

# 两步法制备超疏水性 ZnO 纳米棒薄膜<sup>\*</sup>

公茂刚 许小亮<sup>†</sup> 曹自立 刘远越 朱海明

(中国科学院中国科学技术大学结构分析重点实验室, 合肥 230026)

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(2007 年 12 月 27 日收到, 2008 年 8 月 13 日收到修改稿)

采用两步法制备了超疏水性 ZnO 纳米棒薄膜, 在用磁控溅射在普通玻璃衬底上生长一层 ZnO 籽晶层基础上, 利用液相法制备了空间取向高度一致的 ZnO 纳米棒阵列, 经修饰后由亲水性转变为超疏水性. 用扫描电子显微镜观察了纳米棒的表面结构, 用接触角测量仪测出水滴在 ZnO 纳米棒薄膜表面的接触角为  $151^\circ \pm 0.5^\circ$ , 滚动角为  $7^\circ$ . 用 Cassie 模型对 ZnO 纳米棒薄膜的超疏水性进行了验证.

关键词: ZnO 纳米棒, 超疏水, 两步法

PACC: 6810C, 6845, 6840

## 1. 引言

浸润性是固体表面的重要特征之一, 也是最为常见的一类界面现象, 它是由表面的微观几何结构和表面的化学组成共同决定的<sup>[1]</sup>. 浸润性不仅直接影响自然界中动、植物的各种生命活动, 而且在人类的日常生活、工农业生产和科学技术中起着重要作用. 浸润性可以用固体表面上的接触角来衡量, 人们通常把接触角小于  $90^\circ$  的固体表面称为亲水表面, 大于  $90^\circ$  的表面称为疏水表面, 超过  $150^\circ$  的称为超疏水表面. 由于超疏水性表面在自清洁材料和微流体器件中有着重要的应用, 最近几年引起了人们广泛的研究兴趣<sup>[2-11]</sup>. 通过对荷叶等具有超疏水性植物叶子的研究表明<sup>[12]</sup>, 超疏水性界面的获得主要决定于两个方面, 一是固体表面形貌, 再就是低表面能物质的修饰.

ZnO 是宽禁带半导体材料, 室温下带隙为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV, 使其在紫外—可见区域成为优异的光电材料, 在传感器、电容器、半导体激光器、荧光材料、吸波材料以及导电材料等诸多领域有着广泛的应用<sup>[13-15]</sup>. 最近 Guo 等<sup>[16]</sup>利用 sol-gel 法生长的 ZnO 纳米棒薄膜, 实现了疏水性. sol-gel 法生长 ZnO 纳米棒薄膜, 需要先制备前驱体、水解前驱

体形成胶体颗粒, 再将形成的胶体收集起来形成溶胶, 然后用旋涂法<sup>[17]</sup>将制备好的溶胶分几次旋涂到衬底上, 在每一次旋涂完后退火, 目的是为了增加黏附性和晶粒取向, 再用水浴法生长 ZnO 纳米棒. 该方法制备过程比较烦琐, 重复率不高<sup>[18]</sup>. 本文用两步法制备出了 ZnO 纳米棒薄膜, 即用磁控溅射在普通玻璃衬底上生长一层 ZnO 籽晶层基础上, 利用液相法制备空间取向高度一致的 ZnO 纳米棒阵列, 最后用含氟有机物修饰表面. 在简化了制备工艺和具有高重复率的同时, 同样达到了超疏水性.

## 2. 实验内容

### 2.1. ZnO 纳米棒的制备与表面修饰

将玻璃衬底放在无水乙醇中超声清洗 10 min, 在去离子水中超声 5 min, 放在干燥箱中干燥备用. 用磁控溅射法制备 ZnO 籽晶层, 衬底温度为室温, 溅射功率 100 W, 生长速率为  $1 \text{ \AA/s}$ , 镀膜时间为 100 s, 在  $400^\circ\text{C}$  下退火 1 h 备用. 将醋酸锌 0.3293 g 加入 60 ml 去离子水中搅拌, 然后将六亚甲基四氨 0.2103 g 加入搅拌, 两者的浓度均为 0.05 mol/L. 将衬底竖直放在上述溶液中, 最后放入恒温槽中,  $80^\circ\text{C}$  下水浴生长. 这里值得强调的是竖直放置衬底, 因为竖直放

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 50472008) 安徽省自然科学基金(批准号 070414187) 和国家基础科学人才培养基金(批准号 J0630319)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: xlxu@ustc.edu.cn

置时,纳米棒只能靠吸附溶液中的 ZnO 来进行生长 如图 1(a)所示,这样就有利于棒与棒之间可以分开形成空隙.但是水平放置时,不但纳米棒可以吸附溶液中的 ZnO,而且溶液中的 ZnO 在重力的作用

下沉积到纳米棒之间的空隙中,使纳米棒黏附在一起 如图 1(b)所示,不利于在棒与棒之间形成空隙.而棒与棒之间的分离又是增大液/气接触面积分数的关键,下面会进一步讨论.

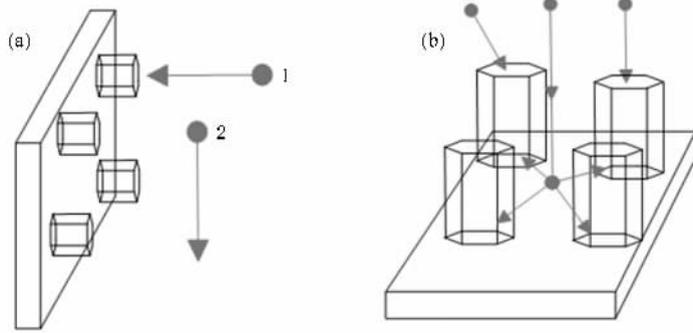


图 1 ZnO 纳米棒在衬底 (a)垂直放置及 (b)水平放置时的生长机理 (1 表示吸附生长 2 表示重力沉积生长)

将制备好的长有 ZnO 纳米棒的衬底先放入浓度为 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 5 min,用去离子水冲洗,干燥.再将衬底放入 HTMS (heptadecafluorodecyltrimethoxy-silane, 十七氟癸脂三甲基色氨酸硅烷)浓度为 2% 的甲苯溶液中修饰 24 h,得到超疏水性表面.将 5  $\mu$ L 水滴滴在薄膜表面,测得最佳静态接触角为  $151^\circ \pm 0.5^\circ$ ,滚动角为  $7^\circ$ .接触角与滚动角都是不同薄膜表面取 5 个不同的点进行测量,然后取平均.

### 3. 结果与讨论

Wenzel 模型<sup>[19]</sup>和 Cassie 模型<sup>[20]</sup>描述了表面结构和表面的化学组分对疏水性的影响.两种理论都

强调了表面形貌是影响物质润湿性的重要因素. Wenzel 模型假设液滴完全浸入到粗糙结构的凹槽中,而 Cassie 模型则认为液滴并没有浸入到凹槽里面,接触面是一种液/固、液/气及固/气的复合接触,液/气接触面积分数对疏水性起着决定性作用.对于超疏水性界面,Cassie 模型更接近于实际.

磁控溅射制备的 ZnO 籽晶层薄膜的 SEM 图如图 2(a)所示,可看出用磁控溅射法镀的 ZnO 籽晶层在空气中 400 $^\circ$ C 退火后,是粒径大小较均匀的小颗粒分布;SEM 图像(图 2(b))显示,ZnO 纳米棒在衬底上生长的非常整齐,末端是正六边形(图 2(c)),分布也很均匀.表明 ZnO 纳米棒是严格地沿 c 轴向生长.

由于在 ZnO 纳米棒之间存在着大量分布均匀

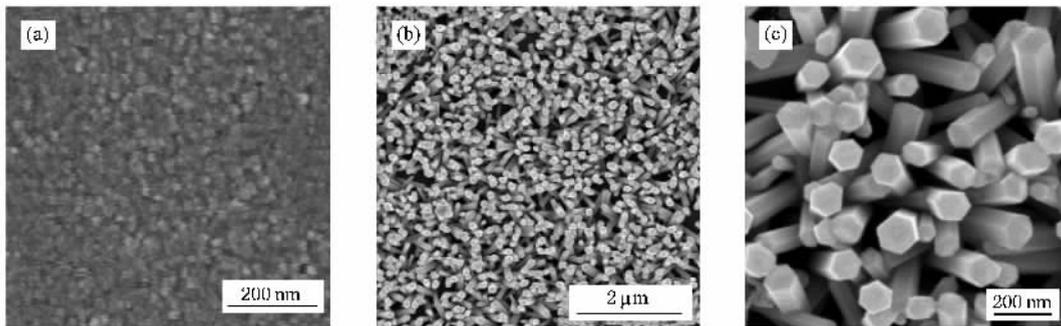


图 2 (a)在空气气氛、400 $^\circ$ C 退火的籽晶层 (b)(c) ZnO 纳米棒的 SEM 图

的空隙,增大了表面的液/气接触面积分数,因此经

HTMS 修饰后的 ZnO 纳米棒薄膜比经 HTMS 修饰的

光滑的 ZnO 薄膜具有更强的疏水性.图 3(a)是 5  $\mu\text{L}$  的水滴滴在用 HTMS 修饰后的光滑 ZnO 薄膜上的照片,接触角为  $114.5^\circ \pm 0.5^\circ$ .图 3(b)是 5  $\mu\text{L}$  的水滴滴在用 HTMS 修饰后的 ZnO 纳米棒薄膜上的照片,接触角为  $151^\circ \pm 0.5^\circ$ ,滚动角为  $7^\circ$ (滴水滴时,水滴容



图 3 在(a)修饰后平滑 ZnO 薄膜(b)修饰后 ZnO 纳米棒薄膜以及(c)未修饰的 ZnO 纳米棒薄膜上的液滴形态

外,还需要有低表面能的物质进行修饰,才能获得超疏水性表面.常用的修饰剂一般为含氟的有机物,通过化学反应将含氟的链枝嫁接到粗糙结构的末端,达到超疏水性的效果.图 3(c)是 5  $\mu\text{L}$  的水滴滴在没有用 HTMS 修饰的 ZnO 纳米棒薄膜上的照片,水滴在其表面的接触角约为  $29^\circ \pm 0.5^\circ$ .将图 3(b)和(c)对比可以看出,低表面能的物质可以增大接触角,这也正好验证了 Wenzel 和 Cassie 模型,物质表面的化学组分影响物质表面的润湿性.

Cassie 与 Baxter 从热力学角度分析,得出了适合任何复合表面接触的 Cassie-Baxter 方程<sup>[20]</sup>

$$\cos\theta^* = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2, \quad (1)$$

$$f_1 + f_2 = 1, \quad (2)$$

$\theta^*$  为复合表面的表观接触角, $\theta_1, \theta_2$  分别为两种介质上的本征接触角, $f_1, f_2$  分别为这两种介质在表面上的面积分数.此处介质 2 为空气, $\theta_2$  为  $180^\circ$ ,所以

(1) 式可以简化为

$$\cos\theta^* = f_s\cos\theta_e + f_s - 1, \quad (3)$$

$f_s$  为介质 1,即 ZnO 纳米棒表面的面积分数, $\theta_e$  为水滴在光滑 ZnO 薄膜上本征接触角(即测量值  $\theta_e = 114.5^\circ$ ).

ZnO 纳米棒薄膜表面的固/气接触面积分数主要决定于 ZnO 纳米棒的直径  $d$ (正六边形两条平行边之间的距离)和纳米棒的密度  $D$ .由图 3(c)计算出 ZnO 纳米棒的直径  $d$  在 70—110 nm 之间,其中 90% 以上在 85—105 nm 之间.经计算得  $d = 91 \pm 2$

nm, $D = 2.825 \times 10^9$  根/ $\text{cm}^2$ .易跳跃下来,而不易黏附在薄膜上).对比图 3(a)和(b)可以看出,由于 ZnO 纳米棒的存在,使 ZnO 薄膜表面具有很高的液/气接触面积,进而增大了液滴的接触角,减小了滚动角.

一般来说,除了要有较高的液/气接触面积分数

nm, $D = 2.825 \times 10^9$  根/ $\text{cm}^2$ .

由 ZnO 表面是正六边形,直径为  $d$ ,纳米棒的密度为  $D$ ,得

$$f_s = \left(2 \times \frac{\sqrt{3}}{12}d^2 + \frac{d^2}{2\cos 30^\circ}\right)D = \frac{\sqrt{3}}{2}d^2D. \quad (4)$$

将  $d = 91 \text{ nm} = 9.1 \times 10^{-6} \text{ cm}$ , $D = 2.825 \times 10^9/\text{cm}^2$  代入(4)式,得

$$f_s = 0.2026, \quad (5)$$

将(5)式代入(3)式,得  $\theta^* = 151.8^\circ$ .而实验中实际观测到的接触角  $\theta^* = 151^\circ$ ,实验值与理论值符合得很好.

由(3)和(4)式可以看出,适当减小 ZnO 纳米棒的直径  $d$  和纳米棒的密度  $D$ ,可以减小固/液表面的接触面积,增大接触角  $\theta^*$ ,进而提高超疏水性效果.我们将继续这方面的研究.

## 4. 结 论

我们利用工艺简单的两步法在玻璃衬底上生长了 ZnO 纳米棒阵列,经 HTMS 修饰后实现了超疏水功能.通过 ZnO 纳米棒在衬底竖直放置和水平放置时的生长机理的研究,得出衬底在竖直放置的情况下,有利于 ZnO 纳米棒的分离生长,使棒与棒之间形成空隙.由 Cassie-Baxter 模型知,这些空隙对超疏水性起着非常关键的作用.将样品静置在空气中 6 个月后,实验测得接触角几乎没有变化,说明 ZnO 纳米棒薄膜经修饰后的超疏水性功能具有很好的稳定性.这无疑给 ZnO 的应用提供了更广阔的空间.

- [ 1 ] Jiang L , Wang R , Yang B , Li T J , Tryk D A , Fujishima A , Hashimoto K , Zhu D B 2000 *Pure Appl. Chem.* **72** 73
- [ 2 ] Richard D , Clanet C , Quere D 2002 *Nature* **417** 811
- [ 3 ] Erbil H Y , Demirel A L , Avcı Y , Mert O 2003 *Science* **299** 1377
- [ 4 ] Gao X F , Jiang L 2004 *Nature* **432** 36
- [ 5 ] McHale G , Shirtcliffe N J , Newton M I 2004 *Analyst* **129** 284
- [ 6 ] Krasovitski B , Marmur A 2005 *Langmuir* **21** 3881
- [ 7 ] Narita M , Kasuga T , Kiyotani A 2000 *J. Jpn. Inst. Light Met.* **50** 594
- [ 8 ] Thieme M , Frenzel R , Schmidt S , Simon F , Hennig A , Worch H , Lunkwitz K , Scharnweber D 2001 *Adv. Eng. Mater.* **3** 691
- [ 9 ] Shirtcliffe N J , McHale G , Newton M I , Perry C C 2005 *Langmuir* **21** 937
- [ 10 ] Zhang X , Shi F , Yu X , Liu H , Fu Y , Wang Z Q , Jiang L , Li X Y 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 3064
- [ 11 ] Jiang L , Zhao Y , Zhai J 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 4338
- [ 12 ] Jiang L 2003 *Mod. Sci. Instrum.* **3** 6
- [ 13 ] Chang Y L , Zhang Q F , Sun H , Wu J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2399 ( in Chinese ] 常艳玲、张琦锋、孙 晖、吴锦雷 2007 物理学报 **56** 2399 ]
- [ 14 ] Cao Q , Li X Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1572 ( in Chinese ] 曹琦、李相银 2004 物理学报 **53** 1572 ]
- [ 15 ] Zhang D H , Wang Q P , Xue Z Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1484 ( in Chinese ] 张德恒、王卿璞、薛忠营 2003 物理学报 **52** 1484 ]
- [ 16 ] Guo M , Diao P , Cai S M 2007 *Thin Solid Films* **515** 7162
- [ 17 ] Feng X J , Feng L , Jin M H , Zhai J , Jiang L , Zhu D B 2004 *J. American Chem. Soc.* **126** 62
- [ 18 ] Yu H D , Zhang Z P , Han M Y , Hao X T , Zhu F R 2005 *J. American Chem. Soc.* **127** 2378
- [ 19 ] Wenzel R N 1936 *Ind. Eng. Chem.* **28** 988
- [ 20 ] Cassie A B D , Baxter S 1944 *Trans. Faraday Soc.* **40** 546

# Two-step growth of superhydrophobic ZnO nanorod array films<sup>\*</sup>

Gong Mao-Gang Xu Xiao-Liang<sup>†</sup> Cao Zi-Li Liu Yuan-Yue Zhu Hai-Ming

( *Structure Research Lab , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China* )

( *Department of Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China* )

( Received 27 December 2007 ; revised manuscript received 13 August 2008 )

## Abstract

Well-aligned ZnO nanorod array films ( ZnO-NAFs ) were coated on common glass substrate by two-step method. A thin buffer layer of ZnO seeds were first deposited via RF magnetron sputtering , the ZnO-NAFs were then grown in a simple aqueous solution. We report a surface-modification induced hydrophilicity to superhydrophobicity transition on ZnO-NAFs. The sample was characterized by scanning electron microscopy ( SEM ). The surfaces of ZnO-NAFs was superhydrophobic with a three-phase contact angle of  $151^\circ \pm 0.5^\circ$  , while the sliding angle is  $7^\circ$ . The superhydrophobicity of ZnO-NAFs was validated by Cassie 's model.

**Keywords :** ZnO nanorod array , superhydrophobicity , two-step method

**PACC :** 6810C , 6845 , 6840

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50472008 ) , the Natural Science Foundation of Anhui Province , China ( Grant No. 070414187 ) and the National Science Fund for Talents in Basic Science ( Grant No. J0630319 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : xlxu@ustc.edu.cn