

特约专栏

介孔基纳米复合薄膜研究进展

华子乐, 施剑林

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 基于介孔薄膜的有序纳米孔结构及一致孔径, 通过客体组分的高效负载, 开展介孔基纳米复合薄膜的制备科学与性能研究是近年来材料、化学、物理领域的共同热点。首先综述了国内外近年来在介孔薄膜及介孔基纳米复合薄膜方面的工作进展, 重点阐释了通过模板置换、离子交换、有机硅烷表面修饰等新方法设计, 以及在介孔薄膜中进行金属氧化物、贵金属、半导体纳米粒子高效负载的研究结果; 在此基础上, 进一步综述了介孔基纳米复合薄膜有关非线性光学特性的研究进展, 尤其是材料制备过程中的外场环境(磁场、微重力等)对纳米复合材料非线性光学性质的可能影响。

关键词: 介孔材料; 薄膜; 纳米; 三阶非线性光学; 外场环境

中图分类号: TB383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)12-0894-08

Recent Advances on Mesoporous-Based Nanocomposite Films

HUA Zile, SHI Jianlin

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Mesoporous materials are the natural micro-reactors for preparation of nanocomposites due to its ordered mesostructures and uniform pore channels. In recent years, through the process design to realize the highly efficient and homogeneous incorporation of guest species, researches on mesoporous-based nanocomposite films have attracted increasing interests of materials scientists, chemists and physicists. In this review, recent advances on the preparation of mesoporous films and mesoporous-based nanocomposite films are firstly summarized, in which the special attentions are focused on new methodology application, such as template-displacement process, ion-exchange method and organosilane surface-modification protocol, for the incorporation of metal oxide, precious metal and semiconductor nanoparticles in the film matrix. Then, the enhanced non-linear optical (NLO) properties associated with mesoporous-based nanocomposite films are also discussed. More importantly, the possible positive effects of external fields, *i. e.* magnetic field and microgravity environment, during thermal post-treatment of the mesoporous-based nanocomposite films on their NLO responses are suggested.

Key words: mesoporous materials; films; nanomaterials; non-linear optics; external fields

1 前言

按照国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的规定^[1], 多孔材料可以分为: 孔径小于2 nm的微孔(Microporous)材料、孔径介于2~50 nm的介孔(Mesoporous)材料和孔径大于50 nm的大孔(Macroporous)材料。具体而言, 微孔材料主要包括活性炭、硅钙石、天然及人工合成沸石等, 其中沸石分子筛以其规则排列的孔道结构和独特的物理、化学性质成为在吸附、离子交换及催化领域应用

得最为广泛的功能或载体材料。另一方面, 传统意义上的一些中孔材料, 如二氧化硅凝胶、氧化铝和柱状粘土等, 虽然平均孔径较大, 但孔径呈非均匀分布, 限制了它们的实际应用。因此, 合成性质稳定的、孔径分布较窄的介孔材料, 多少年来一直是材料、化学、甚至物理、生物领域科学家们共同的愿望。

20世纪90年代初, 日本和美国的科学家采用不同的合成工艺, 分别独立制备了一类孔径可在2~10 nm内连续可调的新型介孔材料, 其共同的工艺特点在于两者都采用了长链季铵盐表面活性剂作为成孔模板^[2,3]。较大的孔径尺寸和狭窄的孔径分布不仅使得此类材料在大分子分离、催化领域的应用成为可能, 而且纳米级有序排列的孔道结构, 也为纳米材料的研究提供了合适的载体与对象。有序排列的孔道可以作为制备纳米材料的“微反

收稿日期: 2016-11-25

基金项目: 载人航天工程天宫二号综合材料项目资助

第一作者: 华子乐, 男, 1975年生, 研究员, 硕士生导师,

Email: huazl@mail.sic.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.12.03

应器”, 通过在其中组装纳米尺度的均匀、稳定“客体”材料, 可以发现一些奇特的物理、化学现象。介孔材料包括粉体、薄膜、块体等多种形式, 其中在连续膜基分离与催化、光/电功能器件等领域, 介孔薄膜材料更具研究价值。

本文综述了近年来国内外在介孔薄膜及介孔基纳米复合薄膜方面的工作进展, 重点阐释了通过模板置换、离子交换、有机硅烷表面修饰等新方法设计, 在介孔薄膜中进行金属氧化物、贵金属、半导体纳米粒子高效负载的研究结果; 在此基础上, 进一步综述了介孔基纳米复合薄膜有关非线性光学特性的研究进展, 尤其是材料制备过程中的外场环境(磁场、微重力等)对纳米复合材料非线性光学性质的可能影响。

2 介孔薄膜及介孔基纳米复合薄膜制备

2.1 介孔薄膜制备

在 M41S 介孔材料合成以后不久, Ogawa 等^[4,5]就同样以季铵盐表面活性剂为模板成功地制备了二氧化硅-表面活性剂复合薄膜材料, 并认识到溶剂挥发、抑制无序凝胶化过程是获得有序介孔结构的必要条件, 而这亦是随后 Brinker 等^[6,7]设计挥发诱导自组装工艺(Evaporation-Induced Self-Assembly Process, 简称 EISA)的关键所在。之后, Yang 等^[8]在云母-水界面成功合成了具有稳定六方结构的介孔薄膜, 这类更具应用前景的材料形式才引起了更多科学家的关注, 并开辟了介孔材料研究中一个新的领域。目前介孔薄膜的合成方法主要包括两相界面的外延生长、EISA 以及水热合成三种基本形式。

2.1.1 两相界面的外延生长

两相界面外延生长的共同特征是氧化硅-表面活性剂聚集体首先在两相(固-液^[8-10]、气-液^[11-14]或液-液^[15])界面成核, 然后通过溶液向成核位进行物质输送、长大, 最后聚合形成薄膜材料。在酸性条件下, 通过云母-水界面的电荷和结构匹配作用, 经过几个小时到一个星期的生长, Yang 等^[8]得到了结构稳定的六方相介孔薄膜。Aksay 等^[9]的实验则进一步证实, 不仅在亲水性的云母基片, 在憎水性的石墨等许多基片上同样可以制备具有取向性的氧化硅介孔薄膜, 其具体的结构则与基片与表面活性剂之间的相互作用有关。以云母作为基片时, 表面活性剂只有头部基团与基片相接触, 相互作用面积较小, 定向作用也就较弱, 因此平行于基片的柱状胶束会产生弯曲; 而以憎水性的石墨为基片时, 石墨表面与表面活性剂碳链相互吸引, 相互作用面积较大, 定向作用很强, 因此柱状胶束严格平行、没有弯曲; 而以无定相二氧化硅作为基片时, 因表面活性剂与基片作用太弱,

因此对柱状胶束几乎没有什么定向作用, 柱状胶束在三维空间弯曲。

Yang 等^[11]还在空气-水界面制备了无支撑的介孔薄膜, 且表面粗糙度仅有 3 Å。研究者认为表面活性剂在这当中有双模板作用, 即表面活性剂在空气-水界面形成的超结构, 以及溶液中的表面活性剂胶束聚集体与可溶性的、可聚合的硅酸盐结构单元之间的协同作用, 促进了连续、平整的薄膜材料的形成。Brown 等^[12,13]采用 X 射线和中子反射技术原位测定了气-液界面介孔薄膜的生长过程, 提出它由两个阶段所组成, 首先是诱发期, 即表面活性剂界面层的形成, 这是一个相对较慢的历程, 具体时间与溶液中的表面活性剂浓度有关, 而第二步则是介孔薄膜的快速生长过程。以同步辐射源为光源, 采用小角掠射技术, Holt 等^[14]进一步证实了气-液界面形成的是有取向性的介孔薄膜。

气-液、固-液界面可以用于制备介孔薄膜, 液-液界面同样也可以。利用油-水界面上二氧化硅与表面活性剂的短程协同组装作用, Schacht 等^[15]合成了具有宏观结构的介孔纤维(长 50~1000 μm), 介孔球(直径 1~100 μm)和厚度为 10~500 μm、直径达 10cm 的介孔薄膜。另外, Liu 等^[16]亦曾在表面活性剂水溶液与硅酸盐水溶液界面制备了光学透明的介孔薄膜, 虽然它的有序性还有待于提高。

2.1.2 挥发诱导自组装(EISA)工艺

认识到在介孔薄膜形成过程中, 由表面活性剂与无机物之间的协同作用产生的有序化趋势, 与溶胶的凝胶化产生的无序结构是两个相互竞争的因素, 同时为了加快成膜速度, 抑制溶液中的不均匀成核, Lu 等^[6]采用酸性的醇溶液代替水溶液作为反应介质, 通过 EISA 工艺制得了高质量的二氧化硅介孔薄膜。其具体过程是首先配制由硅酸盐低聚体、表面活性剂、稀酸、醇/水溶剂所组成的混合溶胶, 其中表面活性剂浓度远小于临界胶束浓度; 随着基片从溶液中拉起, 醇迅速挥发, 富集了水和其它非挥发性组分, 促进了硅酸盐低聚体与表面活性剂之间的协同自组装作用, 并进而形成类液晶介孔相。依赖于初始溶液中表面活性剂浓度的不同^[17,18], 可以制得六方、立方或层状结构的介孔薄膜, 而采用不同的表面活性剂模板, Tolbert 等^[19]制备了三维六方结构相(P6₃/mmc)介孔薄膜; Zhao 等^[20]则以三嵌段聚合物表面活性剂模板制备了孔径达到 9 nm 的介孔薄膜。

2.1.3 水热合成

水热合成是制备介孔粉体材料的常用方法, 但用于介孔薄膜的制备却不多见。Nishiyama 等^[21,22]以多孔材料(不锈钢或氧化铝)为基片, 水热合成了高热稳定性的

MCM-48 薄膜, 由于具有三维相通的孔道结构, 便于客体分子在其中的运输, 此种材料在分离、催化、传感器等领域具有应用前景。气体渗透实验表明在表面活性剂除去以前, 复合薄膜是致密的、没有针孔或裂纹缺陷; 表面活性剂除去以后, 单组分 H_2 、 He 、 CH_4 、 O_2 、 N_2 和 CO_2 的渗透实验以及 H_2 的压差透气实验都证明了努森 (Knudsen) 扩散机制, 没有观察到粘性流扩散特征, 这也就证实了灼烧并没有在薄膜中产生大的针孔缺陷。

2.2 介孔基纳米复合薄膜制备

在介孔材料的发展基础上, 在介孔孔道中装载有机分子、半导体、金属纳米颗粒或纳米线的介孔“主客体”复合材料日益受到重视。但相对于介孔基纳米复合粉末材料的迅速发展, 介孔薄膜由于自身结构特点, 垂直于基体方向纳米级、平行于基体方向具有宏观尺寸, 特别是对于六方相介孔薄膜而言, 由于六方孔道平行于基体平面, 客体组分在其中的扩散距离长、阻力大, 介孔基纳米复合薄膜制备存在较大困难。采用化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 工艺, Dag 等^[23] 在六方介孔二氧化硅薄膜中组装了具有光致发光性能的硅团簇。由于薄膜未经灼烧处理, 表面活性剂模板既能促进乙硅烷在孔道中的输送, 又能限制硅团簇的长大, 而表面较多的硅醇键则增加了成核位, 促进了反应的进行; 而采用分子束外延 (Molecular Beam Epitaxy, MBE) 技术, Tang 等^[24] 则在介孔二氧化硅薄膜内组装了 SiGe 量子点, 由于量子限域和晶格变形效应, 材料的发光性质发生了变化。近期通过组装新方法的设计, 本课题组在介孔基纳米复合薄膜制备与性能研究方面亦开展了一些工作。

2.2.1 纳米过渡金属氧化物复合介孔氧化硅薄膜 ($\text{TiO}_2/m\text{-SiO}_2$)

二氧化钛是一种宽能带半导体材料, 在光电器件及工业催化领域具有应用价值。近年来, 随着纳米材料的兴起, 制备纳米尺寸的二氧化钛颗粒或由其组成的薄膜材料成为众多科学家关心的研究课题。图 1 是模板置换法 (Template-Displacement Process, TDP) 制备氧化钛复合介孔氧化硅薄膜的示意图^[25], 即在未去除表面活性剂介孔模板剂条件下, 具有较高活性的金属醇盐与模板剂分子发生直接置换反应, 一步实现了模板剂去除与氧化钛纳米粒子负载的双重目的。UV-Visible、XPS 等谱学测试表明, 复合薄膜中不仅存在着纳米 TiO_2 粒子 (图 1 中①所示), 且有大量的 $[\text{TiO}_4]$ 或 $[\text{TiO}_x(\text{OH})_{4-x}]$ 物种 (图 1 中②、③所示)。

2.2.2 纳米贵金属复合介孔氧化硅薄膜 ($\text{Au}/m\text{-SiO}_2$)

贵金属纳米颗粒 (如 Au) 负载的复合薄膜由于具有较强的三阶非线性光学性能响应而引起了广泛重视。然而, 通过物理共沉积或化学溶胶-凝胶法制备复合薄膜时, 贵

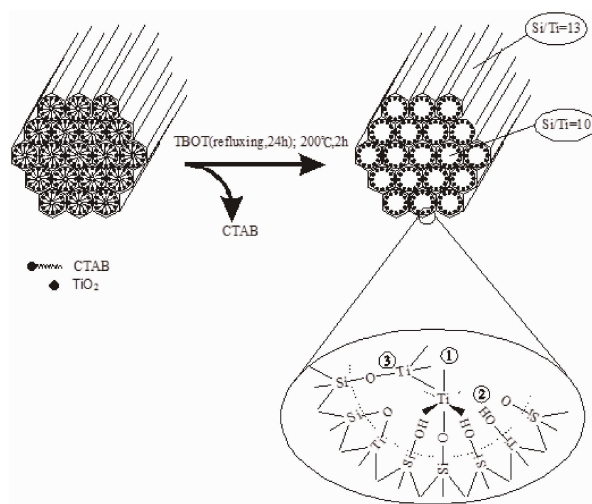


图 1 TDP 法制备 $\text{TiO}_2/m\text{-SiO}_2$ 复合薄膜示意图^[25]

Fig. 1 Schematic diagram of TDP for preparation of $\text{TiO}_2/m\text{-SiO}_2$ nanocomposites^[25]

金属纳米颗粒的尺寸和空间分布较难控制, 影响了材料性能的充分发挥。有序介孔薄膜的大比表面积、有序孔道结构提供了纳米客体负载的合适载体。近期通过表面有机硅烷改性工艺实现了高负载量、高分散性介孔基纳米复合薄膜的可控制备^[26, 27]。图 2 是介孔氧化硅基体薄膜和纳米金颗粒负载介孔复合薄膜的 TEM 照片, 从图 2a 中可以清晰地看到介孔薄膜基体周期有序的六方介孔结构; 由于氧化硅基体介孔孔道的限域效应作用, 介孔复合薄膜中的金纳米颗粒分散均匀、且具有较窄的尺寸分布, 如图 2b 显示, 其直径为 6~8 nm, EDS 能谱结果表明金纳米颗粒的负载量为 29.2 wt%。

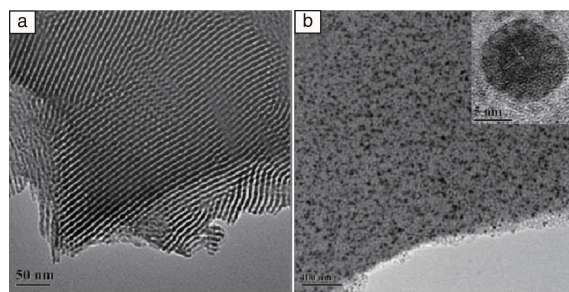


图 2 介孔氧化硅薄膜基体 (a) 与 $\text{Au}/m\text{-SiO}_2$ 复合薄膜 (b) TEM 照片^[27]

Fig. 2 TEM images of mesoporous silica matrix (a) and $\text{Au}/m\text{-SiO}_2$ nanocomposites (b)^[27]

2.2.3 半导体-金属纳米颗粒复合介孔氧化硅薄膜 ($\text{CdS}:\text{Au}/m\text{-SiO}_2$)

目前介孔基纳米复合薄膜材料的研究主要集中于单组分纳米粒子的复合, 对于双组分或多组分功能粒子的

负载研究尚且不够充分。众所周知, 金属和半导体纳米颗粒由于量子尺寸效应和高的比表面, 使得其具有独特的性质。而通过两种或多种纳米粒子的复合组装, 在纳米颗粒之间的相互作用下, 这些性能有可能得到进一步的增强, 甚至可以得到全新的复合功能材料。实践中, 通过将硅烷偶联剂改性法与离子交换法相结合, 近期成功实现了金属-半导体纳米粒子在介孔氧化硅薄膜中的双组分负载^[28]。图 3 所示是硫化镉与金纳米粒子双组分负载介孔薄膜制备过程示意图。具体而言, 第一步是离子交换过程, 即以醋酸镉的醇溶液为镉源, 在介孔孔道表面引入镉离子并同时除去表面活性剂模板, 然后以硫化氢气体处理即可得到硫化镉纳米颗粒负载的介孔薄膜, 硫化过程中可以明显看到无色透明的薄膜逐渐变为黄色, 这一颜色的变化可以直观地证明硫化镉纳米颗粒的形成; 第二步则以氨基硅烷偶联剂和孔道表面的硅醇键进行反应, 将氨基引入孔道的内表面, 然后通过酸碱中和反应将金的前驱体引入孔道内表面并通过硼氢化钠还原, 得到红色的硫化镉和金纳米颗粒双负载的介孔氧化硅复合薄膜。

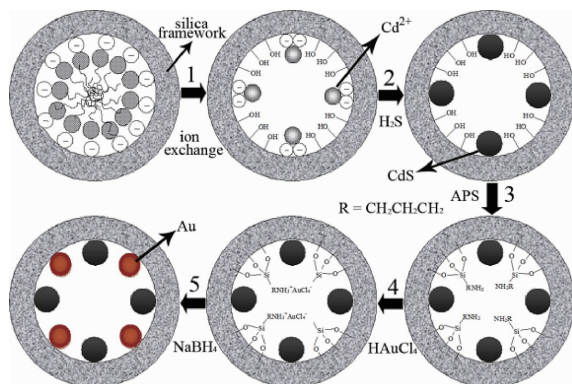


图 3 CdS:Au/m-SiO₂ 复合薄膜制备示意图^[28]

Fig. 3 Schematic diagram for preparation of CdS:Au/m-SiO₂ nanocomposites^[28]

3 介孔基纳米复合薄膜非线性光学性质

3.1 贵金属纳米颗粒复合介孔氧化硅薄膜 (Au/m-SiO₂)

图 4 所示是金纳米颗粒负载的介孔氧化硅复合薄膜的闭孔和开孔 Z 扫描曲线^[27]。闭孔曲线测试中, 在样品的移动方向上显示了一个峰和随后一个对称的谷, 说明该样品在通过激光束焦点时发生了自散焦非线性效应, 材料具有负的非线性折射率。开孔曲线测试中没有显示任何峰或谷说明介孔复合薄膜在该实验条件下没有非线性吸收。计算结果表明, Au/m-SiO₂ 介孔复合薄膜的三阶非线性光学极化率为 8.23×10^{-10} esu, 高于前期报导的 Au 负载量为 16.2 wt% 复合薄膜约一个量级。分析认为, 这里三阶非线性极化率增强主要是因为制备的介孔复合薄膜中金纳米颗

粒负载量更高 (29.2 wt%)。此外, 金纳米颗粒的高分散性和均一尺寸也有助于三阶非线性光学极化率的提高。

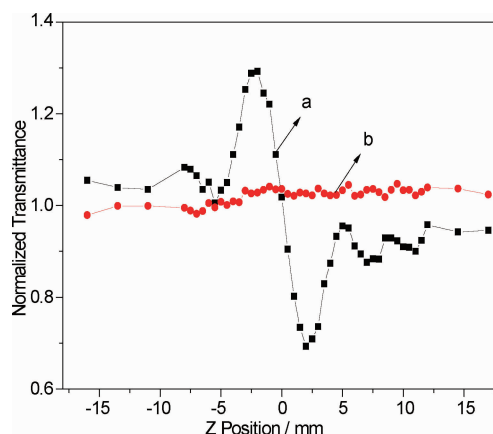


图 4 Au/m-SiO₂ 复合薄膜闭孔 (曲线 a), 开孔 (曲线 b) Z 扫描曲线^[27]

Fig. 4 Z-scan patterns of synthesized Au/m-SiO₂ nanocomposites in the mode of closed aperture (curve a) and open aperture (curve b)^[27]

3.2 半导体纳米颗粒复合介孔氧化硅薄膜 (CdS/m-SiO₂)

图 5 是 Cd、S 负载量分别为 7.8 mol% 和 7.1 mol% 的 CdS/m-SiO₂ 纳米复合材料的 Z 扫描曲线^[29]。图 5a 所示为开孔条件下的样品归一化透过率曲线, 曲线相对于焦点位置 (Z=0) 具有很好的对称性, 而且在束腰处达到一个最小值, 这说明材料具有反饱和和吸收特性; 薄膜的非线性折射结果如图 5b 所示, 为近似对称的先峰后谷曲线,

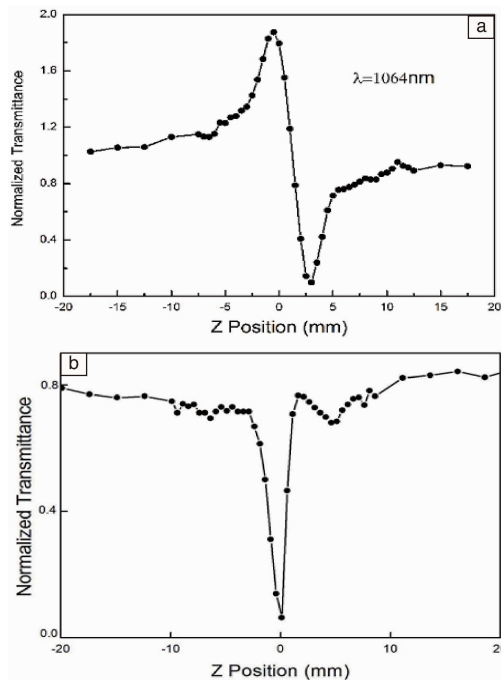


图 5 CdS/m-SiO₂ 复合薄膜闭孔 (a), 开孔 (b) Z 扫描曲线^[29]

Fig. 5 Z-scan patterns of synthesized CdS/m-SiO₂ nanocomposites in the mode of closed aperture (a) and open aperture (b)^[29]

表明合成材料具有负的非线性折射率和自散焦性质。计算表明 CdS/*m*-SiO₂ 纳米复合材料的三阶非线性极化率为 7.0×10^{-9} esu, 高于报导的聚合物基硫化镉纳米复合材料约两个数量级^[30]。合成材料更高的三阶非线性响应主要来源于 3 个方面: ①介孔基纳米复合材料采用离子交换法制备, 具有较高的负载量; ②介孔氧化硅薄膜的有序、一致孔道提供了纳米颗粒合成的“微型反应器”, CdS 纳米颗粒在薄膜中具有高的分散性以及均一的颗粒尺寸, 导致集体效应增强; ③半导体纳米颗粒所处的二氧化硅基质产生的介电限域效应^[31]。

3.3 半导体-金属纳米颗粒复合介孔氧化硅薄膜 (CdS: Au/*m*-SiO₂)

图 6 是 Cd、S、Au 负载量分别为 6.7 mol%、6.3 mol% 和 8.2 mol% 的 CdS: Au/*m*-SiO₂ 纳米复合材料的 Z 扫描曲线^[28]。可以看出, CdS: Au 双组分负载纳米材料具有与上述单组分硫化镉负载材料相类似的非线性光学响应, 表现出明显的自散焦性质和负的非线性折射率; 进一步的计算结果表明, 虽然硫化镉负载量略低于 CdS/*m*-SiO₂ 材料, 但 CdS: Au/*m*-SiO₂ 的三阶非线性极化率达到 2.4×10^{-9} esu, 远高于单组分纳米金颗粒负载薄膜的 2.6×10^{-11} esu 和硫化镉负载介孔薄膜的 7.0×10^{-9} esu, 且是两者之和的 3

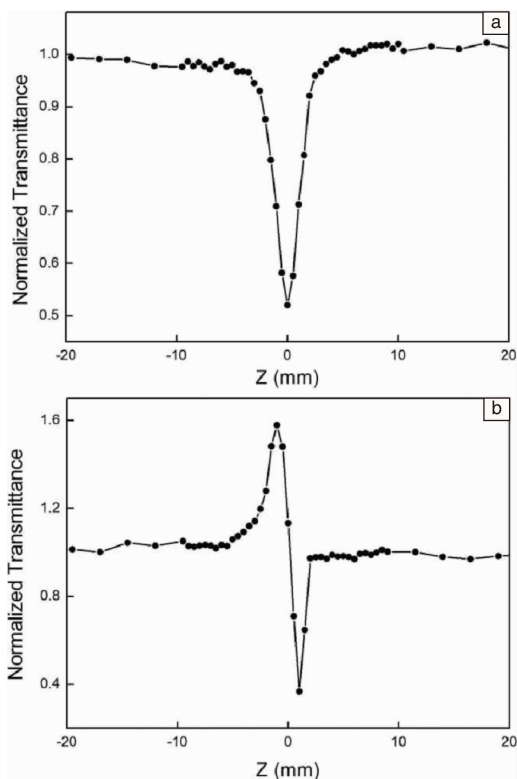


图 6 CdS: Au/*m*-SiO₂ 复合薄膜闭孔 (a), 开孔 (b) Z 扫描曲线^[28]

Fig. 6 Z-scan patterns of synthesized CdS: Au/*m*-SiO₂ nanocomposites in the mode of closed aperture (a) and open aperture (b)^[28]

倍多, 因此多组分复合纳米颗粒薄膜的三阶非线性极化率的增强不仅仅是单组分材料非线性光学响应的简单叠加。

分析可能的原因认为, 硫化镉在 450 ~ 550 nm 处有一光发射带^[32], 而这一波长范围正好和金表面等离子共振区域相匹配, 这为硫化镉和金之间的能量转移提供了可能。介孔薄膜中负载的金和硫化镉纳米颗粒在孔道中分布均匀, 且含量较高。硫化镉纳米颗粒具有较强的双光子吸收效应, 1064 nm 激光激发下硫化镉纳米颗粒产生双光子吸收, 处于激发态的载流子将会通过电光耦合作用弛豫到硫化镉导带的底部, 处于导带底部的载流子重组辐射, 而产生的辐射正好在金纳米颗粒表面等离子吸收的共振区域, 因此硫化镉的辐射能量被金吸收并激发出金的表面等离子共振。硫化镉和金纳米颗粒之间的这一能量传递过程正是复合纳米颗粒薄膜三阶非线性极化率得到极大增强的一个主要原因。Zhang 等^[33]亦曾报导类似的非共振局域场增强。另一方面, 较高的金和硫化镉负载量引起的集体效应增强^[34], 也是介孔基纳米复合材料非线性极化率增大的另一原因。

4 磁场中的热处理过程对介孔基纳米复合薄膜结构与性能的影响

综上所述, 由于量子尺寸效应和量子限域效应, 贵金属及半导体纳米颗粒负载的介孔复合薄膜都表现出较高的非线性光学响应, 有望应用于新型非线性光学器件。但另一方面, 介孔薄膜基体由于具有很高的比表面积, 对入射光造成不必要的散射, 减弱了光强度, 且从实际应用来看, 介孔孔道也是一种不稳定的结构, 因此对介孔基复合薄膜进行后期热处理, 提高复合材料的稳定性和致密度显得十分必要。令人遗憾的是, 由于介孔薄膜基体与负载的颗粒密度差较大而在地面常规条件下热处理过程往往会因重力等因素导致负载纳米粒子的聚集、长大, 破坏了介孔基纳米复合薄膜原有的均一性结构, 并最终引起材料非线性光学响应等性能的下降。在空间微重力环境下或加磁场进行薄膜的高温处理是二条值得尝试的途径。近期, 磁场中的介孔基纳米复合薄膜热处理实验表明, 后处理过程不仅保持了负载纳米粒子原有的高分散性、一致尺寸等结构特点, 且具有增强的非线性光学响应, 表明后期热处理过程中的外场环境对纳米材料结构与性能可能存在较大影响。

4.1 贵金属纳米颗粒复合介孔薄膜 (Au/*m*-SiO₂)

图 7 是在 6 T 磁场中, 不同温度下保温 1 h 热处理后的纳米复合薄膜样品的 TEM 照片^[35]。可以看到, 热处理温度从 600 °C 到 1000 °C 范围内, 负载纳米金颗粒均保

持均一的尺寸和均匀的分散, 其平均粒径 ~ 6.5 nm, 优于常规环境下同温度热处理样品 ($7.0 \sim 25$ nm), 说明磁场可以有效地阻止高温下金纳米颗粒的聚集和长大。只有 1100°C 处理后的样品, 其中的金纳米颗粒出现了明显的聚集和长大, 最大的金纳米颗粒直径达 ~ 50 nm, 并且颗粒的尺寸分布变宽, 但仍小于 1100°C 普通热处理样品 ($60 \sim 100$ nm)。为什么磁场中热处理样品的金纳米颗粒可以保持到更高温而未发生聚集和长大? 根据文献报道, 磁场会产生一种“磁悬浮效应”, 使物体不再受到重力的影响, 金、铂颗粒可以通过“磁悬浮效应”被悬浮起来^[36]。因此, “磁悬浮效应”可以产生一种类似微重力的环境, 使得在地面因密度差导致的高温处理产生畸变等不利作用被很大程度地抑制^[37]。因此热处理中应用的 6 T 磁场可以有效地阻止金纳米颗粒的迁移和聚集, 使得经历了高温 ($\leq 1000^\circ\text{C}$) 热处理的样品仍然保持了金纳米颗粒的高分散性, 报道中磁场对银纳米颗粒 (Ag NPs) 阵列的“有序化效应”与此类似^[38]。

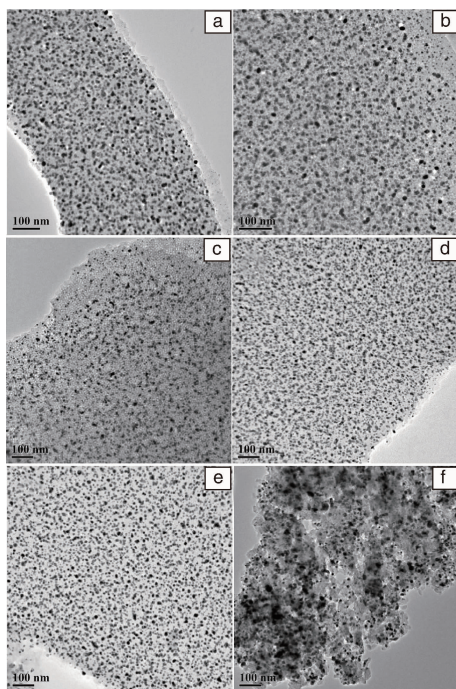


图 7 6 T 磁场中 (a) 600°C , (b) 700°C , (c) 800°C , (d) 900°C , (e) 1000°C , (f) 1100°C 热处理 1 h 后 Au/m-SiO₂ 复合薄膜 TEM 照片^[35]

Fig. 7 TEM images of Au/m-SiO₂ nanocomposites after thermally treated under external magnetic fields for 1 h at (a) 600°C , (b) 700°C , (c) 800°C , (d) 900°C , (e) 1000°C and (f) 1100°C ^[35]

从图 8 可以看到, 普通热处理和磁场热处理样品的闭孔 Z 扫描曲线显示了相似的形状, 只是磁场热处理样

品的信号强度更高^[35]。闭孔曲线在焦点前显示了一个透过率增大的峰和焦点后一个透过率降低的对称的谷, 说明样品经过焦点时发生了自散焦非线性过程, 材料具有负的非线性折射率。计算结果表明, 普通热处理和磁场热处理样品的三阶非线性极化率分别为 0.5×10^{-9} esu 和 2.5×10^{-9} esu, 后者是前者的 5 倍。除了纳米粒子尺寸与分布的原因, 两者之间的非线性光学响应差异更可能来源于磁场热处理过程中, 由于“磁取向效应”可以有效地使材料的微结构趋于有序化, 继而导致其对外加光电场的极化响应增强, 三阶非线性光学极化率得到提高。类似的结果在随后的纳米氧化铁负载介孔复合薄膜的结果中得到进一步证明。

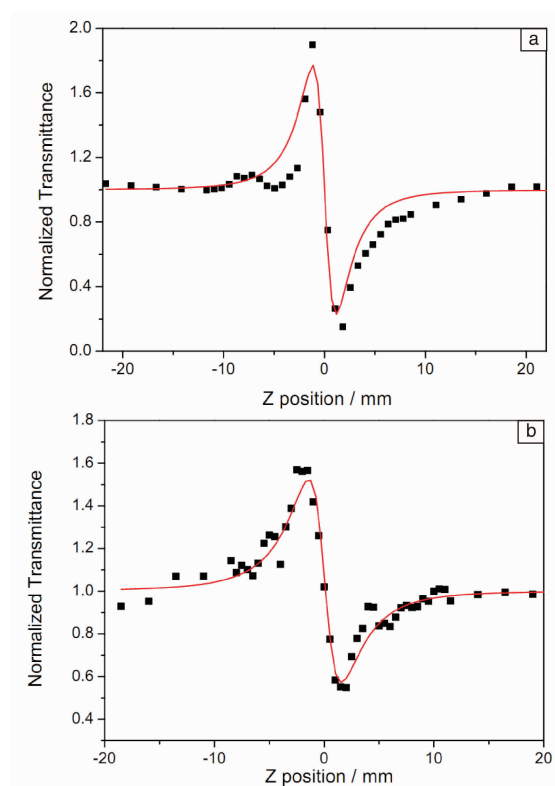


图 8 磁场中热处理后 (a), 普通热处理后 (b) Au/m-SiO₂ 复合薄膜 Z 扫描曲线^[35]

Fig. 8 Closed-aperture Z-scan profiles of Au/m-SiO₂ after thermally treated at 800°C for 1 h with (a) and without (b) external magnetic fields^[35]

4.2 过渡金属氧化物复合介孔薄膜 (Fe₂O₃/m-SiO₂)

光学非线性响应较弱的纳米氧化铁负载介孔薄膜 (铁含量小于 1.5 at%) 经过 6 T 磁场 800°C 热处理后显示了较明显的非线性光学响应是近期研究的另一重要进展, 其非线性极化率达到 10^{-10} 量级。图 9 所示是磁场中热处理后 Fe₂O₃/m-SiO₂ 样品的闭孔和开孔 Z 扫描曲线^[39]。闭孔透过率曲线 9a 显示在焦点前后分别出现了一个峰和一

个谷,说明材料具有负的非线性折射率,对应一个自散焦非线性过程,这与文献报道的使用溶胶法制备的氧化铁纳米颗粒的非线性响应是相一致的^[40]。初步分析认为,由于氧化铁纳米颗粒的超顺磁性^[41]及磁场的取向效应^[42],氧化铁纳米复合薄膜在磁场中进行热处理时,磁场诱导介孔孔道中的氧化铁纳米颗粒产生了趋向排列。由于氧化铁纳米颗粒的磁畴沿磁场方向一致趋向排列,因此 Z 扫描测试中入射激光在薄膜内部产生了增强的非线性极化,随之产生较强的非线性光学响应。开孔 Z 扫描曲线 9b 在焦点处出现一个透过率增高的饱和吸收峰,说明该复合薄膜具有负的非线性吸收系数,这与纳米金负载介孔氧化硅薄膜所有不同,即使具有较高金纳米颗粒负载量的样品,仍然没有探测到非线性吸收。其原因可能在于半导体氧化铁纳米颗粒与金纳米颗粒电子能级结构不同,以及不同客体纳米颗粒与氧化硅基体之间的相互作用不同。非线性饱和吸收说明半导体纳米颗粒在焦点处发生了“光漂白”,在一个“两能级”系统中,强的激光束使得两个能级中的电子布居趋于平衡,以至于在焦点处发生更少的光子吸收的现象,于是激光束中更多的光子得以穿过介质,反映在开孔 Z 扫描曲线上就是焦

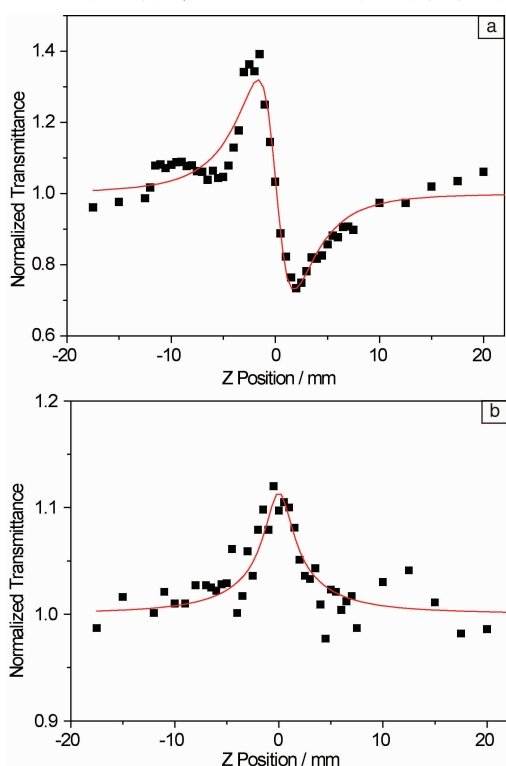


图 9 6 T 磁场中 800 °C 热处理后 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{m-SiO}_2$ 复合薄膜闭孔(a), 开孔(b)Z 扫描曲线^[39]

Fig. 9 Z-scan patterns of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{m-SiO}_2$ nanocomposites after thermally treated with external magnetic fields at 800 °C in the mode of closed aperture (a) and open aperture (b)^[39]

点处激光透过率增加。相比之下,未经热处理的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{m-SiO}_2$ 材料及无磁场环境中热处理的复合薄膜在相同 Z 扫描实验条件下非线性折射和吸收都较弱。这一结果进一步证明了热处理中的外场环境对纳米复合材料显微结构与性能可能存在较大影响。

5 结 语

基于介孔材料的纳米级有序孔道结构,介孔基纳米复合材料成为近年来的研究热点。介孔基纳米复合薄膜是介孔材料中的一种重要材料形式,在新型膜基分离与催化、光/电子学器件、传感器等领域具有潜在应用。本文综述了近年来在介孔薄膜及介孔基纳米复合薄膜方面的研究进展,重点阐述了为实现客体纳米组分在介孔薄膜基体中的高效负载而开展的纳米材料组装新方法设计与应用;总结了介孔基纳米复合薄膜的特殊非线性光学响应,尤其是在外加强磁场条件下高温热处理过程对纳米复合材料显微结构与非线性光学性质的影响。另一方面,正如文中所述,介孔基纳米复合薄膜的制备科学研究近期取得了较大进展,金属单质、半导体化合物等客体组分在介孔基体中的高效、可控负载的研究目标基本实现,但高活性纳米客体组分特别是纳米贵金属等,在高温热处理过程中的团聚、长大现象较为严重。外加磁场环境能有效抑制这一现象的发生,这也预示着外场条件(如磁场、微重力条件等)对纳米复合材料结构与性能可能存在重要影响与关键因素,相关研究有待于进一步工作的开展。

参考文献 References

- [1] Everett D H. *Pure and Applied Chemistry*[J], 1972, 31(4): 577-638.
- [2] Yanagisawa T, Shimizu T, Kuroda K, et al. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*[J], 1990, 63(4): 988-992.
- [3] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*[J], 1992, 359(6397): 710-712.
- [4] Ogawa M. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1994, 116(17): 7941-7942.
- [5] Ogawa M. *Chemical Communications*[J], 1996, 10: 1149-1150.
- [6] Lu Y, Ganguli R, Drewien C A, et al. *Nature*[J], 1997, 389(6649): 364-368.
- [7] Brinker C J, Lu Y, Sellinger A, et al. *Advanced Materials*[J], 1999, 11(7): 579-585.
- [8] Yang H, Kuperman A, Coombs N, et al. *Nature*[J], 1996, 379(6567): 703-705.
- [9] Aksay I A, Trau M, Manne S, et al. *Science*[J], 1996, 273(5277): 892-898.
- [10] Miyata H, Kuroda K. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1999, 121(33): 7618-7624.

- [11] Yang H, Coombs N, Sokolov I, *et al.* *Nature*[J], 1996, 381(6583): 589–592.
- [12] Brown A S, Holt S A, Dam T, *et al.* *Langmuir*[J], 1997, 13(24): 6363–6365.
- [13] Brown A S, Holt S A, Reynolds P A, *et al.* *Langmuir*[J], 1998, 14(19): 5532–5538.
- [14] Holt S A, Foran G J, White J W. *Langmuir*[J], 1999, 15(7): 2540–2542.
- [15] Schacht S, Huo Q, Voigt–Martin I G, *et al.* *Science*[J], 1996, 273(5276): 768–771.
- [16] Liu J, Bontha J R, Kim A Y, *et al.* *Materials Research Society Symposium Proceedings*[J], 1996, 431: 245–250.
- [17] Ogawa M, Masukawa N. *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2000, 38(1): 35–41.
- [18] Honma I, Zhou H S, Kundu D, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2000, 12(20): 1529–1533.
- [19] Tolbert S H, Schäffer T E, Feng J, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 1997, 9(9): 1962–1967.
- [20] Zhao D, Yang P, Melosh N, *et al.* *Advanced Materials*[J], 1998, 10(16): 1380–1385.
- [21] Nishiyama N, Koide A, Egashira Y, *et al.* *Chemical Communications* [J], 1998, 19: 2147–2148.
- [22] Nishiyama N, Park D H, Koide A, *et al.* *Journal of Membrane Science* [J], 2001, 182(1–2): 235–244.
- [23] Dag Ö, Ozin G A, Yang H, *et al.* *Advanced Materials*[J], 1999, 11(6): 474–480.
- [24] Tang Y S, Cai S J, Jin G L, *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1998, 321(1–2): 76–80.
- [25] Hua Z L, Shi J L, Zhang L X, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2002, 14(11): 830–833.
- [26] Gu J L, Shi J L, You G, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2005, 17(5): 557–560.
- [27] Cui F M, Hua Z L, Cui X Z, *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2009, 38(15): 2679–2682.
- [28] Qin F, Yu C C, Li J T, *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2010, 39(13): 3227–3232.
- [29] Qin F, Shi J L, Wei C Y, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2008, 18(6): 634–636.
- [30] He J, Ji W, Ma G H, *et al.* *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2005, 109(10): 4373–4376.
- [31] Zhou P, You G J, Li Y G, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2003, 83(19): 3876–3879.
- [32] Ma G H, Tang S H, Sun W X, *et al.* *Physics Letters*[J], 2002, 299(5–6): 581–585.
- [33] Zhang Q F, Liu W M, Xue Z Q, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2003, 82(6): 958–961.
- [34] Okada N, Hamanaka Y, Nakamura A, *et al.* *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2004, 108(26): 8751–8755.
- [35] Cui F M, Feng C D, Xie R J, *et al.* *Journal of Materials Chemistry* [J], 2010, 20(38): 8399–8404.
- [36] Catherall A, Eaves L, King P, *et al.* *Nature*[J], 203, 422(6932): 579–579.
- [37] Minagawa H, Kamada K, Nadeaki H, *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2002, 248(2): 230–235.
- [38] Garitaonandia J, Insausti M, Goikolea E, *et al.* *Nano Letters*[J], 2008, 8(2): 661–667.
- [39] Cui F M, Feng C D, Xie R J, *et al.* *Optics Express*[J], 2010, 18(3): 2010–2019.
- [40] Yu B, Zhu F, Gan X, *et al.* *Optical Materials*[J], 1997, 8(4): 249–254.
- [41] Trudel S, Jones C, Hill R. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2007, 17(21): 2206–2218.
- [42] Sahoo Y, Cheon M, Wang S, *et al.* *Journal of Physical Chemistry B* [J], 2004, 108(11): 3380–3383.

(编辑 吴琛)