

溶胶凝胶法制备圆柱形大孔二氧化硅反蛋白石结构晶体^{*}

李侠¹⁾ 郭文华^{1)2)†} 吕志娟¹⁾ 邢进华¹⁾ 王鸣^{2)‡}

1)(常熟理工学院物理与电子工程学院, 江苏省新型功能材料重点实验室, 常熟 215500)

2)(南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏省光电技术重点实验室, 南京 210097)

(2013年8月18日收到; 2013年9月15日收到修改稿)

利用溶胶凝胶法在不同直径的毛细管表面制备了圆柱形二氧化硅反蛋白石多孔结构. 利用扫描电子显微镜表征了其形貌, 发现胶体晶体的类(111)面结构整体为圆柱形, 平行于毛细管表面. 透射光谱结果表明, 二氧化硅多孔结构在[111]方向具有典型的光子带隙效应, 与布拉格理论相符合, 有望应用到光通讯和传感领域.

关键词: 溶胶凝胶法, 毛细管, 多孔薄膜, 光子带隙

PACS: 42.70.Qs, 78.55.Mb, 81.16.Dn

DOI: 10.7498/aps.63.024205

1 引言

近年来, 利用胶体微球自组装制备胶体晶体及其反蛋白石大孔结构受到越来越多的关注, 其优异的特性可以应用到催化、分离和光子带隙材料等领域^[1-5]. 传统的方法制备胶体晶体反蛋白石结构一般分为以下三个步骤^[6]: 1) 利用单分散胶体微球自组装成高质量的胶体晶体模板; 2) 在模板空隙内填充所需目标产物的前驱体并固化; 3) 去除模板后得到反蛋白石结构多孔材料. 该方法的主要优点是可以通过控制胶体微球的尺寸来控制空隙的大小, 设备工艺简单且重复性好, 得到的多孔结构有序度高. 但是该方法存在不少问题^[7]: 胶体晶体模板质量、填充技术的高低和去除模板等三个关键步骤都会影响到最终得到的反蛋白石多孔结构质量. 如果没有高质量的模板, 必然得不到高质量的多孔反蛋白石结构^[8]. 因此, 在此基础上发展了新的制备方法, 如胶体微球与纳米粒子共沉积法^[9]能够制备高质量的三维多孔有序结构, 但是该方法要求纳米粒

子小于 10 nm, 且粒径均一, 容易发生阻滞效应而不易得到理想的多孔结构^[10]. 近期, Hatton 等^[11]提出了一种溶胶凝胶协同自组装法, 利用溶胶凝胶水溶液代替纳米粒子和胶体微球溶液混合, 在胶体晶体模板组装的同时, 前驱体溶胶水解成凝胶填充在微球空隙之中得到胶体晶体复合物, 然后去除模板后得到高质量的无裂纹的三维有序多孔结构. 我们通过一系列实验研究了溶胶凝胶法在平板上制备高质量多孔有序薄膜的各种影响参数, 得到了高度有序的表面开孔结构^[12,13]. 但是利用溶胶凝胶协同自组装法在曲面基底上^[14-17](毛细管和光纤表面等)制备多孔结构还没有得到系统的研究, 限制了多孔结构作为微反应器、色谱分析和光纤无源器件的应用.

本文利用溶胶凝胶法在毛细管曲面基底上制备圆柱形大孔二氧化硅反蛋白石晶体薄膜: 通过溶胶凝胶协同自组装法, 在毛细管表面组装胶体晶体的同时对微球之间的空隙进行溶胶凝胶填充, 进一步得到胶体晶体复合物, 然后去除胶体晶体模板得

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 61178044, 91123015)、江苏省高校自然科学基金(批准号: 12KJB140001)、江苏省新型功能材料重点实验室开放基金(批准号: 12KFJJ003)和常熟理工学院青年教师科研启动项目(批准号: QZ1113)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: guowhwuli@gmail.com

[‡] 通讯作者. E-mail: wangming@njnu.edu.cn

到大孔二氧化硅反蛋白石薄膜. 实验中对比了胶体溶液与溶胶凝胶溶液的配比参数对多孔薄膜表面结构的影响, 讨论了毛细管直径与胶体微球直径之比对二氧化硅反蛋白石整体结构的影响. 用扫描电子显微镜 (SEM) 研究了圆柱形大孔二氧化硅反蛋白石结构薄膜的排列方式, 透射光谱测试了其光子带隙特性, 探索其作为光子带隙材料的进一步应用.

2 实验

2.1 实验材料

实验所用的聚苯乙烯微球水溶液购自美国 Bangs 实验室, 其粒径分别为 390, 580 和 690 nm, 质量分数均为 10%, 微球直径相对标准偏差小于 10%, 实验前需超声分散 20 min. 标准的酸性催化水解的正硅酸乙酯溶液 (TEOS) 由纯净的 TEOS, 0.10 mol HCl 和无水乙醇按照 1 : 1 : 1.5 的质量比配制而成, 在常温下超声搅拌 1 h^[13]. 实验中所用二氧化硅材质的毛细管直径分别为 0.70 和 0.84 mm, 长度为 5 cm. 毛细玻璃管和实验所用器皿浸泡在稀硝酸溶液中 24 h, 去除油污, 然后用丙酮、无水乙醇和去离子水分别超声清洗 20 min, 氮气烘干备用.

2.2 圆柱形大孔二氧化硅反蛋白石结构晶体的制备

将 PS 胶体溶液和水解了的酸性 TEOS 溶液按照一定的比例混合, 加入 10 ml 去离子水, 超声震荡混合后注入生长容器瓶中, 然后垂直插入毛细管并固定在容器瓶的中央位置. 整个装置放置在鼓风干燥箱中, 设置温度为 55 °C. 随着溶剂的蒸发, 溶液中的聚苯乙烯微球和 SiO₂ 溶胶凝胶分别在毛细管表面和微球之间空隙进行组装, 数小时后就能够得到胶体晶体复合物. 干燥后取出样品置于烧结炉中在 500 °C 下煅烧 1 h, 待聚苯乙烯充分分解掉后, 即可得到高度有序的圆柱形大孔反蛋白石结构晶体.

2.3 形貌与光谱表征

采用 SEM 观察样品的表面形貌, 确定大孔结构的排列方式; 采用自制的微区光谱测试系统测量样品的透射光谱, 将白光光源透过无样品的毛细

管光谱作为本底信号, 透过样品的光谱对其进行归一化得到样品的透射率. 其中白光光源的光谱范围为 400—1800 nm, 光谱分析仪的测试范围为 600—1700 nm.

3 实验结果

3.1 SEM 形貌表征

图 1 所示为直径 0.84 mm 的毛细管表面大孔 SiO₂ 反蛋白石结构的形貌, 由 390 nm 的胶体微球利用溶胶凝胶协同自组装的方法垂直沉积得到. 图 1(a) 为样品的显微镜图, 可以看出, 沿着毛细管轴向, 样品呈现均匀一致的颜色, 反射光为橘黄色. 图 1(b) 为毛细管外表面的整体 SEM 图片, 整个毛细管外表面均匀涂覆一层胶体晶体结构, 表面均一平整, 没有明显的裂缝和缺陷, 这应该这是由于 SiO₂ 溶胶凝胶在胶体模板形成的过程中同时填充微球空隙的结果. 图 1(c) 和 (d) 是不同放大倍数下的毛细管表面的 SEM 图: 图 1(c) 呈现几十个 μm 区域表面比较平整, 而且多孔结构清晰可见; 图 1(d) 显示 SiO₂ 反蛋白石结构表面为六角密堆积排列, 其类 (111) 面平行于毛细管圆柱表面. 每个大孔里面可以看见三个小黑洞, 这是由于下一层的三个空气球排列而形成的, 证明上面的空气球处于下层空气球紧密堆积的缝隙之上, 而且是相互连通的面心立方密堆积结构. 图 1(e) 和 (f) 为毛细管横截面的 SEM 图, 可以看出在毛细管表面均匀涂覆了一圈多孔膜; 由图 1(f) 的插图可以看出, 该多孔结构大约为 8 层, 这是可以通过调节胶体溶液浓度 (保持胶体溶液与 TEOS 的配比不变) 来实现的.

3.2 透射光谱研究

图 2 是溶胶凝胶法所制备的不同粒径 SiO₂ 多孔结构的透射光谱曲线, 其胶体模板的微球直径分别为 390, 580 和 690 nm. 透射率谱线是用我们自己搭建的微区光谱系统测试的^[18]. 该透射光谱是通过光谱仪收集光垂直入射透过空的毛细管测试得到本底信号 P0, 再收集光垂直透过有样品的毛细管得到样品信号 P1, 将样品信号 P1 对本底信号 P0 进行归一化处理得到图 2 所示的透射率曲线. 图 2(a) 透射率光谱图可以看出, 这些谱线均有明显的带隙存在, 其深度约为 40%, 带隙的中心位置分别为 695, 1014, 和 1193 nm. 图 2(b) 为带隙中心

位置与所用胶体模板微球直径的关系, 可以看出 SiO_2 反蛋白石多孔结构的中心带隙位置随着胶体微球直径的增大呈线性增大, 进一步证明了所制备的圆柱形大孔结构的高度有序性. 但是, 进一步研究透射率谱线发现, 带隙深度比平板上制备的样品要浅, 带隙中心波长发生了蓝移, 而且宽度增加, 这可能是由于毛细管曲面的影响不可避免地会使微球排列失配而产生多余的空隙, 不是完全的致密排列结构, 导致在某些区域填充更多的溶胶凝胶, 去

除模板后孔径收缩较大, 平均折射率降低而促使中心带隙波长蓝移. 另外失配产生的裂缝和空隙对入射光的散射增强, 导致带隙深度减小, 而宽度增加. 图 2(b) 所示为胶体晶体微球直径与透射光谱带隙中心波长之间的关系. 可以看出 SiO_2 大孔薄膜的中心带隙位置随着胶体微球粒径的增大呈线性增长, 进一步证明了所制备的三维多孔结构的高度有序性, 同时论证了在曲面基底上组装高度有序的反蛋白石薄膜的可行性.

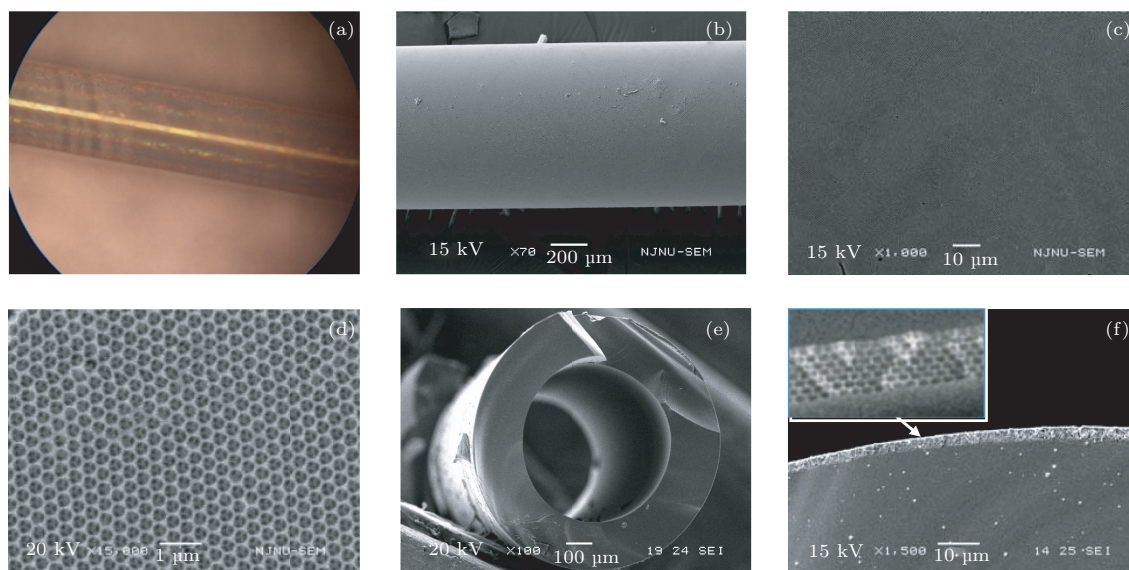


图1 利用直径 390 nm 的 SiO_2 制备得到的毛细管外反蛋白石大孔结构的显微镜图和 SEM 图 (a) 侧面显微镜图; (b) 侧面整体图; (c) 和 (d) 为不同放大倍数下的 SEM 图; (e) 横截面整体图; (f) 横截面局部放大图; 插图为高倍数放大率的 SEM 图

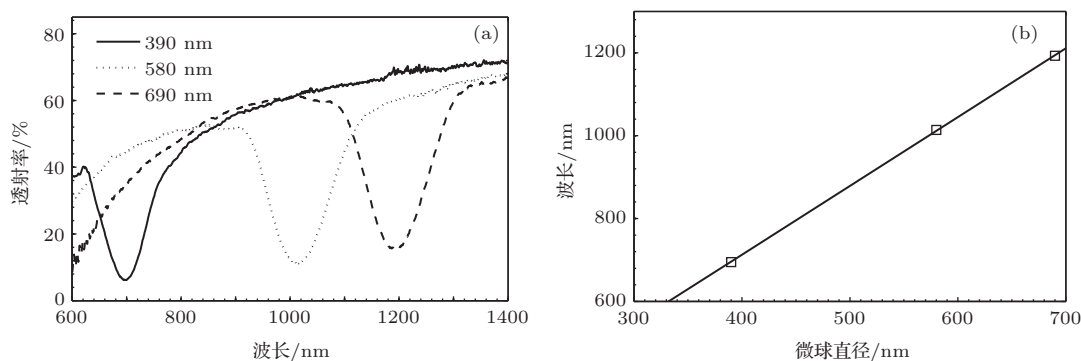


图2 毛细管外 SiO_2 反蛋白石结构晶体 (a) 透射光谱; (b) 胶体微球直径与峰位的关系

4 实验参数讨论

4.1 胶体溶液与 TEOS 浓度配比的影响

制备高质量的大孔反蛋白石结构 SiO_2 薄膜, 其中最关键的因素就是胶体微球溶液与 TEOS 浓度配比问题^[13]: 如果比例过高, 会出现填充不足, 胶体微球空隙中没有足够的二氧化硅凝胶填充, 最

后去除模板后得到的反蛋白石结构就会出现裂缝, 甚至整个多孔结构发生坍塌; 如果比例过低, 即 TEOS 浓度偏高, 这样 SiO_2 凝胶不但填充了微球之间的空隙, 剩余的 SiO_2 凝胶会覆盖在多孔结构的表面, 致使表面开孔结构不复存在. 根据不断的实验论证, 得到的最佳配比为 10 : 1, 在此条件下制备得到的大孔反蛋白石结构 SiO_2 薄膜质量最好

(图1). 图3(a)和(b)是在减少 SiO_2 溶胶凝胶的体积所制备的多孔反蛋白石结构SEM图, 可以看到毛细管表面不再平整, 裂成了很多碎块. 这是由于前驱体溶液太少而不能完全填充胶体微球之间的空隙, 从而在去除模板的过程中多孔结构发生了龟裂甚至坍塌而造成的. 从图3(b)的横截面图可以看出, 尽管多孔结构依然存在, 由于溶胶凝胶填充不完全, 其内部和表面均有不同程度的塌陷, 从而破坏了多孔结构的整体性和均一性. 图3(c)和(d)呈现了 SiO_2 溶胶凝胶稍多的情况下得到的反蛋白石结构的SEM图. 从图3(c)中可以看出, 其

表面覆盖了一层很薄的 SiO_2 凝胶, 只是露出了一些细微的孔洞, 但是从微孔的有序性还是能够隐约看出表面排列为六角密排结构. 图3(d)斜截面的SEM图片清楚地显示: 虽然表面被过多的 SiO_2 凝胶所覆盖, 但是其内部结构还是高度有序的反蛋白石结构. 尽管过多的凝胶填充覆盖不至于太多影响多孔材料的内部有序结构, 但是其覆盖层对于光谱有很大的衰减, 且不能够形成有序的开孔结构, 对多孔有序薄膜应用到触媒、催化、吸附以及分离领域有很大的限制.

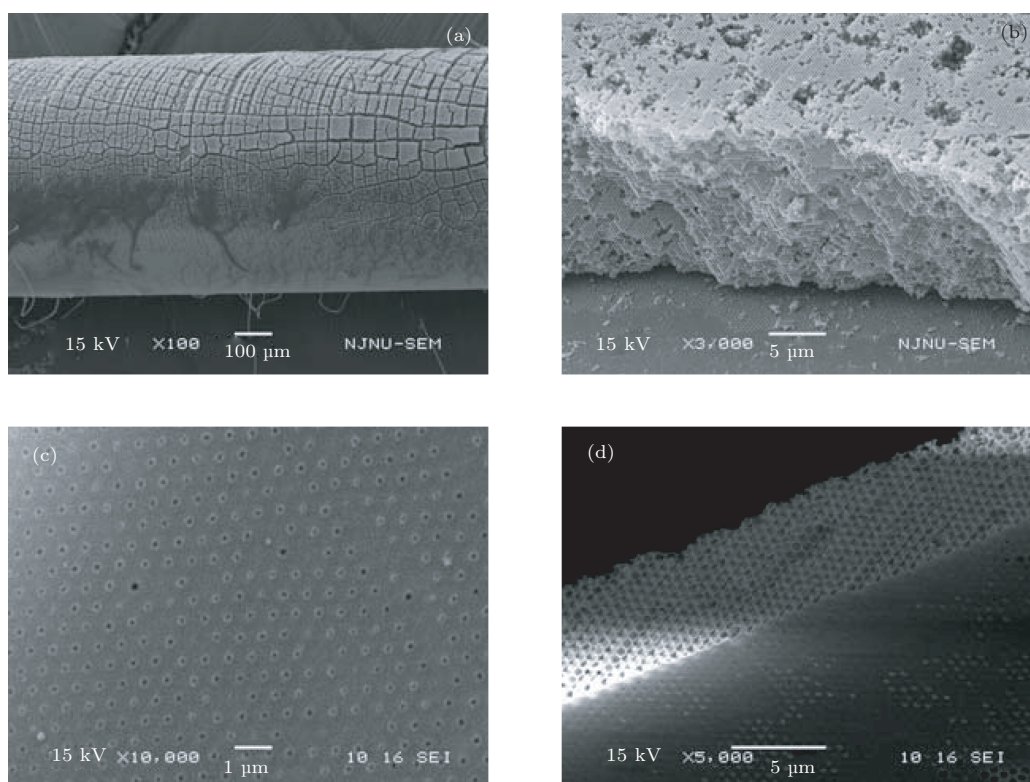


图3 胶体溶液与TEOS在不同浓度配比下样品的SEM图 (a)和(b)为15:1; (c)和(d)为8:1

4.2 毛细管直径的影响

在毛细管表面利用溶胶凝胶协同自组合法垂直沉积胶体晶体及其反蛋白石结构, 其组装机理与平板上基本相同: 在合适的温度下, 溶剂的蒸发产生的毛细力驱动胶体微球和溶胶凝胶集聚在弯液面处, 胶体微球自发组装成六角密排结构, 然后一层一层地向上叠加得到胶体晶体; 而微球间空隙中溶剂的蒸发促使溶胶凝胶流向空隙沉积下来, 得到复合结构, 经过干燥后去除胶体晶体模板得到反蛋白石多孔结构^[11]. 但是由于毛细管管壁是圆环状的闭合结构, 不同于平板的近似无限大平面, 在

组装的过程中必然会对胶体晶体产生一定的影响. 图4为平板上组装胶体晶体, 其中图4(b)和(c)为曲面基底上组装胶体晶体的示意图. 从图中对比可以看出, 即使在第一层胶体微球紧密排列的情况下, 随着组装层数的增多, 圆柱面上胶体微球的空隙会越来越大, 从而产生失配; 而且毛细管的直径越小, 越容易产生失配. 图5为不同直径的毛细管表面组装的大孔二氧化硅结构SEM图, 其中毛细管直径分别为0.84和0.70 mm. 由图可见, 在较大直径的毛细管表面组装的圆柱形多孔二氧化硅薄膜比较平整, 为面心立方结构排列; 随着毛细管直

径的减小, 尽管并没有影响到胶体微球的排列结构, 但是在整个平面上产生了不少裂缝和空位, 以释放由于微球失配而产生的应力, 这与上面的理论分析一致. 已有研究表明, 当毛细管的直径与微球直径能够相比拟时, 微球将不再组装成面心立方结构, 而是奇怪的双螺旋结构^[19].

4.3 胶体微球直径的影响

由上面的分析可知, 毛细管的直径对微球的失配会产生影响. 反之, 微球直径的大小同样对胶体晶体的质量有较大的影响. 我们对比了在直径为 0.84 mm 的毛细管表面组装直径分别为 580 和

690 nm 的二氧化硅反蛋白石结构, 发现整体 SEM 形貌质量比 390 nm 胶体模板得到的样品质量有所下降, 如图 6 所示. 其中图 6(a) 为 580 nm 胶体微球所得到的 SiO_2 多孔结构, 整体比较光滑, 有少量龟裂; 而图 6(b) 为 690 nm 胶体微球所得的样品, 表面裂缝很多, 连通结构大小为 $50\ \mu\text{m}$ 左右. 由此可以得出, 随着微球直径的增大, 微球在组装为胶体晶体的过程中更容易产生失配, 多而必须释放更多的应力, 使胶体晶体排列产生错位, 最后导致整体结构龟裂增多. 因此, 毛细管直径与胶体微球直径之比越大, 越有利于得到高质量、表面整齐无裂纹的圆柱形多孔二氧化硅反蛋白石结构薄膜.

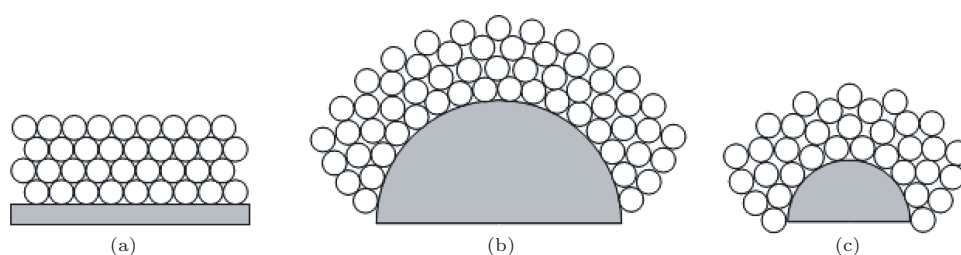


图4 不同曲率基底上组装胶体晶体示意图 (a) 平板基底; (b) 和 (c) 为不同曲率半径的圆柱面

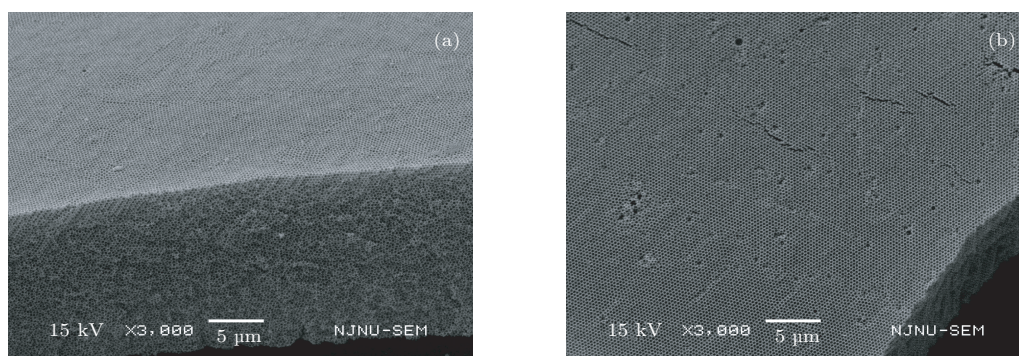


图5 不同直径的毛细管表面组装 SiO_2 反蛋白石结构的 SEM 图 (a) 0.84 mm; (b) 0.70 mm

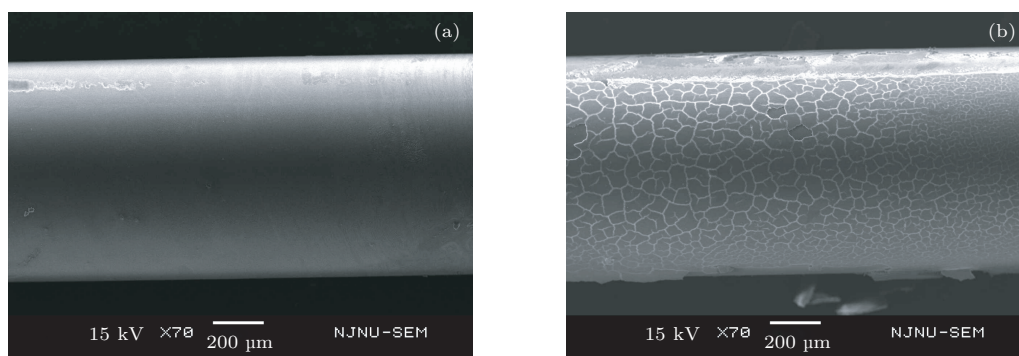


图6 不同胶体微球组装 SiO_2 反蛋白石结构的 SEM 图 (a) 580 nm; (b) 690 nm

5 结 论

本文主要研究了在曲面基底上综合利用垂直沉积法和溶胶凝胶法制备圆柱形多孔二氧化硅反蛋白石结构晶体, 通过SEM图观察其排列结构为面心立方紧密排列, 透射光谱测试了其光子带隙特性, 与布拉格理论相一致. 通过分析样品可知: 胶体微球浓度与TEOS的配比是得到高质量多孔二氧化硅反蛋白石结构的关键因素, 最佳配比为10 : 1; 而毛细管直径和胶体微球直径之比是决定多孔结构排列和裂纹多少的关键因素, 毛细管越粗, 胶体微球直径越小, 就越容易得到表面光滑整齐, 裂纹少的高质量多孔薄膜.

参考文献

- [1] Shen Z, Shi L, You B, Wu L, Zhao D 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 8069
- [2] González-Urbina L, Baert K, Kolaric B, Pérez-Moreno J, Clays K 2012 *Chem. Rev.* **112** 2268
- [3] Li Z, Wang J, Song Y 2011 *Particuology* **9** 559
- [4] Stein A, Wilson B E, Rudisill S G 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 2763
- [5] Ge J, Yin Y 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 1492
- [6] Stein A, Li F, Denny N R 2008 *Chem. Mater.* **20** 649
- [7] Cai Z, Teng J, Xiong Z, Li Y, Li Q, Lu X, Zhao X S 2011 *Langmuir* **27** 5157
- [8] Li Y J, Xie K, Xu J, Li X D, Han Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1082 (in Chinese)[李宇杰, 谢凯, 许静, 李效东, 韩喻 2010 物理学报 **59** 1082]
- [9] Wang J, Li Q, Knoll W, Jonas U 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 15606
- [10] Zheng Z, Gao K, Luo Y, Li D, Meng Q, Wang Y, Zhang D 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 9785
- [11] Hatton B, Mishchenko L, Davis S, Sandhage K H, Aizenberg J 2010 *Proc. Nat. Acad. Sci.* **107** 10354
- [12] Ni H B, Wang M, Chen W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 084211 (in Chinese)[倪海彬, 王鸣, 陈威 2012 物理学报 **61** 084211]
- [13] Guo W, Wang M, Xia W, Dai L 2013 *Langmuir* **29** 5944
- [14] Wei Z C, Dai Q F, Wang H Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 733 (in Chinese)[韦中超, 戴峭峰, 汪河洲 2006 物理学报 **55** 733]
- [15] Lin Y K, Herman P R, Xu W 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 073106
- [16] Guo W, Wang M, Xia W, Dai L 2012 *J. Mater. Res.* **27** 1663
- [17] Guo W H, Wang M, Xia W, Dai L H, Cui E Y, Ni H B 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 124213 (in Chinese)[郭文华, 王鸣, 夏巍, 戴丽华, 崔恩营, 倪海彬 2011 物理学报 **60** 124213]
- [18] Guo W, Wang M, Xia W, Dai L 2012 *Opt. Commun.* **285** 1259
- [19] Moon J H, Kim S, Yi G R, Lee Y H, Yang S M 2004 *Langmuir* **20**

Cylindrical macroporous silica inverse opal structures coassembled by sol-gel assembly method*

Li Xia¹⁾ Guo Wen-Hua^{1)2)†} Lü Zhi-Juan¹⁾ Xing Jin-Hua¹⁾ Wang Ming^{2)‡}

1) (*Jiangsu Laboratory of Advanced Functional Materials, Department of Opto-Electronic Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China*)

2) (*Key Laboratory on Opto-Electronic Technology of Jiangsu Province, School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China*)

(Received 18 August 2013; revised manuscript received 15 September 2013)

Abstract

Cylindrical macroporous silica structures are fabricated on the surfaces of glass capillary with different diameters by a sol-gel cooperative assembly method. The cylindrical inverse opals are characterized by scanning electron microscope, showing that the (111)-like plane of face-centered-cubic (fcc) structure is parallel to the surface of the cylindrical capillary. Transmission spectra demonstrate typical photonic band gaps (PBGs) of about 40% in the direction of [111] lattice orientation, which accords well with the result from the Bragg formula. The excellent optical properties not only affirm the success of sol-gel coassembled macroporous silica inverse opals on cylindrical substrates, but also introduce PBG materials to meet the requirements of the practical applications of optical communication, optical switching and sensors.

Keywords: sol-gel method, cylindrical capillary, porous structure film, photonic band gap

PACS: 42.70.Qs, 78.55.Mb, 81.16.Dn

DOI: 10.7498/aps.63.024205

* Project supported by the by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61178044, 91123015), the General Program of the Natural Science Foundation of Jiangsu Higher Education Institutions of China (Grant No. 12KJB140001), the Open Project of Jiangsu Laboratory of Advanced Functional Materials, China (Grant No. 12KFJJ003), and the Young Researcher Fund of Changshu Institute of Technology, China (Grant No. QZ1113).

† Corresponding author. E-mail: guowhwuli@gmail.com

‡ Corresponding author. E-mail: wangming@njnu.edu.cn