

学校编码: 10384  
学 号: 23120101152995

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_  
UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于金属有机骨架薄膜的蛋白石和反  
蛋白光子晶体传感器制备

Fabrication of Opal and Inverted Opal Photonic  
Crystals Sensors Based on Metal Organic Framework Films

高丰誉

指 导 教 师: 陈鹭剑 副教授

专 业 名 称: 物 理 电 子 学

论 文 提 交 日 期: 2013 年 月

论 文 答 辩 日 期: 2013 年 月

学 位 授 予 日 期: 2013 年 月

答 辩 委 员 会 主 席: 董 俊

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2013 年 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人提交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名): 高攀

2013年6月4日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- (        ) 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于     年    月    日解密，解密后适用上述授权。
- (        ) 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：高攀

2013年6月4日

本文承国家自然科学基金青年科学基金项目“基于波导分布反馈技术的固态染料随机激光介质研究”（50802080）、浙江大学硅材料国家重点实验室开放课题“有机-无机杂化免标记型生物传感器的软刻蚀法制备”（SKL2010-12）资助。

## 摘 要

在自然界中，经过长期的进化，材料具有多组元、多层次尺度结构。人类利用人工合成的手段来构建这类材料并赋予这类材料所需的功能，这一直是一个富有挑战性的课题。

光子晶体是具有周期性折射率排列的材料，蛋白石和反蛋白石光子晶体作为三维光子晶体，由于其本身结构能够与光发生相互作用，导致布拉格衍射，形成了光子带隙。蛋白石光子晶体通过微球自组装得到微球的有序性排列，反蛋白石光子晶体是以蛋白石光子晶体为模板得到相互贯穿的孔结构。由于光子晶体本身的光学特性使其成为理想的构建新型化学生物传感器的材料。另一方面，金属有机骨架材料是一种新型、制备过程简便、具有气体吸附功能的多孔性材料，金属有机骨架材料与蛋白石和反蛋白石光子晶体结合，将光子晶体表面功能化，构建了具有气体吸附功能的复合型材料。这种复合型材料由于金属有机骨架材料吸附气体导致折射率发生变化，影响光子带隙中心波长。目前，这种材料仍处于初步研究的阶段，还未得到实际应用，因此具有很大的研究价值。

本文以光子晶体技术和金属有机骨架技术为平台，制备了六种基于金属有机骨架材料的光子晶体传感材料。结果表明：(1)制备的蛋白石和反蛋白石光子晶体具有较好的光学性能，与光相互作用展现出鲜明的色彩，它们的反射谱具有明显的反射峰，表征显示光子晶体具有良好的三维有序性。(2)在蛋白石和反蛋白石光子晶体结构表面生长金属有机骨架材料，光学和形貌表征表明了光子晶体上附着了一层均匀致密的金属有机骨架薄膜，光子晶体与薄膜之间具有良好的结合力，而这种复合材料仍然具有光子带隙性能。(3)设计了传感器性能测试方案，并探讨其可行性，为之后的工作奠定基础。

**关键词：**光子晶体；金属有机骨架；传感

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## ABSTRACT

In natural world, with the development of natural evolution, it is ubiquitous that materials have multicomponent and hierarchical structures. However, it is still a challenge to fabricate such materials with desirable functions by synthesis skills.

Photonic crystals with ordered structures enable the intensive interactions with lights and exhibit photonic band gap. Opal photonic crystals are obtained by self assembly of microsphere, and inverted opal photonic crystals can be made from opal photonic crystal templating method. Their photonic characters have drawn considerable attentions for the development of new type chemical sensors. On the other hand, porous Metal Organic frameworks(MOFs) can be easily prepared and exhibit a series of distinct features, including a large surface area which make them very attractive for application of gas adsorption. Here, we proposed a strategy for fabricating MOFs films based on stepwise depositions of MOFs films on opal and inverted opal. The composite material is responsive to external stimuli due to the variation of effective index of the material. Now, only limited reports have been published to demonstrate or explore this advanced application, so it is of great value to study it.

Based on photonic crystal and MOFs technique, we fabricated six kinds of photonic crystals sensors for gas adsorption. The presented approach indicates attractive features. First, the opal and inverted opal we had prepared exhibited well photonic characteristic and interact with lights and show multicolor. Their reflection spectra display obvious reflection peaks which indicated the order array of the crystals. Second, the MOFs films were grown uniformly and densely on the photonic crystal substrate, as confirmed by optic and morphology characterizations. The MOFs are of nice connection with photonic crystals, and the photonic crystals still maintain its band gap for sensing. At last, we proposed a feasible design for testing the sensors and laid a foundation for later work.

**Keywords:** Photonic Crystal; Metal Organic Frameworks(MOFs); Sensor

厦门大学博硕士学位论文摘要库



# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 光子晶体的特性</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 光子晶体的结构和特性.....	1
1.1.2 光子晶体的发展和应用.....	2
1.1.3 光子晶体化学和生物传感器的研究进展.....	5
<b>1.2 蛋白石与反蛋白石光子晶体及其制备方法</b> .....	<b>6</b>
1.2.1 蛋白石与反蛋白石光子晶体简介.....	6
1.2.2 单分散聚合物微球的制备方法.....	7
1.2.3 蛋白石光子晶体的自组装方法.....	11
1.2.4 反蛋白石光子晶体的制备方法.....	15
<b>1.3 金属有机骨架薄膜的特性</b> .....	<b>16</b>
1.3.1 MOFs 材料的特点 .....	17
1.3.2 MOFs 薄膜的制备方法 .....	19
1.3.3 MOFs 薄膜的应用 .....	21
<b>1.4 课题选题的意义和创新点</b> .....	<b>23</b>
<b>第二章 蛋白石与反蛋白石光子晶体的制备</b> .....	<b>26</b>
<b>2.1 引言</b> .....	<b>26</b>
<b>2.2 实验试剂和主要仪器</b> .....	<b>28</b>
<b>2.3 PS 蛋白石和 SiO<sub>2</sub>反蛋白石光子晶体的制备</b> .....	<b>29</b>
2.3.1 乳液聚合法制备 PS 微球.....	29
2.3.2 PS 胶体晶体模板的制备 .....	30
2.3.3 SiO <sub>2</sub> 反蛋白石光子晶体的制备.....	30
<b>2.4 SiO<sub>2</sub>蛋白石和 PS 反蛋白石光子晶体的制备</b> .....	<b>31</b>
2.4.1 Stober 法制备 SiO <sub>2</sub> 微球.....	31
2.4.2 SiO <sub>2</sub> 胶体晶体模板的制备.....	31
2.4.3 PS 反蛋白石光子晶体的制备 .....	32

<b>2.5 结果与讨论</b> .....	<b>33</b>
2.5.1 PS 蛋白石光子晶体的光学和形貌分析.....	33
2.5.2 SiO <sub>2</sub> 反蛋白石光子晶体的光学和形貌分析.....	35
2.5.3 SiO <sub>2</sub> 蛋白石光子晶体的光学和形貌分析.....	37
2.5.4 PS 反蛋白石光子晶体的光学和形貌分析.....	39
<b>第三章 蛋白石和反蛋白石光子晶体上 ZIF-8 膜的制备</b> .....	<b>42</b>
<b>3.1 引言</b> .....	<b>42</b>
<b>3.2 在蛋白石和反蛋白石光子晶体结构表面生长 ZIF-8 膜</b> .....	<b>44</b>
3.2.1 实验试剂和主要仪器.....	44
3.2.2 样品的预处理.....	45
3.2.3 原位生长法制备 ZIF-8 膜.....	45
<b>3.3 结果与讨论</b> .....	<b>46</b>
3.3.1 含 ZIF-8 的 PS 蛋白石光子晶体的光学和形貌分析.....	46
3.3.2 含 ZIF-8 的 SiO <sub>2</sub> 反蛋白石光子晶体的光学和形貌分析.....	48
3.3.3 含 ZIF-8 的 SiO <sub>2</sub> 蛋白石光子晶体的光学和形貌分析.....	49
3.3.4 含 ZIF-8 的 PS 反蛋白石光子晶体的光学和形貌分析.....	51
<b>第四章 蛋白石和反蛋白石光子晶体上 HKUST-1 膜的制备</b> .....	<b>53</b>
<b>4.1 引言</b> .....	<b>53</b>
<b>4.2 在蛋白石和反蛋白石光子晶体结构表面生长 HKUST-1 膜</b> .....	<b>54</b>
4.2.1 实验试剂和主要仪器.....	54
4.2.2 样品的预处理.....	55
4.2.3 原位生长法制备 HKUST-1 膜.....	56
<b>4.3 结果与讨论</b> .....	<b>56</b>
4.3.1 含 HKUST-1 的 PS 蛋白石光子晶体的光学和形貌分析.....	56
4.3.2 含 HKUST-1 的 SiO <sub>2</sub> 反蛋白石光子晶体的光学和形貌分析.....	58
<b>第五章 基于 MOFs 的蛋白石和反蛋白石光子晶体气体传感设计</b> .....	<b>60</b>
<b>5.1 引言</b> .....	<b>60</b>
<b>5.2 MOFs 的吸附与脱附</b> .....	<b>60</b>
<b>5.3 含 MOFs 的蛋白石和反蛋白石光子晶体的传感实验设计</b> .....	<b>61</b>

5.3.1 实验装置设计.....	61
5.3.2 实验测量设计.....	62
5.4 传感器特性验证和总结.....	63
<b>第六章 总结与展望 .....</b>	<b>65</b>
6.1 研究工作总结 .....	65
6.2 前景与展望.....	65
参考文献.....	错误！未定义书签。
硕士期间发表论文情况 .....	71
致谢.....	72

厦门大学博硕士学位论文摘要

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# CONTENTS

<b>1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Features of Photonic Crystals</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 Features and Structures Of Photonic Crystals.....	1
1.1.2 Development and Application of Photonic Crystals.....	2
1.1.3 Progress of Photonic Crystals Chemical and Bio-sensors .....	5
<b>1.2 Opal and Inverted Opal and Its Preparation</b> .....	<b>6</b>
1.2.1 Introduction of Opal and Inverted Opal.....	6
1.2.2 Preparation of Monodispersed Polymeric Microsphere .....	7
1.2.3 Self-assembly Method of Opal .....	11
1.2.4 Preparation Method of Inverted Opal .....	15
<b>1.3 Features of Mental-organic Frameworks Films</b> .....	<b>16</b>
1.3.1 Features of MOFs Materials .....	17
1.3.2 Preparation Method of MOFs Films .....	19
1.3.3 Application of MOFs Films .....	21
<b>1.4 Significance and Innovations of This Thesis</b> .....	<b>23</b>
<b>2 Preparation of Opal and Inverted Opal</b> .....	<b>26</b>
<b>2.1 Foreword</b> .....	<b>26</b>
<b>2.2 Main Reagents and Equipments</b> .....	<b>28</b>
<b>2.3 Preparation of PS Opal and SiO<sub>2</sub> Inverted Opal</b> .....	<b>29</b>
2.3.1 Synthesis of PS Microsphere by Emulsion Polymerization Method .....	29
2.3.2 Preparation of PS Colloidal Crystals Templates .....	30
2.3.3 Preparation of SiO <sub>2</sub> Inverted Opal .....	30
<b>2.4 Preparation of SiO<sub>2</sub> Opal and PS Inverted Opal</b> .....	<b>31</b>
2.4.1 Synthesis of SiO <sub>2</sub> Microshere by Stober Method .....	31
2.4.2 Preparation of SiO <sub>2</sub> Colloidal Crystals Templates .....	32
2.4.3 Preparation of PS Inverted Opal .....	32
<b>2.5 Results and Discussion</b> .....	<b>33</b>
2.5.1 Characterizat on of PS Opal.....	33
2.5.2 Characterizat on of SiO <sub>2</sub> Inverted Opal .....	36

2.5.3 Characterization of SiO <sub>2</sub> Opal.....	38
2.5.4 Characterization of PS Inverted Opal .....	40
<b>3 Fabrication of Opal and Inverted Opal Supported ZIF-8 Films ....</b>	<b>42</b>
<b>3.1 Foreword.....</b>	<b>42</b>
<b>3.2 Synthesis of ZIF-8 Films Based on Opal and Inverted Opal .....</b>	<b>44</b>
3.2.1 Main Reagents and Equipments.....	44
3.2.2 Pretreatment of Samples .....	45
3.2.3 Preparation of ZIF-8 Films by In-situ Growth Method .....	45
<b>3.3 Results and Discussion.....</b>	<b>46</b>
3.3.1 Characterization of PS Opal Supported ZIF-8 Films.....	46
3.3.2 Characterization of SiO <sub>2</sub> Inverted Opal Supported ZIF-8 Films .....	48
3.3.3 Characterization of SiO <sub>2</sub> Opal Supported ZIF-8 Films.....	49
3.3.4 Characterization of PS Inverted Opal Supported ZIF-8 Films .....	51
<b>4 Fabrication of Opal and Inverted Opal Supported HKUST-1 Films</b>	<b>53</b>
<b>4.1 Foreword.....</b>	<b>53</b>
<b>4.2 Synthesis of Opal and Inverted Opal Supported HKUST-1 Films .....</b>	<b>54</b>
4.2.1 Reagents and Equipments .....	54
4.2.2 Pretreatments of Samples.....	55
4.2.3 Preparation of HKUST-1 Films by In-situ Growth Method .....	56
<b>4.3 Results and Discussion.....</b>	<b>56</b>
4.3.1 Characterization of PS Opal Supported HKUST-1 Films.....	56
4.3.2 Characterization of SiO <sub>2</sub> Inverted Opal Supported HKUST-1 Films .....	56
<b>5 Design of Opal and Inverted Opal Based on MOFs for Gas Sensing</b>	<b>60</b>
<b>5.1 Foreword.....</b>	<b>60</b>
<b>5.2 Adsorption and Desorption of MOFs.....</b>	<b>60</b>
<b>5.3 Experimental Design of Sensing .....</b>	<b>61</b>
5.3.1 Design of Experimental Apparatus .....	61
5.3.2 Design of Experimental Measurement.....	62
<b>5.4 Test of the Sensors and Conclusions.....</b>	<b>63</b>
<b>6 Conclusions and Prospection .....</b>	<b>65</b>
<b>6.1 Conclusions of Research Works.....</b>	<b>65</b>
<b>6.2 Prospection .....</b>	<b>65</b>
<b>References .....</b>	<b>67</b>

**Research Production and Publications** ..... 71  
**Acknowledgements** ..... 72

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库