

非织造材料表面生长 ZnO 薄膜的特性研究*

邓炳耀^{1,2}, 魏取福¹, 高卫东¹, 晏雄²

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 东华大学, 上海 200051)

摘要: 室温下采用射频磁控溅射技术在涤纶纺粘非织造材料表面生长 ZnO 薄膜。通过扫描电子显微镜及原子力显微镜对 ZnO 薄膜的微观结构进行表征, 用分光光度计测量样品的透光率。结果表明, ZnO 薄膜为纳米级, 其平均晶粒大小约为 30 nm ~ 55 nm。生长了 ZnO 透明纳米结构的非织造材料对紫外光有较强的吸收能力, 在可见光区的透光率达 60% 以上。

关键词: 氧化锌薄膜; 射频磁控溅射; 非织造材料; 扫描电子显微镜; 原子力显微镜; 透光率

中图分类号: TS174.8

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2007)06-0101-04

非织造材料具有丰富的表面积、独特的网络结构和丰富的孔隙等结构特点和柔软、透气等优异性能, 使其在农业、工业、国防等领域有着许多的应用, 但往往由于非织造材料的表面惰性, 限制了其应用。为拓展非织造材料的应用领域, 功能性非织造材料的开发逐渐受到人们重视。磁控溅射技术可以在低温条件下在聚合物纤维材料表面构建功能纳米结构, 实现非织造材料表面功能化, 是比较理想的加工方法^[1]。氧化锌(ZnO)资源丰富、价格低廉, 具有很高的热稳定性、化学稳定性和优异的光电性能。本研究采用低温射频磁控溅射技术在涤纶纺粘非织造材料表面生长 ZnO 透明纳米结构薄膜, 具有柔软性、耐弯曲、可折叠、重量轻等特点, 并具有非织造材料特殊的光电功能, 为研究开发紫外光吸收材料、纤维传感器^[1]、柔性发光器件^[2]等新型光电功能纺织材料进行一些探索。

1 实验部分

1.1 试验材料

基材: 涤纶纺粘非织造布, 规格为 60 g/m²。将非织造布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, 然后放入

40 ~ 45 的烘箱中烘干, 裁剪成 2.3 cm × 7.3 cm 试样待用。

靶材: 纯度为 99.99% 的 Zn 靶 (50 mm × 4 mm)。

1.2 试验仪器

JZCK-420B 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; JSM-5610LV 扫描电镜 (日本 JEOL 电子株式会社); CSPM 4000 原子力显微镜 (广州本原科技有限公司); LAMBDA 900 型分光光度计 (美国铂金埃尔默公司)。

1.3 试验方法

采用低温射频磁控溅射, 靶材与基材间距设定为 60 mm。实验时为了控制沉积温度, 防止因高温而引起聚合物纤维的变形, 保证纤维表面纳米结构薄膜的质量, 采用水循环冷却装置来控制; 为避免杂质颗粒落到基材上, 采用由下向上的溅射方式, 即基材在上、靶材在下的结构; 为使 ZnO 粒子均匀分布在基材上, 样品架以约 100 r/min 的恒定转速旋转; 为保证纳米 ZnO 薄膜的纯度, 用机械泵和分子泵组成的二级抽气系统先将反应室抽至本底真空 5×10^{-4} Pa, 然后通入高纯 Ar (99.99%) 作为溅射气体,

* 收稿日期: 2006-07-11; 修订日期: 2007-05-23

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目 (106089)

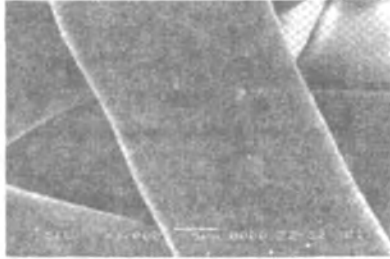
联系人: 邓炳耀, 主要从事功能性纺织材料的研究和开发, E-mail: byda@163.com

O_2 (99.99%) 作为反应气体。

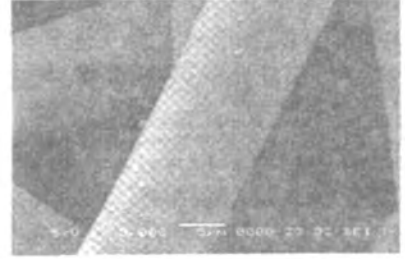
2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

Fig 1 为非织造材料纤维原样及其表面



(a) Surface morphology of original fibers



(b) ZnO coated fibers

Fig 1 SEM image of original nonwoven fibers and ZnO coated Fibers

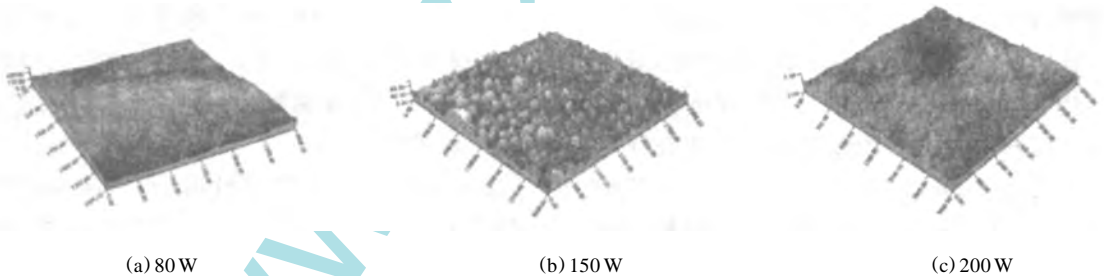
从 Fig 1(a) 中可以看出, 非织造材料原样表现为纤细、致密的纤维网络结构, 纤维表面比较光滑, 有些颗粒状的结构出现, 这是由于原材料加工时所形成的。而从 Fig 1(b) 中可以看出, 经溅镀的非织造材料除了与原样有类似的纤维网络结构和孔隙特征外, 纤维表面比较光滑, 纤维表面的一些细微变化结构被镀层覆盖。这说明纤维表面均匀地覆盖了 ZnO, 但在扫描电镜的分辨率下观察不出 ZnO 纳米颗粒的形貌。运

生长了 ZnO 纳米结构薄膜的 SEM 形貌图, 其中 Fig 1(a) 为非织造材料纤维原样形貌图, Fig 1(b) 为纤维表面生长了 ZnO 纳米结构薄膜的形貌图。

用原子力显微镜可以观察纤维表面的 ZnO 纳米结构特征。

2.2 AFM 分析

Fig 2 为低氧比例条件下 (氧气流量为 10 sccm, 氩气流量为 20 sccm), 工作气压 (0.8 Pa) 和溅射时间 (30 min) 不变, 溅射功率分别为 80 W、150 W、200 W 时制备的 ZnO 纳米结构薄膜的表面形貌图。



(a) 80 W

(b) 150 W

(c) 200 W

Fig 2 AFM image of ZnO nanostructure under lower oxygen ratio (3000 nm × 3000 nm)

由 Fig 2 可看出, 非织造材料的纤维表面覆盖有 ZnO 纳米颗粒, 由 CSPM 4000 原子力显微镜表面纳米粗糙度的分析软件分析得知 Fig 2(a)、Fig 2(b)、Fig 2(c) 中颗粒的平均直径分别为 36 nm、42 nm、52 nm, 显然颗粒的大小随着溅射功率增加而增大。这主要是由于随着溅射功率的增加产生了较高的溅射速率, 使 Zn 原子的表面迁移量加大^[2], Zn 原子与 O_2 反应形成 ZnO 的几率增大, ZnO 晶粒的生长加快^[3], 形成了较大的晶粒, 且纤维表面 ZnO 纳米颗粒也越来越致密。而 Fig 2(b) 晶粒按一定方向显示了明显的取向性, 结晶情况良好, 这可能

是由于氧气浓度相对较低时, 氩气的相对浓度较大, 在特定溅射功率的条件下, Zn 的溅射速率加快, 高的溅射速率使得粒子表面迁移和团聚加快, 因而形成了具有明显取向性的结晶态和晶粒形状。但具体原因和形成机制有待进一步试验和研究。

Fig 3 为在高氧比例条件下 (氧气流量为 20 sccm, 氩气流量为 20 sccm), 工作气压 (0.8 Pa) 和溅射时间 (30 min) 不变, 溅射功率分别为 80 W、150 W、200 W 时制备的 ZnO 纳米结构薄膜的表面形貌图。

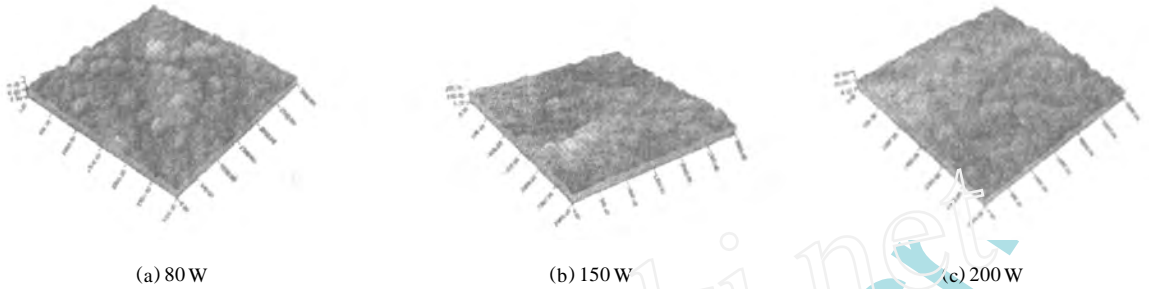


Fig 3 AFM image of ZnO nanostructure under higher oxygen ratio (3000 nm × 3000 nm)

由 Fig 3 可看出, 非织造材料的纤维表面覆盖有均匀、致密的 ZnO 纳米颗粒, 晶粒的大小、分布有较好的均匀性, 由CSPM 4000 原子力显微镜表面纳米粗糙度的分析软件分析得知 Fig 3(a)、Fig 3(b)、Fig 3(c) 中颗粒的平均直径分别为 51 nm、52 nm、55 nm, 显然随着溅射功率的增加, 颗粒的大小略有增加, 但变化不大。这说明相对较高的氧浓度有助于 Zn 和 O₂ 反应形成 ZnO 大小均匀的纳米颗粒; 即使采用较低的溅射功率, 也能确保 ZnO 纳米晶粒的生长。这主要是由于当氧浓度较高时, 在单位时间内使溅射出的 Zn 原子与 O₂ 反应的几率增大^[3], 形成的 ZnO 粒子之间直接碰撞成核和团簇化的几率增大, 最终导致较均匀的晶粒尺度, 纤维表面的 ZnO 纳米颗粒致密性较好。

2.3 光学特性

Fig 4 为非织造材料原样及低氧条件下制备的样品 1[#] 和高氧条件下制备的样品 2[#] 的光学透过率随波长变化的特性曲线。

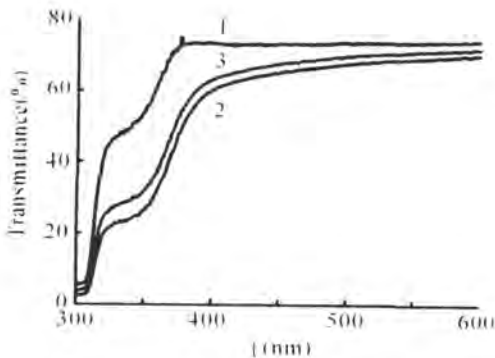


Fig 4 Relations between transmittance and wavelength
1: original sample; 2: sample 1[#]; 3: sample 2[#]

由 Fig 4 可看出, 非织造材料原样、样品 1[#] 和样品 2[#] 表现出类似的变化规律, 在 300 nm ~ 400 nm 波长范围内, 生长了 ZnO 纳米结构的非织造材料对紫外光表现出较强的吸收能力, 明

显优于非织造材料原样, 这主要由于纳米 ZnO 的电子结构是有充满电子的价电子带和没有电子的空轨道形成的传导带构成, 存在禁止带间隙, 而这种屏蔽紫外线的功能可能与 ZnO 结构中的禁止带间隙密切相关^[4], 当纳米 ZnO 受光照射时, 能量与禁止带间隙相同或比禁止带间隙能量稍大的光被吸收, 价电子带的电子激发至传导带, 因而对紫外线产生了吸收^[5]。在 400 nm ~ 600 nm 可见光波长范围内, 生长了 ZnO 纳米结构的非织造材料表现为较强的可见光透光率, 达 60% 以上, 接近 70%, 与原样相近; 可见经 ZnO 处理的非织造材料的可见光透光率取决于非织造材料本身的透过率, 显示了 ZnO 纳米结构薄膜的透明特征。Fig 4 还表明样品 1[#] 与样品 2[#] 的变化规律非常接近, 这说明在这两种不同氧气浓度条件下制备的 ZnO 纳米结构薄膜对紫外线吸收特征接近。

3 结论

采用射频磁控溅射技术, 在不同氧氩比气氛下, 在涤纶纺粘非织造材料表面生长了 ZnO 薄膜。通过扫描电子显微镜及原子力显微镜对所制备的 ZnO 薄膜结构进行表征, 结果表明, 通过此方法制备的 ZnO 薄膜是纳米级的, 其平均晶粒大小为 30 nm ~ 55 nm, 且薄膜的平整度较好。在 300 nm ~ 400 nm 波长范围内, 生长的 ZnO 纳米结构的非织造材料对紫外光表现出较强的吸收能力, 在可见光区的平均透过率达 60% 以上, 表明 ZnO 纳米结构薄膜具有透明特征。

参考文献

- [1] Banerjee A N, Ghosh C K, Chattopadhyay K K, *et al* Thin Solid Films, 2006, 496: 112~ 116
- [2] Am rani B, Ham zaoui S. Catalysis Today, 2004, 89: 331~ 335.

- [3] Giancaterina S, Ben A S, Bachari E M, *et al* Surface and Coatings Technology, 2001, 138: 84~ 94
- [4] Sayago I, Alexandre M, Martinez A, *et al* Synthetic Metals, 2005, 148: 37~ 41.
- [5] 刘顺华 (L U Shun-hua), 郭辉进 (GUO Hui-jin). 功能材料与器件学报 (Journal of Functional Materials and Devices), 2002, 8(3): 213~ 217.

Properties of ZnO Films Grown on Nonwovens

DENGBing-yao^{1,2}, WEIQiu-fu¹, GAOWeidong¹, YANXiong²

(1. Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214122, China;

2. Donghua University, Shanghai 200051, China)

ABSTRACT: A magnetron sputtering was used in this study to grow zinc oxide (ZnO) films on the PET spunbonded nonwoven materials at room temperature. The microstructures of ZnO films built on the nonwoven substrate was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic force microscopy (AFM). An UV/vis spectrophotometer was also used to examine the transmittance of the samples. Results show that the ZnO films are in nanoscale, and their grains vary from 30 nm to 55 nm. The nonwovens deposited with transparent nanostructure ZnO films show better UV absorption, and the transmittance is over 60% in visible light wavelength region.

Keywords: ZnO films; RF magnetron sputtering; nonwoven; SEM; AFM; transmittance

(上接第100页。continued from p. 100)

Composite Polymer Electrolytes Based on the Low Cross-Linked Copolymer of Linear and Hyperbranched Polyurethanes

HONG Ling, SHILiyi

(Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200436, China)

ABSTRACT: Low cross-linked copolymer of linear and hyperbranched polyurethane (CHPU) was prepared. The DSC curve shows that the copolymer CHPU 30 has a lower T_g than the hybrid of linear and hyperbranched polyurethane MHPU 30. The FT-IR spectra of the electrolytes shows that the coordination degree of carbonyl groups with Lithium ion in the copolymer is higher than in the hybrid. Raman spectra indicates that the copolymer can dissolve more lithium salt than the corresponding hybrid polymer electrolytes. The salt aggregates does not appear even at the salt concentration of $EO/\text{Li}^+ = 2$. At salt concentration $EO/\text{Li}^+ = 4$, the electrolyte CHPU 30/ LiClO_4 reaches its maximum conductivity, $1.51 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ at 25 °C. It is also shown that the conductivity keeps increasing with increasing concentration of hyperbranched polyurethane from 10% to 30%.

Keywords: hyperbranched; copolymer; polymer electrolytes; polyurethane