

• 研究论文 •

二氧化钛反蛋白石薄膜的制备及其在化学传感器中的应用

李建林^{a,b} 刘全俊^b 陈海华^b 魏红梅^b
顾忠泽^{*,b,c} 陆祖宏^{*,b} 谢笔钧^a

(^a 华中农业大学食品科技学院 武汉 430070)

(^b 东南大学生物电子学国家重点实验室 南京 210096)

(^c 南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

摘要 用提拉成膜法将单分散 295 nm 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)胶体微球自组装成蛋白石光子晶体膜. 在 PMMA 蛋白石光子晶体膜的空隙里填充 15 nm 二氧化钛纳米颗粒, 经 500 °C 的处理除去 PMMA 模板, 制备出大面积, 结构均一的二氧化钛反蛋白石光子晶体膜. 扫描电子显微镜(SEM)观察和 X 射线光电子能谱(XPS)分析表明, 这种二氧化钛反蛋白石光子晶体薄膜是六方紧密堆积. 用这种二氧化钛反蛋白石光子晶体膜对溶液折射率的检测实验表明该传感膜分辨率可达 0.01.

关键词 反蛋白石光子晶体; 二氧化钛; 提拉法; 传感

Fabrication of TiO₂ Inverse Opal Film and Its Application in Chemical Sensor

LI, Jian-Lin^{a,b} LIU, Quan-Jun^b CHEN, Hai-Hua^b WEI, Hong-Mei^b
GU, Zhong-Ze^{*,b,c} LU, Zu-Hong^{*,b} XIE, Bi-Jun^a

(^a College of Food Science and Technology, Huazhong Agriculture University, Wuhan 430070)

(^b State Key Laboratory of Bioelectronics, Southeast University, Nanjing 210096)

(^c Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract A high quality ordered titanium dioxide (TiO₂) inverse opal film was fabricated by vertically lifting template method. First a substrate was lifted out of a particles suspension at the constant speed to fabricate a 295 nm poly(methyl methacrylate) (PMMA) opal film. Then the opal film was used as the template for the infiltration of titania nanoparticles with an aqueous suspension containing 10% 15-nm-titania-particles. Finally, the film was calcined at 500 °C to remove the polymer spheres and solidify the TiO₂ network structure. SEM images and XPS show that the TiO₂ inverse opal film with ordered structure was fabricated by this process. The conditions for the fabrication of ordered TiO₂ inverse opal film were discussed. Based on the Bragg's law, the ordered TiO₂ inverse opal films were successfully used as refractive index sensors with a resolution of 0.01.

Keywords inverse opal; titanium dioxide; lifting method; sensor

光子晶体是一种介电常数在空间呈周期性变化的材料, 由于光子晶体具有可以控制光传播方向的特性而

使得它在光纤、波导、激光器等诸多方面有着广阔的应用前景^[1,2]. 然而, 要充分利用光子晶体的特性并使之

* E-mail: gu@seu.edu.cn; zhlu@seu.edu.cn; Tel.: 86-25-83793310; Fax: 86-25-83619983.

Received December 28, 2005; revised March 3, 2005; accepted March 23, 2006.

教育部高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20040286024)、863 重大项目(No. 2003AA2Z2070)、国家自然科学基金(No. 20573018)资助项目.

应用于人们的日常生活, 高质量光子晶体的制备是首要解决的关键问题.

目前, 制备光子晶体主要有三种方法^[3]: 微机械法、全息照相光刻蚀法^[4]、胶体粒子自组装法. 其中胶体粒子自组装法是一种简单、快速、廉价的化学制备方法. 由单分散粒子自组装生成的蛋白石光子晶体膜为模板制备反蛋白石结构光子晶体薄膜的方法是常用的制备光子晶体结构的方法之一, 并且已被广泛地研究和应用^[5-7]. 蛋白石光子晶体中结构周期以及膜厚的可控性为制备反蛋白石结构材料提供了很大的灵活性. 在这些材料中, 人们尤其关注二氧化钛反蛋白石光子晶体结构材料. 因为二氧化钛无毒, 具有高的折射率(>2.5), 良好的生物相容性, 以及在电化学, 光催化等方面优良的特性^[7,8], 所以它在光电子^[9-12]、化学催化^[13,14]、传感^[15,16]等领域都具有巨大的应用.

模板法制备反蛋白石光子晶体结构一般分为三个步骤: 第一步, 单分散微球通过自组装在基片上形成具有有序结构的模板; 第二步, 材料填入模板纳米微球的缝隙中; 第三步, 通过高温煅烧, 酸腐蚀或其他方法去除纳米模板, 留在基片上多孔有序结构即为反蛋白石结构光子晶体膜. 高质量地制备具有有序结构的蛋白石光子晶体薄膜是制备这些反蛋白石结构光子晶体十分关键的一步^[17,18]. 目前, 自然重力沉降法^[19]和垂直沉积法^[20]是最常用的两种方法. 前者是利用重力、电场力、毛细力等作用使单分散粒子组装在基片上^[21]. 这种方法的主要缺点是光子晶体的层数和表面形貌无法控制, 而且制备时间长(需几周到几个月不等)^[21]; 后者是利用溶剂蒸发驱使单分散粒子自组装到基片上^[22,23]. 相对来说这种自组装方法较为简单, 但是体系中的粒子浓度随着蒸发而发生改变, 从而对薄膜的膜厚产生影响. 我们组在研究中发现用恒速提拉基片的方法可以较好地解决在蛋白石光子晶体薄膜制备中所出现的上述问题, 得到高质量的蛋白石光子晶体薄膜^[24].

本文首先以提拉成膜法快速(3~4 h)制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的蛋白石光子晶体薄膜, 然后将二氧化钛纳米颗粒水溶液灌入 PMMA 小球的缝隙中. 在 500 °C 煅烧除去 PMMA 模板后得到了二氧化钛反蛋

白石光子晶体薄膜. 利用 SEM 和 XPS 对制备的二氧化钛反蛋白石光子晶体薄膜进行了表征分析. 最后, 以制备得到的二氧化钛反蛋白石光子晶体薄膜作为传感器的基片材料构建了测定溶剂折射率的传感器.

1 实验和方法

1.1 材料和仪器

295 nm PMMA 单分散系球为本实验室自己合成; 10% 15 nm 二氧化钛纳米颗粒水溶液从催化和化学试剂公司(日本)购得; 硫酸(95%), 双氧水(30%), 甲醇, 异丁醇, 正丁醇, 正丙醇, 丙酮, 甘油, 十二烷基磺酸钠(SDS)购于南京化工公司. 玻片为上海玻璃公司产品.

拉膜仪, 自己搭建, 提拉速度由电脑控制在 0.1~70 $\mu\text{m/s}$ 范围; Y 型光纤, 美国海洋公司; 电镜扫描仪: S-2000N, Hitachi, 日本; X 射线光电能谱为 ESCAMK2, V.G.科技公司(英国).

1.2 方法

1.2.1 玻片的处理和蛋白石模板的制备

实验所用玻片首先浸入 70% (V/V₀)硫酸和 30% 的双氧水溶液中过夜. 之后, 用双蒸水洗玻片 3 次, 用氮气吹干备用.

图 1 显示了制备二氧化钛反蛋白石光子晶体薄膜的过程. 我们对文献[24]的制备方法进行了改进. 首先, 用提拉成膜法制备了 295 nm PMMA 蛋白石光子晶体模板, 然后, 用含 10% 15 nm 的二氧化钛纳米粒子灌入 PMMA 小球缝隙中. 生成的基片放入马福炉中进行煅烧处理. 炉温以 2 °C/min 的速度从室温上升到 500 °C, 煅烧处理 2 h 后, 再以 2 °C/min 的速度降温到室温, 即得到二氧化钛反蛋白石光子晶体薄膜.

1.2.2 二氧化钛反蛋白石光子晶体薄膜的表征

二氧化钛反蛋白石光子晶体薄膜的表面特征用扫描电子显微镜观察. 观察前, 先将基片切成尺寸为 0.5 cm^2 的样品, 喷金 120 min; 同样大小的样品以污染碳(电子结合能 284.6 eV)为内标, 在电压为 12.5 kV, 功率为 250 W, 电流为 20 mA, 通过能为 20 eV, 真空度为 10^{-9} Pa 条件下, 记录 XPS 能谱图.

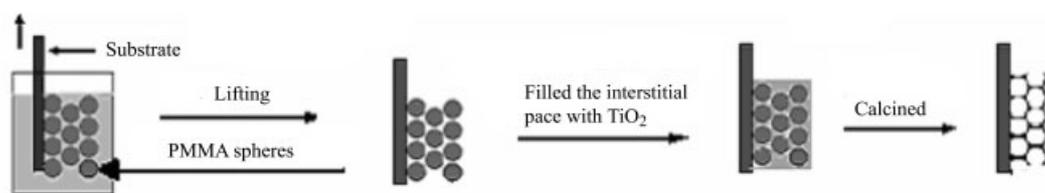


图 1 通过提拉成膜法在玻片上自组装制备二氧化钛反蛋白薄膜示意图

Figure 1 Schematic illustration of the procedure for the fabrication of TiO₂ inverse opal film by lifting self-assembled method

1.2.3 二氧化钛反蛋白石光子晶体薄膜应用

光纤光谱仪探头垂直于薄膜(图 2), 50 μL 不同的有机溶剂分别加入薄膜中, 3 s 内记录反射光谱峰的移动. 每次测完样品后, 二氧化钛反蛋白石薄膜浸入 95% 的酒精中浸泡 30 min, 氮气吹干, 重复测定下一溶剂试样.

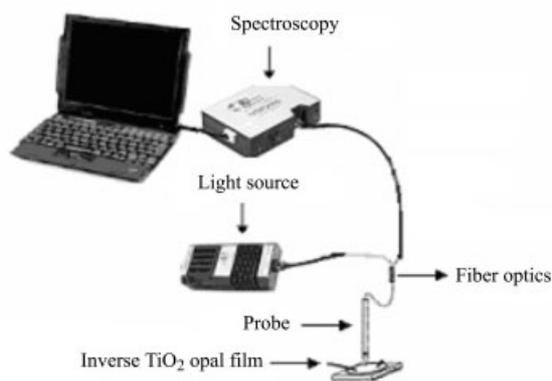


图 2 反射光谱测试示意图

Figure 2 Illustration of the setup for reflection spectrum measurement

1.2.4 数据分析

数据分析采用 Origin6.1 和 EXCEL2000 软件分析.

2 结果与讨论

2.1 三维有序二氧化钛反蛋白石光子晶体薄膜的制备

对反蛋白石光子晶体在传感器中的应用来说, 表面形貌的平整均一十分关键, 因为这些形貌会对灵敏度产生影响. 图 3 显示了在 25 $^{\circ}\text{C}$, 1% PMMA 水溶液中以 0.8 $\mu\text{m}/\text{s}$ 速度提拉玻璃基片使 295 nm PMMA 单分散粒子自组装到玻片上后的 SEM 图. 我们可以清楚地看到, PMMA 纳米颗粒排成六方紧密堆积的结构, 表面均一平整(图 3A). 将含有 10% 15 nm 的二氧化钛和 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS 的溶液仔细灌入该薄膜, 这一过程没有对薄膜中的结构有序性产生影响(图 3B). 在优化了提拉速度、颗粒浓度、溶剂后, 均匀的蛋白石光子晶体薄膜可达数厘米; 薄膜的厚度可以通过改变提拉速度、颗粒的浓度进行很好的控制. 薄膜一般在数小时内可以制备得到. 制备所需时间比其它方法大大缩短^[24]. 值得一提的是, 由于 PMMA 的疏水性, 水溶液不容易灌入到 PMMA 球间的缝隙中. 一般需要用乙醇、表面活性剂等对蛋白石光子晶体薄膜进行预处理^[25,26], 才能再将水溶液灌入其中; 这些预处理极易使蛋白石结构受到破坏从而影响其结构的有序性. 在本实验中, 我们采用在二氧化钛水溶液中加入表面活性剂 SDS 来降低水的表面张力. 用这种方法很好地解决了溶液对蛋白石光子晶体薄

膜的浸润性问题. SDS 的最佳浓度为 5~8.3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. SDS 浓度太低会使溶液的浸润性变差, 而浓度过高会使二氧化钛纳米粒子在蛋白石表面堆积^[26], 从而影响反蛋白石薄膜的质量.

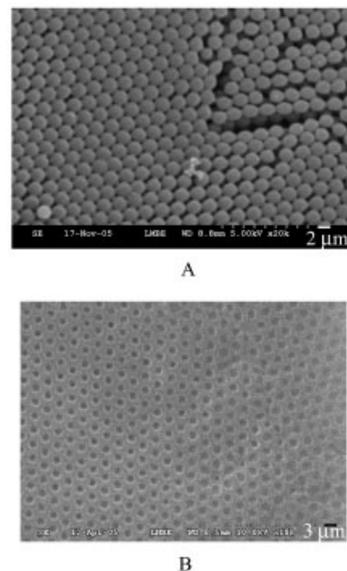


图 3 蛋白石薄膜在填充二氧化钛纳米粒子前(A)后(B)的扫描电镜图

提拉条件: 颗粒浓度为 1%, 提拉速度为 0.8 $\mu\text{m}/\text{s}$, 25 $^{\circ}\text{C}$ (A); 灌入 10% 15 nm TiO_2 米颗粒和 5.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS 的混合液后的电镜扫描图(B)

Figure 3 SEM image of PMMA opal film before (A) and after (B) the infiltration of titania

The diameter of the PMMA sphere was 295 nm, lifting speed was 0.8 $\mu\text{m}/\text{s}$ (A). After filling interstices of colloidal crystals nanostructure film with the 10% 15 nm titania-nanoparticles water suspension with 5.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS surfactant (B)

去除蛋白石光子晶体模板的方法有煅烧法、腐蚀法等. 用腐蚀法去除蛋白石光子晶体模板的缺点是溶剂会或多或少地残留在其中, 这对传感器来说是不利的. 因此, 我们采用了煅烧法去除模板中的 PMMA 粒子. 图 4A, 4B 是煅烧去除 PMMA 后二氧化钛反蛋白石薄膜不同放大倍率的俯视和截面 SEM 照片. 从图 4A 照片可以看出反蛋白石光子晶体的表面微结构非常有序. 图 4B 的断面照片表明反蛋白石结构内部也是三维有序的六方堆积结构. 六方孔中心距大约为 220 nm 左右, 该距离是蛋白石光子晶体模板中 PMMA 球间距的 85%. 该变化是在 PMMA 去除过程中结构收缩所造成的. 采用煅烧方法去除 PMMA 蛋白石模板时, 慢的升温速度有利于减少反蛋白石光子晶体薄膜中的裂缝, 提高有序性. 在本研究中我们发现升温速度需要低于 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 才能得到较好的有序结构.

2.2 二氧化钛反蛋白石光子晶体薄膜结构的表征

用光纤光谱仪测定了反蛋白石光子晶体薄膜的光

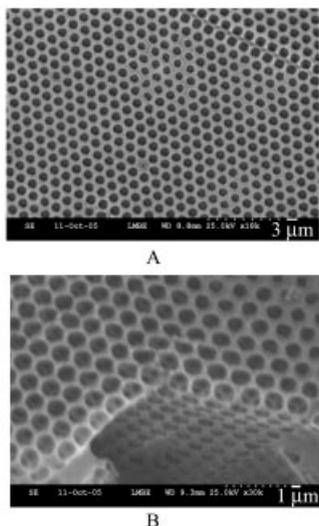


图4 500 °C煅烧 2 h 后的反蛋白石 TiO₂ 光子晶体微结构的俯视图(A)和截面图(B)

Figure 4 SEM image of inverse titanium dioxide (TiO₂) opal film after removing the PMMA sphere template by calcination at 500 °C for 2 h, (A) top view image, (B) cross-section image

学特性. 图 5 是 295 nm PMMA 蛋白石光子晶体薄膜及反蛋白石二氧化钛光子晶体薄膜的反射光谱. 它们的反射峰分别为 510 和 660 nm. 在光线垂直入射时, 衍射峰位置可用 Bragg 公式计算^[27~29]:

$$k\lambda_{\max} = 1.62dn_a \quad (1)$$

$$n_a = (V_1n_1^2 + V_2n_2^2)^{1/2} \quad (2)$$

这里 λ 是峰波长, k 为整数 1, 2, ..., d 是相邻球或相邻孔的中心距, n_a 是薄膜的平均折射率, V 是薄膜各组成成分

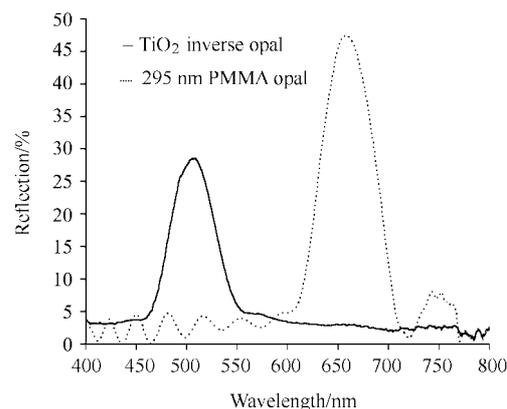


图5 PMMA 蛋白石光子晶体和 TiO₂ 反蛋白石光子晶体反射光谱图

Figure 5 The reflection spectra of PMMA opal film and TiO₂ inverse opal film

在薄膜中的体积分数, 对于具有面心立方结构的 PMMA 蛋白石光子晶体薄膜来说, PMMA 纳米微球和空气的体积分数分别为 0.74 和 0.26; 而对于由二氧化钛构成的面心立方结构的反蛋白石光子晶体来说, 二氧化钛和空气的体积分数分别为 0.26 和 0.74; n 是薄膜材料中各组成物的折射率, PMMA、空气、二氧化钛的折射率分别为 1.492, 1 和 2.46. 根据实验所得反射峰位置, 计算 PMMA 直径以及反蛋白石薄膜纳米孔径的大小分别约为 296 和 207 nm, 这与扫描电镜检测的结果基本一致.

图 6 显示反蛋白石薄膜的 X 射线光电能谱图, 从图中可见反蛋白石光子晶体薄膜表层具有 Ti, O, Si 和 Na 四种元素. Ti2p 出现在 458.2 eV, O1s 出现在 531.3 eV, Si2p 出现在 102.7 eV, Na1p 出现在 1070.4 eV 以及 C1s

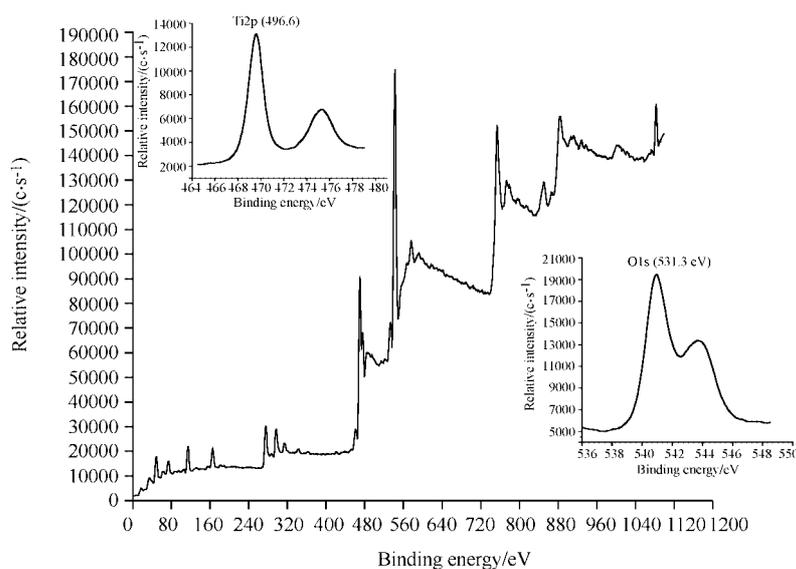


图6 TiO₂ 反蛋白石光子晶体的 X 射线光电能谱图(Ti2p XPS 能谱图见左上角, O1s XPS 能谱图见右下角)

Figure 6 XPS spectra of inverse titanium dioxide (TiO₂) opal film (XPS spectra of Ti2p in left inset, XPS spectra of O1s in right inset)

出现在 284.6 eV, 这些结果和文献[30]一致. Na 元素来自 SDS. Ti 和 O 元素峰面积积分的比率为 1 : 1.95(图 6 插图), 该结果表明反蛋白石由 TiO_2 构成.

2.3 二氧化钛反蛋白石光子晶体薄膜的应用

将二氧化钛反蛋白石光子晶体薄膜作为折射率传感器的基片材料, 用光纤光谱仪测定了甲醇、丙酮、异丙醇、丙醇、正丁醇和甘油六种有机溶剂(折射率分别为 1.328, 1.359, 1.377, 1.384, 1.395, 1.431)的反射光谱. 图 7A 清楚地表明随着溶液折射率的增加反射峰位置发生了明显的红移. 当折射率从 1.328 到 1.431 变化时, 反射峰从 620 到 665 nm 发生了 35 nm 的红移. 这种传感器可以明显地区分折射率相差 0.01 的溶剂. 折射率与反射峰位置有非常好的线性关系(图 7B). 这些结果表明反蛋白石二氧化钛光子晶体薄膜可以作为一种基于折射率的传感器材料.

传感基片是传感器组成的最核心的部件之一, 它的性能直接影响着传感器的检测结果. 我们选择了二氧化钛材料作为反蛋白石光子晶体薄膜传感基片, 和以前以聚苯乙烯为材料的基片相比^[31], 它有以下优点: 首先, 二氧化钛具有的高折射率, 以其为传感基片, 干涉强度增大, 灵敏度将会提高; 其次, 二氧化钛基片可以重复利用. 通过再次煅烧或者紫外照射后, 二氧化钛基片可重新应用; 再次, 这种二氧化钛基片也可以作为非标记免疫电化学传感器基片等得到更为广泛的应用.

3 结论

利用模板法成功地制备了结构有序的二氧化钛反蛋白石光子晶体薄膜. 用该反蛋白石光子晶体薄膜作为

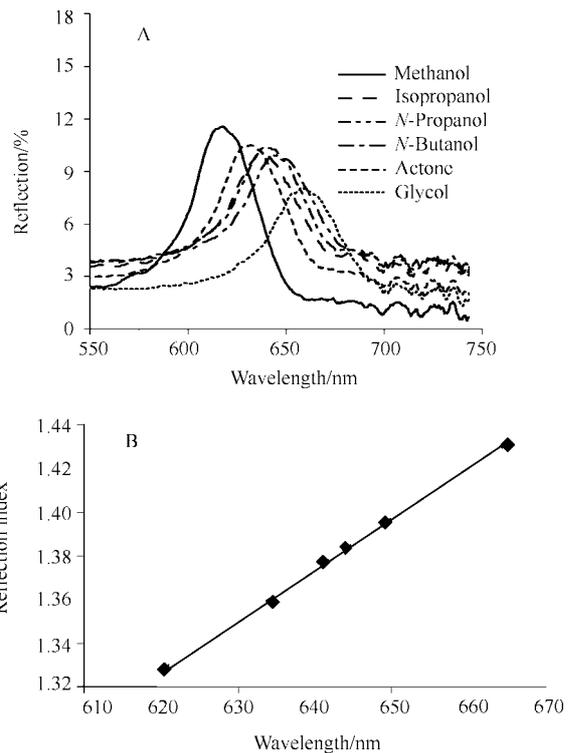


图 7 (A) TiO_2 反蛋白石光子晶体膜在不同有机溶剂中的反射光谱图; (B) 有机溶剂的折射率与反射峰红移的关系图

Figure 7 (A) Reflectance spectra of the inverse TiO_2 opal film in the different solvents. (B) Relationship between the reflection peaks and the solvent refractive index

传感材料可以检测折射率相差 0.01 的溶液. 该方法提供了一种新的高灵敏度传感器的构建方法. 这种材料在非标记酶生物传感器以及气体测定传感器等方面也有十分广泛的应用前景.

References

- Yablonovitch, E. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059.
- John, S. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2486.
- Ozin, G. A.; Yang, S. M. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*(2), 95.
- Campbell, M.; Sharp, D. N.; Harrison, M. T. *Nature* **2000**, *404*, 53.
- Vele, O. D.; Jede, T. A.; Lobo, R. F.; Lenhoff, A. M. *Nature* **1997**, *389*, 447.
- Holland, B. T.; Blandford, C. F.; Stein, A. *Science* **1998**, *281*, 538.
- Wijnhoven, J. E. G. J.; Vos, W. L. *Science* **1998**, *281*, 802.
- Bartels, J.; Borchers, H.; Hausen, H.; Hellwege, K.-H.; Schafer, K.; Schmidt, E. *Optische Konstanten*, Vol. II, Springer Verlag, Berlin, **1962**, Chapter 8.
- Mekis, A.; Chen, J. C.; Kurland, I.; Fan, S.; Villeneuve, P. R.; Joannopoulos, J. D. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3787.
- Lin, S.-Y.; Chow, E.; Hietala, V.; Villeneuve, P. R.; Joannopoulos, J. D. *Science* **1998**, *282*, 274.
- Yamamoto, Y.; Slusher, R. E. *Phys. Today* **1993**, *46*, 66.
- John, S. In *Photonic Band Gap Materials*, Ed.: Soukoulis, C. M., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1996**, pp. 563~665.
- Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J. *Nature* **1994**, *368*, 321.
- Deleuze, H.; Schultze, X.; Sherrington, D. C. *Polymer* **1998**, *39*, 6109.
- Gu, Z. Z.; Horie, R.; Kubo, S.; Yamada, Y.; Fujishima, A.; Sato, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*(7), 1153.
- Qian, W. P.; Gu, Z. Z.; Fujishima, A.; Sato, O. *Langmuir* **2002**, *18*, 4526.
- Vlasov, Y. A.; Bo, X.-Z.; Sturm, J. C.; Norris, D. J. *Nature* **2001**, *414*, 289.
- Blanco, A.; Chomski, E.; Grubbs, S.; Ibbett, M.; John, S.; Leonard, S. W.; Lopez, C.; Meseguer, F.; Miguez, H.;

- Mondia, J. P.; Ozin, G. A.; Toader, O.; Van Driel, H. M. *Nature* **2000**, *405*, 437.
- 19 Mayoral, R.; Requena, J.; Moya, J. S. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 257.
- 20 Jiang, P.; Bertone, J. F.; Hwang, K. S.; Colvin, V. L. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2132.
- 21 Xia, Y.; Gates, B.; Yin, Y.; Lu, Y. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693.
- 22 Denkov, N. D.; Velev, O. D.; Kralchevsky, P. A.; Ivanov, I. B.; Yoshimura, H.; Nagayama, K. *Nature* **1993**, *361*, 1303.
- 23 Yamaki, M.; Higo, J.; Nagayama, K. *Langmuir* **1995**, *11*, 2975.
- 24 Gu, Z. Z.; Fujishima, A.; Sato, O. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 760.
- 25 Gu, Z. Z.; Fujishima, A.; Sato, O. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *21*, 5067.
- 26 Zhou, Z. C.; Zhao, X. S. *Langmuir* **2005**, *21*, 4717.
- 27 Jiang, P.; Wang, K. S. H.; Mittleman, D. M.; Bertone, J. F.; Colvin, V. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11630.
- 28 Yamasaki, T.; Tsutsui, T. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1957.
- 29 Miguez, H.; Blanco, A.; Meseguer, F.; Lopez, C.; Yates, H. M.; Pemble, M. E.; Fornes, V.; Mifsud, A. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1563.
- 30 Yu, J.; Zhao, X. *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 1293.
- 31 Tan, Y.; Yang, K. J.; Cao, Y. X.; Zhou, R.; Chen, M.; Qian, W. P. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*(20), 2089 (in Chinese). (谈勇, 杨可靖, 曹跃霞, 周蓉, 陈明, 钱卫平, 化学学报, **2004**, *62*(20), 2089.)

(A0512288 LU, Y. J.)