

# 大面积有序多孔聚苯乙烯薄膜的 制备及其光学性质研究

吴卫东<sup>1</sup>, 肖磊<sup>1,2</sup>, 方瑜<sup>1</sup>, 卢铁城<sup>2,3</sup>, 蒋晓东<sup>1</sup>, 罗炫<sup>1</sup>, 叶鑫<sup>1</sup>, 唐永建<sup>1</sup>

(1. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900;

2. 四川大学 物理科学与技术学院 固体辐射物理实验室, 四川 成都 610064;

3. 中国科学院 国际材料物理中心, 辽宁 沈阳 110015)

**摘要:**采用 SiO<sub>2</sub> 模板法制备了面积为 cm 量级的有序多孔聚苯乙烯薄膜。扫描电镜研究表明, 多孔膜具有反蛋白石结构; 紫外-可见吸收光谱研究表明, 聚苯乙烯多孔膜具有明显的光子带隙。与单纯的 SiO<sub>2</sub> 模板相比, 在 SiO<sub>2</sub> 模板空隙中填充聚苯乙烯后带隙中心波长红移; 去除模板后, 多孔膜的带隙中心波长蓝移, 且吸收峰的半高宽增大。研究结果还表明, 聚苯乙烯多孔薄膜的带隙中心随着聚合时间的延长而发生明显的红移。

**关键词:**有序多孔; 聚苯乙烯; 光子带隙; 模板; SiO<sub>2</sub>

中图分类号: O436

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2011)06-0750-06

## Synthesis and Optical Property of Ordered Porous Polystyrene Thin Film

WU Wei-dong<sup>1</sup>, XIAO Lei<sup>1,2</sup>, FANG Yu<sup>1</sup>, LU Tie-cheng<sup>2,3</sup>, JIANG Xiao-dong<sup>1</sup>,  
LUO Xuan<sup>1</sup>, YE Xin<sup>1</sup>, TANG Yong-jian<sup>1</sup>

(1. *Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;*

2. *Department of Physics & Key Laboratory for Radiation Physics and Technology  
of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, China;*

3. *International Center for Material Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China*)

**Abstract:** Macroporous polystyrene membrane with centimeter scale area was prepared and the characterization of their diffractive optical properties with UV-Vis absorption spectrum was performed. Scanning electron microscopy of the sample indicates a well-formed porous (inverse opals) structure. The absorption spectrum of the sample easily indicates the photo band gap. The band gap center wavelength induces red shift after polystyrene is filled in the silica template. After the template is removed, the band gap of the porous membrane induces blue shift and the FWHM of the absorption peak increases. After the styrene monomer is filled in the templates which are prepared with

the same process, the band gap of the porous membrane induces red shift as time of polymerization increases.

**Key words:** ordered porous; polystyrene; photo band-gap; template; SiO<sub>2</sub>

近 10 年来,微米或亚微米量级孔径的有序多孔有机薄膜,由于具有优良的特性而倍受关注。多孔有机薄膜在薄膜分离、提纯<sup>[1-2]</sup>、传感器载体、催化<sup>[3-4]</sup>、微电子器件中的低介电材料<sup>[5]</sup>和光子禁带材料<sup>[6-8]</sup>等领域中有着广泛的应用前景。

光子晶体的介电常数周期性变化排布产生光子能带和光子能带隙,有序多孔薄膜作为一种光子晶体材料存在着许多特殊的光学性质。目前制备有序多孔薄膜的方法大多采用模板法<sup>[9-10]</sup>,由于光刻技术的限制,以往所制备的有序大孔材料的孔隙只能在微波或红外区域。与之相比,模板技术最大的优点是可通过改变胶体晶体模板中的微球粒径很方便地控制孔径的尺度,且大孔之间是互相连通的。模板技术提供了合成光子带隙在可见光、紫外光甚至软 X 光波段的有序多孔材料的一个有效途径。近年来,人们对有序多孔聚苯乙烯薄膜的制备与结构进行了研究,而对有序多孔聚苯乙烯薄膜的光学性质研究较少。本工作拟采用垂直沉降法制备 SiO<sub>2</sub> 胶体晶体模板,在模板空隙中填充聚苯乙烯后去除模板,以得到大面积高度有序的多孔薄膜,通过吸收光谱对多孔膜的光学性质进行深入研究。

## 1 实验

采用模板法制备有序多孔聚苯乙烯薄膜的实验流程如图 1 所示。

首先,采用改进的 Stöber 法<sup>[11-12]</sup>制备不同粒径单分散的 SiO<sub>2</sub> 颗粒。以无水乙醇为溶剂,将一定量的二次蒸馏水和浓氨水加入三口烧瓶中,在 55 °C 下搅拌 5 min 后,在三口烧瓶中加入正硅酸乙酯 (TEOS) 搅拌 4 h 后二次加料,反应 10 h 后得到 SiO<sub>2</sub> 颗粒分散液。调节 TEOS/水/氨水间的比例,可得到不同粒径的 SiO<sub>2</sub> 颗粒分散液。本文制备的 SiO<sub>2</sub> 颗粒粒径为 245、342 nm,颗粒的单分散性好,粒径分布的相对标准偏差分别为 3.4% 和 4.2%。

其次,采用垂直沉积法<sup>[13-15]</sup>制备 SiO<sub>2</sub> 胶体

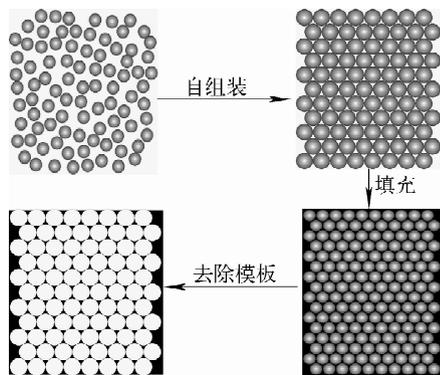


图 1 实验流程示意图

Fig. 1 Process scheme of fabrication of macroporous polystyrene membrane

晶体模板,将经亲水处理过的盖玻片垂直插入 SiO<sub>2</sub> 微球无水乙醇悬浮液中, SiO<sub>2</sub> 颗粒的体积分数为 1% (VF)。在 22 °C 的恒温培养箱内组装,进行约 4 d。随着无水乙醇的蒸发,液面缓慢下降, SiO<sub>2</sub> 微球在载玻片上自组装为颗粒周期排列的胶体晶体,组装的推动力是无水乙醇的蒸发所产生的流体动力和垂直基片上 SiO<sub>2</sub> 微球间的毛细管力。

将一盖玻片覆盖在制备好的 SiO<sub>2</sub> 胶体晶体模板上,垂直插入含有 0.5% 引发剂 (偶氮二异丁腈, AIBN) 的苯乙烯单体中填充 1 h。取出填充后的样品,在 60 °C 下聚合一定时间,随后用 5% 的氢氟酸腐蚀 1 d,再用二次蒸馏水浸泡清洗后自然干燥,得到有序多孔薄膜。

将按上述方法制备的样品进行编号 (表 1)。用紫外-可见分光光度计测量样品时,入射光均垂直于样品表面。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观结构

#### 1) SiO<sub>2</sub> 胶体晶体模板

图 2 为样品 S1 和 S2 表面的扫描电镜照片,图中右上方为表面放大的区域。从图 2a 和 b 均可看出,在同一平面上,粒径均一的微球紧密排列,1 个微球与其它 6 个微球相邻,这六方排列有可能对应的是面心立方 (fcc) 结构的

(111)面和密排六方结构(hcp)的(0001)面,由于面心立方结构具有更低的 Gibbs 能而更稳定。图 2a 中胶体晶体的缺陷比图 2b 中缺陷少些,这主要是由于粒径为 245 nm 的  $\text{SiO}_2$  胶体微球的单分散性更好。

表 1 样品的特征参数

Table 1 Character parameters of samples

样品编号	样品描述
S1	用垂直沉降方法将粒径为 245 nm 的 $\text{SiO}_2$ 微球制备成胶体晶体模板
S2	用垂直沉降方法将粒径为 342 nm 的 $\text{SiO}_2$ 微球制备成胶体晶体模板
S3	将样品 S1 填充苯乙烯 1 h 后在 60 °C 下聚合 20 h 后得到的样品
S4	将样品 S1 填充苯乙烯后在 60 °C 下聚合 10 h 后去除模板得到的多孔膜
S5	将样品 S1 填充苯乙烯后在 60 °C 下聚合 15 h 后去除模板得到的多孔膜
S6	将样品 S1 填充苯乙烯后在 60 °C 下聚合 20 h 后去除模板得到的多孔膜
S7	将样品 S2 填充苯乙烯后在 60 °C 下聚合 10 h 后去除模板得到的多孔膜
S8	将样品 S2 填充苯乙烯后在 60 °C 下聚合 15 h 后去除模板得到的多孔膜
S9	将样品 S2 填充苯乙烯后在 60 °C 下聚合 20 h 后去除模板得到的多孔膜

在图 2 中,胶体晶体出现了点缺陷和线缺陷,这些缺陷是由很多因素产生的。首先是  $\text{SiO}_2$  微球的单分散性,粒径误差引起的局部晶格畸变。其次是在制备  $\text{SiO}_2$  胶体晶体过程中,外界条件也不可能精确地保持恒定,环境温度变化引起液体微小的紊流、分散液的蒸发速率的微小变化,甚至非常微弱的震动都会导致组装过程中微球偏离平衡位置,跃迁到能量较高的状态,使得在制得的胶体晶体内出现各种缺陷。

## 2) 有序多孔聚苯乙烯薄膜

多孔薄膜样品 S6 的表面形貌示于图 3。图 3a 的放大倍数为 10 000 倍,左上角为多孔膜的实物图,而图 3b 的放大倍数为 50 000 倍。从实物图可得出 cm 量级的多孔膜经白光照射后,由于布拉格衍射,薄膜在一定方向反射出鲜亮的红色。从微观形貌可得出,该多孔薄膜的孔高度有序并相互连通,成功地复制了  $\text{SiO}_2$  模板的蛋白石结构。图 3b 中孔的平均中心间距为 253 nm,这与  $\text{SiO}_2$  模板的球中心间距 245 nm 相比稍大。这可能归因于苯乙烯在热聚合过程中发生膨胀。表面所见孔的孔径为 186 nm,这是由于该多孔的表面为未经空气球球心的截面。

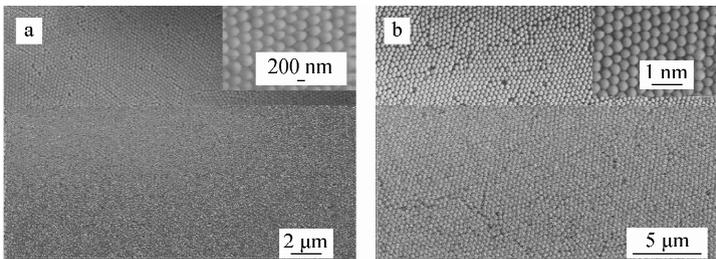


图 2  $\text{SiO}_2$  胶体晶体模板的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of  $\text{SiO}_2$  colloidal crystal template

$\text{SiO}_2$  粒径: a——245 nm, b——342 nm

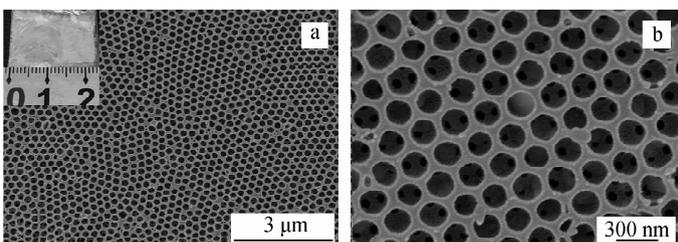


图 3 聚苯乙烯多孔膜的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of macroporous polystyrene membrane

## 2.2 薄膜光学性质

### 1) SiO<sub>2</sub>胶体晶体模板的光子带隙

图4示出样品S1和S2的紫外-可见吸收光谱。由图4可知,样品S1的吸收峰位于535 nm,它所对应的模板中的SiO<sub>2</sub>粒子的粒径为245 nm;样品S2的吸收峰位于756 nm,它所对应的模板中的SiO<sub>2</sub>粒子的粒径为342 nm。根据Bragg公式,有:

$$\lambda = 2d_{(111)}(\epsilon_e - \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (1)$$

$$\epsilon_e = f\epsilon_a + \epsilon_b(1 - f) \quad (2)$$

其中: $\epsilon_e$ 为SiO<sub>2</sub>薄膜的有效介电常数; $f$ 为SiO<sub>2</sub>胶体球所占的体积比; $\epsilon_a$ 和 $\epsilon_b$ 分别为SiO<sub>2</sub>和空气的介电常数。

将 $f = 74\%$ ,  $\epsilon_a = 2.1$ ,  $\epsilon_b = 1$ , 粒径245、342 nm代入Bragg公式可得带隙中心波长分别为539和753 nm,这与图4中带隙中心波长535和756 nm相吻合。粒径为342 nm的吸收峰与245 nm的吸收峰相比,其吸收峰更宽。这可能是由于制备的SiO<sub>2</sub>模板的厚度并未达到临界厚度<sup>[16]</sup>。由以上分析可知,样品S1和S2在宏观尺度上有序排列,在(111)方向存在着明显的光子晶体带隙特性。

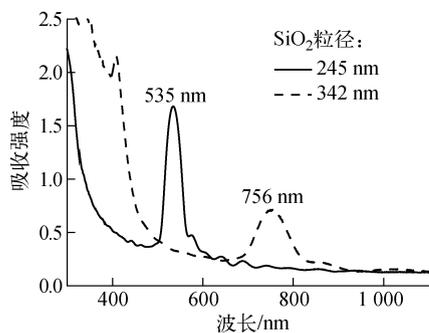


图4 不同SiO<sub>2</sub>粒径下制备的胶体晶体模板的吸收谱

Fig. 4 UV-Vis spectra of SiO<sub>2</sub> colloidal crystal template with different SiO<sub>2</sub> diameters

### 2) 多孔聚苯乙烯膜的光学性质

由样品S1、S3和S6的紫外-可见吸收光谱(图5)可得各样品的吸收谱参数,结果列于表2。

模板(样品S1)的带隙中心波长为535 nm、聚苯乙烯填充到模板的空隙后(样品S3)的带隙中心波长红移为613 nm,去除模板后的多孔薄膜(样品S6)的带隙中心波长蓝移为497 nm。

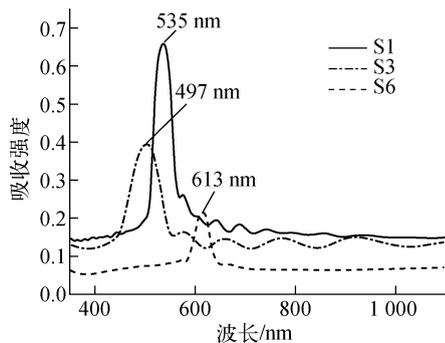


图5 样品S1、S3和S6的紫外-可见吸收光谱  
Fig. 5 UV-Vis spectra of S1, S3 and S6 samples

表2 吸收谱参数

Table 2 Character parameters of UV-Vis spectra

样品编号	带隙中心波长/nm	半高宽/nm
S1	535	29
S3	613	32
S6	497	63

吸收峰的偏移是由于填充聚苯乙烯和去除SiO<sub>2</sub>模板会使薄膜的有效折射率产生变化。由式(2)可知,样品S3的有效介电常数 $\epsilon_{e-S3} = 2.18 > \epsilon_{e-S1} = 1.82$ ;样品S6的有效介电常数 $\epsilon_{e-S6} = 1.36 < \epsilon_{e-S1} = 1.82$ 。图5中的小峰是由于法布利-波罗干涉所造成的,法布利-波罗干涉条件为:

$$2nh = \frac{1}{\lambda_2^{-1} - \lambda_1^{-1}} \quad (3)$$

其中: $n$ 为薄膜的有效折射率; $h$ 为膜厚; $1/\lambda_1$ 和 $1/\lambda_2$ 分别为两个相邻的极大(或极小)所对应的波数。

假设薄膜的有效折射率在长波段不变化,于是可利用布拉格衍射(式(1))和法布利-波罗干涉条件(式(3))来估算薄膜的厚度、有效折射率等光学常数。如图5中得到的模板厚度 $1.67 \mu\text{m}$ 与多孔膜厚度 $1.78 \mu\text{m}$ 相近。

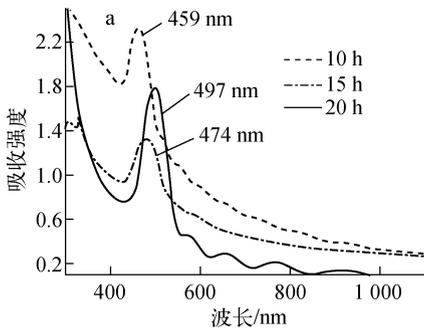
布拉格散射强度可由薄膜的相对波动介电常数估算<sup>[17]</sup>,而相对波动介电常数是微球和填充介质的折射率的函数(式(4))。

$$\epsilon_r = ((\beta n_a^4 + (1 - \beta)n_b^4) / (\beta n_a^2 + (1 - \beta)n_b^2) - 1)^{1/2} \quad (4)$$

式中: $n_a$ 为胶体微球的折射率; $n_b$ 为微球间空隙中的介质的折射率; $\beta$ 为微球所占的体积分数。

将  $\beta=0.74$ 、 $n_{\text{SiO}_2}=1.45$ 、 $n_{\text{PS}}=1.55$  代入式(4)得到样品 S1 和 S6 的相对波动介电常数分别为  $\epsilon_{r-S1}=0.27$ 、 $\epsilon_{r-S6}=0.45$ ；样品 S3 的为  $\epsilon_{r-S3}=0.06$ ，非常接近于 0。所以，填充聚苯乙烯后，布拉格散射强度下降，薄膜吸收光谱的带隙中心波长的吸收强度明显减小。

由图 5 可知，样品 S1、S3、S6 吸收峰的半高宽分别为 29、32、63 nm。从制得胶体晶体模板到填充聚苯乙烯及最后去除模板，其吸收峰的半高宽逐渐变大。吸收峰的半高宽体现了样品结构的本质特征<sup>[16,18-19]</sup>。由此可见，在制备多孔薄膜的过程中，填充聚苯乙烯后布拉格散射强度下降，但薄膜的有序结构变化并不大。



去除模板会对多孔薄膜本身的结构即有序度产生一定的影响，但本工作所制备的多孔膜吸收峰的半高宽仍小于 100 nm，结合 SEM 可知样品 S6 的孔仍为大面积有序。

图 6 示出多孔薄膜 S4~S9 的紫外-可见吸收光谱，由吸收光谱可得到参数，如表 3 所列。由此可知，吸收谱随波长的减小，曲线会有平滑的上升。在长波长区域，这是由于非相干散射造成的；而在短波长区域，是由于聚苯乙烯在近紫外区产生本征吸收造成的。图 6 中，无论粒径大小，聚苯乙烯多孔薄膜都随着聚合时间的增长，吸收峰发生红移。但粒径较大的聚苯乙烯多孔薄膜的吸收峰位红移数值更大。

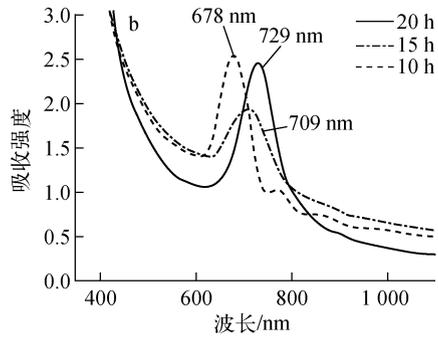


图 6 不同聚合时间下得到的多孔膜的吸收谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of macroporous polystyrene membrane with different time of polymerization

a——粒径为 245 nm；b——粒径为 342 nm

表 3 吸收谱参数

Table 3 Character parameters of UV-Vis spectra

样品编号	带隙中心波长/nm	样品编号	带隙中心波长/nm
S4	459	S7	678
S5	474	S8	709
S6	497	S9	729

图 6 中吸收峰位发生红移是由于苯乙烯在热聚合过程中，聚苯乙烯产生轻微的膨胀所致，如图 3 所示。假设聚苯乙烯是均匀的膨胀，则空气球的占空比为：

$$f_1 = f(D_1/D)^3 \quad (5)$$

式中： $D_1$  为聚苯乙烯膨胀后多孔薄膜孔的中心间距； $D$  为  $\text{SiO}_2$  的粒径； $f$  为模板中  $\text{SiO}_2$  的占空比，取为 74%。

(111)晶面的间距为：

$$d(111) = 0.816D_1 \quad (6)$$

将式(2)、(5)、(6)代入式(1)可得：

$$\lambda = 1.633 \sqrt{\epsilon_b D_1^2 - \frac{f(\epsilon_b - \epsilon_a) D^3}{D_1}} \quad (7)$$

由式(7)可知， $D_1$  越大则带隙中心波长  $\lambda$  越大，即聚苯乙烯膨胀越严重，其吸收峰位红移越明显。

### 3 结论

采用  $\text{SiO}_2$  模板法成功制备出了大面积有序多孔聚苯乙烯薄膜。经白光照射后，有序多孔薄膜因产生布拉格衍射而呈现出鲜亮的颜色。通过紫外-可见吸收光谱研究表明，多孔膜具有明显的光子带隙。在  $\text{SiO}_2$  模板空隙中填充聚苯乙烯后带隙中心波长发生红移；去除模板后，多孔膜的带隙中心波长发生蓝移，且吸收

峰的半高宽增大。聚苯乙烯多孔薄膜随着聚合时间的增长,吸收峰发生红移。胶体微球的粒径越大,吸收峰位红移越明显。

### 参考文献:

- [1] AKOLEKAR D B, HIND A R, BHARGAVA S K. Synthesis of macro-, meso-, and microporous carbons from natural and synthetic sources, and their application as adsorbents for the removal of quaternary ammonium compounds from aqueous solution[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 199(1): 92-98.
- [2] LEWANDOWSKI K, MURER P, SVEC F, et al. The design of chiral separation media using monodisperse functionalized macroporous beads: Effects of polymer matrix, tether, and linkage chemistry[J]. *Anal Chem*, 1998, 70(8): 1 629-1 638.
- [3] FAIN D E. Membrane gas separation principles [J]. *MRS Bull*, 1994, 19(4): 40-43.
- [4] LIN V S Y, MOTESHAREI K, DANCIL K P S, et al. A porous silicon-based optical interferometric biosensor[J]. *Science*, 1997, 278(5339): 840-843.
- [5] HEDRICK J L, MILLER R D, HAWKER C J, et al. Macroporous membranes with highly ordered and three-dimensionally interconnected spherical pores[J]. *Adv Mater*, 1998, 10(13): 1 045-1 048.
- [6] DEUTSCH M, VLASOV Y A, NORRIS D J. Conjugated-polymer photonic crystals [J]. *Adv Mater*, 2000, 12(16): 1 176-1 180.
- [7] JIANG P, HWANG K S, MITTLEMAN D M, et al. Template-directed preparation of macroporous polymers with oriented and crystalline arrays of voids[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 11 630-11 637.
- [8] PARK S H, XIA Y N. Fabrication of three-dimensional macroporous membranes with assemblies of microspheres as templates[J]. *Chem Mater*, 1998, 10(7): 1 745-1 747.
- [9] 容建华,杨振忠,齐凯. 二氧化硅模板技术制备三维有序聚苯乙烯孔材料[J]. *科学通报*, 2000, 45(15): 1 627-1 630.  
RONG Jianhua, YANG Zhenzhong, QI Kai. Preparation of three-dimensionally ordered macroporous polystyrene with silicate template [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45(15): 1 627-1 630(in Chinese).
- [10] 仪桂云,董鹏,王晓东. 三维有序大孔聚苯乙烯的制备及表征 [J]. *物理学报*, 2004, 53(10): 3 311-3 315.  
YI Guiyun, DONG Peng, WANG Xiaodong. Synthesis and characterization of three-dimensionally ordered macroporous polystyrene [J]. *Acta Phys Sin*, 2004, 53(10): 3 311-3 315(in Chinese).
- [11] STOBER W, FINK A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1968, 26(1): 62-69.
- [12] BOGUSH G H, TRACY M A, ZUKOSKI C F. Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1988, 104(1): 95-106.
- [13] JIANG P, BERTONE J F, HWANG K S, et al. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness[J]. *Chem Mater*, 1999, 11(8): 2 132-2 140.
- [14] DIMITROV A S, NAGAYAMA K. Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces[J]. *Langmuir*, 1996, 12(5): 1 303-1 311.
- [15] IM S H, KIM M H, PARK O O. Thickness control of colloidal crystals with a substrate dipped at a tilted angle into a colloidal suspension [J]. *Chem Mater*, 2003, 15(9): 1 797-1 802.
- [16] VLASOV Y A, ASTRATOV V N, KARIMOV O Z, et al. Existence of a photonic pseudogap for visible light in synthetic opals[J]. *Phys Rev B*, 1997, 55(20): R13357-R13360.
- [17] SOZUER H S, HAUS J W. Photonic bands: Convergence problems with the plane-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1992, 45(24): 13 962-13 972.
- [18] BERTONE J F, JIANG P, HWANG K S, et al. Thickness dependence of the optical properties of ordered silica-air and air-polymer photonic crystals[J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 83(2): 300-303.
- [19] GALISTEO-LOPEZ J F, PALACIOS-LIDON E, CASTILLO-MARTINEZ E, et al. Optical study of the pseudogap in thickness and orientation controlled artificial opals[J]. *Phys Rev B*, 2003, 68(11): 115109.1-115109.8.