

金纳米线-介孔二氧化硅薄膜的制备和非线性光学性能研究

张 倩, 单 锋, 陆学民, 路庆华

(上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240)

摘 要: 利用热气流法制备的宏观平行取向介孔二氧化硅薄膜为载体, 经氨基硅烷 APTS 对孔道进行表面修饰后, 在介孔孔道中原位生成了金纳米线。研究表明: 由于介孔孔道的限制效应, 在氯金酸的乙醇溶液中浸泡较长时间后, 利用氢气还原可获得长径比较大的金纳米线。Z 扫描测试表明, 这种金纳米线-介孔二氧化硅复合薄膜材料具有明显的非线性光学特性。在 532 nm 的激光下, 它还表现出明显的各向异性, 有望在新型光学器件方面得到应用。

关 键 词: 介孔二氧化硅; 金纳米线; 非线性光学; 取向

中图分类号: O612; O484 文献标识码: A

Preparation and Non-linear Optical Properties of Mesoporous Silica Film Incorporated with Gold Nanowires

ZHANG Qian, SHAN Feng, LU Xue-Min, LU Qing-Hua

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: An Au-loaded oriented mesoporous silica film was prepared by hot air flow method and its non-linear optical properties were investigated. Amino groups were first introduced to the oriented mesochannels' surface based on a chemical reaction, and gold nanowires were incorporated into the oriented mesochannels *via* the reduction by H_2 after the interaction between the amino groups and auric chloride acid. The hybrid film presents obviously non-linear optical properties according to Z-scan measurement. The hybrid film shows anisotropy, which is consistent with the fact that the nanowires are aligned. So the film is expected to be applied in the new optical devices.

Key words: mesoporous silica film; gold nanowires; non-linear optics; orientation

近年来, 贵金属纳米颗粒由于其量子限制效应、表面效应及其导电电子的表面等离子激元, 表现出较强的三阶非线性光学(nonlinear optical, NLO)效应, 并且响应迅速, 在光信息处理、光学开关、激光防护等领域具有广泛的应用前景^[1]。然而, 金纳米颗粒在反应过程中容易发生聚集, 导致其反应活性降低。因此, 寻求合适的途径来制备均匀分散的金纳米颗粒是目前该研究领域的研究热点。

介孔材料有着规则的孔道结构、较窄的孔径分布以及较大的比表面积, 在制备具有可控尺寸纳米粒子方面表现出特有的价值: 较大的比表面积可以提高金纳米颗粒的分散度; 介孔孔道的限制效应可

以有效地阻止金纳米颗粒的团聚。目前一些研究者已经成功地将金属或金属化合物的纳米粒子和纳米线引入到二氧化硅介孔孔道中, 如 Fukuoka 等^[2-3]利用介孔二氧化硅薄膜和粉末作为模板制备了 Au、Pt 和 Pd 的纳米颗粒; Okubo 等^[4]利用微波诱导在介孔二氧化硅的孔道内制备了高分散的金纳米颗粒。将负载金纳米颗粒的介孔二氧化硅用于催化方面的研究也很多, 比如刘洪来等^[5]将金复合的 SBA-15 吸附血红蛋白用来电催化 H_2O_2 , 此外, 还有介孔二氧化硅复合纳米金颗粒作为催化剂在 CO 氧化、甲醇有氧氧化、丙烯环氧化反应等方面的应用报道^[6-10]。Shi 等^[11]还研究了负载金纳米颗粒的介孔二氧化硅

收稿日期: 2012-12-25; 收到修改稿日期: 2013-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(50902094)National Natural Science Foundation of China(50902094)

作者简介: 张 倩(1988-), 女, 硕士研究生. E-mail: zhangqianzq0527@gmail.com

通讯作者: 陆学民, 副教授. E-mail: xueminlu@sjtu.edu.cn

薄膜的超快非线性光学响应。因此,目前的研究多集中在金属纳米粒子复合介孔薄膜方面。而对于金属纳米线与介孔薄膜的复合研究却鲜有报道。本课题组前期工作利用气流法制备了大面积孔道定向排列的介孔薄膜,这种取向薄膜复合金属镍表现出优异的光电特性^[12]。另外这种薄膜中的介孔孔道沿着均一方向取向,这就为金属纳米线的定向生长提供了可能。本工作利用取向介孔薄膜作为载体,利用化学还原法在介孔薄膜材料中原位生成金纳米线。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

正硅酸四乙酯(TEOS, 上海凌峰化学试剂公司)、三嵌段聚醚 Pluronic123(P123, 数均分子量为 5800, 美国 Aldrich 公司)、3-氨丙基三乙氧基硅烷

(APTS, 上海达瑞精细化学品有限公司)、浓盐酸(31% V/V), 无水乙醇(C_2H_5OH), 氯金酸($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$, 国药集团上海试剂公司), 硼氢化钠($NaBH_4$), 抗坏血酸, PALL 超纯水(电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

采用 X 射线粉末衍射仪(D/max-2200/PC, Rigaku Corporation, Japan)分析样品, 高分辨透射电子显微镜 TEM(JEOL TEM-2100, Japan)观察样品的形貌。薄膜修饰前后的变化由傅立叶变换红外光谱仪(Equinox-55, Bruker, Germany)测定。紫外吸收曲线由紫外-可见光谱仪(Perkin-Elmer lambda 20 UV-Vis spectrophotometers, USA)测得。非线性光学性质通过 Z 扫描装置测得。

1.2 金纳米线-介孔二氧化硅复合薄膜的制备

利用气流法制备取向介孔薄膜, 具体步骤见文献[13]。对制得的介孔薄膜(记为 MSFs)首先进行氨基化处理以活化介孔孔道内壁。实验采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTS)修饰孔壁, 过程如图 1 所示。

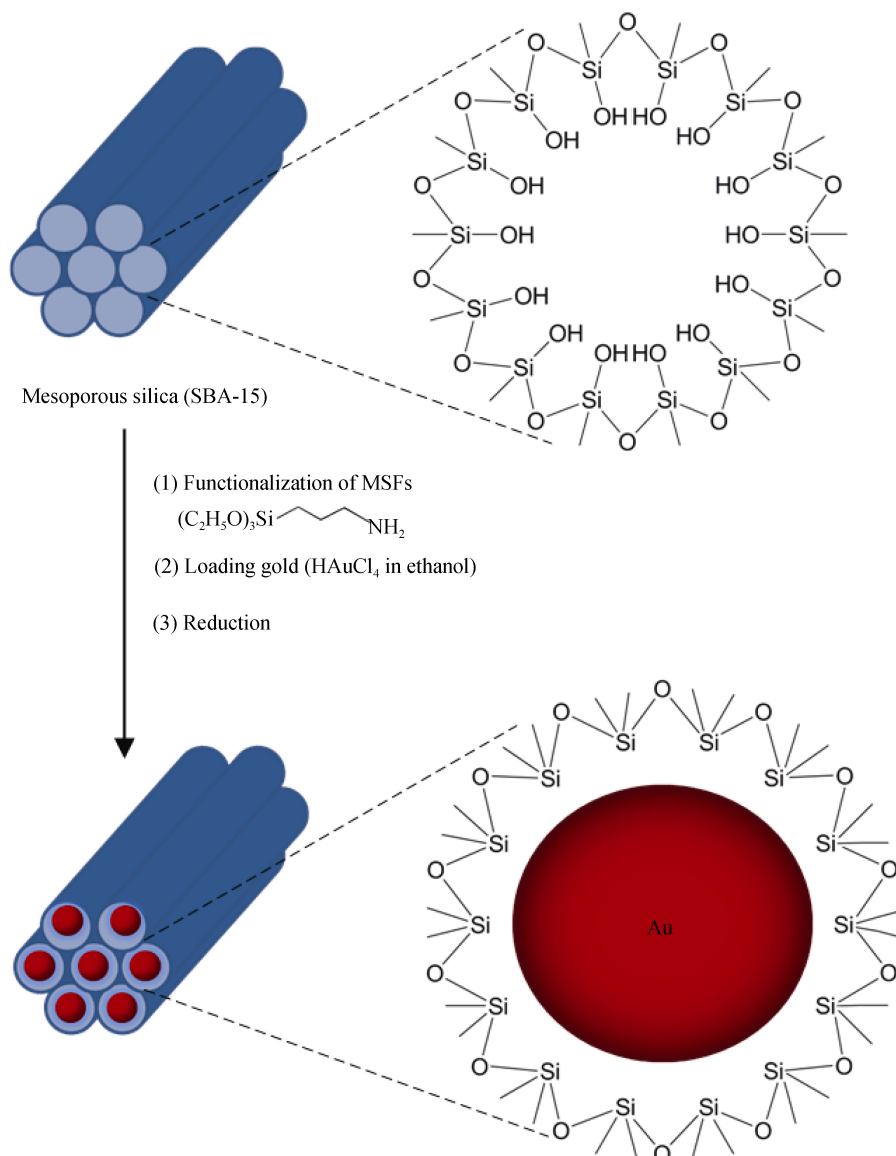


图 1 金纳米线-介孔二氧化硅复合薄膜合成示意图

Fig. 1 Scheme of the synthetic process of gold nanowires-mesoporous silica film

将 MSF_s 放置在 80°C 的 APTS 浓度为 0.005 g/mL 的乙醇溶液中回流 24 h 后, 取出用无水乙醇冲洗干净 (记为 AF-MSFs)。配制 1wt% 的氯金酸乙醇溶液, 将 AF-MSFs 放入 1wt% 氯金酸溶液中浸泡搅拌数小时, 取出薄膜后用乙醇冲洗干净, 在 0.1 mol/L NaBH_4 或 0.1 mol/L 抗坏血酸或氢气气氛中还原获得金-介孔二氧化硅复合材料 (记为 Au-MSFs)。利用 H_2 还原的方法是将介孔薄膜置于 400°C 的氢气气氛 ($\text{H}_2:\text{N}_2=1:20$) 中反应 2 h 即可。

2 结果与讨论

2.1 介孔孔道的氨基化活化

为了表征介孔薄膜是否成功进行氨基化反应, 我们比较了氨基化反应前后介孔薄膜的红外光谱谱图 (图 2)。从图 2 中可以看出, APTS 修饰后, 虽然 $-\text{NH}_2$ 键的伸缩振动峰和 $-\text{OH}$ 的特征峰重叠 (峰位 $3300\sim 3400\text{ cm}^{-1}$), $-\text{NH}_2$ 键的变形振动峰与 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键特征峰重叠 (峰位 $1650\sim 1560\text{ cm}^{-1}$), 但是在 2860 、 2925 和 1460 cm^{-1} 处出现了特征红外吸收峰, 这是由 APTS 中的 $\text{C}-\text{H}$ 键带来的特征峰, 因此可以说明 APTS 成功将二氧化硅骨架氨基化^[14]。

如图 3(a) 所示为氨基化处理对介孔薄膜结构规整性的影响。氨基化反应后, 其 XRD 峰位发生了明显的右移, 具体表现为 (100) 峰对应的 2θ 值右移至 1.52° , X 射线衍射强度也有所降低。通过 TEM (图 3(b)) 同样可以看出孔道出现了部分塌陷, 说明氨基化过程造成了孔道的部分塌陷, 使孔道的有序性有所降低。

2.2 Au-MSFs 的制备

金在介孔孔道内的原位生长既可以在水体系中进行, 也可以在乙醇环境中进行。但是水体系的存在会对介孔二氧化硅结构稳定性产生不利影响, 因

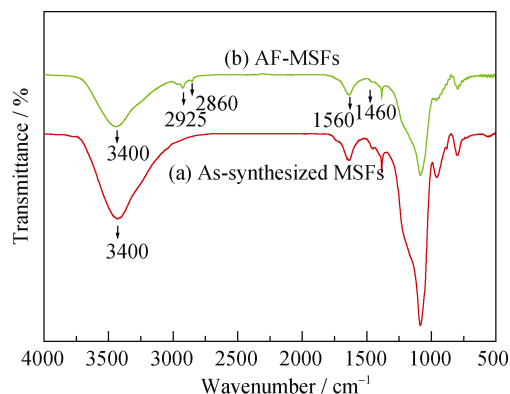


图 2 APTS 修饰前(a)和修饰后(b)取向介孔薄膜的 FT-IR 图谱
Fig. 2 FI-IR spectra of oriented mesoporous film before (a) and after (b) amination

此本实验主要研究了在乙醇溶液中金与介孔孔道的复合反应。

从图 4 可以看出, 在 1wt% 氯金酸乙醇溶液中浸泡 12 h 时, 只生成了粒径为 $1.5\sim 4\text{ nm}$ 的金纳米颗粒, 而且数量不多。随着浸泡时间延长到 24 h, 金纳米颗粒的数量也明显增加, 其粒径也长到 $5\sim 12\text{ nm}$; 继续延长浸泡时间至 48 h, 形成了长度为几十至几百纳米的纳米线。从其电子衍射图可以看出金。线具有很好的结晶性^[15]。

金纳米粒子在紫外-可见光谱中有等离子共振产生的吸收峰。文献[16]报道, 随着金纳米颗粒尺寸的减小, 紫外吸收光谱中金的等离子共振峰产生蓝移, 而且峰会越来越宽。实验对复合薄膜也进行了紫外-可见光谱的表征。从紫外-可见光谱 (图 5) 可以看出, 随着浸泡搅拌时间的延长, 其吸光度越强, 表明金的负载量越大。另外, 图 5(a~c) 曲线分别在波长为 530 、 568 和 607 nm 左右产生金的等离子共振峰, 而且峰宽越来越小, 说明金的等离子共振峰随着浸泡时间的延长而产生红移, 这也正好说明了金纳米颗粒或纳米线的尺寸随着浸泡时间的延长而逐渐增大。

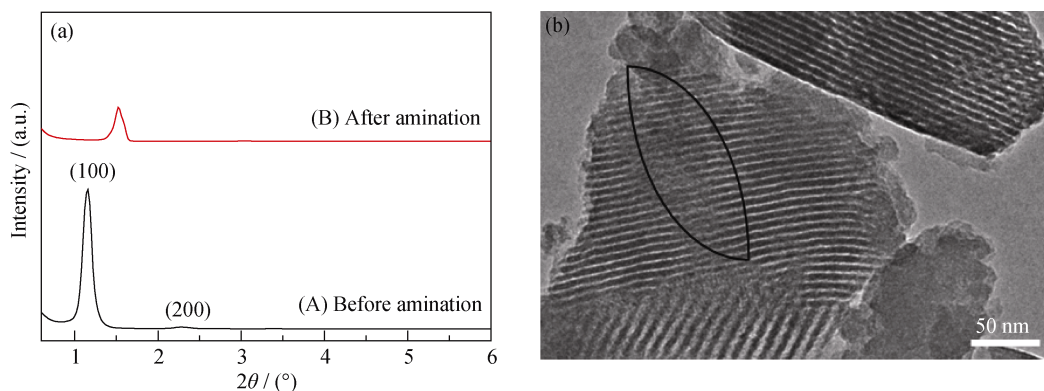


图 3 (a)氨基化前后薄膜的小角度 XRD 图谱和(b) AF-MSFs 的 TEM 照片

Fig. 3 Small angle XRD patterns of the oriented mesoporous film (a) and TEM image of mesoporous film after amination (b)

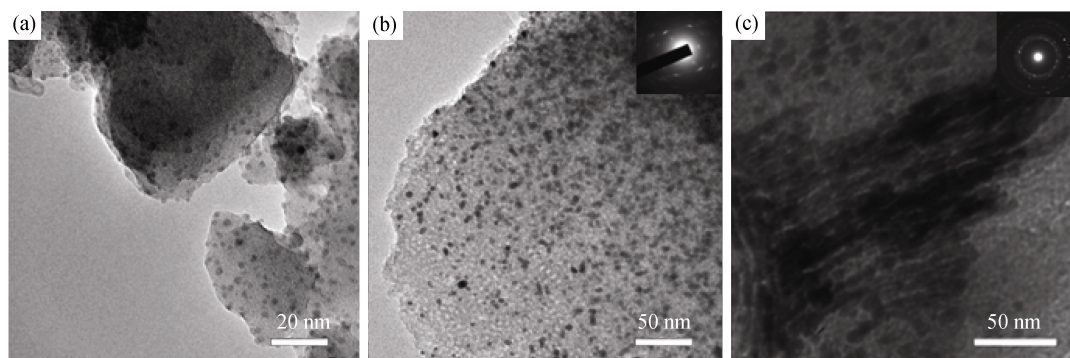


图 4 浸泡不同时间后 Au-MSFs 的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of Au-MSFs immersed for different time
(a-c): 12 h, 24 h, 48 h, respectively, and insets in (b) are the corresponding SAED pattern

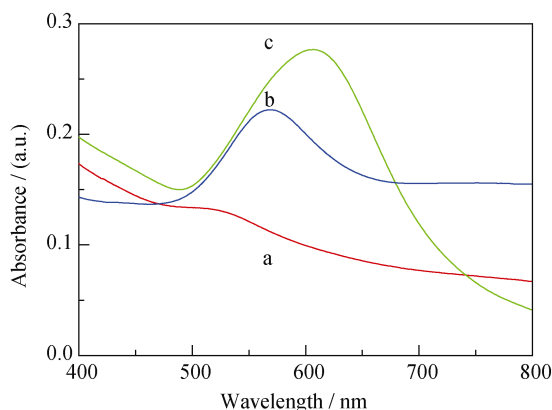


图 5 不同浸泡时间 Au-MSFs 紫外-可见吸收光谱图

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of Au-MSFs immersed in 1 wt% HAuCl₄ ethanol solution for different time
(a) 12 h; (b) 24 h; (c) 48 h

2.3 还原方法对 Au-MSFs 复合薄膜的影响

氯金酸在介孔孔道内扩散, 与还原剂发生反应生成金纳米线。还原剂活性的高低对金纳米线的生成以及介孔孔道的规整性都具有较大的影响。实验分别研究了抗坏血酸、NaBH₄-抗坏血酸共还原剂、

H₂ 三种还原剂对金纳米线生长的影响。样品均在浓度为 2 wt% 的氯金酸乙醇溶液中浸泡 12 h 后进行。

从图 6 可以看出, 由于抗坏血酸还原活性比较弱, 反应后虽然孔道规整性比较好, 但得到的金纳米粒子很少, 很难得到金纳米线。而对 NaBH₄-抗坏血酸共还原剂, 如图 6(b)所示, 介孔的形貌保持完整, 氯金酸在共还原剂的作用下还原, 长成直径为 4~5 nm 的金纳米颗粒, 但是也很难得到比较长的金纳米线。利用 H₂ 作为还原剂, 还原结果如图 6(c)所示, 得到了几十纳米至几百纳米的金纳米线。因此, 选择 H₂ 作为还原剂来制备金纳米线-介孔二氧化硅复合薄膜。

2.4 金纳米线-介孔二氧化硅复合薄膜的非线性光学特性分析

Z 扫描技术是一种有效测量薄膜光学非线性性能的简单方法。通过 Z 扫描技术可以获得薄膜的非线性折射和非线性吸收的性能^[17]。本实验重点研究了金纳米线-介孔二氧化硅复合薄膜的非线性光学特性。

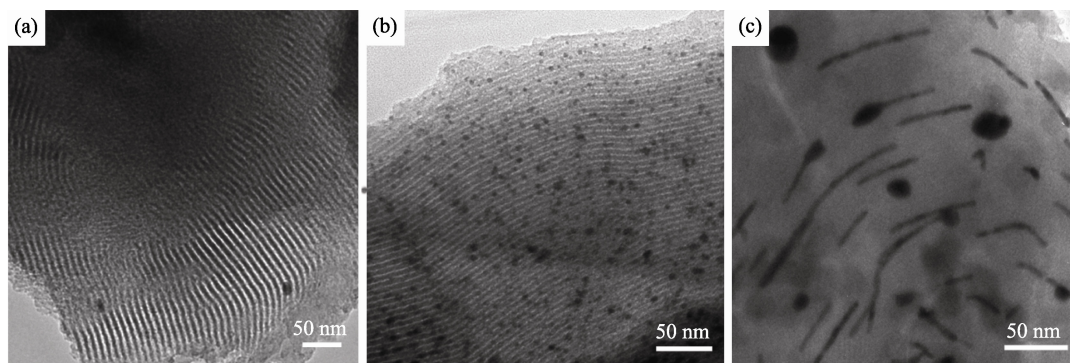


图 6 不同还原剂对制备金纳米线的影响

Fig. 6 TEM images of Au-MSFs hybrid films reduced by different agents
(a) Ascorbic acid; (b) NaBH₄-ascorbic acid; (c) H₂

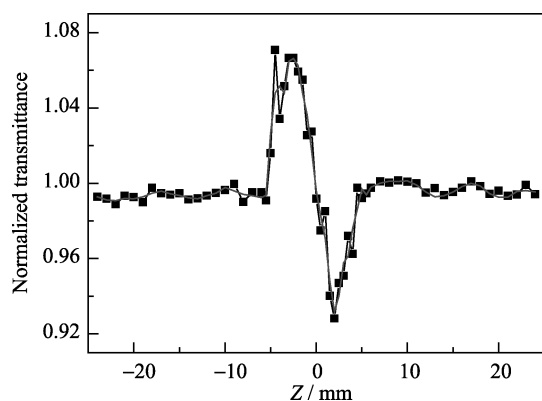


图 7 金纳米线-介孔二氧化硅复合薄膜的闭孔曲线

Fig. 7 Z-scan trace by closed aperture measurement for gold nanowires-MSTFs with a laser wavelength of 1064 nm, pulse duration of 6 ns, and frequency of 10 Hz

利用激光器波长为 1064 nm, 脉宽 6 ns, 重复频率 10 Hz 对金纳米线-介孔二氧化硅复合薄膜进行 Z 扫描实验。闭孔扫描测得的结果如图 7 所示。闭孔曲线表现为先峰后谷, 表明样品经过焦点时是一个自散焦过程, 非线性折射系数 n_2 为负。由于玻璃的非线性折射率可以忽略, 因此这里计算的就是纯样品的非线性折射系数。 n_2 可以利用下面的公式计算:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{p-v} \lambda}{0.406 \cdot (1-s)^{0.25} \cdot 2\pi \cdot L_{\text{eff}} \cdot I_0}$$

其中, ΔT 为峰谷处对应的归一化透过率之差, λ 为入射光的波长, s 为样品的线性透过率, L_{eff} 为样品有效厚度, I_0 为焦点处的光强。此实验中, $\Delta T=0.15$, $\lambda=1064$ nm, $s=0.4$, $L_{\text{eff}}=310$ nm, $I_0=8.75 \times 10^7$ W/cm², 根据上述公式可以计算出, $n_2=-2.62 \times 10^{-9}$ esu。这与 Shi 等^[18]制备的介孔二氧化硅薄膜负载 29.2wt% 金纳米颗粒得到的结果的数量级相同, 现象可能是由于虽然本实验制备的金纳米线含量只有 16.1wt%, 但是金纳米线尺寸更大, 这使得含量较少的金纳米

线就可以获得较大的非线性折射系数。

此外, 利用激光器波长为 532 nm, 脉宽 4 ns, 重复频率 10 Hz 对金纳米线-介孔二氧化硅复合薄膜进行 Z 扫描实验。在该波长下, 样品的三阶非线性折射信号不明显, 可以忽略, 图 8 为样品的开孔曲线。从图 8 可以看出, 在透镜焦点 $Z=0$ 处, 其透过率最小, 对应于反饱和和吸收的样品。实验中, 脉冲能量 $E=0.157 \times 10^{-6}$ J, 小孔透过率 $S=0.1$, 束腰半径为 23×10^{-6} m, 焦点到小孔的距离 $D=1.05$ m, 脉冲宽度为 4 ns, 样品厚度 $L=400$ nm, 样品透过率 T_0 为 0.759, 根据拟合得到三阶非线性吸收系数为 2.1×10^{-5} m/W, 这是在 532 nm 的激光下, 引起了复合薄膜中金纳米线的等离子共振吸收造成的。结果比 Wang 等^[19]制备的 Au-PVP 薄膜高一个数量级, 这可能是因为有序介孔负载的金尺寸更均一, 分散性更好。

对于金纳米线-介孔二氧化硅复合薄膜的 Z 扫描开孔曲线如图 9 所示。实验仍采用 532 nm 的激光为光源进行测试, 并且激光的偏振状态保持一致。

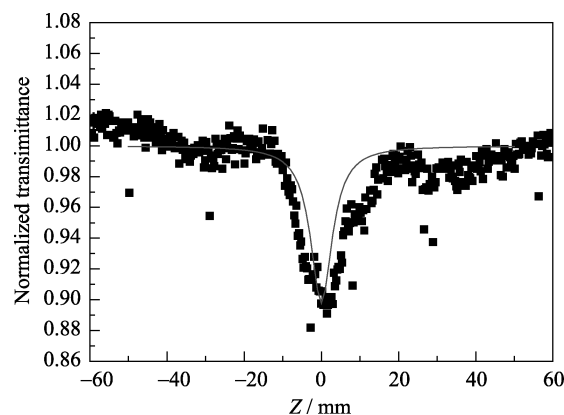


图 8 金纳米线-介孔二氧化硅复合薄膜的开孔曲线

Fig. 8 Z-scan trace by open aperture measurement for gold nanowires-MSTFs with laser wavelength of 532 nm, pulse duration of 4 ns, and frequency of 10 Hz

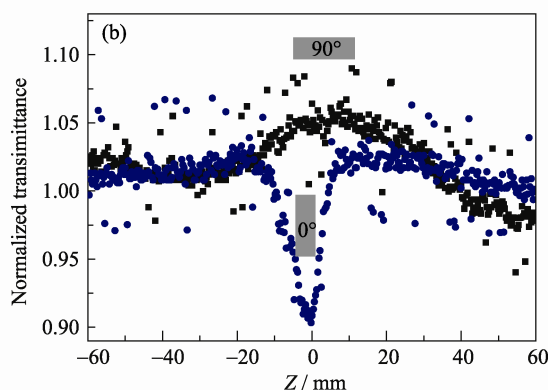
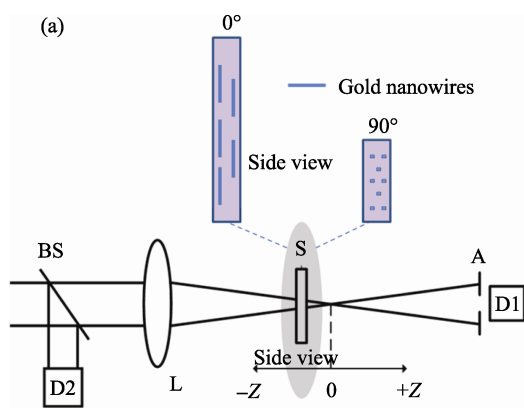


图 9 金纳米线-介孔二氧化硅复合薄膜的 Z 扫描示意图(a)及其开孔曲线(b)

Fig. 9 (a) Z-scan illustration of gold nanowires-MSTFs and (b) their traces by open aperture measurement

样品的摆放示意图如图 9(a), 金纳米线的取向方向与水平面呈垂直状态时, 记为 0° 摆放; 金纳米线的取向方向与水平面平行时, 记为 90° 摆放。从图 9(b) 可以看出, 当样品呈 0° 摆放时, 开孔曲线表现为一个很大的波谷, 表明薄膜具有强烈的反饱和吸收; 将样品 90° 摆放, 开孔曲线信号则变得很弱, 但与 0° 摆放时的信号相反, 因此, 该复合薄膜的非线性吸收具有明显的各向异性, 这是由金纳米线的各向异性所产生的。

3 结论

利用取向介孔二氧化硅介孔薄膜作为载体, 在不同的还原剂作用下成功制备了金纳米线-介孔二氧化硅复合薄膜。通过 Z 扫描测试发现, 金纳米线-介孔二氧化硅复合薄膜具有明显的非线性折射和反饱和吸收效应, 而且薄膜表现出各向异性。因此, 这类金纳米线-介孔二氧化硅复合薄膜材料有望在光学器件方面得到应用。

参考文献:

- [1] ZHENG Li-Si, FENG Miao, ZHAN Hong-Bing. Effects of surface modification on nonlinear optical performance of gold nanoparticles. *Acta Phys. Sin.*, 2012, **61**(5): 054212-1-7.
- [2] Fukuoka A, Araki H, Kimura J, *et al.* Template synthesis of nanoparticle arrays of gold, platinum and palladium in mesoporous silica films and powders. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**: 752-756.
- [3] Fukuoka A, Araki H, Sakamoto Y, *et al.* Template synthesis of nanoparticle arrays of gold and platinum in mesoporous silica films. *Nano Lett.*, 2002, **2**(7): 793-795.
- [4] Gu J, Fan W, Okubo T, *et al.* Microwave-induced synthesis of highly dispersed gold nanoparticles within the pore channels of mesoporous silica. *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**(4): 957-963.
- [5] ZHOU Li-Hui, XIAN Yue-Zhong, LIU Hong-Lai, *et al.* Adsorption of hemoglobin on Au-modified mesoporous SBA-15 and application in electrocatalysis of H_2O_2 solution. *Acta Chimica Sinica*, 2005, **63**(23): 2117-2120.
- [6] Hu J C, Suchopar A, Richards R, *et al.* Aerobic oxidation of alcohols catalyzed by gold nano-particles confined in the walls of mesoporous silica. *Catal. Today*, 2007, **122**(3/4): 277-283.
- [7] Ruszel M, Grzybowska B, Lanieceki M, *et al.* Au/Ti-SBA-15 catalysts in CO and preferential (PROX) CO oxidation. *Catal. Commun.*, 2007, **8**(8): 1284-1286.
- [8] Sacaliuc E, Beale A M, Weckhuysen B M, *et al.* Propene epoxidation over Au/Ti-SBA-15 catalysts. *J. Catal.*, 2007, **248**(2): 235-248.
- [9] Li-Li, Ji Wei-Jie, Qu Ze-Tang. Gold nanoparticles supported on mesoporous silica and their catalytic application. *Progress in Chemistry*, 2009, **21**(9): 1742-1749.
- [10] Zhu H G, Liang C D, Yan W F, *et al.* Preparation of highly active silica-supported Au catalysts for CO oxidation by a solution-based technique. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(22): 10842-10848.
- [11] Shi J L, Gu J L, You G J, *et al.* Incorporation of highly dispersed gold nanoparticles silica thin films and their ultrafast nonlinear optical response. *Adv. Mater.*, 2005, **17**(5): 557-560.
- [12] Cui W, Lu X M, Lu Q H, *et al.* Anisotropic electronic properties of Ni nanowires in oriented mesoporous silica film. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(15): 153102-1-3.
- [13] Su B, Lu X M, Lu Q H. A facile method to prepare macroscopically oriented mesostructured silica film: controlling the orientation of mesochannels in multilayer films by air flow. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(44): 14356-14357.
- [14] YANG Wen-Sheng, WANG Gang, YAN Feng, *et al.* The surface modification of silica with APTS. *Progress in Chemistry*, 2006, **18**(0203): 239-245.
- [15] Liu C J, Wang Z J, Xie Y B. Synthesis and characterization of noble metal (Pd, Pt, Au, Ag) nanostructured materials confined in the channels of mesoporous SBA-15. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(50): 19818-19824.
- [16] Hodak J H, Henglein A, Hartland G V. Electron-phonon coupling dynamics in very small (between 2 and 8 nm diameter) Au nanoparticles. *J. Chem Phys.*, 2000, **112**(13): 5941-5947.
- [17] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26**(4): 760-769.
- [18] Shi J L, Cui F M, Hua Z L, *et al.* Au nanoparticles incorporated mesoporous silica thin films with a high Au content: preparation and third-order optical non-linearity. *Dalton Trans.*, 2009, **38**(15): 2679-2682.
- [19] Wang C S, He T C, Pan X, *et al.* Nonlinear optical response of Au and Ag nanoparticles doped polyvinylpyrrolidone thin films. *Phys. Lett. A*, 2009, **373**(5): 592-595.