文章编号: 1004-0609(2007)10-1690-05

## HF 对微纳米 ZnO 的形貌及其润湿性的影响

刘长松1,王 玲1,李志文1,许 桢1,黄继华2

(1. 青岛理工大学 机械工程学院,青岛 266033;2. 北京科技大学 材料科学与工程学院,北京 100083)

**摘 要**:利用氢氟酸(HF)的调控作用,基于低温(95 ℃)液相技术制备具有不同形貌和不同润湿性能的微纳米 ZnO, 研究氢氟酸对其形貌及润湿性的影响。结果表明,随着 HF 加入量的不断增加, ZnO 的形貌从"短棒"、"球形"、"花 形"到"线形"发生变化,相应表面的水接触角越来越大;当在 40 mL 反应溶液中加入 400 μL 5%的 HF 时, ZnO 的 形貌变为具有纳米亚结构的"微球"形,其表面开始显示出超疏水性。各种形貌 ZnO 表面在真空紫外光和暗室保存 的循环作用下均具有疏水/超亲水快速可逆改变特性。

关键词: ZnO; HF; 微观形貌; 润湿性; 液相技术 中图分类号: TN 304.2; O 647.11 文献标识码: A

# Effect of hydrofluoric acid on morphology and wettability of micro-nano ZnO powders

LIU Chang-song<sup>1</sup>, WANG Ling<sup>1</sup>, LI Zhi-wen<sup>1</sup>, XU Zhen<sup>1</sup>, HUANG Ji-hua<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China;
 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Several kinds of micro-nano ZnO powders with different morphologies and wettabilities were prepared by low-temperature solution method, based on the control of hydrofluoric acid (HF) additives. The results reveal that both the morphology and the wettability change with the quantity of HF adding in the reaction solution; when the quantity of HF increases, the morphology of ZnO changes from "rod", "sphere" and "flower" to "wire", and the corresponding water contact angle increases. When 5% HF of 400  $\mu$ L is added into the 40 mL reaction solution, the morphology of ZnO demonstrates a microsphere with sub-nanostructures, whose surface shows superhydrophobic properties. In addition, all the wettabilities of the ZnO powders with different structures can be reversibly switched circularly by alternation of VUV irradiation, dark storage.

Key words: ZnO; HF; morphology; wettability; solution method; hydrofluoric acid

纳米 ZnO 材料作为一种具有优异光/电性能的宽 禁带半导体材料,因其具有纳米尺寸效应、量子限域 效应与表面效应而倍受关注。已有的研究表明,不同 微纳米 ZnO 往往具有不同的性能(例如,〈0001〉高度 取向的 ZnO 纳米线阵列可用做室温紫外激光器<sup>[1]</sup>;四 角锥状纳米 ZnO 具有强蓝光发射特性<sup>[2]</sup>),因此纳米 ZnO 的形貌研究对其应用具有重要的意义。由于制备 条件的不同,ZnO 纳米晶体本身形貌会发生很大的变 化。人们已经通过各种液相或气相技术,得到多种形 态的 ZnO 纳米颗粒,如纳米线(棒)、纳米管、纳米环、 纳米带、纳米弹簧、纳米笼、纳米花以及梳形、四角 状等纳米结构<sup>[3-6]</sup>。

基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金资助项目;山东省教育厅科技计划重大资助项目(J05D08);青岛市科技发展计划资助项目(05-1-JC-89) 收稿日期: 2007-03-04;修订日期: 2007-06-29

通讯作者: 刘长松, 博士, 副教授, 硕士生导师; 电话: 13646480813; E-mail: csl@qtech.edu.cn

目前关于微纳米 ZnO 性能方面的研究大多集中 在光学、电学方面,而对于它的润湿性方面,报道的 却不多。润湿性是固体表面的重要特征之一,在人类 的日常生活与工农业生产中起着重要作用<sup>[7]</sup>。 Fujishima 研究小组率先研究了纳米 ZnO 的润湿性 能<sup>[8]</sup>:他们采用热解喷涂法获得 ZnO 薄膜,测量其水 滴接触角(CA)为 109°,并研究了该薄膜表面的紫外光 (UV)诱导润湿性转变行为。随后通过各种技术手段, 如液相法<sup>[9]</sup>、化学池法<sup>[10]</sup>、化学气相沉积技术<sup>[11]</sup>、电 化学沉积<sup>[12]</sup>、溶液浸入模板法 (solution-dipping template method)<sup>[13]</sup>等技术也制备了各种微纳米结构 ZnO 薄膜,均具有不同的润湿特性。本文作者利用一 种简单的液相技术,通过氢氟酸(HF)调控 ZnO 的各种 不同微/纳米结构,从而调控 ZnO 表面的润湿性,研 究氢氟酸对微纳米 ZnO 形貌及润湿性的影响。

### 1 实验

#### 1.1 微纳米 ZnO 的制备

分别取 20 mL 等摩尔浓度(0.1 mol/L)的硝酸锌 (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)和六次甲基四胺(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)溶液混合,并用 磁力搅拌器充分搅拌。在搅拌过程中,以约 60 滴/min 的速度往上述混合溶液中滴加体积分数为 5%的氢氟 酸(HF)溶液,继续搅拌 10 min,作为制备 ZnO 的反应 溶液。采用 ITO 玻璃片作为 ZnO 沉积的基底。将清洗 干净的 ITO 玻璃片和盛有十八烷基三甲氧基硅烷的小 瓶同时放在一个大的聚四氟乙烯杯中,然后将这个四 氟乙烯杯密闭,放在 150 ℃恒温箱中保温 30 min,完 成玻璃片基底的功能化处理过程<sup>[14]</sup>。将功能化处理的 玻璃片放到存有反应溶液的密闭容器中,在 95 ℃恒 温箱中保温数小时。最后,将覆盖有微纳米 ZnO 的玻 璃片取出,用二次去离子水彻底清洗,用高纯氮气吹 干,以备表征和检测。

#### 1.2 微纳米结构 ZnO 的润湿特性研究

将上述制备的样品放在波长为 172 nm 的真空紫 外光(VUV)下实施光照处理不同时间, 然后将其在暗 室中放置 6 d; 依次循环, 研究各种微纳米 ZnO 的润 湿性特性。

#### 1.3 微纳米结构 ZnO 表征

用扫描电镜(SEM, Hitachi 3500N)对所得样品进 行形貌观察,利用能谱仪(EDS, Thermo Noran)分析样 品的元素成分,用接触角测定仪(芬兰 KSV 公司 CAM101)对所得样品进行接触角测量,以对其润湿性进行表征。用 PH 计(PH 501,新加坡 EUTCH 仪器公司)测量反应溶液的 pH 值,以对反应过程进行控制。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 微纳米 ZnO 的微观形貌

图1所示为反应溶液中滴加不同数量HF反应2h 时各种微纳米 ZnO 的 SEM 形貌。由图可见,在未加 HF 时,得到的是 ZnO 微纳米棒:这些棒的直径约 100~400 nm, 长径比约为 6~10, 取向性比较差(见图 1(a))。当在反应溶液中加入 150 µL 的 HF 后,得到的 是较稀少的直径约 1~2 µm,长径比约为1的短棒 (见 图 1(b))。HF 的加入量为 400 µL 时, ZnO 为具有纳米 亚结构的、直径约 30 µm 的微米球,纳米亚结构为 100~200 nm 宽的花瓣(见图 1(c))。当 HF 的加入量为 1 200 µL 时, ZnO 变为直径约 1~3 µm、长约 50~60 µm 的微米线,并且具有同样长度的微米线从一个中心出 发,自组织成射线型的花形结构(见图 1(d))。当 HF 加 入量继续增加至1700 µL 时,这些花形结构消失,变 成无取向的、直径约 0.6~1 µm,长约 50~80 µm 的微 米线。研究还发现,上述各种 ZnO 的形貌结构与反应 时间关系不大: 随反应时间延长, ZnO 的上述形貌结 构不会发生变化,只是在基底上的分布会变得更加密 集。图 1(f)所示是图 1(c)的能谱图(其它情况的能谱图 与之非常相似),可见生成的产物中除了 O 就是 Zn, 说明产物中几乎不含杂质。表 1 列出了不同 HF 加入 量对应的 ZnO 形貌。

另外从图 1 还可以看出,当 HF 加入比较少时, ZnO 的形貌变化主要体现在直径变粗、长径比减小。 这显然与 H<sup>+</sup>对 ZnO 晶体沿 *c* 轴方向生长的抑制作用 有关<sup>[15]</sup>;同时,H<sup>+</sup>的加入减少了可与 Zn<sup>2+</sup>发生反应的 OH<sup>-</sup>浓度,因此形核的数量也减少,从而导致生成的 ZnO 短棒比较稀疏。当 HF 加入量达到一定程度后, 由于 HF 具有高的蒸汽压,因此反应溶液中的晶核不 易聚集,从而使生成物变得更不易富集<sup>[6,16]</sup>,这样就 更容易生成的"单根、独立"的微米线(而不是聚集成 "球"形或"花"形)。显然,在上述 ZnO 形貌 "球"--"花"-"线"的显著变化过程中,F<sup>-</sup>和 HF 的高蒸汽 压特性起到了重要作用,但其具体作用机制需要进一 步研究。

#### 2.2 微纳米结构 ZnO 的润湿性

各种形貌 ZnO 的水接触角如图 2 所示,图 2 中的



图1 不同 HF 加入量时微纳米 ZnO 的 SEM 形貌及典型的能谱(EDS)

**Fig.1** SEM images of ZnO with micro-nanostructure under different HF addition and representative energy diffraction spectrum: (a) 0; (b) 150  $\mu$ L; (c) 400 mL; (d) 1 200  $\mu$ L; (e) 1 700  $\mu$ L; (f) Representative energy diffraction spectrum 400  $\mu$ L. (Inserts of Fig.1 (a) and (b): schematic images; Inserts of Fig.1 (c) and (d): high magnification images)

Sample No.	ΗF additions/μL	pH value after HF adding	Morphology of ZnO	Corresponding to SEM images
1	0	6.6	Sub-micro-rods with aspect ratio of 6-10	Fig.1(a)
2	150	5.9	Micro-rods with aspect ratio of 1	Fig.1(b)
3	400	5.6	Micro-spheres with sub-nanostructures	Fig.1(c)
4	1 200	4.5	Radiate-like flowers composed of micro-rods with equal length	Fig.1(d)
5	1 700	4.1	Micro-rods with aspect ratio larger than 50	Fig.1(e)

表1 HF 加入量及相应的 ZnO 形貌
----------------------

Table 1 Summary of ZnO morphology results and corresponding to HF additions

样品 A、B、C、D 和 E 分别对应图 1(a)、(b)、(c)、(d) 和(e)。由图可以看出,随 HF 的加入量依次增加,各 种形貌结构 ZnO 的水接触角也依次增加;当 ZnO 的 形貌变为"花"形(样品 C)后,ZnO 表面的水接触角超 过 150 ℃,即此时显示了超疏水特征。更为有趣的是, 当 HF 的加入量小于 150 µL 或大于 1 700 µL 时, ZnO 的形貌均为一维结构(分别见图 1(a)和图 1 (e)),但这 两种表面的润湿性却有明显不同:前者的接触角只有



图 2 不同 HF 加入量时微纳米结构 ZnO 表面的水接触角。 Fig.2 Water contact angles of ZnO with micro-nanostructures under different HF additions: Samples A, B, C, D and E corresponding to (a), (b), (c), (d) and (e) in Fig.1, respectively

109°,而后者达到了 161°,具有超疏水特征,这可能 与生成物 ZnO 表面受到了某种氟化物的修饰作用有 关。图 3 所示为在各种情况下相应的 ZnO 表面上水滴 的光学照片,图 3(a)、(b)、(c)、(d)和(e)分别对应图 1(a)、(b)、(c)、(d)和(e)及图 2 中的样品 A、B、C、D 和 E。



图 3 不同 HF 加入量时微纳米结构 ZnO 表面上水滴的光学 照片

**Fig.3** Optical graphs of water drops on surfaces of ZnO with micro-nanostructures under different HF additions: (a), (b), (c), (d) and (e) corresponding to samples A, B, C, D and E in Fig.2 or (a), (b), (c), (d) and (e) in Fig.1, respectively

#### 2.3 微纳米 ZnO 的光响应润湿性可变特性

上述各种形貌的 ZnO 经过 172 nm 真空紫外光 (VUV)以及暗室保存一段时间的处理后,均显示了同 样特征: VUV 的光照数十分钟后,由于 ZnO 自身具 有的半导体特性<sup>[8]</sup>,可使 ZnO 表面具有超亲水的特征 (接触角<5°,见图 4(b)),说明此时薄膜表面基本被水 覆盖;而将 VUV 光照后的超亲水 ZnO 在暗室中放置 数天后,则该薄膜表面恢复到其原有的疏水特征(见图 4(a))。经过几次上述循环处理,ZnO 薄膜表面的润湿 性则循环改变,显示出了(超)疏水/超亲水的可逆性转 变。图 4 所示为"球"形 ZnO(其 SEM 像见图 1(c))呈超 疏水和超亲水特征时薄膜表面上的水滴形状。



Dar storage

#### 图 4 微纳米结构 ZnO 表面呈疏水/超亲水可逆转变的水滴 典型光学照片

**Fig.4** Representative optical graphs of water drop on surface of ZnO with micro-nanostructure to demonstrate reversible wettability: (a) Alternation of VUV irradiation, water contact angle  $151^{\circ}$ ; (b) Dark storage, water contact angle  $0^{\circ}$ 

由此可见,ZnO 具有疏水/超亲水可逆性转变特性,因此在微流体器件中可以作为润湿特性响应的"智能开关"<sup>[11]</sup>,同时有望利用这种润湿性可变的特性,实现微流体的驱动与控制<sup>[17]</sup>。具有独特润湿性的ZnO微纳米结构在微流体器件上应用的相关研究正在逐步展开。

## 3 结论

1) H<sup>+</sup>、F<sup>-</sup>及 HF 的高蒸汽压在 ZnO 的形核及生长 过程中均起到一定作用,但这 3 种作用在 HF 加入量 不同时表现出的特性不同,从而导致 ZnO 形貌随 HF 加入量的变化而依次发生"短棒"、"球形"、"花形"到 "线形"的变化。

 随 HF 加入量的增加, ZnO 表面的水接触角越 来越大;当 HF 加入量超过 400 μL 后,表面上的水接 触角大于 150°,显示出了超疏水特征。

3) 各种形貌的 ZnO 微纳米结构表面在真空紫外 光和暗室保存的循环作用下均具有疏水/超亲水快速 可逆改变特性。这种光响应润湿可变特性,使其有望 在微流体器件中得到应用。

#### REFERENCES

- Huang M H, Mao S, Feick H, Yan H, Wu Y, Kind H, Weber E, Russo R, Yang P. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers[J]. Science, 2001, 292: 1897–1899.
- [2] 程文德, 吴 萍. 具有四角锥状纳米 ZnO 的制备及强蓝光发射特性[J]. 发光学报, 2006, 27(4): 608-613.
   CHENG Wen-de, WU Ping. Synthesis and strong blue light emission properties of ZnO tetrapod nanostructure[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2006, 27(4): 608-613.
- [3] 倪安泽,丛洪涛,成会明.具有四角状棒一线结构纳米氧化
   锌的制备和性能[J].材料研究学报,2005,19(2):113-117.
   NI An-ze, CONG Hong-tao, CHENG Hui-ming. Synthesis and photoluminescence of tetrapod-like ZnO material with rod-wire nanostructure[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2005, 19(2):113-117.
- [4] 郭 敏, 刁 鹏, 蔡生民.水热法制备高度取向的氧化锌纳 米棒阵列[J].高等学校化学学报, 2004, 25(2): 345-347.
   GUO Min, DIAO Peng, CAI Sheng-min. Hydrothermal prepara tion of highly-oriented ZnO nanorod array films[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25(2): 345-347.
- [5] Wang Z L. Piezoelectric nanostructures: From growth phenomena to electric nanogenerators[J]. MRS Bulletin, 2007, 32(2): 109–115.
- [6] Li Q, Kumar V, Li Y, Zhang H, Marks T J, Chang P H R. Fabrication of ZnO nanorods and nanotubes in aqueous solutions[J]. Chem Mater, 2005, 17(5): 1001–1006.
- [7] 郑黎俊, 乌学东, 楼 增, 吴 旦. 表面微细结构制备超疏水 表面[J]. 科学通报, 2004, 49(17): 1691–1699.
  ZHENG Li-jun, WU Xue-dong, LOU Zeng, WU Dan. Superhydrophobic Surfaces Prepared by Micro/nano structures[J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(17): 1691–1699.

- [8] Sun R D, Nakajima A, Fujishima A, Watanabe T, Hashimoto K. Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO<sub>2</sub> thin films[J]. J Phys Chem B, 2001, 105(10): 1984–1990.
- [9] Feng X, Feng L, Jin M, Zhai J, Jiang L, Zhu D. Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(1): 62–63.
- [10] Shinde V R, Lokhande C D, Mane R S, Han S H. Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect[J]. Appl Surf Sci, 2005, 245: 407–413.
- [11] Liu H, Feng L, Zhai J, Jiang L, Zhu D. Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared ZnO film between superhydrophobicity and superhydrophilicity[J]. Langmuir, 2004, 20(14): 5659–5661.
- [12] Li M, Zhai J, Liu H, Song Y, Jiang L, Zhu D. Electrochemical deposition of conductive superhydrophobic zinc oxide thin films[J]. J Phys Chem B, 2003, 107(37): 9954–9957.
- [13] Li Y, Cai W P, Duan G T, Cao B, Sun F, Lu F. Superhydrophobicity of 2D ZnO ordered pore arrays formed by solution-dipping template method[J]. J Colloid and Interface Science, 2005, 287: 634–639.
- [14] Liu C S, Masuda Y, Wu Y, Yakai O. A simple route for growing thin films of uniform ZnO nanorod arrays on functionalized Si surfaces[J]. Thin Solid Films, 2006, 503: 110–114.
- [15] Tian Z R, Voigt J, Liu J, Mckenzie B, Mcdermott M J, Rodriguez M A, Konishi H, Xu H. Complex and oriented ZnO nanostructures[J]. Nature Mater, 2003, 2: 821–826.
- [16] Zhang J, Sun L, Yin J, Su H, Liao C, Yan C. Control of ZnO morphology via a simple solution route[J]. Chem Mater, 2002, 14(10): 4172–4177.
- [17] Chaudhury M K, Whitesides G M. How to make water full uphill [J]. Science, 1992, 256: 1539–1541.

(编辑 何学锋)