胶体晶体制备与应用研究进展

于冰^{①②*}, 丛海林^{①②*}, 薛蕾^①, 刘学松^①, 陈昭晶^①

① 青岛大学化学化工与环境学院, 青岛 266071;

② 青岛大学纤维新材料与现代纺织国家重点实验室培育基地, 青岛 266071

* 联系人, E-mail: yubingqdu@163.com; hailincong@163.com

2013-08-09 收稿, 2013-11-19 接受, 2014-01-25 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2012CB722705)、国家自然科学基金(21004035, 21344005, 21375069)、霍英东青年教师基金(131045)、教育部留学回国人员科研启动基金(20111568)和青岛市科技计划(1314159jch)资助

摘要 不同于由分子、原子或离子所形成的晶体, 胶体晶体是由单分散的微米或亚微米胶体颗粒组装形成的二维或三维有序阵列结构. 与通常晶体相比, 胶体晶体中占据每一个晶格点的是单分散的胶体粒子. 由于具有特殊的周期性晶格结构和光学、模板等性能使其在制备三维有序大孔材料、光子晶体和传感器等领域有着重要的应用价值, 受到科学界和工业界的广泛重视. 本文综述了近几年来在胶体晶体制备和应用领域研究的最新进展, 包括单分散胶体颗粒的制备及功能化、不同类型胶体晶体的自组装制备和图案化、以及胶体晶体在构筑晶体结构模型、二维有序微结构、三维有序大孔材料、光子晶体、传感器和仿生材料等领域的应用, 并对其未来研究发展的方向进行了展望.

关键词

胶体晶体
单分散胶体颗粒
自组装
光子晶体
结构颜色

胶体晶体(colloidal crystal)是由单分散的、直径在微米或亚微米级别的无机或有机颗粒(也称胶体颗粒), 在重力、静电力或毛细管力等作用下组装形成的二维或三维有序阵列结构^[1]. 与通常晶体相比, 胶体晶体中占据每一个晶格点的是尺度远大于分子、原子或离子的胶体颗粒, 用扫描电子显微镜(SEM)甚至光学显微镜就能够很方便地进行观察, 因而可作为研究晶体结构的一种模型体系^[2]. 此外, 胶体晶体可作为模板来制备各种各样的多孔材料, 并成为一种常用的制备有序大孔材料和光子晶体的方法^[3]. 同时, 胶体晶体的晶格在可见光范围可发生布拉格(Bragg)衍射, 使胶体晶体材料呈现不同的颜色, 可用于光子带隙材料和传感器等领域. 胶体晶体如此广泛的用途引起科研人员的极大重视, 成为非常活跃的研究领域. 本文主要从制备与应用方面综述了胶体晶体的最新研究进展.

1 单分散胶体颗粒的制备及功能化

单分散胶体颗粒是胶体晶体的最基本结构单元, 也是制备胶体晶体的关键^[4]. 因而发展制备粒径可控、尺寸单分散及功能化的胶体颗粒的方法, 对进行胶体晶体方面的研究工作具有重要意义^[5]. 形成胶体晶体最常用的单分散粒子有聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和二氧化硅(SiO_2)等颗粒. 单分散的有机胶体颗粒可通过乳液聚合、悬浮聚合、分散聚合、溶胀聚合、种子聚合和微流控芯片等方法制备^[6-9]; 单分散 SiO_2 颗粒常用 Stöber 法制备^[10,11]. 图 1 为丛海林等人^[12]通过 Stöber 法制备的几种典型的粒径大小的 SiO_2 单分散胶体微球. 其他的例如二氧化钛、氧化锌等单分散无机颗粒可通过沉淀反应制备^[13]. 在微球表面引入不同基团, 可以改善微球的稳定性甚至生物相容性, 称为单分散胶体颗粒的功

引用格式: 于冰, 丛海林, 薛蕾, 等. 胶体晶体制备与应用研究进展. 科学通报, 2014, 59: 752-762

Yu B, Cong H L, Xue L, et al. Fabrication and application progress of colloidal crystals (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 752-762. doi: 10.1360/972013-897

图1 不同粒径大小的 SiO_2 单分散胶体微球的透射电子显微镜(TEM)照片^[12]

(a) 200 nm; (b) 240 nm; (c) 340 nm; (d) 375 nm

能化。微球表面功能化的方法有接枝、共聚、交联、刻蚀、自组装等方法。功能化微球所形成的胶体晶体具有一些特殊性能,增大了其应用范围^[14~17]。

2 胶体晶体的制备

2.1 胶体晶体的形成机制

从单分散的有机或无机粒子制备二维或三维有序的胶体晶体越来越受到人们的关注,单分散颗粒如何排布和堆积,是形成二维或三维有序胶体晶体的关键。近年来对胶体晶体形成机制的研究表明,胶体粒子通常是通过自组装的方式形成胶体晶体^[18~20],粒子间进行自组装的驱动力或相互作用力可以是重力、表面张力、毛细管力、静电力或磁力等非化学键作用力^[21],通过控制和调节这些相互作用力可以方便地制备二维或三维有序胶体晶体。

2.2 二维胶体晶体的自组装和图案化

二维胶体晶体由单层微球有序排列而成,制备方法根据自组装过程中驱动力的不同主要分为LB膜转移法^[22]、毛细管狭缝组合法^[23]、蘸笔组合法^[24]、溶剂蒸发诱导法^[25]、旋涂法^[26]和气液界面自组合法^[27]等。为解决胶体粒子自组装过程中的缺陷过多问题,人们开发出了电场沉积组装和模板辅助沉积等方法。例如 Kumacheva 等人^[28]利用电场沉积组合法实现了大面积二维有序胶体晶体的制备。Cong 等人^[29]通过模板辅助成型法,用聚乙二醇(PEG)水凝胶微图像作为基底材料,利用其独特的表面微结构,成

功实现了二维胶体晶体的数字化自组装(图2)。此外利用软光刻技术及微接触印刷技术^[30],也可以在微米或纳米尺度上实现二维胶体晶体的自组装和图案化。

2.3 三维胶体晶体的自组装

三维胶体晶体是由多层微球有序堆积形成,目前报道的制备方法有很多,如重力等外场作用下的沉积法^[31]、垂直沉积法^[32]、离心法^[33]、过滤法^[34]、电泳沉积法^[35]。大尺寸、低缺陷、厚度均匀、层数可控的高质量三维胶体晶体的制备是该研究领域的热点和难点,目前已有较多的文献报道。如 Liu 等人^[36]通过浮动自组装的方法制备出大面积高质量的三维有序胶体晶体。Chen 等人^[37]利用双基片法制备出大面积厚度均匀的三维有序胶体晶体。Deng 等人^[38]通过利用磁性胶体粒子制备出了含有极少量缺陷的三维胶体晶体。Ge 等人^[39]通过对 PS 微球表面进行亲水改性来改善微球的润湿度,使其能够更好地利用毛细管力自组装形成大尺寸低缺陷的胶体晶体(图3)。

2.4 二元胶体晶体的制备

二元胶体晶体由2种不同的胶体颗粒组装形成^[40,41],其中较常见的一类二元胶体晶体是由大(L)、小(S)2种不同粒径的微球共组装而成,它的堆积结构主要由2种微球的粒径比(γ)和体积分数(ψ)控制^[42]。用于制备二元胶体晶体的方法有加速蒸发诱导的共组合法^[43]、逐步旋涂法^[44]、模板诱导生长法^[45]、胶体晶外延生长法^[46]及反应离子刻蚀法^[47]等。制得的

图2 二维胶体晶体在PEG水凝胶微结构中所形成的数字化自组装阵列的SEM照片^[29]

(a) 1个胶体粒子阵列; (b) 2个胶体粒子阵列; (c) 1行胶体粒子阵列; (d) 2行胶体粒子阵列

图3 PS微球表面进行亲水改性之前(a)和之后(b)所形成胶体晶体的SEM照片^[39]

二元胶体晶体在光学、光子材料、催化作用及制备传感器等方面都有潜在的应用前景^[48]。如Huang等人^[40]通过模板辅助电场诱导组装法制备出了粒径比在0.10~0.91范围的几种二元胶体晶体,并通过调整体积分数制得了一种新的计量比为 LS_8 的二维胶体晶体结构(图4),同时发现多元胶体晶体同样也可由该方法制得。Yang等人^[49]通过蒸发诱导共组装法,完成了二元胶体生长动力学研究。

3 胶体晶体的结构和光学特性

3.1 胶体晶体的结构

胶体粒子在胶体晶体中的排列方式通常有2种:分别是六方排列(图5(a))和四方排列(图5(b))^[50]。在自组装形成的二维胶体晶体中,六方排列比较常见,因为它是具有最低自由能和最小空隙率的热力学稳定结构^[51]。而在自组装形成的三维胶体晶体中,这2种排列方式均非常常见,因为它们分别对应于面心立方堆积的(111)和(100)面^[52]。尽管单分散胶体粒子能够形成六角堆积结构(图5(c))和面心立方堆积(图5(d))结构,对于三维胶体晶体来说,面心立方堆积结构更为常见,因为面心立方堆积是具有最低自由能的热力学稳定结构^[53]。在二元胶体晶体中,通过调

图4 不同体积分数下所形成二元胶体晶体的SEM照片^[40]
(a) $\psi=0.5\%$, LS_6 结构; (b) $\psi=1\%$, LS_8 结构

图5 胶体粒子在胶体晶体中的2种排列方式和堆积模式^[50]
(a) 六方排列; (b) 四方排列; (c) 六角堆积; (d) 面心立方堆积

节大、小2种微球的粒径比和体积分数,可以得到多种新型的排列方式和堆积模式^[49]。

3.2 胶体晶体的光学特性

胶体晶体具有三维有序的晶体结构,若胶体晶体中胶体粒子的粒径或晶面间距与可见光的波长满足布拉格公式或薄膜干涉方程,则可见光在胶体晶体中就会发生衍射或干涉,使胶体晶体材料呈现出不同的颜色。这种颜色的产生不需要色素或染料,只与材料的有序微结构有关,因而被称为结构颜色^[54~57]。当光线的入射角一定时,胶体晶体的颜色(与发生布拉格衍射或薄膜干涉的可见光的波长有关)会随着晶面间距的变化而变化,利用这种性质,胶体晶体可用作传感器、光子纸等功能器件或材料^[58,59]。

4 胶体晶体的应用

4.1 构筑晶体结构模型

胶体晶体可用来构筑研究普通晶体结构的模型,普通晶体是由分子、离子或原子组成,由于这些物质的粒径太小,很难找到合适的观测手段来观察它们的运动和相互作用,给晶体结构研究带来诸多不便。作为胶体晶体构筑单元的胶体粒子则非常易于观测,后经研究发现胶体晶体的摩尔弹性常数和摩尔融化潜热在数值上与普通晶体具有一致性^[60],同时胶体晶体中的微粒间作用能与晶体中原子、分子、离子间作用能也具有相似性,因此人们利用这种相似性可以从胶体晶体构筑的模型中来研究普通晶体,从而

开辟了认识晶体结构的全新途径. 如 Cong 等人^[52]利用二元胶体晶体模拟出了氯化钠(NaCl)和硫化锌(ZnS)的离子晶体结构(图 6).

4.2 构筑三维有序大孔材料

三维胶体晶体通常具有面心立方堆积结构, 微球之间的空隙约占总体积的 26%^[61], 能被用于填充各种物质(如有机、无机、金属或陶瓷等), 因而胶体晶体可作为模板制备各式各样的多孔材料. 以胶体晶体为模板制备的多孔材料, 最大的特点是所形成的孔结构是三维有序的, 是胶体晶体模板的反向或负性复制, 属于三维有序大孔材料(3DOM)^[62]. 胶体晶体模板法制备 3DOM 是将前驱体(聚合物、可聚合单体、金属或金属氧化物等)填充到胶体晶体模板的间隙中, 并使其转变为固相, 然后通过焙烧或物理、化学方法溶解去除模板, 最终得到 3DOM 材料^[63,64]. 该方法得到的 3DOM 可通过改变微球粒径方便调节孔径大小, 因而成为现阶段制备多孔材料最常用的方法之一^[65,66]. 图 7 为以胶体晶体为模板制备超顺磁 Fe_3O_4 多孔材料的过程示意图^[67]. 利用类似的方法, Sadakane 等人^[68,69]制备了 MgO , MgSO_4 , CaCO_3 , SrCO_3 , LaFeO_3 的三维有序大孔材料. Xin 等人^[70]和 Qu 等人^[71]分别制备出了 TaO_5 和 ZrO_2 三维有序大孔材料薄膜. Song 等人^[72]制备了三维多孔 PS 纤维材料.

Galusha 等人^[73]对模板填充方法进行了优化, 制得了高品质的表面开孔的二氧化钛多孔材料, 显著改善了材料的光学性能. Sui 等人^[74]用胶体晶体为模板成功制备出了有间隙孔的三维有序大孔碳材料. Ko 等人^[75]利用旋涂充填法快速制备了 TiO_2 三维有序大孔材料, 在催化剂载体、吸附材料和生物传感器领域具有重要的应用前景.

4.3 构筑二维有序微结构

胶体晶体独特的模板或支架作用也可被用来构筑二维纳米阵列结构和二维图案化表面等有序微结构, 主要方法有胶体晶体/基片界面辅助构筑和胶体晶体辅助压印等^[37,76]. Chen 等人^[76]利用毛细作用将高分子溶液填充在胶体晶体/基片的界面上, 与基片相接触的胶体微球起到了模板的作用, 待溶液挥干后, 除去胶体微球, 在基片表面上就得到图案化的二维纳米孔或纳米环阵列. Cong 等人^[77]在镀有金膜的基片表面上构筑胶体晶体, 然后在基片和胶体晶体的界面上进行金催化铜的无电沉积, 再用超声或刻蚀方法除去胶体晶体模板, 在基底表面就可以得到图案化的二维铜纳米孔的阵列结构(图 8). 胶体晶体辅助压印需要采用聚合物基片或在硅片旋涂上一层厚度的聚合物膜, 在聚合物的玻璃化转变温度以上用含有胶体晶体的表面进行压印, 便可得到二维有

图 6 利用二元胶体晶体模拟 NaCl 和 ZnS 的晶体结构^[52]

(a), (b) NaCl 和 ZnS 晶体结构示意图; (c), (d) NaCl 和 ZnS 型二元胶体晶体的原子力显微镜照片

图7 胶体晶体为模版超顺磁 Fe_3O_4 多孔材料制备过程示意图^[67]

图8 胶体晶体为模板制备二维铜纳米孔阵列过程的SEM照片^[77]

(a) 硅片上溅射的纳米金膜; (b) 金膜上组装的胶体晶体单层膜; (c) 金催化铜无电沉积后的胶体晶体模板; (d) 去除模板后得到的二维铜纳米孔阵列

序微结构。此外,还可以用胶体晶体为模板结合软光刻技术和蒸镀等方法来构筑二维有序微结构。

4.4 构筑光子晶体和光学器件

胶体晶体的另一重要应用是制备可控制光子传播的光子晶体。光子晶体作为一种新型的光学材料,由2种或2种以上的电介质在微纳米尺度上周期排列所形成。光子晶体类似于半导体,物理性质具有周期性变化,在光子晶体中介电常数不同的材料代替了原子,形成了一种周期性的“势场”。如果势场中介电常数的差异足够大,在电介质交界面上就会发生布拉格衍射,从而导致能够使光传播和分散的光子带

隙的出现。自1987年Yablonovitch^[78]和John^[79]首次提出光子晶体的概念,对光子晶体材料的研究成为近年来科学界的一个研究热点^[80,81]。光子晶体的应用范围也从较早的波导、光开关、反射镜拓展到光子纸、传感器、超棱镜、微透镜、太阳能电池、增强LED发光、光存储、生物芯片等新兴领域,光子晶体的出现使信息处理技术的“全光化”和微型化与集成化成为可能,它有可能在未来导致信息技术的一次革命^[82,83]。胶体晶体在构筑光子晶体方面具有得天独厚的优势。首先,胶体晶体自身可看作是一种光子晶体,是由胶体粒子和粒子间的空隙在空间上的周期性排列组成^[84]。如Zhang等人^[85]直接利用胶体晶体作为光子晶体聚光器,大大提高了染料敏化电池的输出功率,并过滤掉能导致染料降解的有害紫外和红外光,延长了电池的使用寿命;其次,以胶体晶体为模板所制备的三维有序大孔材料也可看作是一种光子晶体,是由胶体粒子去除后留下的空穴和空穴间的填充材料在空间上的周期性排列组成^[86-89]。如Müller等人^[90]利用化学气相沉积法向PMMA胶体晶体模板中填充 SnCl_4 和 H_2S 气体,加压反应后在模板空隙中生成固态 SnS_2 ,然后高温烧除PMMA模板就得到了 SnS_2 的反蛋白石结构的光子晶体。Míguez等人^[91]通过沉积法在 SiO_2 胶体晶体的空隙中渗透 Ge_2H_6 前驱体,再加热使 Ge_2H_6 分解成 H_2 和Ge,在 500°C 下退火后再用HF酸刻蚀掉 SiO_2 模板就得到Ge的反蛋白石结构的光子晶体(图9)。最后,以胶体为模板所制备的二维有序微结构也可用于构筑二维光子晶体,可用作光栅、传感器等器件^[92]。

胶体晶体在制作波导、光开关、滤波、微透镜、反射镜、超棱镜、低阈值激光器等光学器件方面有着优异的性能和巨大的应用潜力。如姜贵君等人^[93]通过在球形微透镜的表面包裹胶体晶体的方法,实现了在微透镜上几何光学与物理光学内容的集成,使其具有了滤波的功能。刘青等人^[94]采用在光纤切割端面修饰胶体晶体的方法,制备了一种具有光子带隙特性的光纤,可应用于光学滤波领域。Kim等人^[95]利用胶体晶体为模板,在掺杂染料的3DOM光子晶体中实现了低阈值激光。

4.5 构筑传感器

胶体晶体的结构颜色和光子带隙对于结构和组成的变化高度敏感,因而在制作传感器方面具有巨

图9 SiO_2 胶体晶体为模版所制备锗的光子晶体过程的SEM照片^[91]

(a) SiO_2 胶体晶体填充锗后的外表面; (b) SiO_2 /锗微球的核壳结构; (c) 去除胶体晶体模版后所得锗光子晶体的内表面; (d) 所得锗光子晶体的(100)面

大潜力^[96,97]。如利用胶体晶体结构颜色随胶体粒子粒径或晶体晶面间距的变化而变化的性质, Yan 等人^[98]制备了对葡萄糖和金属离子敏感的传感器。Saito 等人^[99]采用向胶体晶体中填充聚异丙基丙烯酰胺和冠醚共聚物水凝胶的方法制备了一种结构颜色随水温的变化而产生变化的传感器(图 10), 该传感器可随着溶液中某些特定阳离子的浓度变化而产生结构颜色的相应改变, 其应用涉及对生化物质、毒剂、金属离子及环境污染物的检测等。Lu 等人^[100]制备了一种金属有机框架(MOF)化合物填充的胶体晶体用来进行气体探测。基于胶体晶体的传感器还可应用于对

外界压力、拉力、pH 等环境参数的高灵敏检测^[101~104]。Foulger 等人^[105]报道了通过向光子晶体中填充聚乙二醇, 形成晶面间距和结构颜色随外加载荷变化而变化的胶体晶体水凝胶体系, 可用作压敏传感器。Sumioka 等人^[106]用胶体晶体作模板, 制备了具有反蛋白石结构的聚合物光子晶体, 其晶面间距和结构颜色因材料拉伸而变化, 可用作拉敏传感器。Endo 等人^[107]通过向聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性体中嵌入胶体晶体的方法, 制备了一种化学比色传感器。此外, 在某些情况下基于胶体晶体的传感器还能够应用于高离子强度的生物流体中, 这种传感器可以用来探测相关物质的生理浓度, 是现实生活中理想的生物传感设备^[108,109]。

4.6 构筑仿生材料

早在人类提出胶体晶体概念的数亿年前, 生物就在很好地制备和利用着胶体晶体及其结构颜色。自然界中许多生物体的器官, 如象鼻虫的甲壳^[110]、霓虹脂鲤的鳞片^[111]和孔雀的羽毛^[112]等, 都具有和胶体晶体相同或类似的结构(图 11), 并因此而拥有漂亮的颜色。这些结构颜色通常具有反射率高、饱和度高、永不褪色的特点, 是传统的色素或染料无法比拟的。利用胶体晶体进行仿生材料方面的研究不但能够了解生物界的长期进化过程, 而且能够从生物体精巧的自组装中得到启发, 为胶体晶体乃至光子晶体的设计和制备提供指导, 这是未来胶体晶体研究和发展的方向^[113,114]。

图10 水中不同温度下的胶体晶体基水凝胶传感器的颜色变化^[99]

图 11 仿孔雀羽毛结构颜色的胶体晶体薄膜材料^[112]

4.7 构筑能量转换和储能材料

近年来,科学家已经在太阳能电池、发光二极管(LED)、燃料电池、锂电池、超级电容器等能量转换及储能材料中引入了胶体晶体,并进行了相关的研究. Mihi 等人^[115]将 TiO_2 纳米粒子与胶体晶体为模板制备的反蛋白石结构的 TiO_2 薄膜电极进行多层复合,显著提高了染料敏化太阳能电池中 TiO_2 薄膜电极的光捕获效率. Seo 等人^[116]利用胶体晶体为模板制备了一种反蛋白石结构 TiO_2 光电极,具有优异的光电转换效率. Li 等人^[117]利用胶体晶体对频率在光子带隙范围内的光具有强烈的反射的原理,制备出了高效率的 LED 白光光源. Kim 等人^[118]采用胶体晶体模板辅助电化学的方法,合成了一种核壳结构的反蛋白石

结构电极,可用于高性能超级电容器的制备.

4.8 构筑生物医用材料

在生物医学工程领域,胶体晶体可以被用于构筑支架材料. Kuo 等人^[119]采用胶体晶体为模板制备了具有反蛋白石结构的肝素支架材料,并将其应用于软骨再生,发现该材料的有序多孔结构特别有利于软骨细胞的均匀生长. 最近,他们还成功地将一种类似的支架材料应用到了神经组织工程中^[120]. Nichols 等人^[121]应用类似的反向胶体晶体支架材料对人体骨髓细胞进行了体外培养,取得了很好的效果. 此外胶体晶体还可以用作免疫分析和生物芯片的载体进行疾病诊断和药物筛选. Zhao 等人^[122]利用微流控芯片技术制备出了一种胶体晶体微球,载入抗体后可对蛋白质进行多重免疫分析,并因为胶体晶体微球所特有的结构颜色使检测的灵敏度得到了提升.

5 结语

随着对胶体晶体研究的深入,胶体晶体广阔的应用前景日益凸显,除可作为研究晶体结构的模型体系外,在制备有序大孔材料、光子晶体、传感器和仿生材料等诸多领域均显示出重大的应用价值,并在能量转换和储能材料、生物医学工程等新兴领域崭露头角,因此开展这方面的研究工作非常有意义. 近几年许多新方法、新技术的出现,促使胶体晶体的制备向多元化、大面积、高质量、缺陷可控、且制备快速省时的方向发展,为其今后的广泛应用奠定了良好的基础. 相关科学工作者应继续积极参与胶体晶体领域研究,不断创新,共同推进胶体晶体研究的新纪元.

参考文献

- Orlin D V, Abraham M L, Eric W K. A class of microstructured particles through colloidal crystallization. *Science*, 2000, 287: 2240–2243
- Bardosova M, Tredgold R H. Ordered layers of monodisperse colloids. *J Mater Chem*, 2002, 12: 2835–2842
- Velev O D, Lenhof A M. Colloidal crystals as templates for porous materials. *Curt Opin Colloid Interface Sci*, 2000, 5: 56–63
- Vanderhoff J W, Vitkuske J F, Bradford E B, et al. Some factors involved in the preparation of uniform particle size latexes. *J Polym Sci*, 1956, 20: 225–234
- Cong H L, Wang J L, Yu B, et al. Fabrication of monodisperse anisotropic silica hollow microspheres using polymeric cave particles as templates. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 411: 41–46
- Kim J W, Joe Y G, Suh K D. Poly(methyl methacrylate) hollow particles by water-in-oil-in-water emulsion polymerization. *Colloid Polym Sci*, 1999, 277: 252–256
- Liu H, Wang C, Zou S, et al. Facile fabrication of polystyrene/halloysite nanotube microspheres with core-shell structure via pickering suspension polymerization. *Polym Bull*, 2012, 69: 765–777

- 8 Zhang Q, Han Y, Wang W, et al. A theoretical and experimental investigation of the size distribution of polystyrene microspheres by seeded polymerization. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 342: 62–67
- 9 Cong H L. Preparation of monodisperse PEG microspheres by a T-junction microfluidic chip. *Adv Nanosci Technol*, 2012, 465: 178–181
- 10 Zeng F, Sun Z W, Wu S Z, et al. Preparation of highly charged monodisperse nanospheres. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203: 673–677
- 11 Stöber W, Fink A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interface Sci*, 1968, 26: 62–69
- 12 丛海林, 曹维孝. 二氧化硅胶体晶体及其为模板的多孔材料. *高等学校化学学报*, 2005, 26: 535–539
- 13 Li W, Li J, Shi C, et al. TiO_2 cellular-protected nanowire array fabricated super-rapidly by the precipitation of colloids in the nanopores. *J Mater Chem*, 2012, 22: 13820–13825
- 14 Liu G, Guan Y P, Ge Y, et al. Preparation of monodisperse magnetic polystyrene microspheres and its surface chemical modification. *J Appl Polym Sci*, 2011, 120: 3278–3283
- 15 Alvarez-Paino M, Muñoz-Bonilla A, Marcelo G, et al. Synthesis and lectin recognition studies of glycosylated polystyrene microspheres functionalized via thiol-para-fluorine “click” reaction. *Polym Chem*, 2012, 3: 3282–3288
- 16 Cai J H, Huang J W, Yu H C, et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of TiO_2 microspheres functionalized with porphyrin. *Int J Photoenergy*, 2012, 2012: 1–10
- 17 Ye J J, Feng W, Tian M M, et al. Spectrophotometric determination of phenol by flow injection on-line preconcentration with a micro-column containing magnetic microspheres functionalized with cyanex272. *Anal Methods*, 2013, 5: 1046–1051
- 18 李澄, 齐利民. 胶体晶体. *大学化学*, 2006, 21: 1–12
- 19 Chen Q, Bae S C, Granick S. Directed self-assembly of a colloidal kagome lattice. *Nature*, 2011, 469: 381–384
- 20 Romano F, Sciortino F. Colloidal self-assembly: Patchy from the bottom up. *Nat Mater*, 2011, 10: 171–173
- 21 Li F, Josephson D P, Stein A. Colloidal assembly: The road from particles to colloidal molecules and crystals. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 360–388
- 22 Tao A R, Huang J X, Yang P D. Langmuir-blodgett of nanocrystals and nanowires. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1662–1673
- 23 Dimitrov A S, Nagayama K. Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces. *Langmuir*, 1996, 12: 1303–1311
- 24 Gratson G M, Xu M, Lewis J A. Microperiodic structures: Direct writing of three-dimensional webs. *Nature*, 2004, 428: 386
- 25 Lee J R, Won J H, Kim J H, et al. Evaporation-induced self-assembled silica colloidal particle-assisted nanoporous structural evolution of poly(ethylene terephthalate) nonwoven composite separators for high-safety/high-rate lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2012, 216: 42–47
- 26 Ding J, Zhang M, Jiang Z, et al. Enhancing the permselectivity of pervaporation membrane by constructing the active layer through alternative self-assembly and spin-coating. *J Membr Sci*, 2012, 390: 218–225
- 27 Xia H, Li J, Peng C, et al. Self-assembly of large-scale floating TiO_2 nanorod arrays at the gas-liquid interface. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 8850–8852
- 28 Kumacheva E, Golding R K, Allard M, et al. Colloid crystal growth on mesoscopically patterned surfaces: Effect of confinement. *Adv Mater*, 2002, 14: 221–224
- 29 Cong H L, Revzin A, Pan T R. Non-adhesive PEG hydrogel nanostructures for self-assembly of highly ordered colloids. *Nanotechnology*, 2009, 20: 1–8
- 30 Yan X, Yao J M, Lu G, et al. Microcontact printing of colloidal crystals. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 10510–10511
- 31 Denkov N D, Velez O D, Kralchevsky P A, et al. Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates. *Langmuir*, 1992, 8: 3183–3190
- 32 Jiang P, Bertone J F, Hwang K S, et al. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chem Mater*, 1999, 11: 2132–2140
- 33 Schrodin R C, Al-Daous M, Blanford C F, et al. Optical properties of inverse opal photonic crystals. *Chem Mater*, 2002, 14: 3305–3315
- 34 Park S H, Qin D, Xia Y N. Crystallization of mesoscale particles over large areas. *Adv Mater*, 1998, 10: 1028–1032
- 35 Yin Y D, Xia Y N. Growth of large colloidal crystals with their (100) planes orientated parallel to the surfaces of supporting substrates. *Adv Mater*, 2002, 14: 605–608
- 36 Liu Y F, Wang S P, Lee J W, et al. A floating self-assembly route to colloidal crystal templates for 3D cell scaffolds. *Chem Mater*, 2005, 17: 4918–4924
- 37 Chen X, Sun Z, Zheng L, et al. Colloidal-crystal-assisted imprint for mesoscopic structured arrays and hierarchical patterns. *Adv Mater*, 2004, 16: 1632–1636
- 38 Deng H D, Li G C, Liu H Y, et al. Assembling of three-dimensional crystals by optical depletion force induced by a single focused laser beam. *Opt Express*, 2012, 20: 9616–9623
- 39 Ge D T, Yao L, Yang L L, et al. Improved self-assembly through UV/ozone surface-modification of colloidal spheres. *Thin Solid Films*, 2011, 519: 5203–5207

- 40 Huang X G, Zhou J, Fu M, et al. Binary colloidal crystals with a wide range of size ratios via template-assisted electric-field-induced assembly. *Langmuir*, 2007, 23: 8695–8698
- 41 Zhou Z C, Yan Q F, Li Q, et al. Fabrication of binary colloidal crystals and non-close-packed structures by a sequential self-assembly method. *Langmuir*, 2007, 23: 1473–1477
- 42 Choi H K, Im S K, Park O O. Fabrication of unconventional colloidal self-assembled structures. *Langmuir*, 2010, 26: 12500–12504
- 43 Kitaev V, Ozin G A. Self-assembled surface patterns of binary colloidal crystals. *Adv Mater*, 2003, 15: 75–78
- 44 Wang D Y, Mohwald H. Rapid fabrication of binary colloidal crystals by stepwise spin-coating. *Adv Mater*, 2004, 16: 244–247
- 45 Yin Y D, Lu Y, Gates B, et al. Template-assisted self-assembly: A practical route to complex aggregates of monodispersed colloids with well-defined sizes, shapes, and structures. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 8718–8729
- 46 Velikov K P, Chfistova C G, Dullens R P A, et al. Layer-by-layer growth of binary colloidal crystals. *Science*, 2002, 296: 106–109
- 47 Haginoya C, Ishibashi M, Koike K. Nanostructure array fabrication with a size-controllable natural lithography. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 2934–2936
- 48 Kim J J, Li Y, Lee E J, et al. Fabrication of size-controllable hexagonal non-close-packed colloidal crystals and binary colloidal crystals by pyrolysis combined with plasma-electron coirradiation of polystyrene colloidal monolayer. *Langmuir*, 2011, 27: 2334–2339
- 49 Yang L, Wang J Z, Zhang Y D, et al. *In situ* optical microspectroscopy monitoring of binary colloidal crystal growth dynamics via evaporation-induced cooperative self-assembly. *Langmuir*, 2012, 28: 4160–4167
- 50 Cong H L, Cao W X. Colloidal crystallization induced by capillary force. *Langmuir*, 2003, 19: 8177–8181
- 51 Zhang J, Li Y, Zhang X, et al. Colloidal self-assembly meets nanofabrication: From two-dimensional colloidal crystals to nanostructure arrays. *Adv Mater*, 2010, 22: 4249–4269
- 52 Cong H L, Cao W X. Array patterns of binary colloidal crystals. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 1695–1698
- 53 You B, Wen N, Shi L, et al. Facile fabrication of a three-dimensional colloidal crystal film with large-area and robust mechanical properties. *J Mater Chem*, 2009, 19: 3594–3597
- 54 Protas M E, Patel N H. Evolution of coloration patterns. *Annu Rev Cell Dev Biol*, 2008, 24: 425–446
- 55 Dufresne E R, Noh H, Saranathan V, et al. Self-assembly of amorphous biophotonic nanostructures by phase separation. *Soft Matter*, 2009, 5: 1792–1795
- 56 Jeong K U, Jang J H, Koh C Y, et al. Colour-tunable spiral photonic actuators. *J Mater Chem*, 2009, 19: 1956–1959
- 57 Cong H, Yu B, Wang S, et al. Preparation of iridescent colloidal crystal coatings with variable structural colors. *Opt Express*, 2013, 21: 17831–17838
- 58 Zhao Y, Xie Z, Gu H, et al. Bio-inspired variable structural color materials. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 3297–3317
- 59 Kanai T, Lee D, Shum H C, et al. Fabrication of tunable spherical colloidal crystals immobilized in soft hydrogels. *Small*, 2010, 6: 807–810
- 60 刘蕾, 徐升华, 刘捷, 等. 带电胶体粒子结晶过程的实验研究. *物理学报*, 2006, 55: 6168–6174
- 61 Wang H, Yan K P, Xie J, et al. Fabrication of ZnO colloidal photonic crystal by spin-coating method. *Mater Sci Semicond Process*, 2008, 11: 44–47
- 62 He J X, Cui M Y, Zheng Y Y, et al. Self-assembly of modified silica nanospheres at the liquid/liquid interface. *Mater Lett*, 2010, 64: 463–465
- 63 张建安, 王红兵, 吴明元, 等. 胶体晶体模板法制备三维有序大孔材料的研究进展. *石油化工*, 2009, 28: 335–342
- 64 方俊飞, 宣益民, 李强. 三维有序大孔钙钛矿材料的制备. *科学通报*, 2011, 56: 1386–1391
- 65 Li X Y, Wang X M, Zhang X, et al. Three-dimensionally ordered macroporous cross-linked polystyrene incorporating functional group via hydrophilic spacer arm. *Chin Chem Lett*, 2010, 21: 1493–1496
- 66 Wang J J, Li Q, Knoll W, et al. Preparation of multilayered trimodal colloid crystals and binary inverse opals. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 15606–15607
- 67 Cong H L, Yu B. Fabrication of superparamagnetic macroporous Fe_3O_4 and its derivatives using colloidal crystals as templates. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 353: 131–136
- 68 Sadakane M, Kato R, Murayama T, et al. Preparation and formation mechanism of three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) MgO , MgSO_4 , CaCO_3 , and SrCO_3 , and photonic stop band properties of 3DOM CaCO_3 . *J Solid State Chem*, 2011, 184: 2299–2305
- 69 Sadakane M, Horiuchi T, Kato N, et al. Preparation of three-dimensionally ordered macroporous perovskite-type lanthanum-iron-oxide LaFeO_3 with tunable pore diameters: High porosity and photonic property. *J Solid State Chem*, 2010, 183: 1365–1371
- 70 Xin W H, Zhao J P, Ding Y B, et al. Fabrication of three-dimensionally ordered macroporous Ta_2O_5 films through aqueous organic gel process. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 10725–10728
- 71 Qu X S, Yang H K, Moon B K, et al. Three-dimensionally ordered macroporous $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$ films: Synthesis, characterization, and photoluminescence properties. *Jpn J Appl Phys*, 2011, 50: 01AK06

- 72 Song J H, Kretzschmar I. Colloid-templated multisectional porous polymeric fibers. *Langmuir*, 2008, 24: 10616–10620
- 73 Galusha J W, Tsung C K, Stucky G D, et al. Optimizing sol-gel infiltration and processing methods for the fabrication of high-quality planar titania inverse opals. *Chem Mater*, 2008, 20: 4925–4930
- 74 Sui W B, Zheng J T, Yang Z, et al. A simple method of preparing ordered and three-dimensionally-interconnected macroporous carbon with mesoporosity by using silica template. *Mater Lett*, 2011, 65: 2534–2536
- 75 Ko Y G, Shin D H, Lee G S, et al. Fabrication of colloidal crystals on hydrophilic/hydrophobic surface by spin-coating. *Colloids Surf*, 2011, 385: 188–194
- 76 Chen X, Chen Z M, Fu N, et al. Versatile nanopatterned surfaces generated via three-dimensional colloidal crystals. *Adv Mater*, 2003, 15: 1413–1417
- 77 Cong H L, Cao W X. Two-dimensionally ordered copper grid patterns prepared via electroless deposition using a colloidal-crystal film as the template. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 1821–1824
- 78 Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 2059–2062
- 79 John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 2486–2489
- 80 Serey X, Mandal S, Erickson D. Comparison of silicon photonic crystal resonator designs for optical trapping of nanomaterials. *Nanotechnology*, 2011, 21: 1–8
- 81 孙立国, 韩永昊, 谢卓颖, 等. 可调制光子晶体的研究现状和展望. *大学化学*, 2007, 22: 1–8
- 82 Busch K, Freymann G V, Lindenb S, et al. Periodic nanostructures for photonics. *Phys Rep*, 2007, 444: 101–202
- 83 张皓, 杨柏. 荧光纳米晶制备及其与聚合物的复合组装. *高等学校化学学报*, 2008, 29: 217–229
- 84 李燕丽, 宋诗莹. SiO₂ 三维光子晶体薄膜的制备与光学特性. *天津科技大学学报*, 2011, 26: 40–43
- 85 Zhang Y Z, Wang J X, Zhao Y, et al. Photonic crystal concentrator for efficient output of dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem*, 2008, 18: 2650–2652
- 86 Bohn J J, Ben-Moshe M, Tikhonov A, et al. Charge stabilized crystalline colloidal arrays as templates for fabrication of non-close-packed inverted photonic crystals. *J Colloid Interf Sci*, 2010, 344: 298–307
- 87 Deng T S, Zhang J Y, Zhu K T, et al. Temperature-modified photonic bandgap in colloidal photonic crystals fabricated by vinyl functionalized silica spheres. *Mater Chem Phys*, 2011, 129: 540–546
- 88 Wang A J, Chen S L, Dong P. Fabrication of colloidal crystal heterostructures by a room temperature floating self-assembly method. *Mater Chem Phys*, 2011, 128: 6–9
- 89 Zhang Y Z, Wang J X, Huang Y, et al. Fabrication of functional colloidal photonic crystals based on well-designed latex particles. *J Mater Chem*, 2011, 21: 14113–14126
- 90 Müller M, Zentel R, Maka T, et al. Photonic crystal films with high refractive index contrast. *Adv Mater*, 2000, 12: 1499–1503
- 91 Míguez H, Chomski E, Santamaría F G, et al. Photonic bandgap engineering in germanium inverse opals by chemical vapor deposition. *Adv Mater*, 2001, 13: 1634–1637
- 92 于冰, 王少鹏, 丛海林, 等. 光子晶体的制备与应用进展. *化学通报*, 2012, 75: 216–223
- 93 姜贵君, 韩永昊. 胶体光子晶体在微透镜中的应用研究. *武汉理工大学学报*, 2010, (8): 130–132
- 94 刘青, 王鸣, 郭文华, 等. 一种胶体光子晶体修饰的光纤. *物理学报*, 2010, 59: 7086–7090
- 95 Kim S H, Kim S H, Jeong W C, et al. Low-threshold lasing in 3D dye-doped photonic crystals derived from colloidal self-assemblies. *Chem Mater*, 2009, 21: 4993–4999
- 96 Cong H L, Yu B, Tang J G, et al. Current status and future developments in preparation and application of colloidal crystals. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 7741–7964
- 97 Yan P, Fei G T, Shang G L, et al. Fabrication of one-dimensional alumina photonic crystals with a narrow band gap and their application to high-sensitivity sensors. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 1659–1664
- 98 Yan F, Asher S. Cation identity dependence of crown ether photonic crystal Pb²⁺ sensing. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387: 2121–2130
- 99 Saito H, Takeoka Y, Watanabe M. Simple and precision design of porous gel as a visible indicator for ionic species and concentration. *Chem Commun*, 2003, 17: 2126–2127
- 100 Lu G, Farha O K, Kreno L E, et al. Fabrication of metal-organic framework-containing silica-colloidal crystals for vapor sensing. *Adv Mater*, 2011, 23: 4449–4452
- 101 Shin J, Braun P V, Lee W. Fast response photonic crystal pH sensor based on templated photo-polymerized hydrogel inverse opal. *Sens Actuator B Chem*, 2010, 150: 183–190
- 102 Xu H, Cao K D, Ding H B, et al. Spherical porphyrin sensor array based on encoded colloidal crystal beads for VOC vapor detection. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 6752–6757
- 103 Aguirre C I, Reguera E, Stein A. Colloidal photonic crystal pigments with low angle dependence. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2: 3257–3262

- 104 Pan Z, Ma J, Yan J, et al. Response of inverse-opal hydrogels to alcohols. *J Mater Chem*, 2012, 22: 2018–2025
- 105 Foulger S H, Jiang P, Ying Y, et al. Photonic bandgap composites. *Adv Mater*, 2001, 13: 1898–1900
- 106 Sumioka K, Kayashima H, Tsutsui T. Tuning the optical properties of inverse opal photonic crystals by deformation. *Adv Mater*, 2002, 14: 1284–1286
- 107 Endo T, Yanagida Y, Hatsuzawa T. Colorimetric detection of volatile organic compounds using a colloidal crystal-based chemical sensor for environmental applications. *Sens Actuator B Chem*, 2007, 125: 589–595
- 108 Galisteo-López J F, Ibisate M, Sapienza R, et al. Self-assembled photonic structures. *Adv Mater*, 2011, 23: 30–69
- 109 Sharma A C, Jana T, Kesavamoorthy R, et al. A general photonic crystal sensing motif: Creatinine in bodily fluids. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 2971–2977
- 110 Parker A R, Welch V L, Driver D, et al. Structural colour: Opal analogue discovered in a weevil. *Nature*, 2003, 426: 786–787
- 111 Cong H L, Yu B, Zhao X S. Imitation of variable structural color in paracheiroidon innesi using colloidal crystal films. *Opt Express*, 2011, 19: 12799–12808
- 112 Cong H L, Cao W X. Thin film interference of colloidal thin films. *Langmuir*, 2004, 20: 8049–8053
- 113 Kim J H, Moon J H, Lee S Y, et al. Biologically inspired humidity sensor based on three-dimensional photonic crystals. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 103701–103703
- 114 Noh H, Yang J K, Liew S F, et al. Lasing modes in polycrystalline and amorphous photonic structures. *Phys Rev Lett*, 2011, 84: 1–6
- 115 Mihi A, Miguez H. Origin of light-harvesting enhancement in colloidal-photonic-crystal-based dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 15968–15976
- 116 Seo Y G, Woo K, Kim J, et al. Rapid fabrication of an inverse opal TiO_2 photoelectrode for DSSC using a binary mixture of TiO_2 nanoparticles and polymer microspheres. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 3094–3103
- 117 Li M, Liao Q, Liu Y, et al. A white-lighting LED system with a highly efficient thin luminous film. *Appl Phys A*, 2010, 98: 85–90
- 118 Kim J H, Kang S H, Zhu K, et al. Ni-NiO core-shell inverse opal electrodes for supercapacitors. *Chem Commun*, 2011, 47: 5214–5216
- 119 Kuo Y C, Tsai Y T. Heparin-conjugated scaffolds with pore structure of inverted colloidal crystals for cartilage regeneration. *Colloids Surf B*, 2011, 82: 616–623
- 120 Kuo Y C, Wang C C. Guided differentiation of induced pluripotent stem cells into neuronal lineage in alginate-chitosan-gelatin hydrogels with surface neuron growth factor. *Colloids Surf B*, 2013, 104: 194–199
- 121 Nichols J E, Cortiella J, Lee J, et al. *In vitro* analog of human bone marrow from 3D scaffolds with biomimetic inverted colloidal crystal geometry. *Biomaterials*, 2009, 30: 1071–1079
- 122 Zhao Y, Zhao X, Sun C, et al. Encoded silica colloidal crystal beads as supports for potential multiplex immunoassay. *Anal Chem*, 2008, 80: 1598–1605

Fabrication and application progress of colloidal crystals

YU Bing^{1,2}, CONG HaiLin^{1,2}, XUE Lei¹, LIU XueSong¹ & CHEN ZhaoJing¹

¹ College of Chemical and Environmental Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China;

² Laboratory for New Fiber Materials and Modern Textile, Growing Base for State Key Laboratory, Qingdao University, Qingdao 266071, China

Colloidal crystals are two-dimensional (2D) or three-dimensional (3D) ordered arrays of micron or sub-micron sized monodisperse colloidal particles. Because of the presence of unique periodic structures, colloidal crystals possess many fascinating properties which have important applications in preparation of ordered porous materials, photonic crystals and sensors. Therefore, much attention has been paid to colloidal crystals during recent decades. In this review, we elaborate the fabrication and application progress of colloidal crystals, and propose perspectives for their future developments.

colloidal crystal, monodisperse colloidal particle, self-assembly, photonic crystal, structural color

doi: 10.1360/972013-897