

蝶翅为模板制备三维分级微纳光学材料

赵华梅, 顾佳俊, 刘庆雷, 张 旺, 张 荻

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 蝴蝶经过自然进化形成由脊(ridge)、肋(rib)、短肋(strut)等微结构构成的多层次、多维度的微纳分级结构, 作用于入射光线, 使其呈现出独特的光学特性。以蝶翅为模板, 制备无机或有机三维材料, 不仅可获得结构色、抗反射、热响应、选择性气体响应、定向粘连、超疏水等多种功能特性, 并且可通过采用结构不同的蝶翅, 改变复合物的厚度等因素进行调控; 同时克服了人为仿生过程中设备复杂、构型简单、成本高的问题, 为制备结构功能一体化材料提供了新的思路。从金属、金属氧化物、聚合物三个方面重点阐述蝶翅所赋予材料的特殊光学效应。金属蝶翅上的“肋(rib)”结构具有显著的表面局域增强效应, 如 Au 蝶翅的灵敏度比商用表面增强拉曼光谱(SERS)基板 Klarite 的高 10 倍但成本仅为其 1/10; 蝶翅表面的微细鳞片具有“捕光”效应, 如蜂窝状结构的黑色鳞片对可见光的平均吸收率达到 96% 以上, 可应用在光阳极、光催化等方面; 蝶翅赋予响应性光子晶体特殊的光学特性, 其会随着周围环境, 如 pH、电场、温度等发生变化, 为制备更加简单、灵敏度高的传感器提供了途径。

关键词: 蝶翅; 分级; 微纳; 光学材料; 仿生

中图分类号: TB383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)07-0557-08

Butterfly Wing Scales Templated 3D Hierarchical Micro/Nano Optical Materials

ZHAO Huamei, GU Jiajun, LIU Qinglei, ZHANG Wang, ZHANG Di

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Butterfly has been developing elaborated hierarchical micro/nano structures with multiple layers and dimensions through natural selection for millions of years. The microstructures are composed of ridge, rib and strut and they act on incident light to present special optical characteristics. 3D inorganic or organic materials templated from butterfly wing scales can not only get multifunctional properties, such as structural color, antireflection, thermal-response, selective vapor response, directional adhesion and superhydrophobicity and they can be controlled by using wings with different structures or changing the thickness of replica, but also avoid the problem of complex equipment, simple configuration and high cost in the artificial biomimetic process. In this paper, the special optical characteristics of butterfly wing scales templated metal, metal oxide, polymer are summarized. Firstly, the “rib” structures on metal scales have significant surface localized enhancement effect. The Au scales are 10 times more sensitivity than commercial Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) substrate but cost only 1/10. Secondly, the micro scales on wings have “light trapping” effect and the honeycomb structured black scales can absorb average 96% of visible light which can be applied to light anode and photocatalysis etc. Finally, butterfly wings endow responsive photonic crystals with special photo characteristics which change with the surrounding environment such as pH, electric field, temperature, etc. This property provides a new way for making simple and sensitivity sensors.

Key words: butterfly wing; hierarchical; micro/nano; optical material; biomimetic

1 前 言

生物为适应环境, 通过亿万年进化, 形成了错综复杂的内部结构和多样整体。比如贝壳由光栅以及多层膜结构呈现出彩虹色; 部分昆虫复眼表面的乳头状凸起阵列可消除反射光; 大自然的鳞翅目(蝴蝶和蛾)生物翅

收稿日期: 2016-10-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51271116)

第一作者: 赵华梅, 女, 1992 年生, 硕士研究生

通讯作者: 张 荻, 男, 1957 年生, 教授, 博士生导师, Email: zhangdi@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.07.09

膀上有着密集的鳞片(密度大约为 $200 \sim 600 \text{ scales/mm}^2$), 这些鳞片在自然光下, 呈现出多种多样绚丽的色彩^[1-4]。自 19 世纪末期, 科学家对蝶翅所具有的特殊颜色进行了大量研究。发现这些色彩是由于蝶翅鳞片上含有多层次、多维度的分级微纳结构, 包括脊、肋、凹坑、窗格、短肋等多种复杂的微型组织, 这种分级结构的特征尺寸与光的波长在一个数量级上, 在周围环境的协同作用下, 可以使入射光线发生干涉、衍射和散射等特殊的光学效应, 反射出特殊光频率的光线, 从而产生一些特殊的颜色效应^[5-12]。

受到蝶翅微观结构及其光学特性的启发, 科学家们将其运用到气敏性传感器、红外探测器等功能应用中, 进一步提高检测的灵敏度、选择性^[13-14]。为了进一步扩大蝶翅结构的应用范围, 研究者采用纳米压印光刻技术、聚焦离子束化学气相沉积技术、物理溅射法等手段来仿生制备蝶翅结构功能材料^[15-17], 虽然获得了一定的特异功能, 但无法获得蝶翅的精细三维结构, 从而限制了其性能及应用。为了获得天然蝶翅所具有的精细结构, Spickermann C G 等人直接以天然蝶翅鳞片为结构模板, 采用化学气相沉积法、低温原子层沉积工艺、浸渍法、溶胶包覆法等方法, 制备出保留天然蝶翅鳞片结构的光学材料, 如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 Au 等^[18-29]。通过直接采用天然生物结构作为模板, 可以高效率、低成本且重复地获得复杂的三维精细分级微纳结构, 改善了传统加工技术效率低、成本高及构型简单的问题。同时, 对蝶翅三维精细分级结构的复制, 使材料拥有结构色、抗反射、热响应、选择性气体响应、定向粘连、超疏水等多种功能特性。本文从金属、金属氧化物、聚合物 3 个方面重点阐述蝶翅所赋予材料的特殊光学效应, 如表面局域增强效应、“捕光”效应以及响应性光子晶体等。

2 蝶翅赋予材料的独特光学特性

2.1 金属为基的表面局域增强效应

蝶翅具有十分精细的分级微纳结构, 可以赋予金属原子或离子独特的性质, 比如表面局域以及近场增强效应。这是由于特殊微纳结构的 Au 、 Ag 、 Cu 等金属表面, 受光照激发后会产生表面等离子体, 其可将光束束缚在亚波长尺度范围内, 与吸附于表面的待检测物质发生相互作用, 使局部电磁能量汇集放大^[30-35]。

2.1.1 表面增强拉曼光谱

利用光照下金属的表面局域增强效应将待检物质

微弱的拉曼信号放大的过程即为表面增强拉曼光谱(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)^[36], 其被广泛应用于单分子检测、毒物检测、爆炸物检测等领域, 具有特异性强、所需样品量少、灵敏度高等优点。传统的加工过程是通过“自下而上”的方法获得具有特殊形状和核壳结构的等离子纳米颗粒, 或者采用“自上而下”的方法如光刻技术来获得具有电磁场局域增强区(“热点”)的金属结构^[37-40]。这些方法具有结构简单、工艺复杂等缺点, 从而降低了效率且增大了制备成本。

2008 年, Garrett N L 等人以玫瑰青凤蝶 *Graphium weiskei* 为模板, 通过气相沉积的方法, 形成具有原始蝶翅纳米圆锥形阵列的 Au 、 Ag 薄膜, 其可以检测大范围的分析物浓度($0.12 \sim 0.24 \mu\text{g/mL}$), 并为进一步研究高灵敏度的 SERS 基底提供了模型依据^[41]。

2011 年, Tan 等人采用异型紫斑蝶 *Euploea mulciber* 蝶翅为模板, 通过表面功能化、化学沉积和酸去模板获得具有蝶翅鳞片三维精细微纳结构的 7 种(Co 、 Ni 、 Cu 、 Pd 、 Ag 、 Pt 、 Au)金属材料(图 1a)。检测结果表明, Au 鳞片(肋结构 4 层)具有灵敏度高、成本低等优良特性, 其可以检出超低浓度(10^{-13} M)的 R6G 分子, 灵敏度比商用 SERS 基片(Klarite ©)高 10 倍(10^{-12} M)。而 R6G 拉曼光谱的相对标准差相比商用基片规定的 10% 低了 4.8%, 并且成本仅为 Klarite ©的 $1/10$ ^[42]。为了进一步阐明蝶翅分级微纳结构对 SERS 性能影响的机理, 对 Cu 蝶翅进行模拟分析, 发现表面增强拉曼效应是来自分布于主脊(main ridge)上的三维亚微米周期性肋(rib)结构, 而非形态或者尺寸效应。因此, 单位面积内肋的层数增多可以增加“热点”数量, 显著提高 SERS 性能(图 1b)。该结果为进一步开发更高性能的 SERS 基片提供了理论模型^[43]。

蝶翅除了可作为模板, 还可以直接参与氧化还原反应。2013 年, Mu 等人将蝶翅中的甲壳素/聚氨基葡萄糖作为还原剂, 在 3 种不同结构的大蓝闪蝶 *M. menelaus*、天堂凤蝶 *P. u. telegonus* 和红鸟翼凤蝶 *O. c. lydius*(图 2)的表面形成 Au 纳米颗粒作为 SERS 基底。结果表明, 以 *M. menelaus* 为模板时, Au 基底具有更好的 SERS 性能, 其可检测 10^{-9} M 的 4-ATP, 并且具有最低的相对标准偏差和适中的信噪比^[44]。这一方法为 SERS 基底提供了模板选择的参考依据以及简易、绿色环保的制备途径, 可应用在细胞培养基质和生物传感等领域。

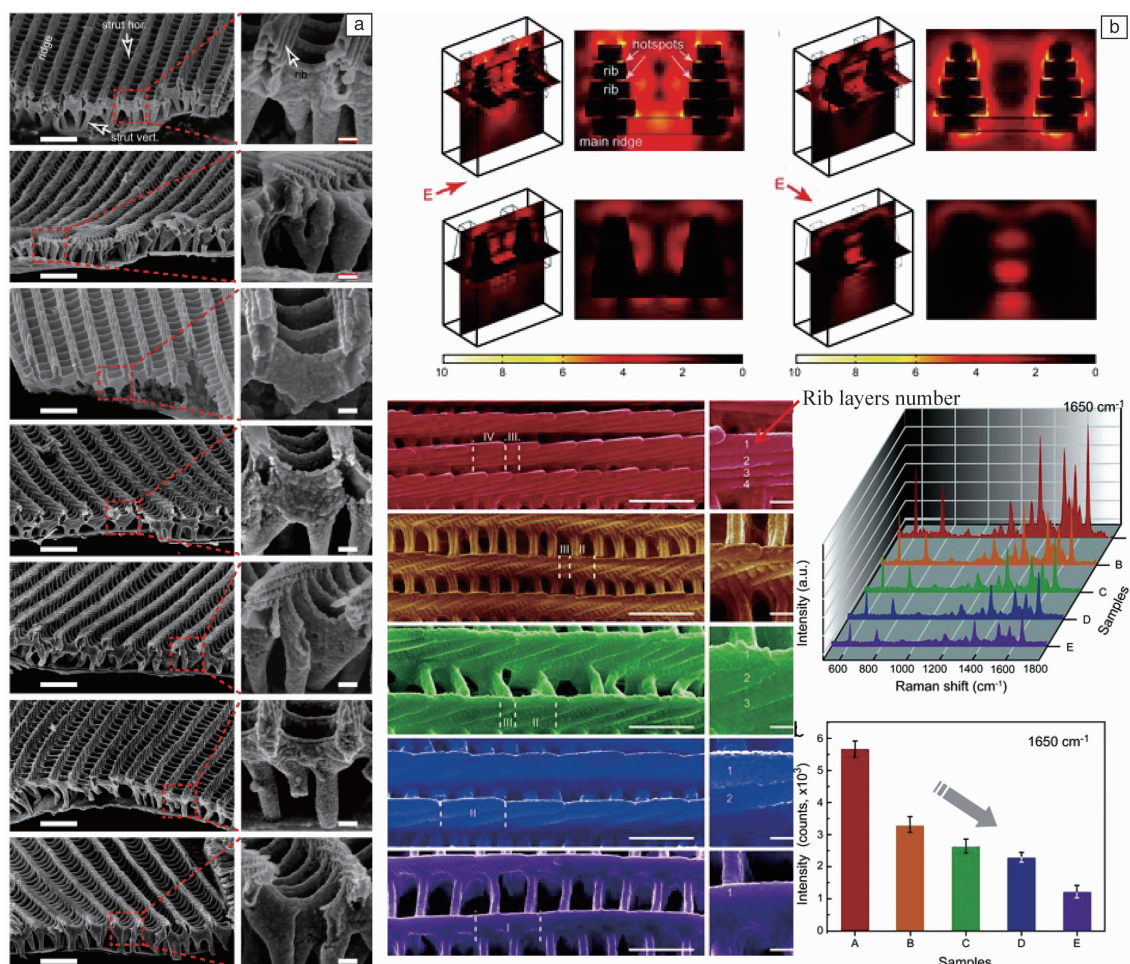


图1 7种金属蝶翅的SEM照片,比例尺:左列2 μm ,右列250 nm(a); Cu蝶翅鳞片在波长为514.5 nm入射光激发下的电场分布和具有不同层数“rib”结构Cu蝶翅鳞片上探测到的R6G分子拉曼光谱(b)^[42-43]

Fig. 1 SEM images of wing scales replicated in seven metals, scale bar: 2 μm for left column and 250 nm for right column(a)^[42]; Simulation results show hotspots excited on the layered Cu nanostructures by laser irradiation (514.5 nm) and SERS studies on Cu scale replicas with different layer numbers. The Raman signals of R6G on various samples decreased with their layer numbers(b)^[43]

2.1.2 表面增强荧光

表面增强荧光(Surface Enhanced Fluorescence, SEF)是指利用光照下金属的表面局域增强效应使荧光物质反射强度增强的现象^[45]。Tan等人采用脊结构上拥有更多层肋结构(7~9层)的夜明珠闪蝶 *Morpho sulkowskyi* 为模板,同样通过表面功能化、化学沉积和酸去模板法制备了具有蝶翅三维精细微纳分级结构的Au荧光增强基片。结果表明,Au蝶翅鳞片可显著提高异硫氰酸荧光素(FITC)的荧光反射强度,比普通玻璃高31倍,比人工设计的同类基片高1倍。其进一步在Au蝶翅表面生长人类宫颈癌细胞(HeLa),并采用共聚焦荧光显微镜,对处于低浓度(0.1 $\mu\text{g/mL}$ FITC)荧光染色环境下的癌细胞成功进行了荧光成像^[12]。

2.2 金属氧化物为基的“捕光”效应

大自然中,一些蝴蝶的翅膀呈黑色或深灰褐色,利于其最大限度地吸收太阳能,来适应寒冷的环境。翅膀颜色变深,一方面是通过增加蝶翅甲壳素基体中黑色素的含量,更大程度上是通过表面的微细鳞片结构来“捕光”,比如在某些凤蝶科蝴蝶 *Papilionidae* 黑色蝶翅鳞片上含有特殊的蜂窝状结构^[46-47]。相比普通鳞片,这些具有蜂窝状结构的黑色鳞片可以最大限度地吸收可见光,平均吸收率在96%以上,反射率低于1%,如同“光陷阱”一般。当光进入蜂窝状鳞片后,可在其内表面被反复地反射和吸收,如同光在光纤中传播^[48]。研究者通过一定的方法使具有特殊光功能性质的无机氧化物成分取代蝶翅的甲壳素等有机组分,不仅可充分利用蝶翅结构所具有的“捕光”作用,而且可广泛应用在光催化、光电转化等领域。

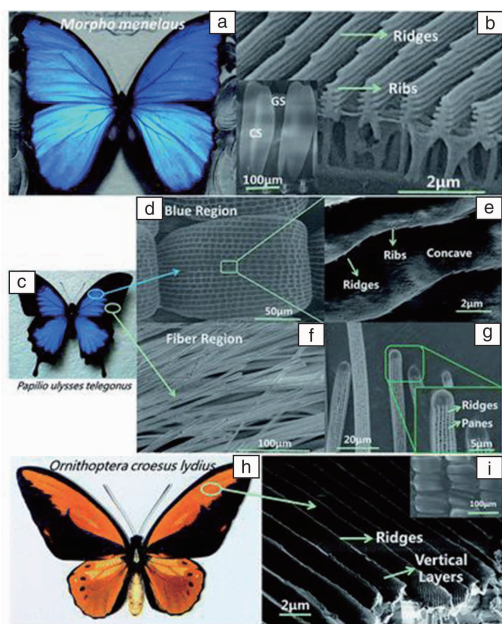


图 2 *M. menelaus*, *P. u. telegonus* 和 *O. c. lydius* 蝶翅的光学显微照片与 SEM 图^[44]

Fig. 2 Optical and SEM images of *M. menelaus*, *P. u. telegonus* and *O. c. lydius*. Adapted with permission^[44]

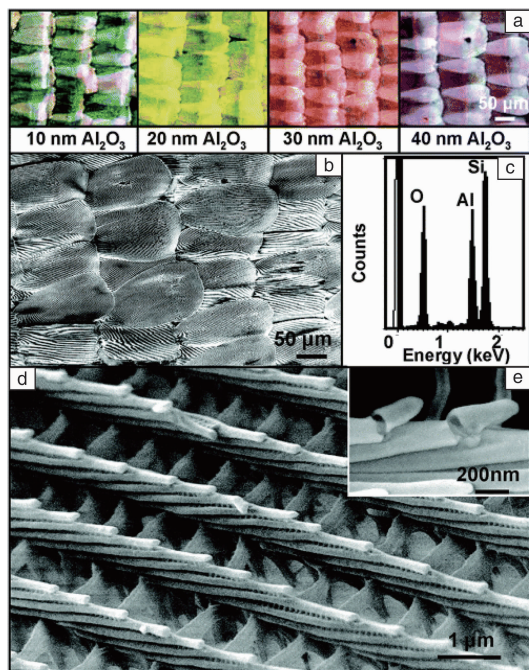


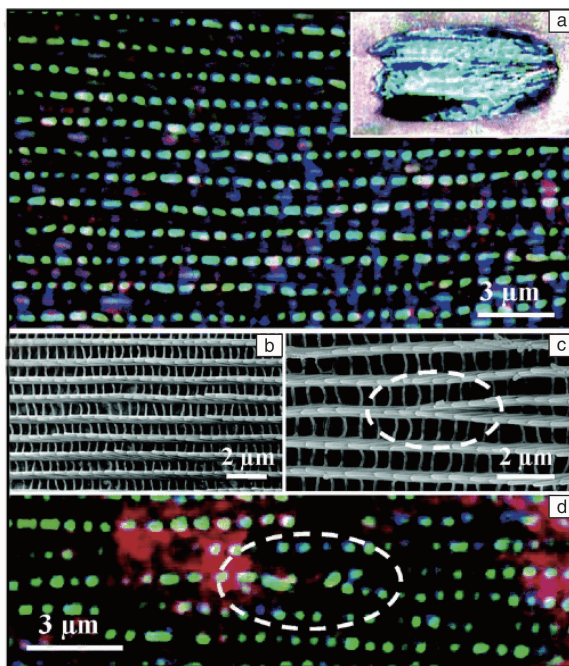
图 3 (A) *Morpho Peleides* 蝶翅鳞片的氧化铝复制样品: (a) 氧化铝涂覆在蝶翅鳞片表面的光学显微照片; (b) 去除蝶翅鳞片后的三维氧化铝的低倍 SEM 照片; (c) 图 b 的 EDX 谱图; (d) 更高倍的 SEM 照片; (e) 三维氧化铝上两个断裂的 rib 尖端的 SEM 照片。 (B) 氧化铝复制样品的“波导”性能: (a) 氧化铝复制样品平行片层结构的暗场光学显微照片, 内嵌单个鳞片的光学图片; (b) 图 a 所示结构的 SEM 照片; (c) 分支片层结构的 SEM 照片; (d) 图 c 相应的暗场光学显微图显示作为光束分离器的潜在应用^[19]

Fig. 3 (A) Images of the alumina replicas of the butterfly wing scales: (a) An optical microscope image of the alumina coated butterfly wing scales; (b) A low-magnification SEM image of the alumina replicas of the butterfly wing scales on silicon substrate after the butterfly template was completely removed; (c) The energy dispersive X-ray (EDX) spectrum of the alumina replica shown in part (b); (d) A higher magnification SEM image of an alumina replicated scale; (e) A SEM image of two broken rib on an alumina replica. (B) “Waveguide” properties of the alumina replicas: (a) A dark field optical microscope image of an individual scale; (b) The SEM image of the replica structure corresponding to optical microscopy image shown in part (a); (c) The SEM image of the bifurcated lamella structure; (d) The corresponding dark field optical microscope image showing the potential application as beam splitter^[19]

2.2.1 光电器件

2003 年, Gary Cook 等人采用化学气相沉积法, 在美洲蓝凤蝶 *Battus philenor* 蝶翅表面利用过氧化氢氧化硅烷形成 SiO_2 涂层, 并通过随后的烧结处理去除模板。 SiO_2 涂层的厚度可通过硅烷量控制, 同时将硅烷与不同量的乙硼烷、磷烷、锗烷混合, 可得到最大 Si: B、Si: P 和 Si: Ge 比分别为 3:1, 3:4 和 1:4 的硼硅酸盐、磷硅酸盐和锗硅酸盐^[18]。三维分级纳米结构化的 SiO_2 提高了光吸收性能并且有助于研究形貌对其光学性能的影响, 进而扩展其在光电器件方面的应用, 比如用于集成的光学纳米器件、近场光学扫描显微镜的探头等。然而, 此种方法虽然保留了原始蝶翅鳞片的结构, 但是鳞片上脊的微纳结构在高温烧结过程中受到一定破坏。

2006 年, Huang 等人采用黑框蓝闪蝶 *Morpho Peleides*, 通过低温原子层沉积 (ALD) 法和高温烧结处理得到三维无支撑且厚度控制精确的多晶 Al_2O_3 壳结构 (图 3)^[19]。其继承了蝶翅的形态和光学性能, 比如光子带隙。同时其特殊的功能结构可作为波导和分光束, 为构造光子集成电路奠定了基础。



2.2.2 光阳极

2008年, Gaillot D P 等以蓝尾翠凤蝶 *Papilio blumei* 为模板, 采用低温原子层沉积(ALD)法制备了具有蝶翅精细结构的无定形 TiO_2 [49]。检测发现, 其厚度每增加 1 nm, 524, 652 和 742 nm 处的反射峰红移 ~1 nm, 而 850 和 1054 nm 处的反射峰则相继红移和蓝移, 这为调控材料的光学性能提供了依据。

2009年, Zhang 等人选择巴黎翠凤蝶 *Papilio Paris Linnaeus* 的黑色和蓝色鳞片, 以及紫斑环蝶 *Thaumantis diores (Doubleday)* 的黑色鳞片为模板, 以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 为前驱液, 通过浸渍和烧结法制备出具有蝶翅多级精细结构的 TiO_2 作为染料敏化太阳能电池(Dye Sensitized Solar Cells, DSSC)的光阳极 [21]。结果表明以准蜂窝状结构的 *Papilio Paris Linnaeus* 黑色鳞片为模板制备的 TiO_2 光阳极, 相比以浅坑结构的蓝色鳞片和交叉格子结构的 *Thaumantis diores* 黑色鳞片作为模板时, 具有更高的光吸收率。同时, 蜂窝状结构的比表面积、孔隙率高、孔径小, 对于染料的吸附十分有利; 并且当其垂直于导电玻璃表面时, 可促进电子的收集和传导。

2.2.3 光催化

2012年, Yao 等人通过浸渍和烧结过程, 生成具有巴黎翠凤蝶 *Papilio paris* 蝶翅形态的 Bi_2WO_6 薄膜 [50]。光

谱显示, 相比纯的 Bi_2WO_6 粉末, 蜂窝状的纳米级 Bi_2WO_6 具有更强的光吸收能力。这一方法可应用于其他三元光催化剂中, 增强分解水和降解污染物等性能。

2013年, Yin 等人通过溶胶-凝胶法和烧结处理在巴黎翠凤蝶 *Papilio paris* 蝶翅上原位生成碳掺杂 BiVO_4 (图4) [51]。其保留了蝶翅的原始蜂窝状结构, 相比商用 BiVO_4 具有更强的光吸收强度; 其次, 通过控制烧结温度可调节掺碳量, 范围为 0.6 ~ 2.4 wt%, 来自蝶翅的元素碳可抑制晶粒长大, 从而限制 BiVO_4 晶粒团聚, 同时, 碳元素可促进光生电子-空穴的分离和转移, 增强了 BiVO_4 的光催化能力。可见光下 ($\lambda > 420 \text{ nm}$), 1.5 wt% C- BiVO_4 的光解水产氢量 (~800 $\mu\text{mol/L}$, 5h) 和降解甲基橙效率分别是纯 BiVO_4 粉末的 16 倍 (~49 $\mu\text{mol/L}$, 5h) 和 6.3 倍。但当碳含量增至 2.4 wt% 时, 过量的碳成为单斜晶系点阵的缺陷带, 作为电子-空穴回复区, 降低了光催化活性。这一研究为制备高性能的光催化剂提供了简单的一步合成法, 并为设计半导体提供了新的思路。Yin 采用同样的方法在 550 $^\circ\text{C}$ 烧结得到具有 *Papilio paris* 蝶翅结构的 WO_3 [52]。蜂窝状结构提高了其光吸收能力, 等级多孔结构促进了电荷传输, 抑制了电子-空穴回复, 从而增强了光催化性能, 可见光下的产氧量比纯 WO_3 粉末高出 50%。

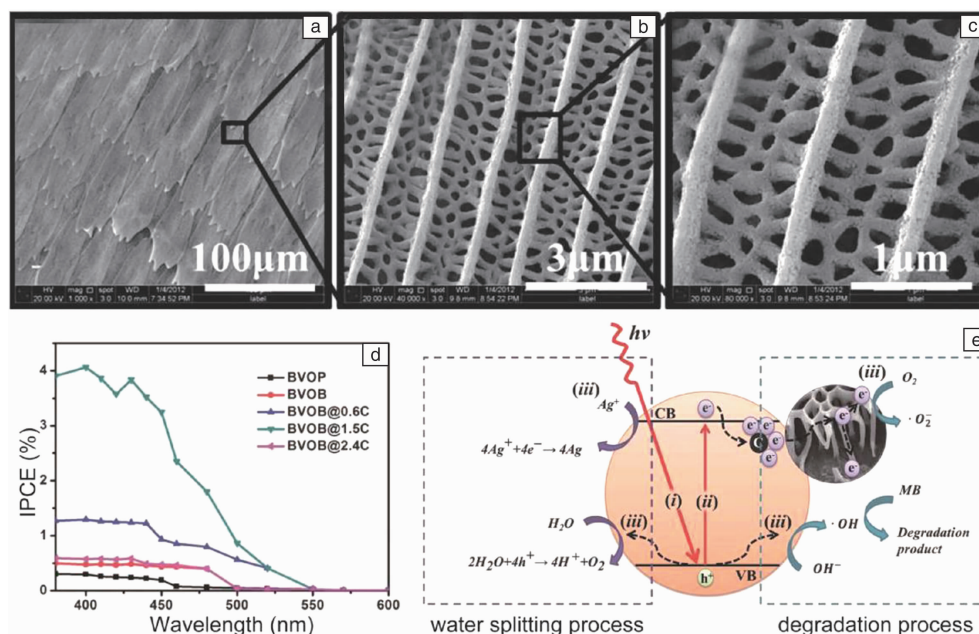


图4 蝶翅为模板制备的碳掺杂 BiVO_4 的 SEM 照片(a~c); C- BiVO_4 的光电转化效率(d); 生物结构和元素碳对光催化性能的影响机制(e) [51]

Fig. 4 SEM images of C-doped BiVO_4 scale replica (a ~ c); Action spectra of the electrodes for photon-to-photocurrent efficiency (1.5 V, Ag/AgCl) (d); Effects exerted by the bio-structures and C on the photocatalytic properties of C-doped BiVO_4 replicas (e), the inset shows a SEM image of the C-doped BiVO_4 scale replica [51]

2.2.4 抗反射薄膜

2015 年, Han 等人通过溶胶—凝胶法和选择性腐蚀过程在翠叶红颈凤蝶 *Trogonoptera brookiana* 蝶翅上生成 SiO_2 [53]。在多次折射、相消干涉、乳头状结构的瑞利散射和多层结构的梯度折射等光学效应的协同作用下, SiO_2 呈现出优异的抗反射性能和高的光透过率。这对于提高光伏装置, 如太阳能的光学性能具有十分重要的意义。

除了氧化物, 2008 年, Martín-Palma R J 等人以美洲蓝凤蝶 *Battus philenor* 为模板、 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 为原料, 室温下采用旋转法等角蒸镀技术 (Conformal-Evaporated-Film-by-Rotation, CEFR) 技术, 在蝶翅上形成纳米级三维无支撑 GeSbSe 薄膜 [54]。2009 年, Akhlesh Lakhtakia 等人进一步通过高浓度磷酸去模板技术得到无支撑 GeSbSe 薄膜 [29]。该工作不仅证明了蝶翅结构优良的捕光性能, 同时, 这种新型材料可应用于多种光学器件中, 如可使太阳能电池光吸收最大化的光漫射器、光罩等。

2.3 聚合物为基的响应性光子晶体

可响应光子晶体是一类近些年发展起来的智能材料, 其在环境因素 (包括温度、pH、电场和磁场等) 的刺激下, 自身的光学性能 (如反射波长、光子带隙等) 改变, 表现为反射光谱峰移动或者颜色变化, 这使得其在生物传感与分离、疾病诊断、微电子器件等领域具有广泛应用。大部分响应性光子晶体是通过将响应性的聚合物, 如 pH 响应性反蛋白水凝胶、温度敏感性 N-异丙基丙烯酰胺水凝胶等引入到由单分散聚苯乙烯或二氧化硅微球自组装形成的蛋白石结构的光子晶体空隙中, 进而组装得到的 [56]。这些晶体往往具有十分有限的拓扑形态, 主要为面心立方, 难以通过结构的改变来进一步扩展其应用。同时, 这些湿的水凝胶晶体难以抵抗外界应力, 容易导致结构变形或不可逆转的破坏。因此, 蝶翅经过亿万年进化所形成的复杂三维分级微纳结构被逐渐应用到这一领域中。

2.3.1 电场响应性

2011, Zang 等人以戊二醛作交联剂, 将日落蛾蝶翅红橙部位的鳞片嵌入由聚氨基葡萄糖 (PVA) 和聚乙烯醇 (CTS) 相互穿插形成的电场敏感 CTS/PVA 水凝胶中, 形成一种新型电场传感器 CTS/PVA/蝶翅 [57]。0.9% NaCl 水溶液滴加到 CTS/PVA/蝶翅材料表面后, CTS/PVA 水凝胶发生膨胀; 施加 30 V 电压后, 水凝胶退胀。在这一膨胀和退胀过程中, 蝶翅的微观结构发生改变, 进而引起反射峰移动。膨胀时, 反射峰红移 (662 → 757 nm); 退胀时, 反射峰蓝移 (757 → 579 nm), 这使

得其能有效监测电场的变化。除此之外, PVA 可溶于水, 具有优良的亲水性和可降解性, CTS 具有高的化学活性, 无毒且与生物相容, 这使得 PVP/PVA/蝶翅传感器在生物医学领域具有广泛的应用前景。

2.3.2 pH 响应性

2012 年, Zang 等人以相似的方法形成新型 CTS/PVA/蝶翅 pH 传感器 [58]。在中性和酸性环境中 (pH 在 1.00 ~ 7.07) 蝶翅的反射峰于 730 nm 发生约 30 nm 的轻微移动; 在碱性环境中 (pH 在 7.07 ~ 13.74), 反射峰发生约 260 nm 的明显蓝移, 从 pH 7.07 时的 730 nm 移动到 pH 13.74 时的 470 nm, 其突出的 pH 敏感性使其成为优良的 pH 检测材料。

2013 年, Yang 等人进一步通过表面键合和聚合作用在闪蝶 *Morpho* 蝶翅上形成均匀聚甲基丙烯酸 (PMMA) 涂层, 作为 pH 响应系统 (图 5) [59]。蝶翅中的甲壳素上具有氨基, 与甲基丙烯酸 (MMA) 单体之间形成氢键, 通过进一步的聚合作用 PMMA 层便覆盖在蝶翅表面并且其厚度可由前驱液中 MMA 单体的浓度进行调控。研究表明, PMMA/蝶翅的反射峰随 pH 变化呈现 U 形, 这是由于甲壳素上的 $-\text{NH}_3^+$ 与 PMMA 上的 $-\text{COO}^-$ 在碱性环境中形成强的静电作用力导致反射峰蓝移, 在酸性环境中则离子化导致反射峰红移。这一工作作为采用微纳米压印或聚焦离子束化学气相沉积等方法合成三维功能化离子晶体提供了新的想法和数据支撑。

2.3.3 温度响应性

2015 年, Lu 等人同样通过表面键合和聚合作用在闪蝶 *Morpho* 蝶翅上形成聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 涂层, 作为温度响应性光子晶体。温度上升时, PNIPAM 膨胀, 进而引起材料的反射峰红移, 从而有效监测温度的变化 [60]。

除了采用聚合物与蝶翅的三维等级微纳结构复合作为响应性光子晶体, 2011 年, Liu 等人发现闪蝶 *Morpho* 呈现的颜色与周围环境相关, 因此直接采用蝶翅进行气体检测。当蝶翅处于不同气体氛围中时, 气体分子会吸附在其微纳结构上, 改变其光学特性, 直接表现为反射光谱的变化, 这一特性使得气体的检测变得简单而直观, 并且具有高的灵敏度和选择性 [13]。2012 年, Potyrailo 等人将单壁碳纳米管 (SWCNTs) 沉降在夜明珠闪蝶 *Morpho sulkowski* 蝶翅上。当中波长红外线辐射到蝶翅上时, CNT/蝶翅受热膨胀, 导致反射光谱发生变化。通过将 CNTs 优良的红外线吸收能力和高的热传导性与蝶翅精细的三维分级结构和低蓄热性结合, 其温度敏感性可达到 18 ~ 62 mK, 散热响应速度为 35 ~ 40 Hz [14]。2012 年, Peng 等人通过溶胶凝胶法及还原过程形成磁场

响应性 Fe_3O_4 /蝶翅光子晶体^[61]。随着外界磁场强度增大,其带隙增大,引起反射谱红移。相比聚苯乙烯、聚丙烯酸

等聚合物材料, Fe_3O_4 有更强的环境适应能力,从而扩大了其应用范围。

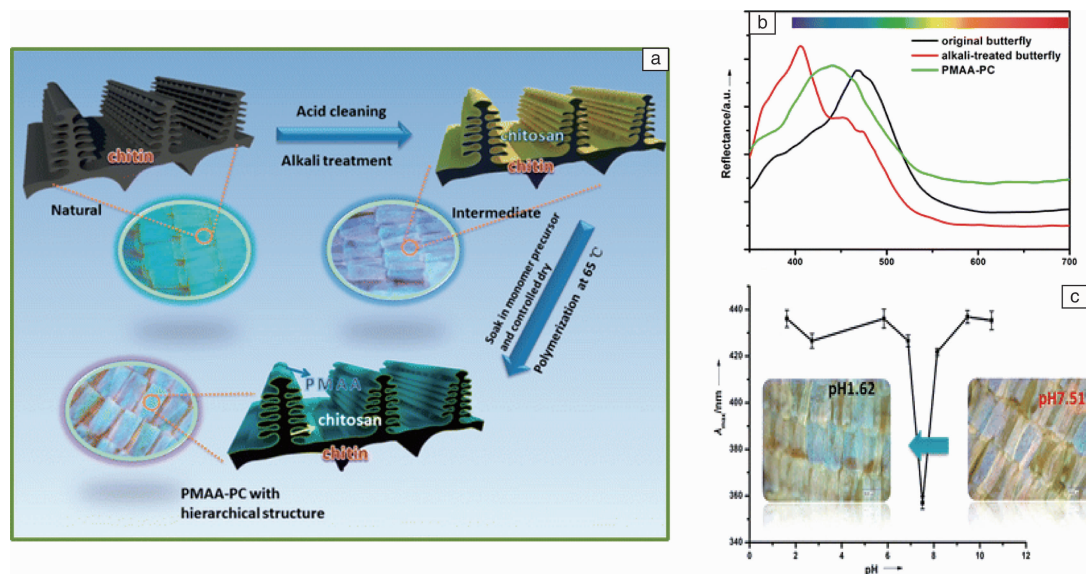


图5 以 *Morpho* 蝶翅为模板制备 pH 响应光子晶体(PC)的过程(a); 蝶翅碱处理前后以及 PMMA-PC 样品的反射光谱(b); PMMA-PC 样品对不同 pH 值的光谱响应以及在典型 pH 值时的光学图像(c)^[59]

Fig. 5 Overall synthesis of pH-responsive PCs from *Morpho* butterfly wings(a); Reflection spectra of original butterfly wing, the alkali-treated butterfly wings, and the final PMAA-PC samples(b); Representative spectral response of PMAA-PC to different pH values, with representative optical images obtained at typical pH values(c)^[59]

3 结 语

蝶翅的天然三维分级微纳结构赋予了金属、氧化物、聚合物等材料优异的光学性能,并且可由不同蝶翅结构的差异、复合物的厚度等因素进行调控,使其在生物分子检测、光电器件、光催化、太阳能电池等领域具有更加广泛的应用,也为构建结构功能一体化材料提供了思路 and 模型。但是,蝶翅的微观结构十分精细,因此复制过程相对复杂,操作技术或设备要求高,需进一步探究简单通用的加工方法,促进其大规模生产,以便早日应用在环境能源等领域中。另外,大自然中的生物结构是固定的且相互之间并不完全相同,对研究和应用带来很大的局限性,因此研究如何人为调控生物模板的精细结构也是至关重要的。所以,需在目前的研究基础之上,进一步对蝶翅不同部位的结构和性能进行模拟,研究脊(ridge)、肋(rib)、凹坑(concave)、窗格(pane)、短肋(strut)等微结构对光作用的机制,从而为人为设计三维精细分级结构作铺垫;同时,有关光刻、3D 打印等三维材料制备技术飞速发展,今后有望实现根据不同需求,制备相应结构材料的目标。

参考文献 References

[1] Whitney H M, Kolle M, Andrew P, et al. *Science* [J], 2009, 323

(5910): 130-133.

- [2] Zhang G S, Huang Z Q. *Optics Express* [J], 2010, 18 (13): 13361-13367.
- [3] Huang J, Wang X, Wang Z L. *Nanotechnology* [J], 2007, 19 (2): 025602.
- [4] Parker A R, Welch V L, Driver D, et al. *Nature* [J], 2003, 426 (6968): 786-787.
- [5] Merritt E. *Journal of the Optical Society of America* [J], 1925, 11 (2): 93-97.
- [6] Parker A R. *Journal of Optics A-Pure and Applied Optics* [J], 2000, 2 (6): R15-R28.
- [7] Yoshioka S, Kinoshita S. *Journal of the Optical Society of America A-Optics Image Science and Vision* [J], 2006, 23 (1): 134-141.
- [8] Biro L P, Balint Z, Kertesz K, et al. *Physical Review E* [J], 2003, 67 (2): 021907.
- [9] Vukusic P, Sambles J R, Lawrence C R, et al. *Proceedings of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences* [J], 1999, 266 (1427): 1403-1411.
- [10] Saranathan V, Osuji C O, Mochrie S G J, et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [J], 2010, 107 (26): 11676-11681.
- [11] Srinivasarao M. *Chemical Reviews* [J], 1999, 99 (7): 1935-1961.
- [12] Tan Yongwen(谭勇文). *Thesis for Doctorate* (博士论文) [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2013.
- [13] Liu N, Tang M L, Hentschel M, et al. *Nature Materials* [J], 2011, 10

- (8): 631–636.
- [14] Pris A D, Utturkar Y, Surman C, *et al.* *Nature Photonics*[J], 2012, 6 (3): 195–200.
- [15] Watanabe K, Hoshino T, Kanda K, *et al.* *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*[J], 2005, 44 (1–7): 148–150.
- [16] Kustandi T S, Low H Y, Teng J H, *et al.* *Small*[J], 2009, 5 (5): 574–578.
- [17] Chung K, Yu S, Heo C J, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2012, 24 (18): 2366.
- [18] Cook G, Timms P L, Spickermann C G. *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2003, 42 (5): 557–559.
- [19] Huang J, Wang Z L. *Nano Letters*[J], 2006, 6 (10): 2325–2331.
- [20] Zhang W, Zhang D, Fan T X, *et al.* *Bioinspiration & Biomimetics*[J], 2006, 1(3): 89–95.
- [21] Zhang W, Zhang D, Fan T X, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2009, 21 (1): 33–40.
- [22] Chen Y, Gu J, Zhang D, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21 (39): 15237–15243.
- [23] Song F, Su H, Chen J, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2011, 99 (16): 163705.
- [24] Song F, Su H, Han J, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2009, 20 (49): 295502.
- [25] Zhu S, Liu X, Chen Z, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 20 (41): 9126–9132.
- [26] Peng W, Zhu S, Wang W, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22 (10): 2072–2080.
- [27] Weatherspoon M R, Cai Y, Crne M, *et al.* *Angewandte Chemie*[J], 2008, 120 (41): 8039–8041.
- [28] Liu N, Giessen H. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2010, 49 (51): 9838–9852.
- [29] Lakhtakia A, Martín-Palma R J, Motyka M A, *et al.* *Bioinspiration & Biomimetics*[J], 2009, 4 (3): 034001.
- [30] Fang Y, Li Z, Huang Y, *et al.* *Nano Letters*[J], 2010, 10 (5): 1950–1954.
- [31] Noginov M A, Zhu G, Belgrave A M, *et al.* *Nature*[J], 2009, 460 (7259): 1110–1112.
- [32] Park S, Won Hahn J. *Optics Express*[J], 2009, 17 (22): 20203–20210.
- [33] Pala R A, White J, Barnard E, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2009, 21 (34): 3504–3509.
- [34] Falk A L, Koppens F H L, Yu C L, *et al.* *Nature Physics*[J], 2009, 5 (7): 475–479.
- [35] Kawata S, Ono A, Verma P. *Nature Photonics*[J], 2008, 2 (7): 438–442.
- [36] Kneipp K, Kneipp H, Kneipp J. *Accounts of Chemical Research*[J], 2006, 39 (7): 443–450.
- [37] Jiang P. *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2004, 43 (42): 5625–5628.
- [38] Im H, Bantz K C, Lindquist N C, *et al.* *Nano Letters*[J], 2010, 10 (6): 2231–2236.
- [39] Kubena R L, Ward J W, Stratton F P, *et al.* *Journal of Vacuum Science & Technology B-Microelectronics Processing and Phenomena*[J], 1991, 9 (6): 3079–3083.
- [40] Haynes C L, Van Duyne R P. *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2001, 105 (24): 5599–5611.
- [41] Garrett N L, Vukusic P, Ogrin F, *et al.* *Journal of Biophotonics*[J], 2009, 2(3): 157.
- [42] Tan Y, Gu J, Zang X, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2011, 50(36): 8307–8311.
- [43] Tan Y, Gu J, Xu L, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22(8): 1578–1585.
- [44] Mu Z, Zhao X, Xie Z, *et al.* *Journal of Materials Chemistry B*[J], 2013, 1(11): 1607–1613.
- [45] Drexhage K H. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A (Physics and Chemistry)*[J], 1976, 80A (3): 421–428.
- [46] Heilmann B D, Miaoulis I N. *Applied Optics*[J], 1994, 33(28): 6642–6647.
- [47] Koon D W, Crawford A B. *Applied Optics*[J], 2000, 39(15): 2496–2498.
- [48] Zhang Wang(张旺). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2008.
- [49] Gaillot D P, Deparis O, Welch V, *et al.* *Physical Review E*[J], 2008, 78(3): 031922.
- [50] Yao F, Yang Q, Yin C, *et al.* *Materials Letters*[J], 2012, 77: 21–24.
- [51] Yin C, Zhu S, Chen Z, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(29): 8367–8378.
- [52] Yin C, Zhu S, Yao F, *et al.* *Journal of Nanoparticle Research*[J], 2013, 15(8): 1–11.
- [53] Han Z, Mu Z, Li B, *et al.* *Small*[J], 2016, 12(6): 713–720.
- [54] Martín-Palma R J, Pantano C G, Lakhtakia A. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 93(8): 083901.
- [55] Gu J, Zhang W, Su H, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2015, 27(3): 464–478.
- [56] Wang Jianying(王建颖), Zhou Mi(周谧), Gao Jianping(高建平). *Polymer Bulletin(高分子通报)*[J], 2006, 11: 44–51.
- [57] Zang X, Ge Y, Gu J, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(36): 13913–13919.
- [58] Zang X, Tan Y, Lv Z, *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2012, 166: 824–828.
- [59] Yang Q, Zhu S, Peng W, *et al.* *Acs Nano*[J], 2013, 7(6): 4911–4918.
- [60] Lu T, Zhu S, Ma J, *et al.* *Macromolecular Rapid Communications*[J], 2015, 36(19): 1722–1728.
- [61] Peng W, Zhu S, Wang W, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22(10): 2072–2080.