

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C25D 5/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02118756.8

[43] 公开日 2002 年 11 月 27 日

[11] 公开号 CN 1381613A

[22] 申请日 2002.4.30 [21] 申请号 02118756.8

[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 董绍俊 金永东

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 0 页

[54] 发明名称 多晶金膜的电化学表面纳米处理方法

[57] 摘要

本发明属于多晶金膜的电化学表面纳米处理方法。将化学镀法制备的厚度为 50 ~ 100nm 的多晶金膜作为工作电极,在 0.4 ~ 0.8mM Ag_2SO_4 的 0.1M H_2SO_4 溶液中进行银欠电位沉积与溶出处理,通过控制欠电位沉积与溶出的电极电位和次数,即可获得表面等离子体共振响应改变的、颗粒形貌尺寸更为均一光滑且表面原子基本上为金(111)取向排列的金膜。

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

1. 一种多晶金膜的电化学表面纳米处理方法,其特征不在于选择化学镀法制备的厚度为 50~100 nm 的多晶金膜作为工作电极,以 KCl 饱和的 Ag/AgCl 电极为参比电极, Pt 片为对极,在含 0.4~0.8 mM Ag_2SO_4 的 0.1 M H_2SO_4 溶液中,于 0~+0.70 V 之间以 20 mV/s 的扫描速度进行 10 - 50 次连续反复的银欠电位沉积与溶出,最后溶出银单分子层;控制欠电位沉积与溶出的次数,使表面等离子体共振角度发生选择性的移动。

2. 一种多晶金膜的电化学表面纳米处理方法,其特征不在于控制欠电位沉积与溶出的次数,使表面等离子体共振角度发生选择性的移动。

3. 一种多晶金膜的电化学表面纳米处理方法,其特征不在于控制欠电位沉积与溶出的次数,使表面等离子体共振角度发生选择性的移动,得到金(111)取向排列的金膜。

多晶金膜的电化学表面纳米处理方法

技术领域：本发明属于多晶金膜的电化学表面纳米处理方法。

背景技术：随着纳米科技的发展，金属或金属纳米结构的表面纳米处理技术受到人们越来越多的关注。众所周知，金属（金、银等）纳米结构薄膜由于具有独特的光、电特性，已在表面增强拉曼（SERS）、表面等离子体共振（SPR）光谱等方面得到了广泛的应用。对这些金属纳米结构进行表面纳米加工和处理，必将赋予它们一些独特的性质变化和潜在的应用前景，从而成为纳米结构材料设计与加工的一个热点。在竞相开发的各种方法中，电化学方法由于具有可通过调节电极电位来精确控制在固体表面的原子级加工的特点而逐渐受到人们的关注。到目前为止，为数不多的电化学纳米技术主要基于时空受限的可控金属沉积，并已成功地用于制备表面支撑的金属纳米粒子、纳米岛、纳米线、纳米结、纳米结构图案及光子晶体等。电化学表面纳米处理技术的开发方兴未艾，意义重大。尽管电化学欠电位沉积方法已被用于辅助电沉积制备取向生长的金属薄膜（S. Hwang, I. Oh, J. Kwak, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 7176-7177.），但至今未见其用于纳米金属薄膜的表面处理方法。

发明内容：本发明的目的是提供一种多晶金膜的电化学表面纳米处理方法。由于金和银的晶格常数、功函均相近，在连续进行的欠电位

沉积与溶出过程中使多晶金膜表面发生结构重组。在这一过程中，单分子层银原子的沉积与溶出运动好像电化学的原子敲击作用，通过较强的金—银原子间相互作用，最终导致获得光学性质发生变化的、表面(111)取向排列的、颗粒尺寸更为均一光滑的金膜。

本发明选择化学镀法制备的厚度为 50~100 nm 的多晶金膜作为工作电极，以 KCl 饱和的 Ag/AgCl 电极为参比电极，Pt 片为对极，在含 0.4~0.8 mM Ag_2SO_4 的 0.1 M H_2SO_4 溶液中，于 0~+0.70 V 之间以 20 mV/s 的扫描速度进行 10 - 50 次连续反复的银欠电位沉积与溶出，最后溶出银单分子层；控制欠电位沉积与溶出的次数，可以有效地使表面等离子体共振角度发生选择性的移动，即可获得表面等离子体共振响应发生变化的、颗粒尺寸更为均一光滑且表面原子基本上为金(111)取向排列的金膜。

本发明提供的多晶金膜的电化学表面纳米处理方法不仅操作简单，且可通过控制电极电位和沉积与溶出的次数来精确调控金膜的表面纳米结构及其光电性质。该技术将丰富电化学纳米技术，并有望在 SPR 响应基片的性能提高、电化学与催化应用方面得到有益的应用。

具体实施方式如下：

实施例 1：取一片采用化学镀法制备的厚度为 50 nm 的多晶金膜，将它作为工作电极，以 KCl 饱和的 Ag/AgCl 电极为参比电极，Pt 片为对极，在含 0.4 mM Ag_2SO_4 的 0.1 M H_2SO_4 溶液中，于 0 ~ +0.70 V 之间以 20 mV/s 的扫描速度进行银欠电位沉积与溶出。待连续进行银欠电位沉积与溶出 10 次后，将电位从 0 扫到+0.70 V，并在+0.70 V

处停留 5 秒，然后断开电路，以确保欠电位沉积的 Ag 层全部溶出。现场 SPR 实验表明，在欠电位处理前后，SPR 角向角度减小方向移动了 ~ 0.6 度。

实施例 2：取一片采用化学镀法制备的厚度为 50 nm 的多晶金膜，将它作为工作电极，以 KCl 饱和的 Ag/AgCl 电极为参比电极，Pt 片为对极，在含 0.8 mM Ag_2SO_4 的 0.1 M H_2SO_4 溶液中，于 0 \sim +0.70 V 之间以 20 mV/s 的扫描速度进行银欠电位沉积与溶出。待连续进行银欠电位沉积与溶出 20 次后，将电位从 0 扫到+0.70 V，并在+0.70 V 处停留 5 秒，然后断开电路，以确保欠电位沉积的 Ag 层全部溶出。现场 SPR 实验表明，在欠电位处理前后，SPR 角向角度减小方向移动了 ~ 1.2 度。

实施例 3：取一片采用化学镀法制备的厚度为 50 nm 的多晶金膜，将它作为工作电极，以 KCl 饱和的 Ag/AgCl 电极为参比电极，Pt 片为对极，在含 0.6 mM Ag_2SO_4 的 0.1 M H_2SO_4 溶液中，于 0 \sim +0.70 V 之间以 20 mV/s 的扫描速度进行银欠电位沉积与溶出。待连续进行银欠电位沉积与溶出 27 次后，将电位从 0 扫到+0.70 V，并在+0.70 V 处停留 5 秒，然后断开电路，以确保欠电位沉积的 Ag 层全部溶出。现场 SPR 实验表明，在欠电位处理前后，SPR 角向角度减小方向移动了 ~ 1.6 度。原子力显微镜表征显示，欠电位处理后金膜表面的颗粒平均形貌尺寸从 108 nm 变为 134 nm，且分布更为均匀光滑，表面粗糙度也明显变小。

实施例 4：取化学镀法制备的厚度分别为 50 nm, 75 nm, 100 nm 的

多晶金膜各一片，在 $0.10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行电化学循环伏安法表征。银欠电位沉积与溶出处理前，多晶金膜的还原峰只有一个。待进行连续反复 50 次的银欠电位沉积与溶出后，金膜电极显示出 Au(111) 单晶电极的特征氧化还原峰。氧化峰发生在 $\sim +1.36 \text{ V}$ ，而还原峰出现了三个，分别发生在 $\sim +0.99 \text{ V}$ ， $\sim +1.22 \text{ V}$ 和 $\sim +1.35 \text{ V}$ 。这表明多晶金膜在连续进行的银欠电位沉积与溶出处理过程中，金膜的表面原子发生了结构重组排列，使得其电化学行为随之发生了改变。