来反应 La-Gd/ZnO 纳米棒在不同光照下对 MB 的光催化降解情况,如图 7 所示。

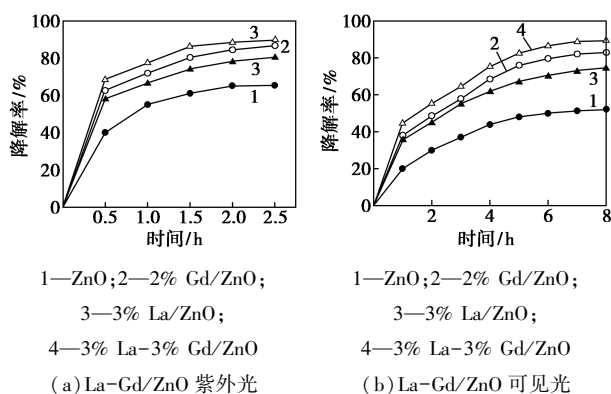


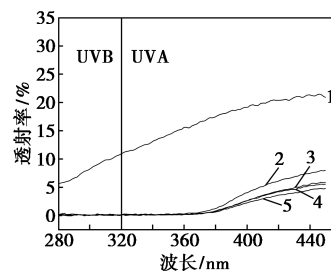
图 7 掺杂 ZnO 对 MB 的光催化活性

由图 7 可以看出,无论是在紫外光还是可见光照射下,稀土元素 La、Gd 掺入的 ZnO 具有更加优异的光催化活性。当稀土 La 单掺杂质量分数为 3% 时,紫外光照射 150 min,MB 降解率为 82.6%;可见光照射 8 h 时,MB 降解率为 78.9%。当稀土 Gd 单掺质量分数为 2% 时,紫外光照射 150 min,MB 降解率为 87.89%;可见光照射 8 h 时,MB 降解率为 80.24%。当稀土 La、Gd 以 3% 的质量分数共掺入 ZnO 时,其光催化活性最好,紫外光照射 150 min

时,MB 降解率为 92.15%;可见光照射 8 h 时,MB 降解率为 87.59%。过多的掺杂离子也只是沉积在表面,反而会降低光催化性能^[17]。

2.1.6 La-Gd/ZnO 纳米棒整理的棉织物抗紫外性

经过 La-Gd/ZnO 纳米棒整理的棉织物抗紫外线性能如图 8 所示。



1—棉织物;2—ZnO;3—3% La/ZnO;4—2% Gd/ZnO;
5—3% La-3% Gd/ZnO

图 8 整理前后棉织物紫外线防护性能图

由图 8 可以看出,经整理后的棉织物有良好的抗紫外性能,尤其在紫外线 UVB 波段能完全阻隔,而纯棉织物几乎没有抗紫外性能,其 UPF 值为 10.06,抗紫外效果极差。La、Gd 掺杂 ZnO 纳米棒整理的棉织物,抗紫外线性能大大提高,280 ~ 370 nm 波段的紫外线能完全屏蔽。3% La/ZnO、2% Gd/ZnO 和 3% La-3% Gd/ZnO 的 UPF 值分别为 403.12、405.12 和 420.21,这是因为当稀土元素 La、Gd 掺入 ZnO 晶体后,稀土阳离子与氧离子发生电荷转移,从而在紫外或近紫外区吸收较强,其中 La、Gd 共掺杂的纳米 ZnO 具有最佳抗紫外性能,可能是 La 和 Gd 协同作用产生大量晶格缺陷。

2.2 ZnO 纳米棒对棉织物耐久性功能整理

2.2.1 可见光偶联剂整理工艺处理棉织物光催化

选取偶联剂整理前后棉织物 S₀ 和 S₁,对比整理前后对棉织物耐久性能的影响。将 S₀ 和 S₁ 按照(GB/T 3921—2008)进行 10 次洗涤,得到棉织物 S_{0'}和 S_{1'},并测试其对 MB 溶液的光降解性能,如图 9 所示。

由图 9 可以看出,洗涤之前,S₀ 的光催化效果比 S₁ 优异,这是因为偶联剂 KH560 对光催化性能有影响,但洗涤后,S₀ 的降解率从 52.8% 降到了 48.2%,降解率降低了 4.6%;而 S₁ 的降解率从 51.1% 降到了 49.8%,S₁ 的降解率只降低了 1.3%,表明添加偶联剂 KH560 能有效提高棉织物与 ZnO 的结合牢度。这是因为添加偶联剂前,ZnO 与棉纤维只有物理吸附,结合力差;添加偶联剂后,偶联剂在棉纤维和 ZnO 之间作为“分子桥”,使得 ZnO 和棉

纤维之间既有物理吸附又产生化学缔合,使结合力大幅提高。

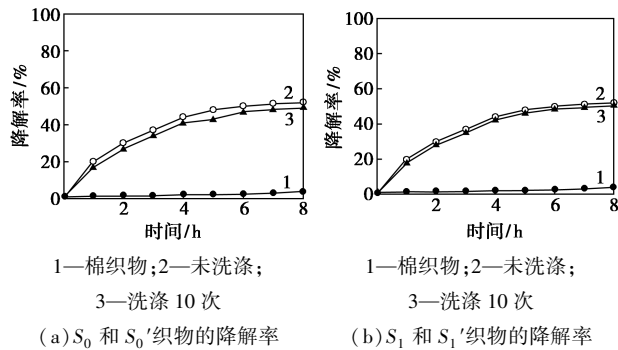


图9 洗涤前后棉织物可见光光催化性能图

2.2.2 偶联剂整理工艺处理棉织物的抗紫外线

选取添加偶联剂整理前后的棉织物 S_0 和 S_1 , 采用与 2.2.1 相同的方式对比耐久性能, 并测试其抗紫外线性能, 如图 10 所示。

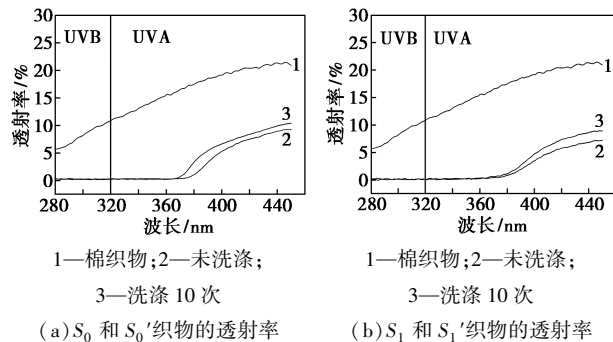


图10 洗涤前后棉织物紫外线防护性能图

由图 10 可以看出, 经过偶联剂整理的织物, 不管是 S_0 还是 S_1 , 在洗涤前后 UPF 数值、UVA 与 UVB 的紫外线透过率基本不变, 表明经过偶联剂处理的 ZnO 纳米棒对棉织物具有良好的耐水洗性能。

3 结论

(1) 低温下采用水热法在棉织物上实现 ZnO 纳米棒沿 c 轴择优取向原位生长, 形貌规整致密。

(2) La 和 Gd 共掺杂会使 La 和 Gd 起到协同作用, 在 ZnO 纳米棒中形成更多的 O 缺陷俘获空穴, 从而提高电子-空穴浓度; 同时稀土 La 和 Gd 较宽的光响应范围能拓宽 ZnO 纳米棒对可见光的响应。在紫外光照射 150 min 时, 3% La-3% Gd/ZnO 的光催化活性最好, MB 脱色率为 92.15%; 可见光照射 8 h 时, MB 降解率为 87.59%。

(3) 偶联剂 KH560 的加入, 不仅能有效的与 ZnO 形成牢固的化学键, 还能与纤维素中的羟基在棉纤维不定形区发生反应, 形成共价键。水洗 10

次, S_1 织物在可见光照射 8 h 时, MB 降解率从 51.1% 降到了 49.8%; UPF 数值、UVA 与 UVB 的紫外线透过率基本不变。

参考文献

- [1] 张留成, 蔡克峰. 纳米氧化锌材料的最新研究和应用进展 [J]. 材料导报, 2006, (20): 13-15.
- [2] 施利毅, 马书蕊, 欣冯. 一维氧化锌纳米棒制备技术的最新研究进展 [J]. 材料导报, 2006, (20): 86-89.
- [3] 姜聚慧, 王林浩, 张圣麟, 等. 铋和镧共掺杂二氧化钛半导体的制备与光催化性能研究 [J]. 水处理技术, 2011, 37(12): 32-35.
- [4] Yi G C, Wang C R, Park W I. ZnO nanorods: Synthesis, characterization and applications [J]. Semiconductor Science and Technology, 2005, 20(4): 22-34.
- [5] Law M, Goldberger J, Yang P D. Semiconductor nanowires and nanotubes [J]. Annual Review of Materials Research, 2004, 34(1): 83-88.
- [6] 任坤, 黄晶, 贺小燕, 等. 热喷涂制备 TiO_2 光催化涂层研究进展 [J]. 表面技术, 2015, 44(4): 66-83.
- [7] Tong Y H, Liu Y C, Dong L, et al. Growth of ZnO nanostructures with different morphologies by using hydrothermal technique [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(41): 20263-20267.
- [8] Yamabi S, Imai H. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions [J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12(12): 3773-3778.
- [9] Chen Z T, Gao L. A facile route to ZnO nanorod arrays using wet chemical method [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 293(2): 522-527.
- [10] Guo M, Diao P, Wang X D, et al. The effect of hydrothermal growth temperature on preparation and photoelectrochemical performance of ZnO nanorod array films [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(10): 3210-3215.
- [11] Ma T, Guo M, Zhang M, et al. Density-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays [J]. Nanotechnology, 2007, 18(3): 4024-4027.
- [12] 魏志钢, 潘湛昌, 徐阔, 等. Gd 掺杂锐钛矿型二氧化钛的第一性原理研究 [J]. 材料科学与工程学报, 2011, 29(2): 217-220.
- [13] Armelao L, Bottaro G, Pascolini M, et al. Structure-luminescence correlations in europium-doped sol-gel ZnO nanopowders [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112: 4049-4054.
- [14] Islam M N, Ghosh T B, Chopra K L, et al. XPS and X-ray diffraction studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films [J]. Thin Solid Films, 1996, 280: 20-25.
- [15] Major S, Kumar S, Bhatnagar M, et al. Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides [J]. Applied Physics Letter, 1986, 49: 394-396.
- [16] Wang Y, Sun L, Kong L G, et al. Room-temperature ferro-magnetism in co-doped ZnO bulk induced by hydrogenation [C]//E. Talik. Multi-component Alloys and Intermetallic Compounds for Magnetic Applications and Nanotechnology. Poland: Journal of Alloys and Compounds, 2006, 423: 256-259.
- [17] Zhang L, Han M D, Tan O K, et al. Facile fabrication of Ag/C-TiO₂ nanoparticles with enhanced visible light photocatalytic activity for disinfection of Escherichia coli and Enterococcus faecalis [J]. J Mater Chem B, 2013, 1(4): 564-570. ■