

单锥形纳米孔的制备和离子传导特性研究*

朱晓蕊 王卫东 秦广雍[†] 焦滨

(郑州大学物理工程学院, 离子束生物工程实验室, 郑州 450052)

(2012年10月8日收到; 2012年12月6日收到修改稿)

用荷能重离子径迹刻蚀的方法在聚合物膜 (PET) 上制备出单锥形纳米孔. 刻蚀过程通过监测跨膜电流来控制, 最大刻蚀电流 I_{\max} 不同, 得到的锥形孔小孔孔径也不同. 研究单锥形纳米孔在 KCl 溶液中的 I - V 曲线发现, 单锥形纳米孔的离子传导呈现出不对称特性, 该现象称为整流效应, 整流系数 γ 大小随纳米小孔孔径大小和电解质溶液浓度而变化.

关键词: 径迹刻蚀, 纳米孔, 离子传导, 整流系数**PACS:** 78.67.Rb, 79.20.Rf**DOI:** 10.7498/aps.62.077802

1 引言

众所周知, 生物体中广泛存在着纳米尺度的孔道, 例如细胞膜的钾离子通道等等, 这些孔道对于整个生物体系的代谢过程起着极为重要的作用. 其中最引人注目的一类就包含生物膜上的各类离子通道^[1], 它们产生和控制神经元细胞间的信号传导, 维系活体细胞内外的物质交换, 在生命循环各个过程中扮演着至关重要和不可或缺的角色. 近一个世纪以来, 细胞膜离子通道一直是生命科学、生物化学及物理学等多学科科学家的研究焦点. 由于生物体中纳米孔的结构一般非常复杂, 并且其孔壁上往往存在着各种各样的蛋白质等基团, 这使得直接研究其运输性质变得非常困难.

近年来纳米制备技术的蓬勃发展^[2-4], 使得人工制备纳米孔已经成为现实, 因此我们可以通过研究人工制备纳米孔中的种种性质来理解生物体中纳米孔的运输性质. 与生物体中存在的纳米孔相比, 人工制备的纳米孔在结构和组成上都较简单, 并且具有结构稳定、重复性好、大小可调的优点, 非常有利于从最基本的层面来理解这种孔的运输机理. 并且, 最近的种种研究结果表明人工制备的纳米孔有很多性质和生物体中的纳米孔非常类似. 例如,

人们在研究基于离子束技术制备得到锥形纳米孔时, 发现其具有不对称的离子输运特性^[5,6], 这种现象非常类似于生物中的离子通道^[7]. 因此研究这类人工制备的纳米孔是非常有意义的. 另一方面, 人工制备的纳米孔已被发现具有广阔的实际应用价值, 例如, 它们可以作为模版应用于合成纳米电极^[8], 可以被用作生物传感器, DNA、蛋白质探测器^[9-16], 还可以应用于 DNA 分子检测^[17] 等等. 例如 Martin 研究小组基于纳米核孔膜开展了 DNA 分子检测研究, 结果显示该方法可分辨出单个碱基的差异^[16]. Siwy 等人利用圆锥形的单个纳米核孔开展了核酸和蛋白质分子的检测研究, 结果显示了纳米孔道在核酸和蛋白质分子检测方面的巨大潜力, 具有非常好的应用前景^[10].

近几年, 人工制备纳米孔道的研究发展非常快, 目前常用的制备固体纳米孔道的方法有: 1) 用阳极氧化的方法制备氧化铝多孔膜^[18,19]; 2) 用离子束雕刻法, 电子束收缩法制备硅材料上的纳米孔道^[2]; 3) 用化学刻蚀重离子核径迹的方法制备高分子薄膜上的纳米孔道^[20-24]. 本文介绍了一种利用化学刻蚀荷能重离子径迹的方法在聚合物薄膜聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 上制备圆锥型纳米孔的简便方法, 并且研究了圆锥形纳米孔尖端尺寸和电解质浓度对电流整流特性的影响.

* 国家自然科学基金 (批准号: 30800204, 41101244) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: qinguangyong@zzu.edu.cn

2 实验部分

2.1 纳米孔的制备

PET 膜厚度为 12 μm , 利用德国重离子所的 UNILAC 加速器进行重离子 (Pb) 辐照, 离子能量为 11.5 MeV. 然后用强度为 $4.2\text{--}4.3 \times 10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的紫外线进行辐照, 两面各 1 h. PET 表面可吸收波长小于 312 nm 的电磁辐射, 在该表层几百纳米厚度上产生光氧化降解, 降解后的聚合物对化学攻击非常敏感, 因此表面受到相当大的 UV 辐照后的样品, 随后的刻蚀会在其表面形成锥形孔 [23]. 辐照后的样品在自行设计的刻蚀槽内用不对称刻蚀法进行刻蚀 [21] (如图 1 所示). 刻蚀液为 9 (mol/L) NaOH, 阻止液为 1 (mol/L) KCl+1 (mol/L) HCOOH, 室温下进行刻蚀. 刻蚀槽的一端放置刻蚀液, 另一端放置阻止液. 孔导通的时候阻止液可以保护小孔端, 阻止进一步刻蚀. 刻蚀过程中, 样品薄膜两侧通过一对铂电极施加一个监测电压, 并连接至 Keithley 6485 pA 安培计来监测刻蚀电流. 图 2 为纳米孔刻蚀过程中检测电流的变化情况.

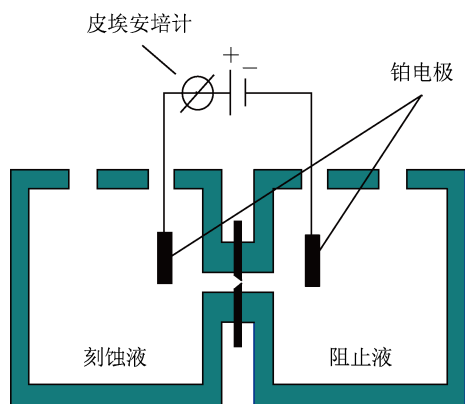


图 1 化学刻蚀槽示意图

这里我们把纳米孔大孔端称为“base”端, 小孔端称为“tip”端. 纳米孔的大孔端可以通过扫描电镜来观测, 如图 1 中插入图片所示, 而小孔端由于太小超出了扫描电镜的观测范围, 一般使用电导法来进行表征 [21]:

$$d_{\text{tip}} = \frac{4LI}{\pi k(C)UD},$$

其中 d_{tip} 即要得到的锥形孔小孔直径, D 是经电镜测量得到的大孔端直径, $k(c)$ 是所使用的电解质溶液的比电导率, 这里使用的是 1 (mol/L) KCL 溶液,

$k(1 \text{ mol/L}) = 0.11173 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (25 $^{\circ}\text{C}$), L 是孔道的长度, 此处一般用刻蚀后的膜厚来近似代替, U 和 I 分别是刻蚀后测量的氯化钾溶液中的电压和电流.

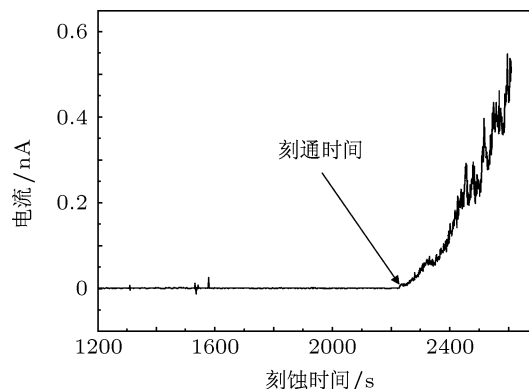


图 2 纳米孔刻蚀过程的检测电流变化, 外加电压为 +1 V

2.2 纳米孔道中的离子传导性质研究

刻蚀结束后, 为了研究纳米孔道中的离子传导性质, 实验测量了按照上述方法制备出的不同孔径的 PET 纳米孔的电流 - 电压 (I - V) 曲线, 电解质溶液为氯化钾溶液, 所用电极是 AgCl 电极, 扫描电压为 -1 V 到 +1 V, 参考电位默认设在圆锥形纳米孔小孔端 (tip), 测试温度为室温 (约 25 $^{\circ}\text{C}$).

实验发现, 圆锥形纳米孔道中存在着很强的非对称导电特性: 外加大小相同极性相反的电压所测得的离子电流绝对值不相等, 具体表现为不对称的电压 - 电流扫描曲线. 这一特性称为整流效应, 用整流系数来表示: $\gamma = |I(U_-)/(U_+)|$. 研究发现 γ 与纳米孔小孔端直径有很大关系, 如图 3 所示, 当小口端直径非常小时, 圆锥形纳米孔道具有很强的非对称导电特性, γ 随着孔径的增大而迅速减小. 这是因为基于高分子薄膜的纳米孔道, 在径迹刻蚀过程中, 由于分子链的断裂会产生大量羧酸基团 (-COOH), 在中性或碱性的溶液环境中, 羧酸基团会去质子化, 产生带负电的基团 (-COO $^-$), 从而形成表面电荷. 电解质溶液中, 表面电荷的存在使得纳米孔道内形成双电层, 从而产生非对称的导电特性 [24]. 双电层的长度通常利用 Debye 长度来表示. 当小孔孔径很大时, 纳米孔道内任意截面的尺寸远远大于 Debye 长度, 表面电荷层不能主导整个孔道的电荷传导性质, 从而整流效应很低. 当孔径逐渐减小时, 孔道内被 Debye 层覆盖的体积越来越占主导地位, 即表面电荷对孔道整体导电性能的影响增强, 整流比也相应增加.

用一个小口端孔径为 50 nm、大口端孔径为 536 nm 的 PET 纳米孔来检测离子浓度与整流系数 γ 的关系. 图 4(a) 为不同浓度 KCl 溶液的电流 - 电压 (I - V) 变化趋势图 4, (b) 为 KCl 溶液浓度与整流系数 γ 的关系, KCl 溶液浓度为从 1 mmol/L 到 3 mol/L. 从图中可以看出, 尽管电流幅值随着 KCl 浓度的增加而单调增加, 但是纳米孔的调制效应却在中等浓度下达到最大值. 这里, 最大调制比出现在 KCl 溶液浓度为 5 mmol/L 时. 这一结果与其他文献中报道的 0.1—1 mol/L 范围内出现极值的实验结果相一致 [24], 浓度的差异可能是由于孔形的不同造成的.

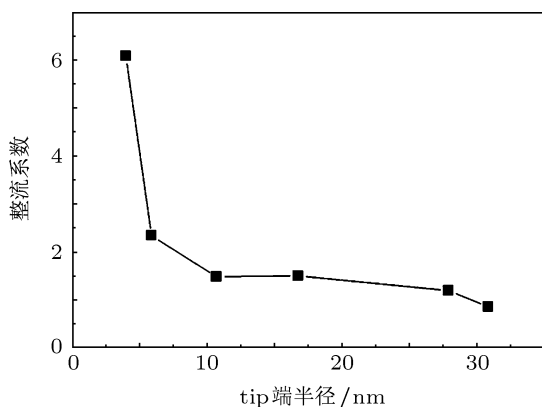


图 3 整流系数与孔径的关系. 电解质为 0.1 (mol/L) KCl 溶液, 外加电压为 -1 V 到 +1 V

表面 Debye 层的厚度与溶液浓度有直接关系, $l_D \propto 1/\sqrt{C}$. 溶液浓度很高时, 表面电荷几乎被孔道内的阳离子屏蔽, 对总电流的贡献几乎可以忽略不计, 所以几乎没有整流现象. 在溶液浓度极低时, Debye 层厚度几乎覆盖整个纳米孔道, 阴离子几乎无法进入孔道, 同时, 孔道内要保持电中性, 离子耗散和富集效应将受限于表面电荷量, 因而被减弱, 因此在极低浓度下整流效应也很低. 只有在中间适当浓度的时候, Debye 层厚度和纳米孔径具有一程度的可比性的时候, 才会出现很强的整流

现象 [25].

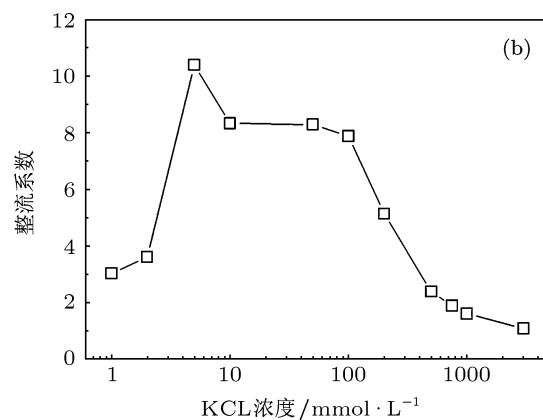
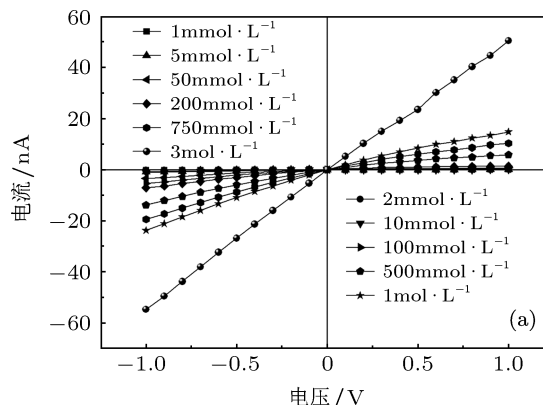


图 4 (a) 不同浓度 KCl 电解质下纳米孔的 I - V 曲线 ($D_{\text{base}} \approx 536$ nm, $d_{\text{tip}} \approx 50$ nm); (b) 不同电解质浓度下的整流系数

3 结论

本文用重离子径迹刻蚀法在聚合物多聚膜 PET 上制备出单锥形纳米孔. 纳米孔小孔孔径是纳米孔整流效应的主要决定因素, 可以通过改变刻蚀过程中的最大电流制备出不同孔径的纳米孔. 研究了单锥形纳米孔的伏安特性曲线, 发现单锥形纳米孔的整流系数与小孔孔径和电解质溶液的浓度有关. 电解质浓度和小孔孔径通过改变离子在纳米孔内富集效应和耗尽效应的相对强弱, 从而影响了孔道整体的导电特性.

[1] Hille B 2001 *Ion channels of excitable membranes* Sunderland, Massachusetts, Sinauer 2001
 [2] Li J, Stein D, McMullan C, Branton D, Aziz M J, Golovchenko J A 2001 *Nature* **412** (6843) 166
 [3] Storm A J, Chen J H, Ling X S, Zandbergen H W, Dekker C 2003 *Nat Mater* **2** 537
 [4] Siwy Z, Fulinski 2002 *Phys. Rev. Lett.* **8** 198103

[5] Siwy Z, Kosinska I D, Fulinski A, Martin C R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 048102
 [6] Chen P, Mitsui T, Farmer D B, Golovchenko J, Gordon R G, Branton D, Atomic 2004 *Nano Lett.* **4** 1333
 [7] Jiang Y, Lee A, Chen J, Cadene M, Chait B T, MacKinnon R 2002 *Nature* **417** 523
 [8] Krapf D, Wu M Y, Smeets R M M, Zandbergen H W, Dekker C, Lemay

- S G 2006 *Nano Lett.* **6** 105
- [9] Fologea D, Gershow M, Ledden B, McNabb D S, Golovchenko J A, Li J 2005 *Nano Lett.* **5** 1905
- [10] Mara A, Siwy Z, Trautmann C, Wan J, Kamme F 2004 *Nano Lett.* **4** 497
- [11] Siwy Z, Trofin L, Kohli P, Baker L A, Trautmann C, Martin C R 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 5000
- [12] Han A, Schürmann G, Mondin G, Bitterli R, Hegelbach N, de Rooij N F, Stauffer U 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 093901
- [13] Iqbal S M, Akin D, Bashir R 2007 *Nature Nanotechnology* **2** 243
- [14] Li J, Gershow M, Stein D, Brandin E, Golovchenko J A 2003 *Nature Mater* **2** 611
- [15] Chang H, Kosari F, Andreadakis G, Alam M A, Vasmatzis G, Bashir R 2004 *Nano Lett.* **4** 1551
- [16] Kohli P, Harrell C C, Cao Z, Gasparac R, Tan W, Martin C R 2004 *Science* **305** 984
- [17] Keyser U F, Koeleman B N, Dorp S V, Krapf D, Smeets R M M, Lemay S G, Dekker N H, Dekker C 2006 *Nat. Phys.* **2** 473
- [18] Yan H, Huang Q L, Cui J, Veinot J G C, Kern M M, Marks T J 2003 *Advanced Materials* **15** 835
- [19] Chu S Z, Wada K, Inoue S, Isogai M, Yasumori A 2005 *Advanced Materials* **17** 2115
- [20] Siwy Z, Apel P Y, Baur D, Dobrev D D, Korchev Y E, Neumann R, Spohr R, Trautmann C, Voss K O 2003 *Surface Science* **1061** 532
- [21] Apel P Y, Korchev Y E, Siwy Z, Spohr R, Yoshida M 2001 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **184** 337
- [22] Trautmann C, Bruchle W, Spohr R, Vetter J, Angert N 1996 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **111** 70
- [23] Apel P Y, Blonskaya I V, Dmitriev S N, Orelovitch O L, Presz A, Sartowska B A, 2007 *Nanotechnology* **18** 305302
- [24] Schiedt B, Healy K, Morrison A P, Neumann R, Siwy Z 2005 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **236** 109
- [25] Stein D, Kruithof M, Dekker C 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 035901

Fabrication and electrolytic conduction of single conical nanopores*

Zhu Xiao-Rui Wang Wei-Dong Qin Guang-Yong[†] Jiao Zhen

(Henan key laboratory of ion beam bioengineering, Physical engineering college Zhen Zhou University, Zhengzhou 450052, China)

(Received 8 October 2012; revised manuscript received 6 December 2012)

Abstract

Single conical nanopores were fabricated by etching single-ion-irradiated polymer (ethylene terephthalate) (PET) films. The etching process was monitored by measuring the transmembrane current. A series of conical nanopores with different tip sizes were obtained at different maximum etching currents, " I_{\max} ". Results showed that it was possible to control the tip diameter by terminating etching at a certain I_{\max} . The current-voltage characteristic of the nanopores in KCl solution was investigated. Results showed also that the ionic conduction was asymmetrical, this phenomenon is called rectification. The current rectification coefficient, was influenced by the tip size and electrolyte concentration.

Keywords: track-etching, nanopore, ionic conduction, current rectification

PACS: 78.67.Rb, 79.20.Rf

DOI: 10.7498/aps.62.077802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 30800204, 41101244).

[†] Corresponding author. E-mail: qinguangyong@zzu.edu.cn