

# Controlled Synthesis of MoO<sub>2</sub>/Au Micro/Nano Arrays and Their Wettability

Rong Zhang, Xuqing Chen, Lirong Qin\*

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing  
Email: [lirongqin@swu.edu.cn](mailto:lirongqin@swu.edu.cn)

Received: Jul. 14<sup>th</sup>, 2020; accepted: Jul. 24<sup>th</sup>, 2020; published: Jul. 31<sup>st</sup>, 2020

## Abstract

The novel MoO<sub>2</sub>/Au micro/nano arrays were synthesized by ion sputtering method using monodisperse polystyrene spheres as a template. The diameters of these polystyrene spheres can be controlled by plasma etching. Then, a layer of Au nanofilm and a layer of MoO<sub>2</sub> nanofilm were deposited sequentially onto the surface of the template. SEM was used to analyse the structure and morphology of the synthesized materials. In the mean time, a contact angle measuring instrument was used to research the wettability of the micro/nano arrays. The result shows that the MoO<sub>2</sub>/Au micro/nano arrays were more hydrophilic than the Au micro/nano arrays, which helps improve electrocatalysis performance.

## Keywords

Polystyrene Spheres, Micro-Nano Array, Wettability, Electrochemical Property

# MoO<sub>2</sub>/Au微纳阵列的控制合成及其浸润性研究

张 荣, 陈旭晴, 秦丽溶\*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆  
Email: [lirongqin@swu.edu.cn](mailto:lirongqin@swu.edu.cn)

收稿日期: 2020年7月14日; 录用日期: 2020年7月24日; 发布日期: 2020年7月31日

## 摘 要

采用液面自组织的方法在洁净的玻璃片表面铺设单层六方密排的聚苯乙烯胶体球阵列, 通过改变等离子刻蚀的时间实现对胶体小球的直径控制, 结合离子溅射Au膜和磁控溅射MoO<sub>2</sub>膜, 最终构筑成为一种新

\*通讯作者。

颖的 $\text{MoO}_2/\text{Au}$ 微纳阵列结构,利用扫描电镜对所合成材料进行形貌表征;同时重点利用接触角测量仪对微纳阵列薄膜的浸润性进行研究,分析水在微纳阵列表面所形成的接触角的角度变化,结果显示沉积 $\text{MoO}_2/\text{Au}$ 微纳阵列比相应的 $\text{Au}$ 微纳阵列更加亲水,有利于材料在水溶液中进行电化学反应。

## 关键词

胶体球,微纳阵列,浸润性,电化学性质

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 前言

浸润性是材料重要的基本属性之一,其用来描述两相界面接触时的状态,也是最为常见的一类界面现象,它是由固体表面微观几何结构和表面化学组成共同决定的。浸润性可以用固体表面上的接触角来衡量,它指的是液相、气相和固相三相交界点上液-气界面与液-固界面间的夹角。在人们生产生活中的众多方面都需要材料拥有特定的浸润性,在自然界中甚至是我们自己的身体中也有很多有趣的现象都与浸润密不可分,这造就了人们对材料表面浸润性机理研究的动力[1]。随着研究的进行,人们从自然界中的生物材料上发现,材料表面微纳级别的结构是影响浸润性的一个重要因素。随着近几十年纳米材料的蓬勃发展,越来越多的人造微纳米结构被用于调节材料表面浸润性。浸润性金属表面在防腐防污、防结冰、生物医药、能量储存方面也有着广阔的应用前景[2] [3]。因此研究金属纳米材料表面的浸润性有着重要的应用价值。

纳米阵列结构,是在一定衬底上选用相应的纳米结构单元诸如团簇、颗粒、纳米丝、纳米级孔洞等按照一定规律组成的一种结构阵列,它是纳米材料体系的一个重要组成部分,宏观的纳米结构不仅具有组成单元的特性,并且由于单元之间的耦合效应,还会产生一些新效应。如对表面增强拉曼散射(SERS)的贡献远大于单位个体贡献的几何叠加。为了得到在宏观尺度上的良好性能,可以在多尺度范围内对材料的结构进行调控,最终得到在微米尺度的结构单元上拥有纳米级别的粗糙度,即微纳阵列结构。而将微纳阵列结构单元在衬底上按照特定的方式规则、有序排列,就可以得到周期性微纳阵列结构,以期获得优异的,兼具有纳米结构和微米尺度材料的特性。周期性微纳阵列结构不仅具有微米材料的高表面活性和比表面积,还具有块体材料的结构稳定性和强度。因此在众多领域,都有相关应用,例如纳米集成光子学、太阳能电池、电化学分析、医学成像以及表面增强拉曼光谱等领域[4]。

目前,从形状规则到任意形状的金属纳米颗粒,从随机分布的到有序排列的金属纳米颗粒等,金属微纳阵列结构的研究越来越成熟。目前常用的制备方法有模板法,刻蚀法,化学合成法,微接触印刷法。各种方法既有其优点也有其缺点,基于实验条件,易操作程度等,本研究选择用模板法,此方法既利用了自组织法简单、便捷的优点,又克服了自组织法只适合于特定材料和特定形态体系的缺点,且该方法成本低廉,操作简便,形成的尺寸形态易于控制,易于实现规模化,普及化,这为纳米结构阵列的器件化提供了基础[5]。本研究采用液体表面组合法制备 PS 微球密排模板,此方法可在大面积范围内呈现良好的有序性,设备简单且耗时短。衬底上的单分散胶体球悬浮液在溶剂(通常是水)蒸发到一定程度时,即水层厚度与胶体球直径相接近时,在悬浮液边缘处开始形核;水进一步蒸发使得胶体球顶部露出水面,

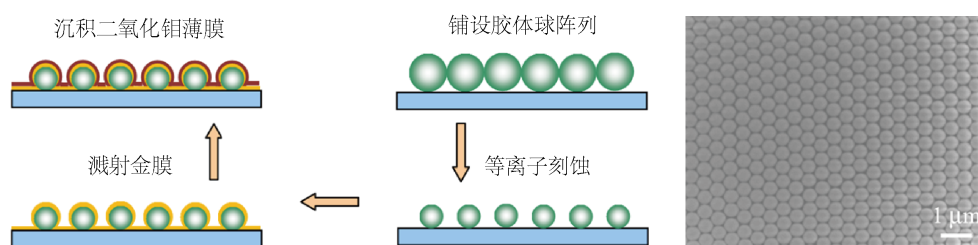
进而在球与球之间形成弯液面，在表面张力的作用下，胶体球靠拢在一起；进一步蒸发球与球之间弯液面的水分，引起外部的水分向晶核流动，由于对流输运作用，胶体球逐渐向晶核靠近，胶体球逐渐长大。这样就自发实现了大面积有序组装。之后，再将漂浮于液面的 PS 单层膜转移至衬底上便可得到大面积、高质量的有序 PS 微球单层模板。

二氧化钼( $\text{MoO}_2$ )是具有类金属的低电阻率、高熔点和高化学稳定性的过渡金属氧化物，其高效的电荷传输特性使它在催化剂、电致变色显示器、锂离子电池和超级电容器等方面具有广泛的应用前景[6] [7]。据我们了解，目前关于二氧化钼微纳阵列的合成及其浸润性的研究还未见文献报道，因此本实验的研究内容具有很好的新颖性。本研究通过改变等离子刻蚀的时间实现了对胶体小球的直径控制，结合离子溅射 Au 膜和磁控溅射  $\text{MoO}_2$  膜，构筑成为一种新颖的  $\text{MoO}_2/\text{Au}$  微纳阵列结构，利用扫描电子显微镜等对所合成材料进行结构和形貌的表征分析；同时重点利用接触角测量仪对微纳阵列的浸润性进行研究，分析水在  $\text{MoO}_2/\text{Au}$  薄膜表面所形成的接触角的角度变化。本研究不但提供了钼基微纳结构的调控合成方法，也进一步研究了钼基微纳阵列的电化学性能与浸润性的关系。

## 2. 实验

### 2.1. 胶体晶体模板的制备

实验中制备二维胶体晶体模板所用的 500 nm 的单分散聚苯乙烯(PS)球是从 Alfa Aesar 公司采购。乙醇、丙酮、浓硫酸、十二烷基硫酸钠等化学试剂均为分析纯购自重庆川东化工公司，所用蒸馏水和去离子水为实验室利用超纯水机(Molresearch1010)自制，所用高纯金靶(99.999%)和钼靶(99.999%)均为定制加工。样品的制备过程如图 1 所示。首先，玻璃衬底通过以下程序清洗：(1) 在丙酮中超声清洗 40 min，然后用蒸馏水清洗；(2) 在乙醇中超声清洗 40 min，然后用蒸馏水清洗；(3) 在蒸馏水中超声清洗 60 min 后用蒸馏水换洗；(4) 将衬底置于浓硫酸: $\text{H}_2\text{O}_2$  为 3:1 的混合液中浸泡 8 h，接着超声 60 min 后用蒸馏水清洗；(5) 置于氨水:双氧水:去离子水为 1:1:3 的混合液中超声 60 min，用蒸馏水清洗后置于蒸馏水中待用。



**Figure 1.** Schematic illustration of the fabrication of  $\text{MoO}_2/\text{Au}$  micro/nano arrays and the corresponding SEM image of PSS array

**图 1.** 基于刻蚀的单层胶体模板法合成  $\text{MoO}_2/\text{Au}$  微纳阵列的示意图及胶体球阵列的 SEM 图

用一定比例的乙醇稀释单分散的 PS 球混合悬浮液，在清洁的载玻片上滴加去离子水形成水膜覆盖整个表面，然后用微量移液器取稀释的 PS 球悬浮液缓慢的注入水中，保持 PS 球在空气/水界面自组装 5 min。自组装完成后，我们采用滴加 5%的十二烷基硫酸钠溶液进水膜的方法替代戴正飞等人在实验时所用 30℃中蒸发水分的方式。这样不仅改变了水表面张力以制备出高度有序的单层胶体膜。将水膜中的大部分水分移除，然后将玻璃片轻轻的放入盛水的培养皿中，待胶体晶体在水面飘大约 1 min 后再用清洗好的玻璃片捞取漂浮的胶体球模板放在培养皿里，等待自然晾干后大面积的高度有序的二维胶体晶体模板就制得。

## 2.2. MoO<sub>2</sub>/Au 微纳阵列的制备与表征

选取铺设胶体球的玻璃片放入 KT-DQX 等离子清洗机的真空腔, 拧紧气体流量计, 轻轻按压真空腔门的同时开启数显真空表抽真空。等待一会, 当数显真空表的示数不再上升时, 真空度为 98.4 左右。打开射频电源开关, 等到显示功率为 50 W 时, 开启定时仪表(默认 6 min), 真空腔亮, 开始计时。5 分钟以后关闭数显真空表, 拧松气体流量计, 打开真空腔门, 取出其中两片胶体球玻璃片, 再将剩下的放入真空腔, 重复上述过程。到最后制备出刻蚀 6 min、刻蚀 12 min、刻蚀 18 min 和刻蚀 24 min、30 min 的胶体球玻璃片若干, 备用。选取一组胶体球玻璃片, 放入小型离子溅射仪 ETD-2000, 分别镀 Au 膜 15 分钟后测量其亲水性。相关参数为真空度 10 Pa, 溅射电流为 4 毫安。完成后再将玻璃片放入磁控溅射镀膜仪(VTC-16-SM)中, 在空气氛围中溅射 MoO<sub>2</sub> 薄膜 30 min, 相关参数为真空度 60 mTorr, 溅射电流为 50 mA。溅射完成后, 得到 MoO<sub>2</sub>/Au 微纳阵列结构。最后, 用扫描电子显微镜(JEOL JSM-7100F)和射线衍射仪(TD-3500)对上述微纳阵列结构进行物相结构和表面形貌的表征分析。采用 CHI600E 电化学分析仪和传统的三电极体系对微纳阵列进行电化学性能测试, 并以所制备的电极作为工作电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, 铂丝电极作为对电极。

## 2.3. 接触角测量

本实验采用 YIKE-360B 接触角测定仪来测量样品的亲水性。打开接触角测定仪, 调整仪器十七处于水平状态。将注射器固定支架右侧螺丝松开, 取下注射器, 将注射器中吸入去离子水, 插上针管管口向下, 右旋测微螺杆, 放出注射器中的气体, 直到出现连续液滴为止。将注射器装回固定支架上并将固定注射器螺丝拧紧。单击停止视频再单击大窗口视频再单击开启视频。调整固定液滴调整器 X-Y 坐标位移调整机构, 使毛细管针头进入计算机视频监控窗口三分之一中间位置, 调整图像清晰度。向右旋转测微旋钮使液滴呈圆形悬在毛细管针头口上, 然后调整工作台上下、左右、前后级摄像机调焦手轮使图像达到最清晰。调整工作台上下移动机构, 使工作台面上升试样台面去接液滴, 然后调整工作台向下旋钮机构, 使液滴在视频监控窗口中间位置。利用静滴法之高度测量法, 在接触角测量栏方法二框点击 h: 相白色圆点, 圆点中间出现一个小黑点; 然后用鼠标在液滴的顶点点击一次, 在沿与液滴底边垂直方向移动拖至到底边上确定。用同样的方法测量液滴底边 d; 然后点击方法二栏中计算图标, 接触角值自动显示在 angle 空白栏中。

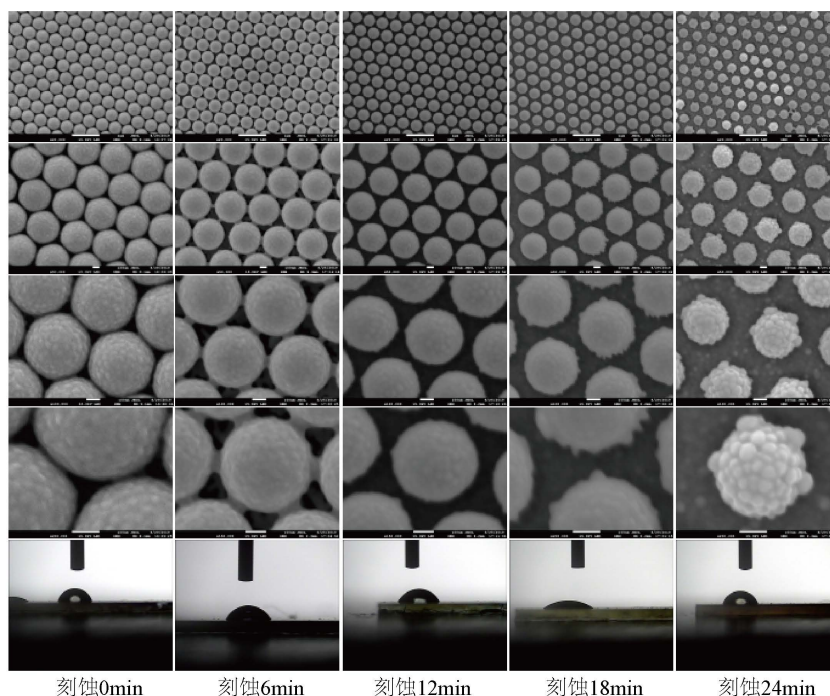
## 3. 结果分析

### 3.1. Au 微纳阵列的浸润性分析

聚苯乙烯微球的形貌如图 1 的插图所示, 它们在玻璃衬底上排列整齐, 每一微球周围都有六个微球围绕, 有序度高, 单分散胶体球在洁净衬底上之所以呈六方密堆积排列, 是因为这种排列方式对应着能量极小值, 是一种热力学稳定。从图中还可以看出胶体球的粒径大小约为 500 nm, 与本实验所用胶体球实际大小吻合。将胶体球分别刻蚀 0、6、12、18、24 min, 再由离子溅射仪溅射 15 min 金膜后形成的不同尺寸特征的金微纳阵列结构的 SEM 图如图 2 所示, 刻蚀并沉积金膜后依然呈现六方密堆积排列, 并且随着刻蚀时间的增加, 玻璃片上的胶体球直径逐渐减小, 分别变成了 488 nm、426 nm、390 nm、348 nm。胶体球表面的金膜厚度约为 15 纳米, 较薄且存在许多形状大小不一的颗粒, 比较不平整。

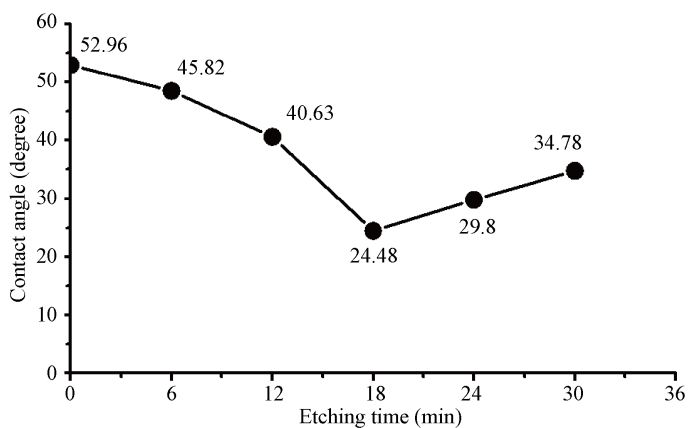
通过接触角测量仪测量不同刻蚀时间玻璃片上的水滴接触角(如图 3 所示)可知, 刻蚀 0 min、6 min、12 min 的金微纳阵列结构没有太大变化, 而从 12 min 至 18 min 可以看出角度有大幅度的下降, 并 SEM 图来看, 刻蚀 12 min 的小球直径明显减小, 金膜已经沉积在露出的玻璃衬底上, 从 18 min 至 24 min 角

度变化不大, 所以接触角的改变源于形貌结构的明显变化, 导致膜层表面张力发生变化, 并且水与金微纳阵列的固体表面的接触形态也可能发生了变化, 两者共同影响了水在金微纳阵列结构表面的浸润性结果。



**Figure 2.** SEM images of Au micro/nano array film deposited on PSS templates with different etching time and the corresponding water contact angles (The scales in the first row are 1  $\mu\text{m}$  and others are 100 nm)

**图 2.** 基于不同刻蚀时间的胶体球模板而沉积形成的金微纳阵列的 SEM 图和接触角测量图(第一排图中标尺为 1 微米, 第二、三、四排图中标尺为 100 纳米)



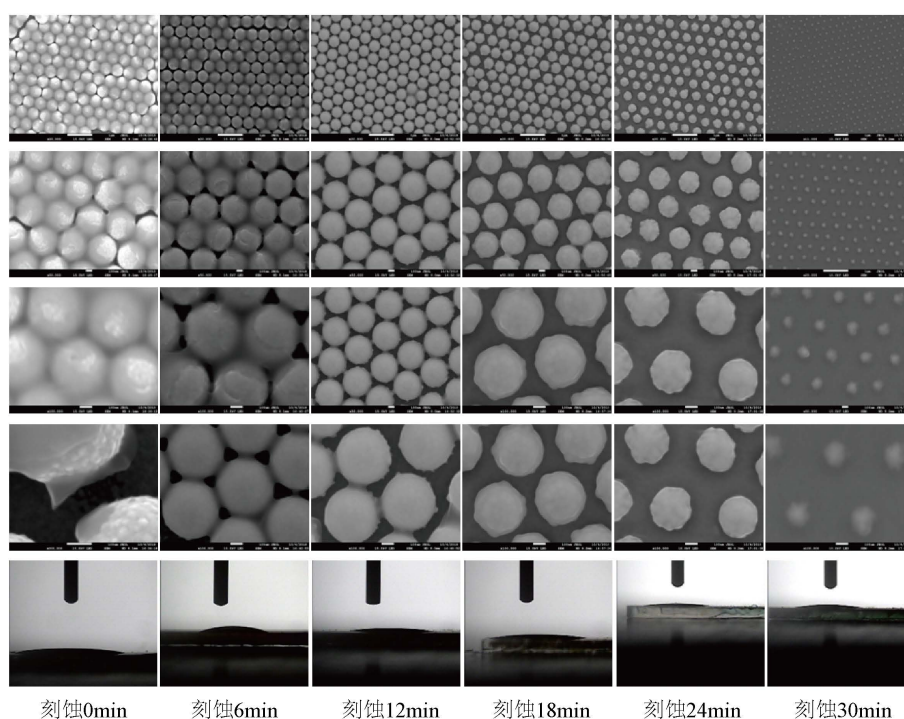
**Figure 3.** The water contact angles of Au micro/nano arrays with different etching time.

**图 3.** 对应不同刻蚀时间的金微纳阵列的接触角变化

### 3.2. MoO<sub>2</sub>/Au 微纳阵列的浸润性分析

从图 4 中的 SEM 图中可看出, 铺设在普通玻璃片上的胶体球经过不同时间的等离子刻蚀, 再由离子

溅射仪溅射 15 min 金膜后,再放入磁控溅射镀膜仪(VTC-16-SM)中,溅射  $\text{MoO}_2$  薄膜 30 min,形成的不同尺寸特征的  $\text{MoO}_2/\text{Au}$  微纳阵列结构的 SEM 图。总体来看,两次沉积后形成的不同尺寸特征的  $\text{MoO}_2/\text{Au}$  与图 2 中 Au 微纳阵列的 SEM 图的差别不大。沉积氧化钼后依然保持了六方密堆积排列的球形起伏结构,并且随着刻蚀时间的增加,球的尺寸逐渐减小。测量可知经过 6 min、12 min、18 min、24 min 和 30 min 等离子刻蚀并沉积 30 min 二氧化钼膜后,球形结构的直径分别变成了 470 nm、420 nm、360 nm 和 290 nm。对比观察我们发现,沉积二氧化钼薄膜后球形结构的表面明显变得更加平整和光滑,原来 Au 阵列上存在的形状大小不一的颗粒也明显变少。根据溅射条件可以推知溅射的二氧化钼膜厚度大约为 6 纳米。因此,二氧化钼的厚度非常薄,这对于 XRD 分析和 EDS 能谱分析是不利的,如图 5 所示,其中的  $\text{MoO}_2$  信号非常微弱,更为不利的两图中是  $\text{MoO}_2$  的峰位和 Au 的峰位竟然都有所重叠,尽管如此还是能够从一些细节,包括形貌上的细微差别,可以分析出经过磁控溅射,的确是在 Au 表面形成了  $\text{MoO}_2$  膜层。我们认为还需要借助更多的检测手段进一步检测证明  $\text{MoO}_2$  膜层的形成,相关实验也还在进行中。



**Figure 4.** SEM images of  $\text{Mo}_2\text{O}/\text{Au}$  micro/nano array film deposited on PSS templates with different etching time and the corresponding water contact angles (The scales in the first row are 1  $\mu\text{m}$  and others are 100 nm)

**图 4.** 基于不同刻蚀时间的胶体球模板而沉积形成的  $\text{Mo}_2\text{O}/\text{Au}$  微纳阵列的 SEM 图和接触角测量图(第一排图中标尺为 1 微米,第二、三、四排图中标尺为 100 纳米)

通过接触角测量仪的检测分析,我们对  $\text{MoO}_2/\text{Au}$  微纳阵列的水滴接触角随胶体球刻蚀时间的关系做图(图 6 所示),从图中我们可以发现,沉积二氧化钼 30 min 后的微纳阵列结构由于材料属性的变化,厚度略微的增加,对应于不同刻蚀时间的胶体球上形成的金微纳阵列结构的总体起伏程度变小,亲水性显著增大,这应该这是由于沉积二氧化钼后,增加了对水滴的吸引力。从图 6 中,可以发现当刻蚀时间为 12 min~24 min 时,  $\text{MoO}_2/\text{Au}$  微纳阵列的浸润角维持在  $3\sim 5^\circ$ ,亲水性最好。这对钼微纳阵列的电化学催化特性和生物传感特性的提高将能起到积极作用。根据实验结果可以看出,微纳列表面的接触角和他自身膜层表面的平整度有很大关系,表面越平整,亲水性越好,但与球形颗粒结构的尺寸关联不大。为什么

会是这样的表现结果呢？考虑到接触角变化的主要物理机理是体系界面自由能密度(即每单位表观接触面积上液-气-固体体系的 Gibbs 界面自由能)的改变所致，可能正是体系的界面自由能密度控制了三相接触线在金微纳阵列结构表面的调整行为，使得水滴的行为有所不同，进而呈现出各种接触角。

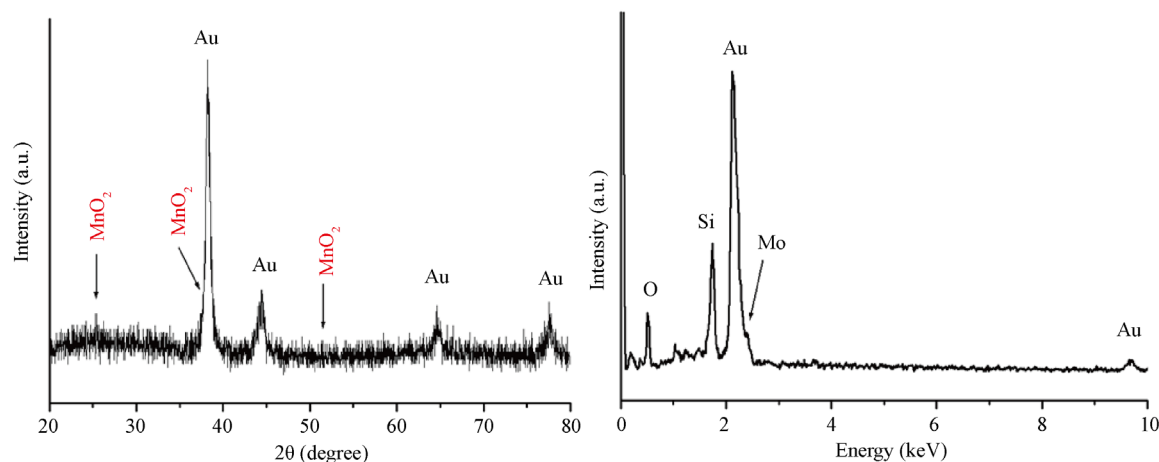


Figure 5. XRD pattern and EDS spectrum of  $\text{Mo}_2\text{O}/\text{Au}$  micro/nano array

图 5.  $\text{Mo}_2\text{O}/\text{Au}$  微纳阵列的 XRD 谱图和 EDS 谱图

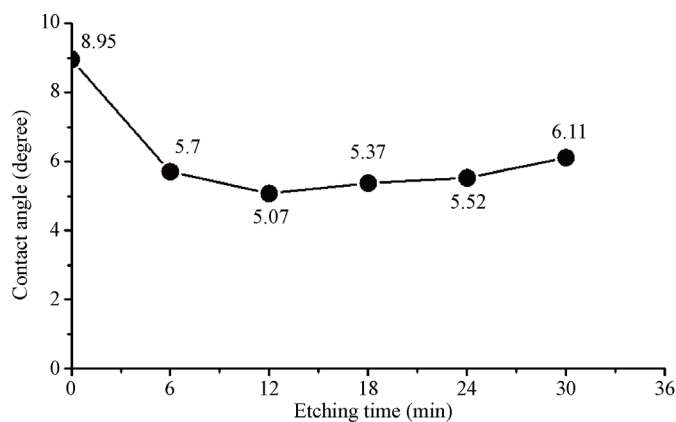


Figure 6. The water contact angles of  $\text{Mo}_2\text{O}/\text{Au}$  micro/nano arrays with different etching time.

图 6. 对应不同刻蚀时间的  $\text{Mo}_2\text{O}/\text{Au}$  微纳阵列的接触角变化

#### 4. 结束语

采用液面自组织的方法在洁净的玻璃片表面铺设了单层六方密排的聚苯乙烯胶体球阵列，通过改变等离子刻蚀的时间实现了对胶体球的直径控制，结合磁控溅射在不同尺寸的胶体球阵列表面沉积了二氧化钼薄膜，进而构筑成为一种新颖的  $\text{Mo}_2\text{O}/\text{Au}$  微纳阵列，利用扫描电子显微镜等对所合成材料进行结构和形貌的表征分析；同时重点利用接触角测量仪对微纳阵列薄膜的浸润性进行了研究。再利用电化学性质分析仪对微纳结构阵列进行了电化学性质研究，以上研究对微纳阵列材料的合成，浸润性的研究，生物传感器的应用提供了技术支持和理论参考。

#### 致 谢

这项工作得到了西南大学大学生创新创业训练计划项目(S201910635119)的支持。

## 参考文献

- [1] Wang, X.W., Zhang, S.A., Guo, C. and Yuan, Z.H. (2015) Rapid Movement of Water Droplets on the Hydrophobic Surface of ZnO Nanorod Array Impregnated by Lubricant. *NANO: Brief Reports and Reviews*, **10**, Article ID: 1550051. <https://doi.org/10.1142/S1793292015500514>
- [2] Feng, L. and Jiang, L. (2005) Preparation and Investigation of Super-Hydrophobic Nanoscale Interfacial Materials. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, **22**, 106-109.
- [3] 裴明德, 王波, 张丽霞, 汤云辉, 严辉. 铜表面的纳米结构制备及其浸润性研究[J]. 功能材料, 2013(44): 2940-2944.
- [4] Zhang, L., Zhao, N. and Xu, J. (2013) Surfaces with Special Wettability: Applications in Oil/Water Separation. *Chinese Science Bulletin*, **58**, 3372-3380. <https://doi.org/10.1360/972013-93>
- [5] Guo, C., Wang, X.W. and Yuan, Z.H. (2013) Pore Diameter-Dependence Wettability of Porous Anodized Aluminum Oxide Membranes. *Journal of Porous Materials*, **20**, 673-677. <https://doi.org/10.1007/s10934-012-9641-7>
- [6] 李全一, 杨琪, 赵艳红. 二氧化钼-碳复合涂层的电化学性能研究[J]. 电化学, 2018(24): 160-165.
- [7] Tavakkoli, N., Soltani, N., Sadeghi, M. and Salavati, H. (2019) Electrochemical Determination of Methimazole Using Nanoporous Gold Film Electrode Modified with MoO<sub>2</sub> Thin Film. *Microchemical Journal*, **150**, Article ID: 104153. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104153>