

2013-04-28

Fabrication and Localized Surface Plasmon Resonance of Ultrathin Nanoporous Gold Films

FENG Shi

CHEN Shu

YANG Qing

XIANG Juan

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
xiangj@csu.edu.cn

Recommended Citation

FENG Shi, CHEN Shu, YANG Qing, XIANG Juan. Fabrication and Localized Surface Plasmon Resonance of Ultrathin Nanoporous Gold Films[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(2): 151-154.

DOI: 10.61558/2993-074X.2107

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss2/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

超薄纳米多孔金膜的制备及其局域表面 等离子体效应研究

冯 时, 陈 述, 杨 青, 向 娟*

(中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用电化学去合金法制得 50 nm 的超薄纳米多孔金膜(Nanoporous Gold Film, NPGF), 其表面粗糙度可预估 NPGF 的表面形貌. SEM 表征证实, 在扫描下限大于 -0.1 V 时, 控制伏安扫描的循环周数可获得不同粗糙度的 NPGF. 利用反射紫外可见光谱研究了 NPGF 的局域表面等离子体效应(LSPR). 结果显示, NPGF 在 450 nm 处的 LSPR 效应受其表面粗糙度影响, 在优化的粗糙度下, NPGF 的局域表面等离子体效应可实现乙二醇溶液浓度的定量检测.

关键词: 超薄纳米多孔金膜; 电化学去合金法; 局域表面等离子体共振(LSPR)

中图分类号: O646; TQ035

文献标识码: A

纳米多孔材料(Nanoporous Materials, NPM)的制备方法有模板法和去合金法. 模板法操作复杂, 成本较高^[1]. 而去合金法利用金属活泼性的差异, 由化学或电化学法选择性地将较活泼的金属溶出, 留下惰性金属骨架和大量连通孔隙的纳米结构^[2]. 该法难以制得有序结构的 NPM, 但操作简单, 已成为制备 NPM 的有力手段之一^[3]. Zhang 等制得超高比表面积的纳米多孔金电极, 提高了其电化学活性^[4]; Cao 等构筑了 2 μm 厚、比表面积超高和催化性能良好的纳米多孔金膜^[5]; Erlebacher 等将金-银合金薄片浸入浓硝酸溶液中腐蚀制出约 100 nm 厚的纳米多孔金膜^[6].

本文采用去合金法, 在低于 -0.1 V 扫描下限条件下, 控制伏安扫描的循环周期可获得不同粗糙度的纳米多孔金膜(NPGF). 采用反射紫外可见光谱研究了 NPGF 的局域表面等离子体效应(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR), 获得了优化的 NPGF 粗糙度条件, 实现了不同浓度乙二醇溶液的定量检测.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

氯化锌、二甲基亚砷和硫酸均为分析纯. 锌电

极、铂丝、铂电极和饱和硫酸亚汞电极均购自上海辰华仪器公司. 溶液均用 Milli-Q 二次去离子水(18.2 M Ω ·cm)配制.

使用 Sirion200 场发射扫描电镜(美国 FEI)观察样品表面形貌, 108auto 溅射镀膜机(英国 CRESSINGTON)制备金膜, CHI660 电化学工作站(上海辰华)循环伏安研究, 带积分球的 UV-2450 紫外可见分光光度计(日本 SHIMADZU)测定样品的反射紫外吸收光谱.

1.2 金 膜

将 BK7 玻片浸泡于 Piranha 溶液(30% H₂O₂: 70% H₂SO₄ = 3:1, by volume, 80 °C, 0.5 h), 冷却, 二次水冲洗, 而后在 NH₄Cl:30% H₂O₂:H₂O=1:1:5 (by volume) 的混合溶液中超声清洗 0.5 h, 二次水冲洗, 将玻片搁存于二次水中. 用溅射镀膜机在处理好的玻片上喷镀 2 nm 厚度的金属铬以增强金的粘附力, 再喷镀约 50 nm 金即可.

1.3 超薄纳米多孔金膜

将金膜工作电极、锌参比电极、铂丝对电极和 1.5 mol·L⁻¹ ZnCl₂ 的 DMSO 溶液组成三电极体系, 并置于油浴恒温(110 °C). 从开路电位起扫于 1 V 至 -0.1 V 电位区间, 多周期循环伏安扫描后取出

金膜,用大量 DMSO、乙醇和二次水快速冲洗,得 NPGF 浸于二次水备用.

2 结果与讨论

2.1 超薄纳米多孔金膜(NPGF)

图 1 显示金膜在 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2$ 的 DMSO 溶液的循环伏安曲线. 从图看出,曲线负向扫描,在 0.52 V 有锌欠电位沉积峰,随之 0.2 V 又出现锌的电沉积;而正向扫描在 0.38 V 显现锌氧化峰, 0.57 V 即为金锌合金的锌氧化峰^[5]. 整个循环伏安扫描过程,锌首先沉积于金相,形成金锌合金,之后从合金氧化溶出,其膜表面形成纳米孔洞. 扫描周期增加,其纳米孔交错加深,最终形成具有三维纳米多孔结构的超薄金膜,其膜由金黄色转为暗铜色.

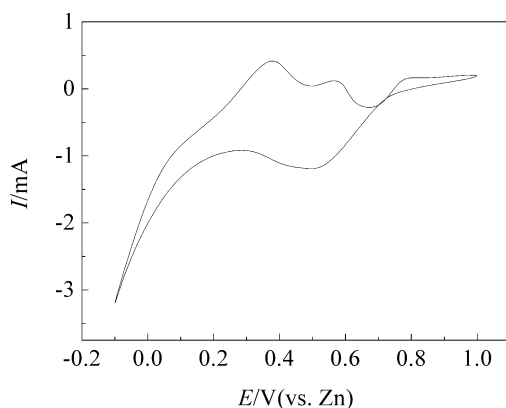


图 1 金膜电极在 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2/\text{DMSO}$ 溶液的循环伏安曲线($50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $110 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 1 Cyclic voltammogram of gold film in $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2/\text{DMSO}$ solution ($50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $110 \text{ }^\circ\text{C}$)

图 2 分别选取 -0.1 V 、 -0.15 V 和 -0.17 V 电位下限,并记录第 20 周期循环伏安曲线. 可以看出,当扫描电位下限为 -0.15 V 时,其循环伏安曲线在 0.18 V 有微弱氧化峰;当扫描电位下限降至 -0.17 V 时,其氧化峰显著增大. 这一氧化峰对应着基底金属铬的溶出,此时金膜已穿孔,故扫描电位下限仅能置于 -0.1 V 以上.

图 3 为金膜电极(a)和 NPGF 电极(b, 10 周期循环伏安处理)在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安曲线. 经造孔处理的 NPGF 电极,吸附氧的氧化及还原电流显著增大. 对还原电流积分(粗糙度 1 的金表面,吸附氧还原电量 $400 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), 10 周期循环伏安处理的 NPGF 电极(b)粗糙度为 43,为光滑

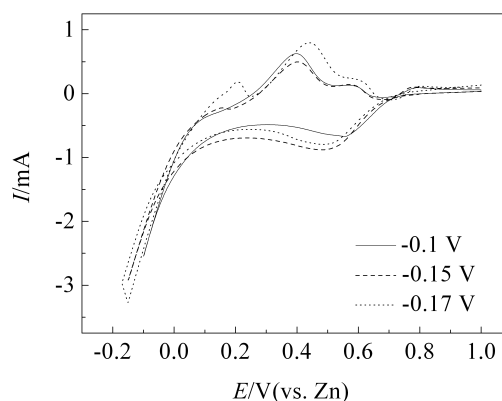


图 2 金膜电极在 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2/\text{DMSO}$ 溶液不同电位下限起扫的循环伏安曲线($50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 第 20 周期, $110 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 2 Cyclic voltammograms of gold films in $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2/\text{DMSO}$ solution with different low limiting potentials ($50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, the 20th cycles, $110 \text{ }^\circ\text{C}$)

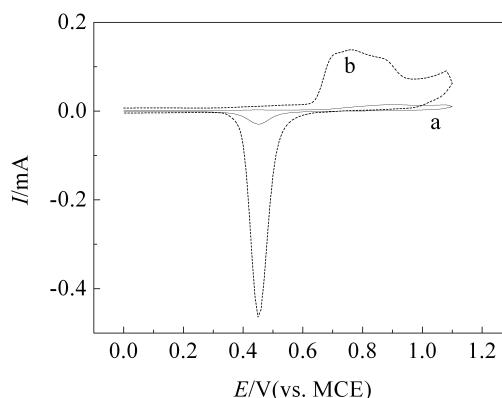


图 3 金膜电极(a)和 NPGF 电极(b, 循环伏安处理 10 周期)在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液的循环伏安曲线($50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Fig. 3 Cyclic voltammograms of gold film electrode (a) and NPGF electrode after 10 cycles of CV treatment (b) in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solutions (the scan rate is $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

金膜(a)的 8 倍.

图 4 分别示出光滑金膜和粗糙度 8、19、28 的 NPGF 的 SEM 照片. 不同粗糙度的 NPGF 可通过循环周数控制. 从照片看出,光滑金膜非常平整(A),当粗糙度为 8,其表面出现细小的孔洞(B);粗糙度进一步增大至 19,孔径加深,颗粒尺寸明显增大(C);粗糙度为 28,其明显呈网状孔结构(D). 显然,控制表面粗糙度可实现对 NPGF 孔径的调整.

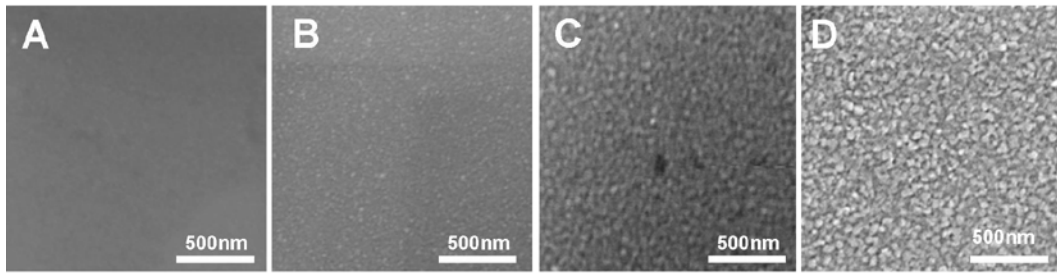


图4 光滑金膜(A)和粗糙度为8(B)、19(C)、28(D)的NPGF的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM images of bare gold film (A) and NPGF with a roughness factor of 8 (B), 19(C), 28(D)

2.2 NPGF 的 LSPR 效应研究

LSPR 是纳米材料特有的现象^[7-8],通常会导致对特定光的吸收,可用紫外-可见光谱测定^[9-10].其最大吸收波长和强度对纳米颗粒周围环境的折射率变化非常敏感,因此可获得纳米材料所处溶液或界面的定性和定量信息^[11-12].图5分别示出光滑金膜(a)和粗糙度为9(b)、19(c)的NPGF电极在60%乙二醇溶液中的吸收光谱.光滑金膜电极在整个紫外-可见光区无明显的吸收峰,不具有LSPR效应.粗糙度9的NPGF电极在450 nm处呈现明显吸收峰,归因于表面纳米结构产生的LSPR效应.而NPGF的LSPR效应并不是随着其表面粗糙度的增加而线性增加.如粗糙度19的NPGF电极,其450 nm处的吸收峰反而下降.这可能是纳米结构的骨架尺寸减小所致.据Mie散射理论^[13],球形金属颗粒的消光量与颗粒的大小成正比.当NPGF表面粗糙度过大,多孔结构的孔径增大,构成金属网

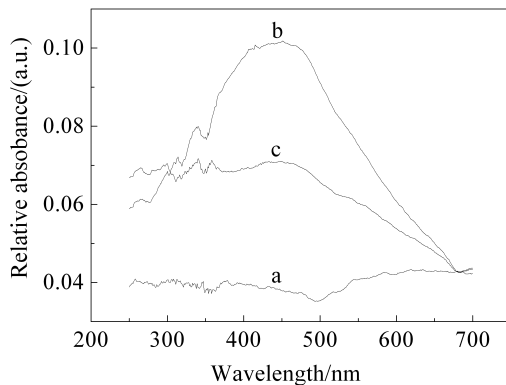


图5 光滑金膜(a)和粗糙度9(b)、19(c)的NPGF电极在60%(体积分数)乙二醇溶液中的紫外吸收光谱

Fig. 5 Absorbance spectra of bare gold film (a) and NPGF with a roughness factor of 9 (b) and 19 (c) in 60% (volume fraction) ethanediol solutions

状结构的骨架尺寸会减小,消光量降低,导致紫外吸收峰变弱.图6是粗糙度9的NPGF电极在不同浓度乙二醇溶液中紫外吸收峰强度变化曲线.从图6看出吸收峰强度与乙二醇溶液浓度间呈现线性关系,表明NPGF的LSPR效应可反映乙二醇浓度的定量变化^[6].应当指出的是,目前的研究结果显示NPGF的LSPR效应在检测介质浓度变化时的灵敏度较低,因此如何进行NPGF结构参数的优化以提高其检测灵敏度将是下一步工作的目标.

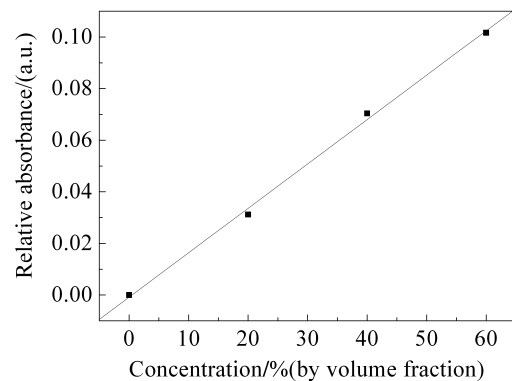


图6 粗糙度9的NPGF电极在不同浓度(体积分数)乙二醇溶液的紫外吸收峰强度($\lambda_{\max}=450$ nm)曲线

Fig. 6 Linear relationship between the concentration (volume fraction) of ethanediol solution and the intensity in absorbance peak of NPGF (with a roughness factor of 9) at $\lambda_{\max} = 450$ nm

3 结论

电化学去合金法制得50 nm厚NPGF,其表面形貌可由表面粗糙度评估.当扫描下限低于-0.1 V,控制伏安扫描的循环周数可获得不同粗糙度的NPGF.其表面粗糙度影响着NPGF的局域表面等离子体效应.在适宜的粗糙度下,利用NPGF的

LSPR 效应可实现乙二醇浓度的定量检测。

参考文献(References):

- [1] Liang Z, Susha A, Caruso F. Gold nanoparticle-based core-shell and hollow spheres and ordered assemblies thereof [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(16): 3176-3183.
- [2] Erlebacher J. An atomistic description of dealloying [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2004, 151: 614-626.
- [3] Senior N A, Newman R C. Synthesis of tough nanoporous metals by controlled electrolytic dealloying [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17: 2311-2316.
- [4] Jia F, Yu C, Ai Z, et al. Fabrication of nanoporous gold film electrodes with ultrahigh surface area and electrochemical activity[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(15): 3648-3653.
- [5] Dong H, Cao X. Nanoporous gold thin film: Fabrication, structure evolution, and electrocatalytic activity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 113(2): 603-609.
- [6] Yu F, Ahl S, Caminade A M, et al. Simultaneous excitation of propagating and localized surface plasmon resonance in nanoporous gold membranes [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(20): 7346-7350.
- [7] Ahl S, Cameron P J, Liu J, et al. A comparative plasmonic study of nanoporous and evaporated gold films[J]. *Plasmonics*, 2008, 3(1): 13-20.
- [8] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, et al. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2003, 107(3): 668-677.
- [9] Haes A J, Zou S, Schatz G C, et al. A nanoscale optical biosensor: The long range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(1): 109-116.
- [10] Mayer K M, Hafner J H. Localized surface plasmon resonance sensors [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6): 3828-3857.
- [11] Anker J N, Hall W P, Lyandres O, et al. Biosensing with plasmonic nanosensors[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(6): 442-453.
- [12] Haes A J, Hall W P, Chang L, et al. A localized surface plasmon resonance biosensor: First steps toward an assay for Alzheimer's disease [J]. *Nano Letters*, 2004, 4(6): 1029-1034.
- [13] Stuart D, Haes A, Yonzon C, et al. Biological applications of localised surface plasmonic phenomena[J]. *Nanobiotechnology*, 2005, 152(1): 13-32.

Fabrication and Localized Surface Plasmon Resonance of Ultrathin Nanoporous Gold Films

FENG Shi, CHEN Shu, YANG Qing, XIANG Juan*

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ultrathin nanoporous gold films (NPGF) with a thickness of approximately 50 nm were fabricated via electrochemical dealloy method. The morphology of NPGF was evaluated with a parameter of surface roughness. SEM results demonstrate that the fabrication of NPGF with different roughness factors can be achieved by controlling the circles of cyclic voltammetry. UV-Vis spectra indicate that the localized surface plasmon resonance (LSPR) of NPGF is affected by the roughness of NPGF. With the optimal roughness factor, NPGF displays a linear relationship between the ethanediol concentration and the absorbance intensity at $\lambda = 450$ nm. The LSPR effect of NPGF presents potential applications in quantitative detection of solution concentration.

Key words: ultrathin nanoporous gold film; electrochemical dealloy; localized surface plasmon resonance (LSPR)