

文章编号 :0253-9721 (2008) 03-0038-05

磁控溅射制备稀土激活 TiO_2 复合抗菌非织造布

赵晓燕, 王鸿博, 高卫东, 孟艳玲, 顾佳

(江南大学生态纺织科学与技术教育部重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要 采用低温射频磁控溅射技术在 PET 基非织造布表面沉积 TiO_2 与稀土 Nd 的纳米结构复合薄膜, 以宽化纳米 TiO_2 的吸收光谱, 使其在可见光照射的情况下具有较好的抗菌效果, 实现纺织材料表面的抗菌功能化。利用振荡烧瓶法分别测试了 TiO_2 薄膜、稀土 Nd 薄膜以及 TiO_2 与稀土 Nd 复合薄膜的抗菌性能。实验结果表明: 在纳米 TiO_2 薄膜中掺杂一定量的稀土 Nd 可有效提高其抗菌性能。XRD、AFM 等测试结果表明, PET 非织造布基材上沉积的纳米结构 TiO_2/Nd 复合薄膜为结晶度较好的锐钛矿型 TiO_2 , 生长模式是多层生长形式。

关键词 磁控溅射; PET 非织造布; 稀土激活; TiO_2 ; 抗菌性能

中图分类号: TS 106.599 文献标识码: A

Preparation and characterization of anti-bacterial non wovens by magnetron sputtering rare-earth activated TiO_2 onto PET fabric

ZHAO Xiaoyan, WANG Hongbo, GAO Weidong, MENG Yanling, GU Jia

(Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textiles, Ministry of Education,

Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract Low temperature RF magnetic sputtering is applied to deposit nano-structured film of TiO_2 and rare-earth Nd on the surface of PET nonwoven. Therefore, absorption spectrum of TiO_2 is widened and better anti-bacterial performance under visible light is conferred. In this way, the anti-bacterial function of surface is realized for textile material. The anti-bacterial performances of nonwovens covered with nanosized films of TiO_2 , Nd and laminated component were measured by shake flask test. The results showed that a certain quantity of rare-earth Nd can effectively improve the anti-bacterial performance of nano-sized TiO_2 film. And the AFM and XRD tests indicated that the crystal structure of the nano-sized laminated TiO_2/Nd film on the surface of PET nonwoven is of anatase form with better crystallinity and multi-layer growth mode.

Key words magnetron sputtering; PET nonwoven; rare-earth activated; TiO_2 ; anti-bacterial property

无机抗菌剂具有广谱、持久、安全等优点, 市场应用前景广阔, 目前推广应用的无机抗菌剂主要包括以银离子等为活性组分的金属离子型无机抗菌剂以及以纳米 TiO_2 为代表的光催化型无机抗菌剂^[1-2], 但金属离子型无机抗菌剂普遍存在着成本高, 易变色等问题^[3], 使其应用领域受到了一定的限制。作为具有光催化功能的材料, 纳米 TiO_2 不仅具有活性高, 抗菌速度快, 热稳定性好, 长期有效, 价格

低以及对人体无害等优点, 而且能分解毒素, 具有净化、自洁、除臭和驱除 NO_x 等功能^[4-5], 因而成为很受关注的一种无机抗菌剂。但 TiO_2 光催化材料主要利用的是 387.5 nm 以下的紫外光, 这部分光辐射到地面仅占光辐射总量的 4% 左右, 能进到室内的部分就更少了^[6], 因此, 如何宽化纳米 TiO_2 的吸收光谱, 使其在可见光的照射情况下具有较好的抗菌效果, 一直是近些年来人们研究的前沿热点。本文

收稿日期: 2007-04-13 修回日期: 2007-07-23

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目 (20060295005); 生态纺织教育部重点实验室资助项目 (KLET0618)

作者简介: 赵晓燕 (1982—), 女, 硕士生。研究方向为功能纺织材料。王鸿博, 通讯作者, wxwanghb@163.com。

采用 TiO₂ 与稀土 Nd 的纳米结构复合薄膜,可宽化纳米 TiO₂ 的吸收光谱,使其在可见光照射的情况下具有较好的抗菌效果,是一种行之有效的方法。

由于采用磁控溅射技术制备的薄膜具有膜层结构均匀、致密,性能优良,薄膜与基底材料附着牢固,沉积速度快,易于溅射任何物质,不改变基材性质,无环境污染等优点^[7],因此在导电、抗静电、抗反射涂层、抗菌等方面的应用有着明显的优势。目前磁控溅射技术主要以金属、玻璃、陶瓷等作为基材,在机械、电子和陶瓷等领域已得到越来越广泛的应用,而采用纺织材料作为基材^[8],对纺织材料表面功能化的报道较少。本文采用低温射频磁控溅射技术在 PET 非织造布表面沉积纳米 TiO₂ 与 Nd 复合镀层,实现抗菌功能化。

1 稀土激活 TiO₂ 的抗菌机制

TiO₂ 是一种宽禁带半导体,其禁带宽度为 3.2 eV。当 TiO₂ 吸收了波长小于 400 nm 的光子后,价带中的电子就会被激发到导带,形成带电的高活性电子 e_{cb}⁻,同时在价带上产生带正电的空穴 h_{vb}⁺。

光生空穴 h_{vb}⁺ 有很强的氧化性,可夺取吸附在 TiO₂ 颗粒表面上的 OH⁻ 和 H₂O 分子中的电子,使其氧化生成 ·OH 自由基,而 ·OH 自由基的氧化能力是水体中所存在氧化剂中最强的,可破坏包括细菌在内的有机物中的 C—C 键、C—H 键、C—N 键、O—H 键、N—H 键,并将其最终氧化成 CO₂ 和 H₂O 等无害物质,因而具有高效分解有机物的能力,可用于杀菌、除臭、防老化及消毒方面^[9-12]。

由于 TiO₂ 光催化材料主要利用的是 387.5 nm 以下的紫外光,因此,其抗菌性能受到了很大程度的限制。在纳米 TiO₂ 薄膜中掺杂一定量的稀土 Nd,一方面由于稀土离子与 Ti⁴⁺ 半径存在差异,导致 TiO₂ 晶格畸变^[10],形成 Ti—O—RE 复合氧化物,适度的晶格膨胀引起更多氧缺陷(杂质缺陷),在导带引入更多的浅能级成为捕获电子的陷阱,加强了电子与空穴对的有效分离,从而利于光催化活性的提高。另一方面,当含有紫外线的光照射到 TiO₂ 时,即产生电子和空穴,由于稀土的外层价电子带会俘获光生电子,起到光生电子捕获剂的作用,阻碍电子与空穴的复合,从而更加有效地提高了 TiO₂ 的光催化活性及抗菌性能^[14]。

同时,稀土离子也可直接破坏细菌的鞘壁结构,

引起细菌鞘和壁通透性发生变化,稀土离子进入细菌核心,由于稀土离子与 Ca²⁺ 离子半径相近,且与 O, N, S 的配位能力大于 Ca²⁺,因此将会取代细菌中 Ca²⁺ 的结合位点,在细菌核心中形成更为稳定的配合物。虽然稀土离子与 Ca²⁺ 有许多性质相似,但它并不能完成 Ca²⁺ 在微生物体内的生理功能,大量 Ca²⁺ 的流失使细菌的抵抗力降低,进而使细菌活性受到抑制,甚至引起细菌死亡^[14-17],达到一定的抗菌作用。

2 实验部分

2.1 材料

将 PET 纺粘非织造布(40 g/m²)裁剪成 10 cm × 5 cm 大小的试样,放在丙酮溶液中净洗 30 min,以去除织物表面的有机溶剂、灰尘等杂质,再用去离子水冲洗,然后放入 40~45 °C 的烘箱中烘干待用。

2.2 仪器

JZCK-420B 高真空多功能磁控溅射设备(沈阳聚智科技有限公司),射频源频率 13.56 MHz,最大功率 300 W;CSPM4000 原子力显微镜(广州本原科技有限公司),仪器水平分辨率 0.1 nm,垂直分辨率 0.01 nm;X 射线衍射仪(日本理学 HERCURY CCD-AFC8 型);HYGA 全温摇瓶柜(太仓市实验设备厂),MI-160B- 型霉菌培养箱(上海跃进医疗器械厂),SW-CJ-IBU 超净工作台(苏州安泰空气技术有限公司)等。

2.3 实验方法

样品制备采用高纯 TiO₂ 靶(纯度 91.8%,直径 7.62 cm)和稀土 Nd 靶(纯度 99.99%,直径 5.08 cm)为靶材,基片材料选用 PET 纺粘非织造布。为控制沉积时基片的温度,避免由于高温而发生的基材变形和纳米颗粒的扩散,采用水冷装置冷却基片;为避免杂质颗粒落到基材表面,采用基材在上、靶材在下的结构,即由下向上的溅射方式;为保证纳米 TiO₂/Nd 薄膜的纯度,先将反应室抽至本底真空 1.5 mPa,然后冲入高纯 Ar 气(99.99%)作为溅射气体,气体流量为 20 mL/min;为使溅射出的粒子能均匀附着在基材上,实验时,样品架以 100 r/min 的转速旋转;靶材与基片的间距为 170 mm。

在保持 TiO₂ 溅射功率为 75 W、稀土 Nd 溅射功率为 40 W、工作气压为 1 Pa 的情况下,制备单纯 TiO₂ 和稀土 Nd 薄膜以及二者的复合薄膜,沉积方式及

溅射时间如表 1 所示。

表 1 样品的沉积方式及溅射时间

Tab. 1 Sputtering time and deposition mode of samples

试样	沉积方式	溅射时间/min
TiO ₂ 膜	连续	60
稀土 Nd 膜	连续	6
TiO ₂ /Nd 复合膜	TiO ₂ /Nd/TiO ₂	30/6/30

2.4 抗菌性能测试

参照 GB 15979—2002《一次性使用卫生用品卫生标准》^[18],采用振荡烧瓶法测试样品的抗菌性能。将大肠杆菌液稀释至 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ cfu/mL,取 5 mL 菌液分别加入测试及对照织物的烧瓶中,将其放入摇瓶柜,在 37℃ 下,以 120 r/min 的速率摇 1 h,使样品和菌液均匀充分作用。考虑到样品的实际应用,在摇瓶柜中加入 40 W 的光源照射样品。

样品的抗菌性能通过抑菌率进行评价,计算公式为

$$X_s = \frac{A - B}{A} \times 100\%$$

式中: X_s 为抑菌率,%; A 为被测试样振荡前平均菌落数; B 为被测试样振荡后平均菌落数。如果振荡后的平均菌落数大于振荡前的平均菌落数,抑菌率按 0 计算。

3 结果与讨论

3.1 抗菌性能

参照 GB 15979—2002,测试样品在不同稀释浓度下的平均菌落数,并计算其抗菌率,如表 2 所示。

表 2 样品抗菌性能测试结果

Tab. 2 Anti-bacterial test results of samples

样品	稀释液及菌落数				抑菌率/%
	10	10 ²	10 ³	10 ⁴	
零时间接触菌液	多不可计	多不可计	250	40	—
振荡 1 h 后的菌液	多不可计	多不可计	259	38	—
未镀层对照样品	多不可计	199	20	3	—
TiO ₂ 薄膜	多不可计	129	13	2	39.47
稀土 Nd 薄膜	多不可计	166	18	1	22.07
TiO ₂ /Nd 复合薄膜	39	4	无	无	98.17

由表 2 可知,未镀层 PET 非织造布不具备抗菌

性能。当其表面溅射了未掺杂 Nd 的纯 TiO₂ 薄膜时,样品具有一定的抗菌性能,在可见光的照射条件下,其抗菌率只有 39.47%。纳米稀土 Nd 薄膜虽然对细菌有一定的抑制作用,但依照 GB 15979—2002^[18],此样品不具备抗菌作用。而掺杂稀土 Nd 的 TiO₂ 薄膜与纯 TiO₂ 薄膜相比,其抗菌性能明显提高,其抗菌率远远大于 TiO₂ 薄膜与稀土 Nd 薄膜样品的抗菌率之和。这是因为稀土 Nd 作为过渡元素掺杂于 TiO₂ 薄膜中,可引起 TiO₂ 晶格出现微局部缺陷,并在缺陷附近发生晶格场畸变,产生电子的俘获陷阱,降低电子与空穴的复合几率,提高 TiO₂ 的抗菌性能。另外,一定量的 Nd 以 Nd₂O₃—TiO₂ 的形式键合,Nd³⁺ 替代 Ti⁴⁺,引起电荷的不平衡,为了弥补电荷的不平衡,TiO₂ 的表面要吸附更多的 OH⁻,这些 OH⁻ 可以与光生空穴发生反应而形成活性羟基,由此减少了光生电子与空穴的复合几率,提高了 TiO₂ 的抗菌性能。

3.2 XRD 分析

对未镀层的 PET 非织造布及 TiO₂/Nd 复合薄膜进行 XRD 分析,如图 1 所示。PET 基 TiO₂/Nd 复合薄膜的 XRD 衍射图谱中,在 101 晶面($2\theta = 26^\circ$)、004 晶面($2\theta = 38^\circ$)、200 晶面($2\theta = 48^\circ$)和 211 晶面($2\theta = 55^\circ$)出现了一组锐钛矿相 TiO₂ 的特征峰,这说明通过磁控溅射法沉积在 PET 非织造布表面的复合薄膜中生成了结晶度较好的锐钛矿型 TiO₂,但是并未出现稀土 Nd 的特征峰,这主要是由于织物上 Nd 的量过少造成的。

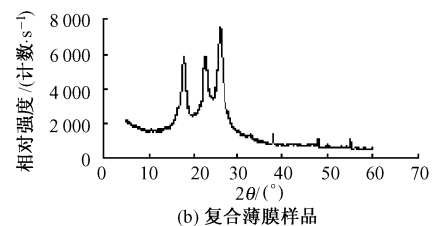
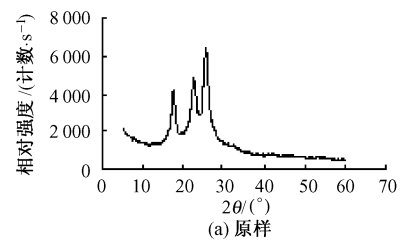


图 1 PET 原样和复合薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of the original sample (a) and composite film (b)

3.3 AFM 分析

图 2(a) 为 PET 非织造布的 AFM 图像,可以看出,PET 非织造布的纤维表面有周期性的条纹状结构,且光滑无任何颗粒。这些条纹状结构是由于 PET 纤维在生产加工过程中被牵伸使得大分子链沿纤维轴向排列而形成的。图 2(b) 为溅射 TiO₂/Nd 复合薄膜的 PET 非织造布的 AFM 图像,可以看出,在 PET 非织造布基上溅射纳米结构 TiO₂/Nd 复合薄膜后,基材表面上均匀分布着纳米级粒子,但粒径相差较大,表明部分颗粒发生粒子团聚。

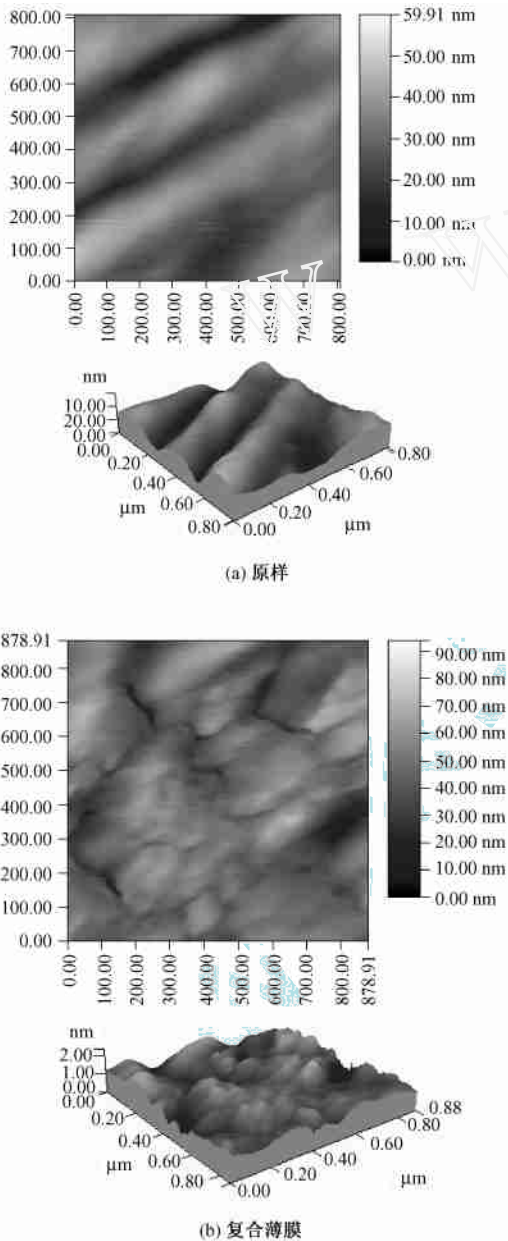


图 2 原样和复合薄膜的 AFM 图(1 500 nm × 1 500 nm)
Fig. 2 AFM images of the original sample (a) and composite film (b) (1 500 nm × 1 500 nm)

由原子力显微镜自带软件计算,可得到样品纳米颗粒的平均直径为 23.4 nm。同时由 AFM 图分析可知:纳米 TiO₂/Nd 复合薄膜由极其微小的粒子组成,并呈连续覆盖的状态,颗粒之间有明显的层次感,样品表面已经长出多层尖耸的小塔,塔底与塔顶由无数的细小颗粒组成,说明 PET 非织造布基材上沉积的纳米结构 TiO₂/Nd 复合薄膜生长模式是多层生长形式。

4 结 论

1) 采用 RF 磁控溅射法在 PET 非织造布表面沉积纳米 TiO₂ 和稀土 Nd 复合薄膜,通过溅射工艺的选择,可以在 PET 非织造布表面获得结晶较好的锐钛矿型 TiO₂。与单纯 TiO₂ 薄膜相比,由于稀土元素掺杂引起的晶格畸变和电荷不平衡因素,使复合薄膜的抗菌性能有显著的提高。

2) 由 XRD 分析说明,PET 非织造布基材上沉积的纳米结构复合薄膜为结晶度较好的锐钛矿型 TiO₂。

3) 由 AFM 分析说明,PET 非织造布基材上沉积的纳米结构 TiO₂/Nd 复合薄膜生长模式是多层生长形式。

FZXB

参考文献:

[1] 黄占杰. 无机抗菌剂的发展与应用[J]. 材料导报, 1999, 13(2) :35 - 37.
 [2] Scholz J, Nocke G, Hollstein F, et al. Investigations on fabrics coated with precious metals using the magnetron sputter technique with regard to their anti-microbial properties [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 192 : 252 - 256.
 [3] 王锦嫣,王鸿博,魏取福,等. 磁控溅射制备纳米结构银抗菌非织造布[J]. 纺织学报, 2006, 27(10) :50 - 56.
 [4] Cheng Qilin, Li Chunzhong, Vladimir Pavlinek, et al. Surface-modified antibacterial TiO₂/Ag⁺ nanoparticles: preparation and properties [J]. Applied Surface Science, 2006, 252 : 4154 - 4160.
 [5] Yuranova T, Rincon A G, Pulgarin C, et al. Performance and characterization of Ag-cotton and Ag/TiO₂ loaded textiles during the abatement of E. coli [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 181 : 363 - 369.
 [6] 金宗哲. 无机抗菌材料及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:155.

(下转第 55 页)

精神实质,更多地融合现代的时尚元素,使鲁锦不失传统,不乏时尚而又具有一定文化内涵。

对于鲁锦颜色的定位,不能一味秉承过去的颜色一成不变,适当与现在的流行色紧密联系起来,把流行色运用到鲁锦的开发设计中,融入人们的生活中,符合现代人们的审美情趣^[2]。

3)对于鲁锦的文化抢救迫在眉睫。鲁锦的配色和织造工艺大多是口传身授,没有形成文字,还要凭人的悟性和长期实践的体会及感觉才能掌握,非一朝一夕可以完成。现在能够熟练织出各种图案的织工大都年事已高,能够完整背完如《棉花段》等口诀的人已所剩无几。可是现在的青年人由于经济效益的利诱和兴趣取向的使然,都不喜好、不愿意来学这种手工的东西,因此,吸引年轻人继承这一技艺尤为重要。

4)对于开发资金不足的问题,可以通过大力的宣传鲁锦,让更多的人认识鲁锦,了解鲁锦,接受鲁锦,喜欢鲁锦而加以解决。让人们看到鲁锦辉煌的过去和无限的未来,以及可能的利润空间,吸引有识之士为鲁锦注入资金,为鲁锦的发展出谋划策。

4 结 语

1)鲁锦最常使用的无非就是几种色彩构成方

式、几种图案组织结构,给人一种扑面而来的强烈的视觉冲击力。几乎所有的鲁锦纹样和色彩都是建立在对生活本身的阐释上,鲁锦图案是对当地人民生活的全面描述,作为一种文化的载体,同时也体现了织布者最朴素的审美感觉,蕴含了丰富的审美文化。

2)挖掘、收集、整理民间图案和口诀迫在眉睫,投入专项资金,组织专门机构进行鲁锦的传承和研发工作,留住历史精华的同时,开发出适合现代潮流的鲁锦产品。 FZXB

参考文献:

- [1] 徐思民.土布不土:初探山东棉织物[J].设计艺术,2004,36(3):28-29.
- [2] 任雪玲.谈鲁锦艺术及其发展[J].江苏丝绸,2005(3):28-31.
- [3] 路维民.浅谈鲁锦艺术博物馆建设思路[C]//张启龙.知识与艺术文丛:文博论集.济南:山东美术出版社,2002:56-61.
- [4] 崔荣荣,高卫东.解读民间服饰绣花图案中的民俗寓意[J].纺织学报,2005,27(5):101-103.
- [5] 田自秉,吴淑生,田青.中国纹样史[M].北京:高等教育出版社,2003:38-39.
- [6] 赵屹,唐家路.花格子布[M].石家庄:河北美术出版社,2003:99-105.
- [7] 黄体军,黄爱玲,路维民.千年鲁锦织神奇[N].齐鲁晚报,2002-9-29(7).

(上接第41页)

- [7] 孙东明.圆柱形平面式磁控溅射靶的特点与设计原理[J].昆明理工大学学报,2000,25(2):54-57.
- [8] 赵锡钦.溅射镀膜技术的应用[J].电子机械工程,1999,79(3):58-61.
- [9] Zhang H J, Wen D Z. Antibacterial properties of Sb-TiO_2 thin films by RF magnetron co-sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(9-11):5720-5723.
- [10] Fujishima A, Honda K. Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor[J]. Nature, 1972, 238:37-38.
- [11] 姜莉,梁艳,刘奎仁,等.La、Ho 掺杂 TiO_2 光催化抗菌材料的制备与抗菌性能[J].稀土,2007,28(1):6-10.
- [12] Trapalis C C, Keivanidis P, Kordas G, et al. $\text{TiO}_2(\text{Fe}^{3+})$ nanostructured thin films with antibacterial properties[J]. Thin Solid Films, 2003, 433:186-190.
- [13] Shieh Kuan-Jiunn, Li Min, Lee Yr-Hwe, et al. Antibacterial performance of photocatalyst thin film fabricated by defection effect in visible light[J]. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, 2006, 2(2):121-126.
- [14] 侯梅芳,李芳柏,李瑞丰,等.钨掺杂提高 TiO_2 光催化活性的机制[J].中国稀土学报,2004,22(1):75-80.
- [15] 侯廷红,毛健,杨玲,等.稀土离子掺杂纳米 TiO_2 的谱学特性研究[J].四川大学学报:工程科学版,2006,38(5):117-121.
- [16] 雷绍民,熊毕华,郝骞.纳米 TiO_2 复合抗菌材料抗菌机理与研究进展[J].资源环境与工程,2006,20(4):459-462.
- [17] 卢维奇,刘金云.铈或钨掺杂 TiO_2 光催化陶瓷及其自洁抗菌性能研究[J].稀土,2006,27(1):4-7.
- [18] GB 15979—2002.一次性使用卫生用品卫生标准[S].