

大尺寸 SiO₂ 胶体颗粒的重力沉降自组装研究*

周 倩¹⁾ 董 鹏^{1)†} 程丙英²⁾

¹⁾ (石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249)

²⁾ (中国科学院物理研究所光物理开放实验室, 北京 100080)

(2003 年 12 月 17 日收到, 2004 年 2 月 11 日收到修改稿)

采用两步法合成了直径分别为 782, 977, 1027, 1160 和 1324nm 的 SiO₂ 胶体颗粒, 透射电子显微镜显示颗粒尺寸的平均标准偏差小于 5%, 具有较好的单分散性. 通过调节 SiO₂ 胶体颗粒悬浮液中介质粘度的方法, 拓宽了重力沉降自组装的尺寸范围, 得到了颗粒直径为 700—1300nm 的合成蛋白石. 扫描电子显微镜图像显示它们为面心立方结构, 透射谱表征显示它们具有一定的光子带隙.

关键词: SiO₂ 胶体颗粒, 重力沉降自组装, 合成蛋白石, 光子带隙

PACC: 8270D, 0565, A270Q

1. 引 言

在重力场作用下, 单分散 SiO₂ 胶体颗粒悬浮液中的颗粒沉降后受自由能最小化的驱动可以形成有序的最紧密排列, 这一过程通常被称为 SiO₂ 胶体颗粒的重力沉降自组装, 所得到的有序结构称为合成蛋白石. 最初它被作为基础研究(如结晶、相变、熔化和断裂力学等)中的可视化模型体系^[1]. 近年来, 随着材料科学的发展, 它的应用范围大大地扩展, 以它作为制备许多大孔材料^[2]和完全带隙光子晶体(PBG)^[3]模板的研究引起了人们广泛的重视. 这些大孔材料有希望应用于催化、分离、吸附、传感器等领域^[4], 而作为光子晶体在三维空间内控制光子传播的特性, 更使它有可能成为制备全光集成电路的基础, 在光信息和光子计算机领域发挥重要作用^[5]. 用这种方法制备光子晶体, 通常是以合成蛋白石为模板, 向其中填充具有高折射率的材料, 然后再去除模板, 从而合成具有高折射率的反蛋白石结构. 制备可见光波长的光子晶体所需要的模板通常是由直径约为 300nm 的小尺寸胶体颗粒合成的. 目前, 光子晶体重要应用领域之一是在近红外和红外波长范围, 光子带隙从 1.46—1.5 μ m 的完全带隙光子晶体横跨了光纤通讯的整个波长范围^[6]. 而制备这一波

长范围内的光子晶体则需要模板中胶体颗粒的尺寸在 700—1200nm 之间, 因此对这一范围内的大尺寸 SiO₂ 胶体颗粒合成蛋白石的制备就成为近红外与红外波长范围完全带隙光子晶体研究的基础. 然而目前常用的合成蛋白石的方法^[7-9]都对胶体颗粒的尺寸有一定的限制, 很难制得颗粒直径范围为 700—1300 nm 的合成蛋白石. 影响制备的因素很多, 如颗粒的直径、颗粒的沉降速度等^[10]. 大多数研究者认为对于大尺寸的 SiO₂ 胶体颗粒而言, 沉降速度是主要的制约因素, 因此有人通过在重力场下施加外电场控制颗粒沉降(电沉积法)^[11]的方法来制备合成蛋白石, 虽然这种方法最小的颗粒尺寸可以小于 300nm, 但最大的颗粒尺寸也只有 870nm. 此外, Meseguer 等人^[12]以水和乙二醇作为 SiO₂ 胶体颗粒悬浮液的介质, 用重力沉降法制备了直径约为 1300nm 的合成蛋白石, 但通过扫描电子显微镜(TEM)照片可以看到, 缺陷仍然很多, 因此仍然制约着对近红外和红外波长范围光子晶体的研究.

本文报道了 SiO₂ 胶体颗粒直径范围为 700—1300nm 的合成蛋白石的制备及其光学特性. 首先采用两步法合成了直径分别为 782, 977, 1027, 1160 和 1324nm 的 SiO₂ 胶体颗粒, 透射电子显微镜(TEM)显示颗粒尺寸的平均标准偏差小于 5%, 具有较好的单分散性. 在此基础上, 通过调节 SiO₂ 胶体颗粒悬

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号 2001CB6104)和国家自然科学基金(批准号 20076027)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: p.dong@China.com

浮液中介质粘度的方法,拓宽了重力沉降自组装的尺寸范围,得到了颗粒直径为 700—1300nm 的合成蛋白石,并对其进行了光学表征.结果表明合成蛋白石为面心立方(fcc)结构,且具有一定的光子带隙,为研究在近红外和红外波长范围内具有完全带隙的光子晶体以及制备其他大孔材料打下了基础.

2. 实 验

2.1. 单分散 SiO₂ 胶体颗粒的合成

本文采用两步法^[13]合成了直径分别为 782, 977, 1027, 1160 和 1324nm 的 SiO₂ 胶体颗粒. 第一步首先通过正硅酸乙酯(TEOS)在乙醇溶液中的水解反应,制备直径约为 600nm 的 SiO₂ 胶体颗粒;第二步以 600nm 的 SiO₂ 胶体颗粒为种子,进行连续生长反应.反应结束后用离心法把反应液离心,去掉上层的清液,即得到所需尺寸的 SiO₂ 胶体颗粒.最后再把得到的 SiO₂ 胶体颗粒用二次蒸馏水进行分散,以备使用.最终得到的目标颗粒的粒径偏差在 5% 以内.

2.2. SiO₂ 胶体颗粒的重力沉降自组装

采用重力沉降法将 SiO₂ 胶体颗粒制备成具有光子带隙的合成蛋白石.首先,用不同粘度的介质来配制 SiO₂ 胶体颗粒的悬浮液,然后将配制好的悬浮液放在如图 1 所示的组装容器中.容器的内表面要求光滑,并将容器平稳地放置在可控的恒温环境中,避免温度和周围的扰动对组装过程的影响.根据 Stokes 定律,胶体颗粒在悬浮液中的沉降速度 v 可以表示为

$$v = \frac{d^2(\rho_s - \rho_w)g}{18\eta}, \quad (1)$$

其中 d (cm)为颗粒的直径; ρ_s 为 SiO₂ 胶体颗粒的密度(约为 1.9g/cm³); ρ_w (g/cm³)为介质的密度; g (cm/s²)为重力加速度; η (p)为介质的粘度.因此 SiO₂ 胶体颗粒进行重力沉降自组装的过程就会随着颗粒直径的不同和悬浮液中介质的粘度及密度等性质的不同而有所不同,重力沉降约需几天到几周的时间.最终悬浮液中的单分散 SiO₂ 胶体颗粒在重力场作用下受自由能最小化的驱动可以在容器的底部自发地形成有序的 fcc 结构.在完全干燥后的 fcc 结构中 SiO₂ 占 74%(体积比),空隙占 26%(体积比).人们

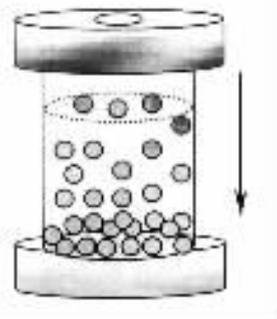


图 1 重力沉降法示意图

通常认为这是一个熵致有序的过程(自由能最小化或熵最大化)^[14].

待颗粒完全沉降后,小心地吸取上部的清液,然后在一定的温度下对已沉积的颗粒层进行干燥,即可得到合成蛋白石.为了提高其机械强度和光子带隙,对已干燥的合成蛋白石进行热处理,温度约为 900℃,处理的时间约为 1h.热处理后的样品在光的照射下可以看到不同的光泽.

采用 Carry 2390 型透射谱仪对热处理后的样品进行光学表征,以检测其光子带隙.理论上,对于沉积层数相同的合成蛋白石,透射谱图中 I_{\max}/I_{\min} 值的大小可以反映它们缺陷的多少,通常 I_{\max}/I_{\min} 值越大,缺陷越少.透射谱图中合成蛋白石光子带隙的中心位置应满足:

$$2nd_{(111)}\cos(\theta) = \lambda, \quad (2)$$

其中 n 为由 SiO₂ 形成的 fcc 结构的平均折射率(此折射率可以从 $n = \sqrt{n_{\text{SiO}_2}^2 \times 74\% + n_{\text{air}}^2 \times 26\%}$ 近似得到,其中 $n_{\text{SiO}_2} = 1.43$ 为 SiO₂ 的折射率, $n_{\text{air}} = 1$ 为空气的折射率); $d_{(111)} = 1.633R$ 为 fcc 结构中(111)面的面间距(R 为 SiO₂ 胶体颗粒的半径); θ 为入射光矢量与 $d_{(111)}$ 面法线之间的夹角,实际测量时此值为零; λ 为带隙的中心波长位置.

3. 结果与讨论

3.1. 直径 782nm SiO₂ 胶体颗粒的组装

利用纯水、水/乙醇和水/甘油三种溶液密度变化不大,但粘度却有较大差异的特点,我们分别以纯水、水/乙醇和水/甘油为介质来配制直径为 782nm SiO₂ 胶体颗粒的三种悬浮液.通过粘度的变化来改变胶体颗粒在重力沉降自组装过程中的沉降速度,

从而进行合成蛋白石的制备. 在三种悬浮液中, 782nm SiO₂ 胶体颗粒的沉降速度分别为 1.08, 0.45 和 0.20mm/h. 此外, 采用相同的组装容器和相同的 SiO₂ 胶体颗粒质量, 以保证最终得到的合成蛋白石的沉积层厚度相同. 得到的合成蛋白石在 900℃ 条件下进行煅烧, 此时其光子带隙的位置在 1696nm 波长处. 图 2 为其合成蛋白石样品上表面的 SEM 图像, 从照片上可以看到 782nm 的 SiO₂ 胶体颗粒尺寸均匀, 在三种情况下均可得到一定的有序排列, 颗粒

呈现规则的六方密排, 为 fcc 结构的(111)面^[15]. 但是由水/甘油介质所制备的合成蛋白石中颗粒的有序范围要比由纯水和水/乙醇两种介质所制备的合成蛋白石中颗粒的有序范围大.

此外还对得到的合成蛋白石进行了透射谱的表征, 如图 3 所示. 图 3 中三种条件下制备的合成蛋白石均具有一定的光子带隙, 其光子带隙位置约位于 1519nm 波长左右, 与理论计算值相比发生了蓝移, 我们认为这是由于在煅烧过程中, SiO₂ 胶体颗粒发生收缩, 从而使得颗粒直径变小造成的. 由透射谱中 I_{max}/I_{min} 值的大小可以看出随着颗粒在悬浮液中沉降速度的降低和悬浮液介质极性的减小, 所得到的合成蛋白石的质量有所提高, 可见悬浮液中介质的粘度和极性都对合成蛋白石的质量有所影响.

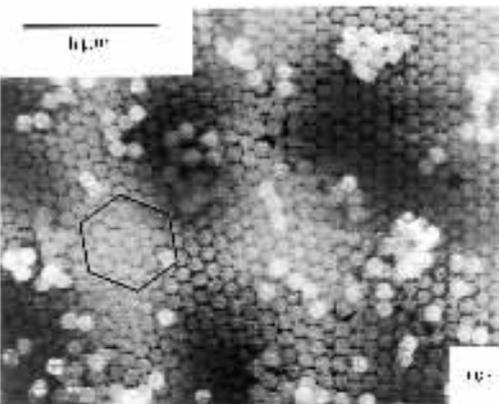
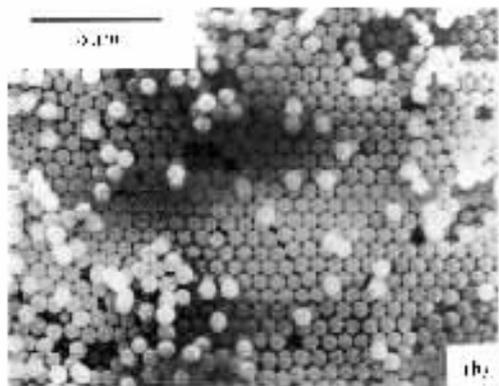
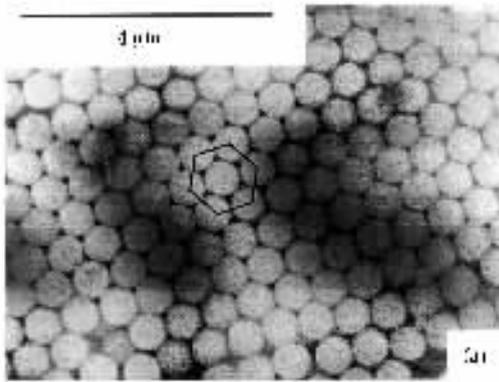


图 2 直径为 782nm SiO₂ 胶体颗粒合成蛋白石 SEM 图像 (a) 为纯水介质, (b) 为水/乙醇介质, (c) 为水/甘油介质

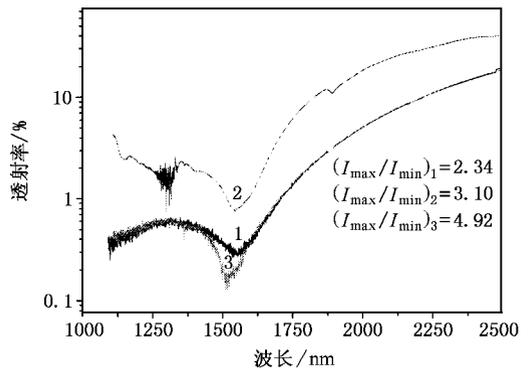


图 3 直径为 782nm 的 SiO₂ 胶体颗粒的合成蛋白石透射谱 1 为纯水介质, 2 为水/乙醇介质, 3 为水/甘油介质

3.2. 直径 977nm SiO₂ 胶体颗粒的组装

分别以纯水和水/甘油为介质来配制直径为 977nm SiO₂ 胶体颗粒的两种悬浮液, 然后用它们来制备合成蛋白石. SiO₂ 胶体颗粒在两种悬浮液中质量相同, 沉降速度分别为 1.68 和 0.31mm/h. 对所得到的相同沉积层厚度的合成蛋白石在 900℃ 条件下进行煅烧, 其光子带隙的位置由 2120nm 蓝移至 2018nm 波长处, 它们的透射谱如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 由直径为 977nm SiO₂ 胶体颗粒在纯水和水/甘油两种介质中制备的合成蛋白石的 I_{max}/I_{min} 值分别为 2.61 和 7.23, 即均具有一定的光子带隙, 但是后者的质量较前者要高, 这与直径为 782nm SiO₂ 胶体颗粒的组装结果一致. 由此可见, 沉降速度的降低和悬浮液中介质极性的减小有利于高质量合成蛋白石的制备.

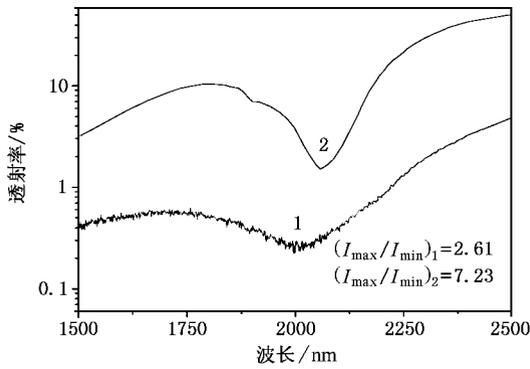


图4 直径为 977nm SiO₂ 胶体颗粒合成蛋白石透射谱 1 为纯水介质 2 为水/甘油介质

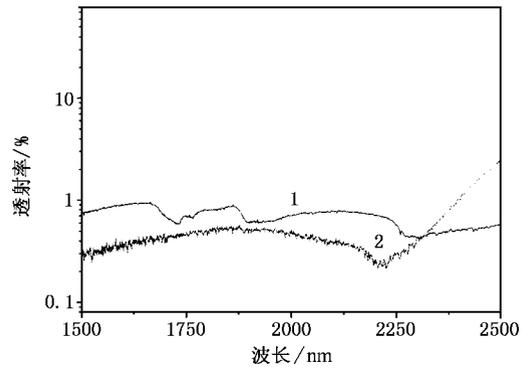


图5 直径为 1160nm SiO₂ 胶体颗粒合成蛋白石透射谱 曲线说明同图 4

3.3. 直径 1160nm SiO₂ 胶体颗粒的组装

分别以纯水和水/甘油为介质来配制直径为 1160nm SiO₂ 胶体颗粒的两种悬浮液,然后用它们来制备合成蛋白石, SiO₂ 胶体颗粒在两种悬浮液中质量相同,沉降速度分别为 2.38 和 0.44mm/h.对所得到的相同沉积层厚度的合成蛋白石在 900℃ 条件下进行煅烧,其光子带隙的位置由 2517nm 蓝移至 2224nm 波长处,它们的透射谱如图 5 所示.从图 5 可以看出,在本实验中以纯水作为 1160nm SiO₂ 胶体颗粒悬浮液的介质进行重力沉降自组装无法得到具有光子带隙的合成蛋白石,而在水/甘油介质中,当颗粒的沉降速度降低到 0.44mm/h 时,对于 1160nm SiO₂ 胶体颗粒而言,采用重力沉降法也是能够获得具有一定光子带隙的合成蛋白石的.

3.4. 直径 1027 和 1324nm SiO₂ 胶体颗粒的组装

根据上节的实验,我们以不同组成的水/甘油为介质配制 1027nm SiO₂ 胶体颗粒的悬浮液(介质中甘油占 52wt%,温度为 30℃)和 1324nm SiO₂ 胶体颗粒的悬浮液(介质中甘油占 55wt%,温度为 20℃)来分别制备具有相同层数的两种颗粒的合成蛋白石.此时两种颗粒的沉降速度均为 0.33mm/h,得到的合成蛋白石在 900℃ 下进行煅烧,由(2)式可以计算出直径为 1027 和 1324nm SiO₂ 胶体颗粒合成蛋白石的光子带隙的位置分别为 2228 和 2873nm 波长处,经过煅烧后它们的光子带隙蓝移至 1999 和 2739nm 波长处.图 6 为得到的合成蛋白石侧面的 SEM 图像.从图 6 可以看出,两种颗粒在 0.33mm/h 的沉降速度下,采用重力沉降法都能得到有序排列的 fcc 结构.

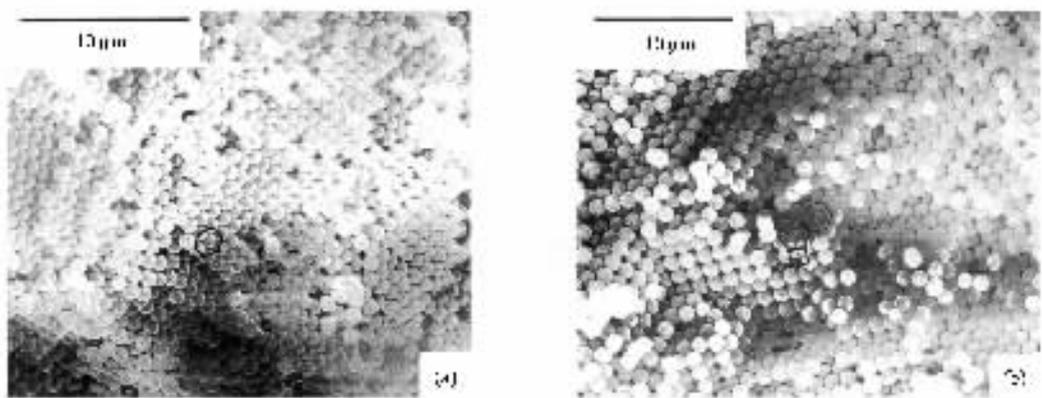


图6 直径为 1027nm(a)和 1324nm(b) SiO₂ 胶体颗粒合成蛋白石 SEM 图像

图 7 为两种合成蛋白石的透射谱图.从图 7 可以看出,直径为 1027 和 1324nm SiO_2 胶体颗粒合成蛋白石的 I_{\max}/I_{\min} 值分别为 2.02 和 1.48,即均具有一定的光子带隙,但后者的质量较前者的要差些,我们认为这是由于与直径小的颗粒相比,直径大的颗粒结

晶速度慢^[16,17],形成晶体所需的时间长,因此即使二者以相同的速度进行沉降,但当它们到达晶体生长表面上时,直径大的颗粒却不如直径小的颗粒的结晶化程度高,从而造成了更多缺陷的形成,最终导致合成蛋白石质量的下降.

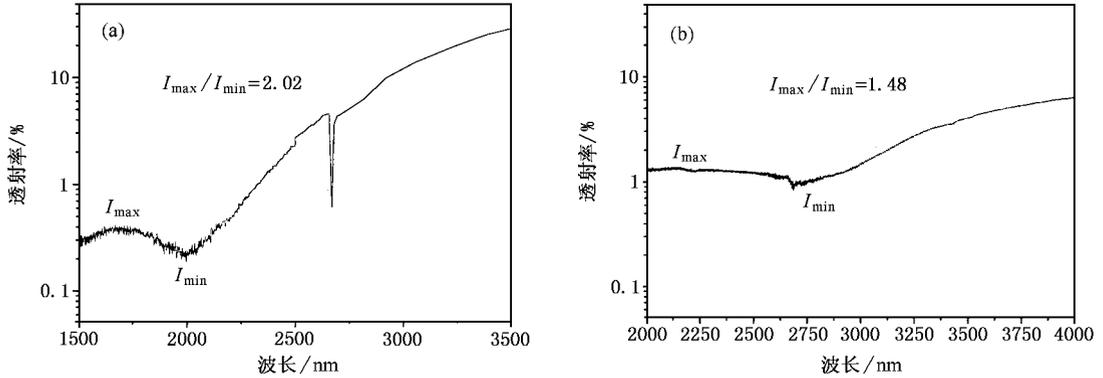


图 7 直径为 1027nm (a) 和 1324nm (b) SiO_2 胶体颗粒合成蛋白石透射谱

4. 结 论

采用两步法合成了直径为 700—1300nm 的单分散的 SiO_2 胶体颗粒,TEM 显示颗粒尺寸的平均标准偏差小于 5%.通过调节悬浮液介质粘度的方法,把重力沉降自组装法中 SiO_2 胶体颗粒的尺寸范围拓宽到了 700—1300nm,SEM 图像显示所制备的合成蛋白石为 fcc 结构,同时透射谱显示它们具有一定的光子带隙.对 SiO_2 胶体颗粒重力沉降自组装过程的研究表明,利用增加胶体颗粒悬浮液中介质粘度以降低胶体颗粒沉降速度的方法可以提高合成蛋白

石的质量,与此同时,介质的极性等其他性质对合成蛋白石的质量也会产生影响.通过对不同直径的颗粒,采用相同的沉降速度和相同的悬浮液介质进行实验发现,胶体颗粒在组装过程中的结晶速度也是影响合成蛋白石质量的重要因素之一,结晶速度与胶体颗粒的沉降速度、悬浮液介质的极性之间,存在一定的平衡关系.影响重力沉降自组装过程的因素是多方面的,而且较为复杂,颗粒的表面电性质和其他因素对合成蛋白石质量的影响仍然是人们进一步研究的目标.

对陈胜利教授给予本文的帮助深表谢意.

- [1] Murray C 1998 *MRS Bull.* **23** 33
- [2] Grier D G 1998 *MRS Bull.* **23** 21
- [3] Xia Y N, Gates B and Li Z Y 2001 *Adv. Mater.* **13** 409
- [4] Velev O D and Kaler E W 2000 *Adv. Mater.* **12** 534
- [5] Vlasov Y A, Xiang Z and Sturm J S 2001 *Nature* **414** 289
- [6] Blanco A, Chomski E and Grabtchak S 2000 *Nature* **405** 437
- [7] Denkov N D, Velev O D and Kralchevsky P A 1993 *Nature* **361** 26
- [8] Dimitrov A S and Nagayama K 1996 *Langmuir* **12** 1303
- [9] Sumida T, Wada Y and Kitamura T 2002 *Langmuir* **18** 3886
- [10] Xia Y, Gates B and Yin Y 2000 *Adv. Mater.* **12** 693
- [11] Holgado M, Santamaria F G and Blanco A 1999 *Langmuir* **15** 4701
- [12] Meseguer F, Blanco A and Miguez H 2002 *Coll. Surf. A* : *Physicochem. Eng. Aspects* **202** 281
- [13] Dong P 2000 *Prog. Natur. Sci.* **10** 575
- [14] Alder B J, Hoover W G and Young D A 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 3688
- [15] Li M H, Ma Y, Xu L, Zhang Y, Ma F, Huang X F and Chen K J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1302 (in Chinese) 李明海、马 懿、徐 岭、张 宇、马 飞、黄信凡、陈坤基 2003 物理学报 **52** 1302]
- [16] Ishikawa M and Okubo T 1998 *Japan. Micrograv. Appl. Soc.* **15** 168
- [17] Pan M X, Wang W H and Gast A P 2000 *Physics* **29** 468 (in Chinese) 潘明祥、汪卫华、Gast A P 2000 物理 **29** 468]

Self-assembly under gravity sedimentation of large size silica particles^{*}

Zhou Qian¹⁾ Dong Peng¹⁾ Cheng Bing-Ying²⁾

¹⁾(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing , University of Petroleum , Beijing 102249 , China)

²⁾(Laboratory of Optical Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 17 December 2003 ; revised manuscript received 11 February 2004)

Abstract

Highly monodispersed colloidal silica particles in sizes ranging from 700 to 1300 nm were synthesized by a two-step method. The transmission electron microscope images showed that the mean standard deviation of these particles is less than 5%. Silica particle size range for self-assembly in the gravitational sedimentation was broadened through adjusting the viscosity of media in silica suspensions. The synthetic opals with particle diameters ranging from 700 to 1300 nm were obtained ,and their optical characteristics were examined. Scanning electron microscope images showed that the synthetic opals have a face-centered-cubic structure and have partial photonic band-gaps. This provides the foundation for the study of complete photonic crystals with wavelengths within near-infrared and infrared regions and for the fabrication of other macroporous materials.

Keywords : silica particles , gravitational sedimentation self-assembly , synthetic opal , photonic band-gap

PACC : 8270D , 0565 , 4270Q

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China(Grant No. 2001CB6104) , and the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 20076027).