

石墨烯-Au 纳米复合体系的构筑及其光限幅效应

秦 静¹, 郑 婵²

(1. 青岛理工大学 琴岛学院, 山东 青岛 266106; 2. 福建工程学院 材料科学与工程学院,
福建 福州 350002)

摘要: 首先对 Au 纳米颗粒进行巯基修饰, 再对其采用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)进行二级修饰, 并将其自组装负载于石墨烯纳米毯(GNSs)上。通过紫外-可见吸收光谱证明 Au 纳米颗粒在石墨烯纳米毯(GNSs)上的成功负载。通过透射电子显微镜探明其微观结构, 表明 Au 纳米颗粒在石墨烯纳米毯上呈现局部规整排列, 其原因与石墨烯纳米毯自身的平整结构有关。采用开孔 Z-扫描技术研究了负载 Au 纳米颗粒的石墨烯纳米毯的非线性光限幅性能, 结果表明: 其光限幅起始阈值明显下降, 在低入射能量时即产生光限幅特性。并发现入射光强增大时非线性散射增强, 说明非线性散射是产生复合体系的非线性光限幅效应的重要机理。

关键词: Au 纳米颗粒; 石墨烯纳米毯; 自组装; Z 扫描; 光限幅

中图分类号: TQ13 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)09-2757-04

Structure and optical limiting effect of graphene nanosheets attached Au-DT-CTAB

Qin Jing¹, Zheng Chan²

(1. Qindao College, Qingdao Technological University, Qingdao 266106, China;

2. School of materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350002, China)

Abstract: First, the thiol modification of Au nanoparticles was carried out, then two grade modification was carried out with sixteen alkyl three methyl bromide (CTAB), and its self assembly load on graphene nano blanket (GNSs). The successful loading of Au nanoparticles on graphene sheets (GNSs) was demonstrated by UV Vis absorption spectra. The microstructure was proved by transmission electron microscopy. It showed that the Au nanoparticles were arranged in the graphene nano blanket, because of its structure of graphene nano blanket. The nonlinear optical limiting properties of graphene nano particles with load Au nanoparticles were studied by using the Z-scanning technique. The results show that the threshold of optical limiting threshold is significantly decreased. The optical limiting characteristic is produced while in the low incident energy, and the nonlinear scattering enhancement is found when the incident light intensity increases. So nonlinear scattering is an important mechanism of nonlinear optical limiting effect in composite systems.

Key words: Au NPs; graphene nanosheets; self-assembly; Z-scan measurement; optical limiting

收稿日期: 2015-01-05; 修订日期: 2015-02-13

基金项目: 国家自然科学基金(51172045; 61108056)

作者简介: 秦静(1979-), 女, 讲师, 硕士, 主要从事光限幅材料方面的研究。Email: qinjing-2008@163.com

0 引言

超分子化学近几年迅速发展,自组装作为其一个重要分支也随之发展^[1]。自组装是通过超分子作用力自发结合、堆积从而组装为有序的结构^[2]。自组装的研究与纳米材料的研究关系密切,涉及无机、有机、高分子等复合材料制备的多个领域^[3-6]。石墨烯纳米毯因其独特的光学、电学性能,21 世纪以来一直是研究的热点^[7]。

贵金属纳米体系以其优异的性能一直受到学术界的广泛关注^[8-9],而 Au 做为贵金属的主要代表,因其具有十分好的稳定性,展现出许多独特的性质,如在材料科学中的多重装配类型、单一粒子行为、尺寸相关的电、磁、光学特性(量子尺寸效应)等,甚至应用于催化学以及生物学方面^[10-11]。

金属微粒以金属胶体的形式进行自组装,金属胶体经表面处理后根据制备需要接上各种官能团,然后在有机环境中形成自组装纳米结构。对于纳米金的自组装来说,其自组装是利用双官能团对基板进行表面修饰,利用巯基、氨基、氰基等功能团与 Au 纳米颗粒的相互作用将 Au 纳米颗粒组装到固体表面;另外还有利用含有以上提到的官能团的表面活性剂或类似物质首先对 Au 纳米颗粒进行表面修饰,再利用其他官能团与基板/骨架间的相互作用力进行组装,甚至可以直接利用电荷间的吸引力完成组装^[12]。

文中将研究 Au 纳米颗粒在石墨烯纳米毯表面的自组装负载的制备方法,并探究其光限幅性能的增强效应。首先对 Au 纳米颗粒进行巯基修饰,再对其采用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)进行二级修饰,在此基础上,对石墨烯纳米毯(GNSs)进行了 Au 纳米颗粒自组装负载,对负载效果进行紫外-可见(UV-vis)吸收光谱及透射电镜(TEM)的测试和表征。并对负载 Au 纳米颗粒后的石墨烯纳米毯进行了开孔 Z-扫描测试,探讨了 Au 纳米颗粒负载对石墨烯纳米毯光限幅性能的影响。

1 实验部分

1.1 石墨烯纳米毯负载 Au 纳米颗粒的制备

将 0.075 g 的 CTAB 放入 3 ml 的超纯水,磁力搅拌使其完全溶解,再将 0.01 g 已表面修饰巯基的 Au

纳米颗粒(Au-DT)放入 0.2 ml 氯仿中溶解,然后将其移至 CTAB 溶液中,水浴加热(50 °C)搅拌 15 min,去氯仿,然后取出混合液至离心管离心,取上层清液(原液)^[13]。

取约 0.5 ml CTAB 修饰的 Au 纳米颗粒 (Au-DT-CTAB)原液加入已超声分散的石墨烯纳米毯悬浮液中,磁力搅拌约 72 h,使整个体系充分反应,均匀分散。

1.2 Au 纳米颗粒在石墨烯纳米毯表面存在状态及结构的表征

通过紫外-可见(UV-vis)吸收光谱和透射电子显微镜(TEM)对 Au 纳米颗粒在石墨烯纳米毯表面的存在状态和结构进行表征。UV-vis 吸收光谱采用日本 Shimadzu 公司的 UV-2450 紫外-可见分光光度计进行测试,将液态样品装于 10 mm 光程的石英比色皿中,测试前扫描溶剂样品以扣除溶剂背底的影响。TEM 采用日本 JEOL 公司的 JEM-2010 型透射电子显微镜,工作电压为 200 kV。将样品均匀分散于乙醇/蒸馏水混合液中,将其滴至铜网膜上,待样品干燥后,再放入电镜中观察。

1.3 光限幅性能的测试

采用开孔 Z-扫描技术对负载 Au 纳米颗粒后的石墨烯纳米毯进行光限幅性质测试^[14]。光源为 Gauss 激光脉冲,由一台调 Q Nd:YAG 脉冲激光器产生,脉宽 8 ns,波长 532 nm,重复频率 1 Hz。光束通过一焦距为 15 cm 的凸透镜汇聚后用于测试,并在与 Z 轴成 45°角的直线处探测样品的散射光强。样品盛放在光程为 5 mm 的石英比色皿中,通过调节浓度使其线性透过率为 80%左右^[15]。样品由焦点左侧向焦点及焦点右侧移动过程中,不同位置 Z 处的透射能量通过 Ophir PE25 能量探测器记录。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯纳米毯自组装负载 Au 纳米颗粒的组成结构分析

图 1 为石墨烯纳米毯负载 Au 纳米颗粒前后的 UV-vis 吸收光谱,图中可以看出:230 nm 左右为石墨烯的特征吸收峰,其峰型在负载 Au 纳米颗粒后明显变小,但依然可以被仪器识别。而负载后在 510 nm 左右出现了较宽的特征峰,对应于 Au 的特征吸收峰。虽然 Au 纳米颗粒的分布问题不能从峰型体现出

来, 但这已经表明 Au 纳米颗粒在石墨烯纳米毯上的成功负载。

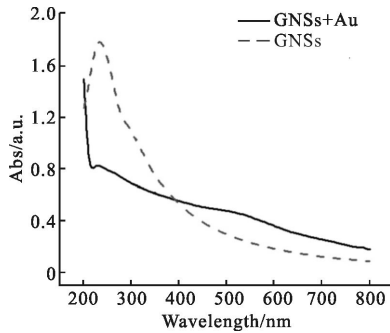


图1 GNSs 和 GNSs 负载 Au 纳米颗粒(GNSs+Au)的 UV-vis 吸收光谱图

Fig.1 UV/Vis absorption spectra of GNSs and GNSs+Au

为进一步探明石墨烯纳米毯负载 Au 纳米颗粒的微观结构, 笔者对其样品做了 TEM 分析, 其图像如图 2 所示。由于 CTAB 二级修饰的 Au 纳米颗粒表面呈正电, 而石墨烯纳米毯表面由于存在羟基和羧基等基团呈现负电, 因此可以直接利用电荷间的相互作用进行负载修饰。由图可见, Au 纳米颗粒已负载到石墨烯纳米毯上。说明利用电荷间的相互作用能够很好地实现自组装负载。并且可以看出 Au 纳米颗粒并没有因为超声分散从石墨烯纳米毯上脱落下来, 说明二者之间的相互作用力较强。从图中还可以看出, Au 纳米颗粒在石墨烯纳米毯上呈现局部规整排列, 这是由于石墨烯纳米毯自身相对平整的结构造成的, 但这种有序化排列也仅在微区, 在大范围内还较难以实现。

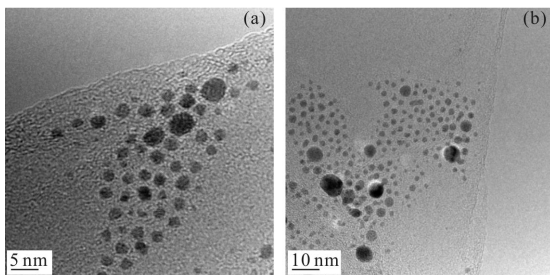


图2 石墨烯纳米毯自组装负载 Au 纳米颗粒的 TEM 图像

Fig.2 TEM images of GNSs+Au

2.2 负载 Au 纳米颗粒的石墨烯纳米毯光限幅效应研究

图 3 是入射能量为 400 μJ 时石墨烯纳米毯负载 Au 纳米颗粒前后的开孔 Z-扫描测试结果。由图3

可见, 在低入射能量时纯石墨烯纳米毯并不具备非线性光限幅特性, 而负载 Au 纳米颗粒后, 石墨烯纳米毯在该能量下产生了光限幅效应。说明负载的 Au 纳米颗粒使石墨烯纳米毯的光限幅起始阈值明显下降, 在低入射能量时即产生光限幅特性。

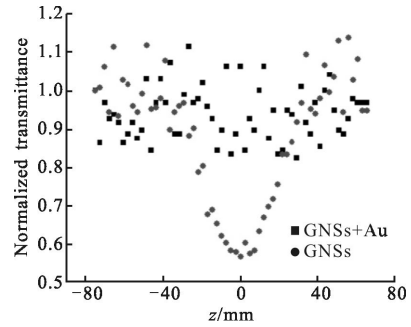


图3 石墨烯纳米毯负载 Au 纳米颗粒前后的 Z-扫描曲线 (入射能量为 400 μJ)

Fig.3 Z-Scanning curve of GNSs and GNSs+Au (input fluence 400 μJ)

图 4(a)和(b)分别为石墨烯纳米毯在负载了 Au 纳米颗粒后不同入射能量时的归一化透射率及散射

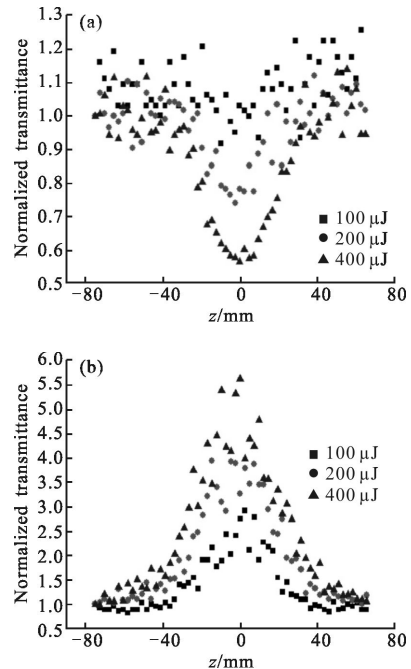


图4 石墨烯纳米毯负载 Au 纳米颗粒的开孔 Z-扫描测试结果

Fig.4 GNSs+Au of open-aperture Z-Scan experiment results

结果。如图(a)所示, 在低入射能量 100 μJ 时, 样品尚未呈现光限幅效应; 而随入射能量的增大, 样品的光限幅效应也明显增强, 在入射能量为 200 μJ

和 400 μJ 时, 其谷值分别为 0.75 和 0.55; 图 (b) 显示, 随入射能量的增加, 样品的归一化散射数值由 2.5 提高至 5 左右。石墨烯纳米毯负载 Au 纳米颗粒后, 非线性散射强度随入射光强的增大而增强了, 说明非线性散射是产生复合体系的非线性光限幅效应的重要机理。

3 结 论

利用 CTAB 表面活性剂对已巯基修饰的 Au 纳米颗粒进行二级修饰, 并利用电荷间相互作用对石墨烯纳米毯进行自组装 Au 纳米颗粒负载。UV-vis 吸收光谱和 TEM 表征证明了 Au 纳米颗粒在石墨烯纳米毯上成功负载, 并且局部呈现规整排列。开孔 Z-扫描实验证实 Au 纳米颗粒的负载使石墨烯纳米毯光限幅起始阈值明显下降, 有效增强了其光限幅效应。

参考文献:

- [1] Grzelczak M, Vermant J, Furst E M, et al. Directed Self-Assembly of Nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2010, 4 (7): 3591-3605.
- [2] Li Jidong, Cai Yaqi, Shi Yali, et al. Application of self-assembled system based on ionic surfactants adsorbed onto oxide surface in chemistry [J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(10): 1606-1611. (in Chinese)
- [3] Cui Kai, Wang Jiadao, Feng Dong, et al. Self-assembly of gold nanoparticles onto boron-doped diamond electrode and its electrochemical properties [J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(7): 07076-07080. (in Chinese)
- [4] Li Yongmei, Zhao Qinghuan. Modification of gold nanoparticles by self-Assembly of rotavirus structural protein[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2015, 32(6): 32-35. (in Chinese)
- [5] Li Yang, Shen Jiali, Dong Hanxing, et al. Self-assembly of γ -PGA-g- β -CD and its application in biomedical nanostructured coating [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2014, 27(4): 379-385. (in Chinese)
- [6] Jiang Xue, Wang Xiaoqing, Chen Huaijun, et al. Preparation of maleoyl chitosan nanoparticles by self-assembly and their PH responsibility [J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 4: 59-66. (in Chinese)
- [7] Wei Renzhong, Li Fengyi, Ju Yan. Advances in the synthesis of one-dimensional nanoscale materials by templating method [J]. *Industrial Catalysis*, 2004, 12(5): 1-5. (in Chinese)
- [8] Yang Weitao, Guo Weisheng, Zhang Bingbo, et al. Synthesis of noble metal nanoclusters based on protein and peptide as a template [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72: 1209-1217. (in Chinese)
- [9] Cai Qian, Cai Qiuxia, Zhuang Guilin, et al. "External anchoring sites" for noble metal nanowires on deprotonated 1,3-dipolar cycloaddition graphene [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(4): 640-645. (in Chinese)
- [10] Wang Mingyue, Niu Rui, Huang Min, et al. The surface structural changes of self-assembly monolayer Au nanoparticles and their regulated catalytic activity[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2015, 45(1): 76-89. (in Chinese)
- [11] Tian Danbi, Zhang Wei, Tang Yan, et al. Bioconjugate probe for enzyme activity based on the gold nanoparticles [J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(2/3): 267-274. (in Chinese)
- [12] Yang Yudong, Liu Gongzhao, Xu Jinghua, et al. Preparation, modification, self-assembly and surface enhanced Raman scattering of gold nanorods and its biomedical application[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2015, 45(6): 581-596. (in Chinese)
- [13] Fan H, Yang K, Boye D M, et al. Self-assembly of ordered, robust, three-dimensional gold nanocrystal/silica arrays [J]. *Science*, 2004, 304(5670): 567-571.
- [14] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1990, 26: 760-769.
- [15] Zheng Chan, Zhan Hongbing, Chen Wenzhe. Study on structure and spectral properties of carbon nanotubes doped silica gel glass composites [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(4): 694-697. (in Chinese)