

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G01N 27/30

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01140468. X

[43] 公开日 2002 年 7 月 3 日

[11] 公开号 CN 1356543A

[22] 申请日 2001.12.10 [21] 申请号 01140468. X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 金永东 董绍俊

权利要求书 3 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 金单晶纳米岛阵列薄膜电极的制备方法

[57] 摘要

本发明属于金单晶纳米岛阵列薄膜及电极的制备方法。该方法以氨基丙基三甲氧基硅烷修饰玻片或氧化铟锡导电玻璃上的直径约为 2.5nm 的金纳米粒子饱和自组装单层膜为催化模板,采用适当浓度的氯金酸/羟氨为化学镀金液,在室温静置状态下通过控制反应时间,可在纳米尺度范围内控制岛状金膜的取向生长,获得 Au(111)纳米岛阵列薄膜及电极。该法制备 Au(111)单晶纳米岛阵列薄膜操作简单,重现性好,且制得的电极具有 Au(111)纳米电极阵列整体的电化学特征。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1、一种金单晶纳米岛阵列薄膜的制备方法，其步骤如下：

(1) 将薄载玻片或氧化铟锡(ITO)导电玻璃经铬酸洗液浸泡；

(2) 在浓 $H_2SO_4/30\%H_2O_2$ 混合溶液中加热浸泡；

(3) 用去离子水和甲醇漂洗干净；

(4) 浸入含氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS) 的甲醇液中进行玻片硅烷化处理；

(5) 取出已经硅烷化的玻片，用甲醇清洗，并立即浸入用柠檬酸钠/硼氢化钠还原制备的金溶胶中，进行自组装；

(6) 取出玻片，水洗干净后即浸入羟氨和氯金酸的混合镀金液中，在室温静置状态下反应；

其中

所述浓 $H_2SO_4/30\%H_2O_2$ 混合溶液的比例为 3:1，加热温度为 $70^\circ C$ ，浸泡时间为 10—30min；

所述甲醇为光谱纯；

所述硅烷化处理的甲醇溶液中氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS) 的含量为 0.4—0.8 ml；溶液的用量为 4—8 ml；

所述硅烷化处理时间为 12—18 小时；

所述金溶胶中金粒子的平均颗粒直径为 2.0—3.0 nm，自组装时间为 12—18 小时；

所述混合镀金液中羟氨的含量为 0.1-1mM, 氯金酸的含量为 0.05-0.15% (w/v), 混合镀金液的用量为 4-8ml, 反应时间为 5-10min。

2、如权利要求 1 所述的金单晶纳米岛阵列薄膜电极的制备方法, 其特征在于, 浸入 8 ml 的 1 mM 羟氨和 0.05% (w/v) 的氯金酸的镀金液中, 在室温静置状态下, 控制反应时间 10 分钟, 即获得颗粒尺寸在 75-100 nm 的岛状阵列薄膜。

3、如权利要求 1 所述的金单晶纳米岛阵列薄膜电极的制备方法, 其特征在于, 浸入 6 ml 的 0.4 mM 羟氨和 0.1% (w/v) 的氯金酸的镀金液中, 在室温静置状态下, 控制反应时间 8 分钟, 即获得颗粒尺寸在 60-80 nm 的岛状阵列薄膜。

4、一种金单晶纳米岛阵列薄膜电极的制备方法, 其步骤如下:

(1) 将氧化铟锡(ITO)导电玻璃经 NaOH 浸泡;

(2) 用去离子水漂洗干净,

(3) 浸入含氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS) 的甲醇液中进行玻片硅烷化处理;

(4) 取出已经硅烷化的玻片, 用甲醇清洗, 并立即浸入用柠檬酸钠/硼氢化钠还原制备的金溶胶中, 进行自组装;

(5) 取出玻片, 水洗干净后即浸入羟氨和氯金酸的混合镀金液中, 在室温静置状态下反应;

其中

所述 NaOH 溶液的浓度为 10% (wv), 浸泡时间为 10-20min;

所述硅烷化处理的甲醇溶液中氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 的含量为 0.4—0.8 ml；溶液的用量为 4—8 ml；

所述硅烷化处理时间为 12—18 小时；

所述金溶胶中金粒子的平均颗粒直径为 2.0—3.0 nm，自组装时间为 12—18 小时；

所述混合镀金液中羟氨的含量为 0.1—1mM，氯金酸的含量为 0.05—0.15% (w/v)，混合镀金液的用量为 4—8ml，反应时间为 5—10min。

5、如权利要求 4 所述的金单晶纳米岛阵列薄膜电极的制备方法，其特征在于，浸入 6ml 的 0.4mM 羟氨和 0.1% (w/v) 的氯金酸的镀金液中，在室温静置状态下，控制反应时间 10 分钟，即获得颗粒尺寸在 75—100nm 的岛状阵列薄膜。

说 明 书

金单晶纳米岛阵列薄膜电极的制备方法

技术领域：本发明属于金单晶纳米岛阵列薄膜电极的制备方法。具体的为 Au(111)单晶纳米岛阵列薄膜及其电极的湿化学制备方法。

背景技术：在纳米尺度水平上对金属薄膜（包括金属岛状薄膜）进行厚度和形貌可控制备意义重大。这类金属薄膜由于具有独特的可调控的光学性质及许多潜在的应用前景而得到人们的广泛关注。例如，目前前景看好的表面增强拉曼散射(SERS)和表面等离子体共振(SPR)光谱技术均要求金或银基底表面具有纳米尺度的粗糙度。在表面增强拉曼光谱中，分子在具有适当表面粗糙度的金、银和铜的岛状薄膜上吸附可使拉曼散射光谱得到上百万倍的增强。研究表明，亚微观表面粗糙度（颗粒尺寸在 5-20nm）以及原子尺度的粗糙度是获得表面增强拉曼光谱响应的必需条件。尽管有许多方法已被用于制备 SERS 响应基底，但是制备重现性好、稳定、且在 3-100nm 范围内具有均匀粗糙度的 SERS 基底仍然十分困难(Freeman, R. G. ;Natan, M. J. et al. Science, 1995, 267, 1629-1632.)。另外，在电化学中，分子的电化学行为不仅与电极表面有序的原子排列方式有关，而且与电极的尺寸大小有密切的关系。正因为如此，纳米电极及其阵列整体受到很大的关注。理论预言这类电极可研究超快电子转移反应并具有一些异

常的电化学现象。然而，由于制作真正的纳米电极及其阵列整体相当困难（Menon, V. P. ;Martin, C. R. Anal. Chem. 1995, 67, 1920-1928. ），使得目前在这一领域中实验落后于理论。

发明内容：本发明的目的是提供一种金单晶纳米岛阵列薄膜电极的制备方法。该方法首先基于金纳米粒子在氨基丙基三甲氧基硅烷（APTMS）修饰玻片或氧化铟锡（ITO）导电玻璃上的饱和自组装，然后以此金纳米粒子单层膜为催化模板，通过表面受限的静态化学镀技术在纳米尺度范围内控制金岛的取向生长，获得具有纳米粒子自组装单层膜模板有序结构特征的、（111）取向生长的 Au(111) 单晶纳米岛阵列薄膜及电极。该法制备 Au(111) 单晶纳米岛阵列薄膜电极，不仅成本低、操作简单，且制得的电极具有 Au(111) 纳米电极阵列的整体特征电化学行为，有望在电化学中得到应用。

本发明中选用颗粒直径约为 2.5nm 的金纳米粒子作为成核位点，在氨基丙基三甲氧基硅烷（APTMS）修饰过的玻片或氧化铟锡（ITO）导电玻璃上通过自组装形成一层饱和组装的单层纳米粒子膜，以此作为金纳米岛阵列薄膜及电极的制备模板。控制表面受限状态下 $\text{HAuCl}_4/\text{NH}_2\text{OH}$ 化学镀金液的浓度和静态镀膜时间，可于室温下在纳米尺度范围内控制纳米金岛的尺寸大小，获得 Au(111) 取向生长的纳米岛阵列薄膜及电极。

本发明先将薄载玻片经铬酸洗液浸泡过夜，并在体积比为 3:1 的浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/30\%\text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液中 70°C 下浸泡 10-30 min 后，用去离子水

和光谱纯甲醇漂洗干净，然后浸入含 0.4—0.8 ml 氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 的 4—8 ml 甲醇液中进行玻片硅烷化处理。待 12—18 小时后，取出已经硅烷化的玻片，用甲醇清洗三次，并立即浸入用柠檬酸钠/硼氢化钠还原制备的平均颗粒直径约为 2.0—3.0 nm 的金溶胶中，进行自组装 12—18 小时。取出玻片，水洗干净后即浸入 4—8 ml 0.1—1mM 的羟氨和 0.05—0.15% (w/v) 的氯金酸的混合镀金液中，在室温静置状态下，控制反应时间在 5—10 min，即可获得 Au(111) 取向生长的纳米岛阵列薄膜。原子力显微镜形貌表征、X 射线衍射分析以及直流电阻测量（绝缘，电阻 $>10^7 \Omega$ ）表明该岛膜定义完好、缺陷少，基本上是 Au(111) 取向生长，且岛的尺寸在几十到上百纳米之间。Au(111) 纳米岛阵列薄膜电极的制备是以 ITO 导电玻璃为基底。先将 ITO 导电玻璃在 10% (w/v) NaOH 溶液中浸泡 10—20 min，水洗干净后即浸入如上所述硅烷化试剂中，其它步骤相同。

本发明制备的金单晶纳米岛阵列薄膜电极具有纳米粒子自组装单层膜模板的有序结构特征，缺陷少，重现性好。该法制备 Au(111) 单晶纳米岛阵列薄膜电极，不仅成本低、操作简单，且制得的电极具有 Au(111) 纳米电极阵列的整体特征电化学行为，有望在电化学中得到应用。此外，该法由于具有在纳米尺度范围内控制金岛尺寸大小的能力，且方法不受基片形状、尺寸等的限制，因此具有一定的普适性，可望在 SERS 响应基底及一些基于表面增强效应的纳米阵列光电器件中得到应用。

具体实施方式：

实施例 1：取一玻片，经铬酸洗液和 3:1 的浓 $H_2SO_4/30\%H_2O_2$ 混合溶液浸洗后，用去离子水和光谱纯甲醇各漂洗三次，然后浸入含 0.4 ml APTMS 的 4 ml 甲醇液中进行玻片硅烷化处理。12 小时后，取出已经硅烷化的玻片，用甲醇漂洗三次，并立即浸入用柠檬酸钠/硼氢化钠还原制备的平均颗粒直径约为 2.0—3.0 nm 的金溶胶中，进行自组装 12 小时。取出玻片，水洗干净后，立即浸入 8 ml 的 1 mM 羟氨和 0.05% (w/v) 的氯金酸的镀金液中，在室温静置状态下，控制反应时间 10 分钟，即获得颗粒尺寸在 75-100 nm 的岛状阵列薄膜。原子力显微镜形貌表征、X 射线衍射分析以及直流电阻测量（绝缘，电阻 $>10^7 \Omega$ ）表明岛膜结构均匀、缺陷少，基本上是 Au(111) 取向生长，且岛与岛之间导电性差，基本上呈孤立绝缘状态。

实施例 2：取一玻片，经铬酸洗液和 3:1 的浓 $H_2SO_4/30\%H_2O_2$ 混合溶液浸洗后，用去离子水和光谱纯甲醇各漂洗三次，然后浸入含 0.6 ml APTMS 的 6 ml 甲醇液中进行玻片硅烷化处理。18 小时后，取出已经硅烷化的玻片，用甲醇漂洗三次，并立即浸入用柠檬酸钠/硼氢化钠还原制备的平均颗粒直径约为 2.0~3.0 nm 的金溶胶中，进行自组装 18 小时。取出玻片，水洗干净后，立即浸入 6 ml 的 0.4 mM 羟氨和 0.1% (w/v) 的氯金酸的镀金液中，在室温静置状态下，控制反应时间 8 分钟，即获得颗粒尺寸在 60-80 nm 的岛状阵列薄膜。原子力显微镜形貌表征、X 射线衍射分析以及直流电阻测量（绝缘，电阻

$>10^7 \Omega$) 表明岛膜结构均匀、缺陷少, 基本上是 Au(111) 取向生长, 且岛与岛之间导电性差, 基本上呈孤立绝缘状态。

实施例 3: 取一 ITO 导电玻璃, 经 10% NaOH 溶液浸泡 15 min 后, 用去离子水和光谱纯甲醇各漂洗三次, 然后浸入含 0.6 ml APTMS 的 6 ml 甲醇液中进行玻片硅烷化处理。12 小时后, 取出已经硅烷化的 ITO 导电玻璃, 用甲醇漂洗三次, 并立即浸入用柠檬酸钠/硼氢化钠还原制备的平均颗粒直径约为 2.0–3.0 nm 的金溶胶中, 进行自组装 12 小时。取出 ITO 导电玻璃, 水洗干净后, 立即浸入 6 ml 的 0.4 mM 羟氨和 0.1% (w/v) 的氯金酸的镀金液中, 在室温静置状态下, 控制反应时间 10 分钟, 即获得颗粒尺寸在 75–100 nm 的岛状阵列薄膜。原子力显微镜形貌表征、X 射线衍射分析以及直流电阻测量 (绝缘, 电阻 $>10^7 \Omega$) 表明岛膜结构均匀、缺陷少, 基本上是 Au(111) 取向生长, 且岛与岛之间导电性差, 基本上呈孤立绝缘状态。将其作为工作电极, 浸入 0.1 M 的 H_2SO_4 水溶液中, 在 -0.2– +1.6 V 电位范围内以 10 mV/s 扫描速度进行循环伏安电化学实验, 即可获得 Au(111) 纳米电极阵列的整体特征电化学响应。在 +0.99, +1.05, 和 +1.25 V 处, 出现三个典型的氧化物形成峰, 其峰电流比相同工作面积的常规大电极小一个数量级。