

Journal of Electrochemistry

Volume 20
Issue 5 *Special Issue on Current
Electrochemistry (Editor: Professor JIANG Yan-
xia)*

2014-10-28

Fabrication of Pattern of Graphene Oxide and Au Nanoparticles by Microcontact Printing Technique

Wen-hui PANG

Xiao-jian XIAO

Meng-wei YE

Kai-chao DENG

Jing TANG

*Key Laboratory of Analysis and Detection Technology for Food Safety, Ministry of Education, College of
Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; jingtang@fzu.edu.cn*

Recommended Citation

Wen-hui PANG, Xiao-jian XIAO, Meng-wei YE, Kai-chao DENG, Jing TANG. Fabrication of Pattern of Graphene Oxide and Au Nanoparticles by Microcontact Printing Technique[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014 , 20(5): 452-458.

DOI: 10.13208/j.electrochem.131175

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol20/iss5/7>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.131175

Artical ID:1006-3471(2014)05-0452-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(5): 452-458

Http://electrochem.xmu.edu.cn

微接触印刷技术转移 Au 纳米粒子及 氧化石墨烯复合图案及其性质研究

庞文辉, 肖孝建, 叶梦薇, 邓凯超, 汤 傲*

(福州大学 化学化工学院, 教育部暨福建省食品安全和分析检测重点实验室, 福建 福州 350108)

摘要: 通过改良的“Hummers 方法”制得氧化石墨烯, 利用聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 弹性印章的微接触印刷技术, 以 Au 膜和氧化石墨烯溶液为“墨水”, 通过二次印章转移, 分别将 Au 纳米粒子和氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO) 转移至修饰了(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷 (APTES) 的 ITO 基底 (APTES/ITO) 表面. 利用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM)、原子力显微镜 (AFM) 等表征图案, 结果表明转移的 AuNPs 和 GO 组成的复合图案均匀, 致密性较好. 利用表面电势显微镜 (Surface Potential Microscope, SEPM, KFM) 测定了各部分的表面电势, 以 APTES/ITO 基底表面为表面电势零点, 各部分表面电势大小为: APTES/ITO > GO > Au (0, -11.6, -44.2 mV).

关键词: 氧化石墨烯; Au 纳米粒子; 微接触印刷技术

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

传统的微/纳米加工技术设备昂贵, 加工工艺复杂, 而且其加工环境和维护条件也极为苛刻. 微接触印刷技术 (μ CP) 系一种软光刻技术, 成本低廉、易操作. 其特点是以弹性模代替了光刻中使用的硬质模, 最常用的是聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 弹性印章, 通过 PDMS 印章和基底的相互接触实现印章表面吸附物种的转移. 石墨烯具有独特的导电、导热、高迁移率、高透光、高比表面积和高机械强度等特性. 目前, 石墨烯的图案化技术主要有掩膜印刷技术、过程直写技术和转移印刷技术等^[1]. 掩膜印刷技术由于受到光刻时光散射效应和与光掩膜接触造成的污染影响, 使图案化微/纳米结构的边缘部分无序, 并且整体图案中存在着部分缺陷, 从而影响石墨烯在微/纳米器件中应用^[2]. 过程直写技术可以直接通过激光或电子束照射基底而制得所需要的图案化微/纳米结构, 但其同样受到激光或电子束分辨率的影响而制约其发展应用^[3]. 转移印刷技术则主要基于软光刻技术制得 PDMS 印章以制备图案化微纳米结构. Liang 等^[4]利用 PDMS 印章与石墨烯之间的结合力和石墨烯与各种基底之间的结合力的不同, 成功转移印刷了图案化石墨烯微/纳米结构. 氧化型石墨烯 (Graphene

Oxide, GO) 制备简单, 成本低廉, 表面含有多种含氧官能团, 如羧基、羟基、环氧基等, 具有很好的水溶性. 因此, 可以通过滴涂^[5]、旋涂^[6-8]等方法在多种基底表面形成薄膜, 这对于图案化加工十分有利. 同时, 氧化型石墨烯表面的含氧官能团具有良好的化学修饰反应点位, 可以方便地修饰有机分子和蛋白质等分子. 通过对基底表面的物理化学修饰, 使其表面带有不同的官能团或电荷, 通过分子之间的共价键或静电力即可实现图案化的氧化型石墨烯的微/纳米结构的制备^[9].

作者课题组曾制备了 Au NPs 的微/纳米图案. 通过在 PDMS 印章表面化学镀金, 而后用 ITO 基底与已镀 Au 的 PDMS 印章表面接触并施加压力, 即可得到转移到 ITO 基底上的 Au 微/纳米结构^[10]. 本文在同一个 ITO 基底上, 转移并精确控制 Au NPs 和 GO 两种不同的材料, 控制不同材料的位置及结构是图案化转移技术的关键. 采用无氰化学镀金法在 PDMS 表面镀金, 再二次微接触印刷分别将 AuNPs 和 GO 从 PDMS 印章表面转移至修饰了(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷 (APTES) 的 ITO 基底上, 得到具有有序结构的 AuNPs 和 GO 的阵列图案. 采用扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜

收稿日期: 2014-02-08, 修订日期: 2014-04-08 * 通讯作者, Tel: (86-591)22866165, E-mail: jingtang@fzu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21073038, No. 21173048) 资助

(AFM)表征转移到基底上的 Au NPs 和 GO 图案,另外也采用原子力显微镜研究了 GO 和 Au NPs 的表面性质。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:三氯(1H,1H,2H,2H-全氟辛基)硅烷(Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane,97%,美国 Sigma-Aldrich); Sylgard-184 型聚二甲基硅氧烷(PDMS,美国 Dow Corning); 对氨基苯硫酚(p-Aminothiophenol,PATP,96%,美国 Acros Organics);(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷((3-Aminopropyl)triethoxysilane,APTES,美国 Acros Organics 公司); 异丙醇、丙酮、无水乙醇、铁氰化钾、亚铁氰化钾、葡萄糖、碳酸氢钾、氯化钾、氨水、过氧化氢、氯金酸、浓硫酸(98%)、 H_2O_2 (30%),焦磷酸钾和焦磷酸铜等均为分析纯。

仪器:使用上海辰华 CHI 614D 型电化学工作站测试电极的电化学性能,结合自制标准三电极电化学电解池,以 Pt 片辅助电极、饱和甘汞(SCE)参比电极、透明导电玻璃(厚 1.1 mm,电阻约 $100 \Omega \cdot cm^{-1}$,爱特鸥光电)工作电极组成三电极体系。数控超声波清洗器(KQ-50DE 型);等离子清洗机(YZD08-2C);日本 HITACHI 冷场发射扫描电镜(S-4800 FE-SEM);可进行表面电势测定的原子力显微镜(Nanoscope IIIID,Bruker Nano Inc);显微共聚焦激光拉曼光谱仪(Renishaw inVia)。XRD 的测试采用日本理学(Rigaku)公司生产的 D/Max-3C 型号 X 射线衍射仪($Cu K_{\alpha}$ 射线, $\lambda = 0.154 056 nm$)。

1.2 制备

1)氧化石墨烯

通过改良的 Hummers^[11-13]法得到氧化石墨,并将其溶液超声分散即可。

2)聚二甲基硅氧烷印章

将清洗干燥好的硅片母版置于塑料培养皿重,并与一个滴加有 1~2 滴(~800 μL)三氯(1H,1H,2H,2H-全氟辛基)硅烷的玻璃表面皿一同置于干燥器中,在干燥器中硅片母版表面自组装三氯(1H,1H,2H,2H-全氟辛基)硅烷 2 h,硅片表面形成疏水表面以利于 PDMS 印章与硅片母版的剥离。将 Sylgard-184 型 PDMS 单体和固化剂按重量比 10:1 置于塑料烧杯,充分搅拌均匀,在真空干燥箱中抽真空除气泡后浇铸于自组装过三氯

(1H,1H,2H,2H-全氟辛基)硅烷的硅片母版上,70 $^{\circ}C$ 固化 6 h。将其小心剥离即得与硅片母版表面微结构互补的 PDMS 印章,切割成所需尺寸备用^[14]。

3)PDMS 印章表面化学镀金—Au/PDMS

为保证化学镀金过程中 AuNPs 自由缓慢生长,实验过程中需采用水浴加热装置控制反应温度为 35 $^{\circ}C$ 。为避免化学镀金过程中由于 AuNPs 的自由沉降而引起的堆叠与镀金薄膜疏松,将 1% (w/v)HAuCl₄、200 $g \cdot L^{-1}$ KHCO₃ 和 2% (w/v)葡萄糖按体积比 2:1:1 配成镀金液,并将 PDMS 悬挂于镀金液上方,使具有微结构的 PDMS 一端浸没在镀金液中,35 $^{\circ}C$ 下反应 1.5 h。

4)APTES/ITO 基底

将清洁的 ITO 在 400 $mL \cdot min^{-1}$ 空气流量和 60 W 条件下于等离子清洗机中处理 1 min 进行活化^[15],而后浸于 5% (v/v)APTES 水溶液中自组装 2 h。又用二次水淋洗、氮气吹干、110 $^{\circ}C$ 烘干 30 min 固化得到 APTES 修饰的 ITO 基底。

5)转印 GO 与 Au 微/纳米结构到 APTES/ITO 基底

将 APTES/ITO 基底与 Au/PDMS 表面紧密接触并施加约 5 kPa 的压力 2 h,小心剥离后即得到转移到 APTES/ITO 基底的 Au 微/纳米结构(Au/APTES/ITO)。将 PDMS 印章在空气流量 400 $mL \cdot min^{-1}$ 和 60 W 功率条件下于等离子清处理 1 min,使 PDMS 印章表面具有亲水性,随之即将 PDMS 印章表面与 GO 溶液轻微接触使 GO 溶液浸润于 PDMS 印章整个表面,空气中自然晾干。又将 GO/PDMS 印章与 Au/APTES/ITO 紧密接触 1 min,小心剥离即可得转移 GO 和 Au 微/纳米结构复合结构的图案化基底。

在转印过程中,可通过改变制备 PDMS 印章的硅片母版的结构控制 AuNPs 和 GO 两种不同材料的结构。而 AuNPs 和 GO 的位置则是由 Au/PDMS 和 GO/PDMS 与 APTES/ITO 基底接触的先后顺序及其相对位置来控制,并且由于转印过程是在显微镜下进行的,因此可以明确地控制上下两种材料在水平方向上的相对位置。

1.3 AFM 检测

使用原子力显微镜测试表面电势(表面电势显微镜, Surface Potential Microscope, SEPM, KFM)。其主要通过调节针尖与样品表面的电压,抵消样品静电力,测定界面有效表面电势。测试样品表面

电势的范围 $-10 \sim 10$ V, 噪音水平 10 mV 左右. 表面电势成像方式: 将针尖首先在轻敲模式下扫描样品, 获取样品的形貌. 而后在抬高模式下, 压电陶瓷晶片停止振动, 在针尖上加一交流电压作探针振幅的起振方式, 针尖与样品之间产生振动的驱动力 $F\omega$: $F\omega = -\frac{\partial c}{\partial z} [\Delta\phi - V_{dc}] V_{ac} \sin(\omega t)$. 式中, $\Delta\phi$ 为探针与样品的接触电势差 (即测定样品的表面电势); $V_{dc} = V_{tip} - V_{sample}$ 针尖与样品间的直流电势差; V_{ac} 探针上的交流电势差. 在抬高模式, 探针以交流电压为振动电压, 同时对针尖外加直流电压. 当针尖与样品的电位相等, 即 $V_{dc} = \Delta\phi$ 时, $F\omega$ 为零, 针尖不再受到振动的驱动力, 记录此时 V_{dc} 即可确定样品表面电势.

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯表征

图 1A 是石墨和氧化石墨烯在 532 nm 的激发波长下的拉曼光谱图. Eda 等^[16]将碳基材料的拉曼光谱图在 ~ 1350 cm^{-1} 处 D 峰和 ~ 1580 cm^{-1} 处 G 峰归属于 sp^2 杂化碳振动峰, 并认为 D 峰是由于材料本身存在的缺陷而引起的芳香环上碳碳键的呼吸振动, 而 G 峰则主要是分子中芳香环和链的 sp^2 杂化碳伸缩振动, 故 D 峰强度也可视为碳材料的晶格缺陷或无序度的程度判据. 在 ~ 2680 cm^{-1} 处 2D 峰则系 D 峰倍频峰, 其波形和位置随 GN 层数不同而改变. D 峰则在材料存在缺陷时明显增强, 而 2D 峰在材料无缺陷就可明显增强. 石墨的拉曼光谱主要有 G 峰 (~ 1573 cm^{-1}) 和 2D 峰 (~ 2697 cm^{-1}); 氧化石墨烯则主要有 D 峰 (~ 1348 cm^{-1}) 和 G 峰 (~ 1595 cm^{-1}), 而 2D (~ 2697 cm^{-1}) 峰很弱. 因此, 氧

化石墨烯在 ~ 1348 cm^{-1} 处宽而强的 D 峰证明了其晶格中的存在大量的缺陷, 这归因于石墨在氧化过程石墨片层间插入了羧基、羰基、羟基和环氧基等官能团所造成, D 峰强度也从侧面反映了氧化石墨烯的氧化程度. 此外, 氧化石墨烯在 ~ 2697 cm^{-1} 处宽又弱的 2D 峰也说明其结构存在大量的缺陷和无序, 与文献报道数据一致^[17-19].

从图 1B 可以看出, 石墨在 $2\theta = 26.4^\circ$ 处有一个尖锐强衍射峰, 即石墨(002)面的衍射峰, 这说明石墨微晶片层的空间排列非常规整. 石墨氧化后, 石墨(002)面衍射峰很小, 而 $2\theta = 9.82^\circ$ 处呈现极强的衍射峰, 即氧化石墨烯(002)面的衍射峰, 石墨的晶型被破坏并生成新晶体. 对氧化石墨烯, 其晶面间距 d 越大, 其氧化程度越高, 即 2θ 角越小, 氧化石墨烯的氧化程度越高. 据氧化石墨的不同氧化程度, 其 2θ 角通常于 10° 左右. 按布拉格方程: $2d\sin\theta = n\lambda$, 计算出石墨晶面间距为 0.337 nm, 氧化石墨烯的晶面间距为 0.901 nm, 这与文献中报道的 XRD 图谱一致^[12-13, 20], 石墨充分氧化, 形成氧化石墨烯.

AFM 是可用于判断其氧化石墨烯(GO)是否完全剥离的有力手段. Park 等^[21]研究发现因 GO 的亲水性, 干燥 GO 和水合 GO 的晶面间距 $0.6 \sim 1.2$ nm. 图 2 中 AFM 测试 GO 的平均厚度约 0.93 nm ($0.6 \sim 1.2$ nm 之间), 与 XRD 谱图的晶面间距 0.901 nm 相近.

2.2 转移 GO 和 AuNPs 基底的表征

通过对基底修饰有利于 Au NPs 转移的自组装分子层, 可提高转移 AuNPs 图案化结构的完整性和致密度. 转移基底系 ITO 表面自组装了

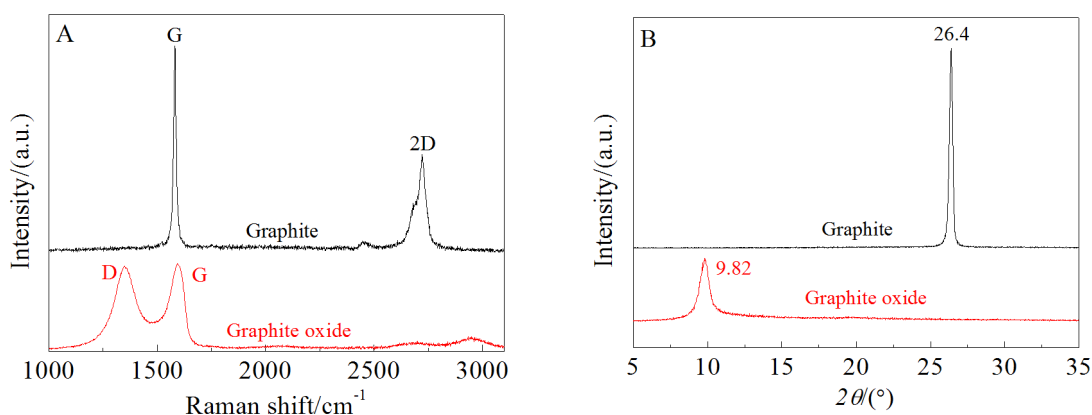


图 1 石墨和氧化石墨烯的拉曼光谱图(A)和 X 射线衍射(XRD)谱图(B)

Fig. 1 A. Raman spectra of graphite and graphene oxide; B. XRD spectra of graphite and graphene oxide

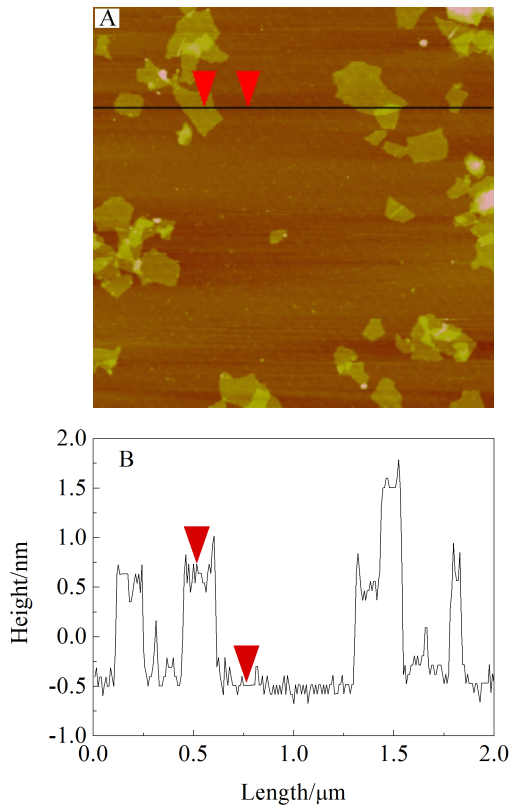


图 2 氧化石墨烯的 AFM 成像图(A)和高度分布图(B)
Fig. 2 AFM image (A) and section analysis (B) of graphene oxide

APTES 分子的 APTES/ITO. 为判断 APTES 可否成功自组装到 ITO 表面, 测试了 ITO 和 APTES/ITO 电极 (1 cm^2) 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS(pH=7.4)+ $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的循环伏安曲线和交流阻抗谱图 (如图 3). 图 3 曲线 a 为 ITO 作为工作电极的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 的氧化还原反应, 0.22 V 和 0.13 V 分别对应于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 氧化峰与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 还原峰. 曲线 b 为 APTES/ITO 作为工作电极的循环伏安曲线, 其 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 氧化峰与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 还原峰电位分别移动至 0.26 V 和 0.09 V , 其 ΔE_p 为 170 mV , ITO 电极 ΔE_p 仅 90 mV , 即自组装 APTES 的 ITO 电极的可逆性明显变差, 这说明 APTES 已经成功自组装到 ITO 表面. APTES 在 ITO 表面形成致密的单分子膜, 使 ITO 表面的电荷转移速率变慢, 其氧化还原峰电流明显降低, 电极可逆性变差. 插图 APTES/ITO 电极(b')的交流阻抗谱图与 ITO 电极(a')的相比, 其电化学电荷转移电阻 R_{ct} 明显增大.

由于 GO 是氧化石墨烯超声剥离后得到的, GO 表面会存在一些羧基、羟基等带负电荷的基团, 因

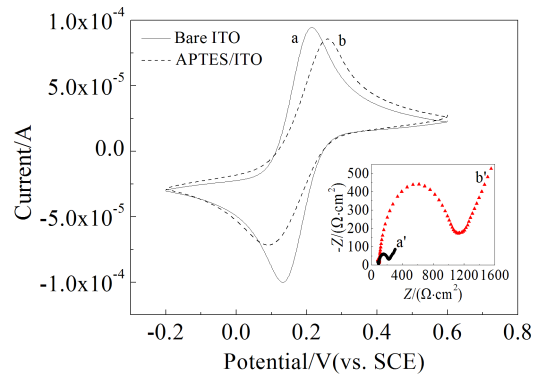


图 3 ITO(a,a') 和 APTES/ITO(b,b') 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS(pH=7.4)+ $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 体系的循环伏安曲线, 扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (插图为其相应的交流阻抗谱图)

Fig. 3 Cyclic voltammetric curves of ITO (a) and APTES/ITO (b) in solutions containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS (pH = 7.4) + $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Inset: Nyquist plots of the two electrodes (a' and b')

此其水溶液一般呈现弱酸性. APTES 是表面自组装技术中常用的氨基终端的硅烷化试剂^[22-23], 其分子一端的 $-\text{NH}_2$ 可在 GO 溶液中转变为 $-\text{NH}_3^+$, 因此对 GO 有一定的静电力吸附作用, 利于 GO 在基底的附着, 也利于 GO 从 PDMS 印章转移至 APTES/ITO 基底表面.

2.3 氧化石墨烯及 Au 纳米粒子复合图案基底的 SEM 和 AFM 表征

通过 μCP 技术将 Au/PDMS 印章表面的 AuNPs 转移至 ITO, 而后再将 PDMS 印章与 GO 溶液轻微接触使 GO 溶液浸润 PDMS 印章整个表面, 使 PDMS 印章于空气中自然晾干. 再将晾干后的浸润有 GO 的 PDMS 印章 (GO/PDMS) 与 Au/APTES/ITO 紧密接触 1 min . 图 4 是利用 μCP 技术转移到 APTES/ITO 基底表面的 AuNPs (A) 和 AuNPs/GO(B) 图案的 SEM 图. 由图可以看出, 转移至 APTES/ITO 基底表面的 AuNPs 和 AuNPs/GO 图案较为均匀和完整, 转移至 APTES/ITO(B) 基底上的光栅型 Au 微结构宽度为 $(3.7 \pm 0.1) \mu\text{m}$, 而转移 GO 微结构的宽度为 $(2.6 \pm 0.1) \mu\text{m}$. 这归因于 PDMS 印章是弹性印章, 转移 AuNPs 时在 PDMS 印章表面施加有约 5 kPa 的压力, 使 PDMS 发生一定的形变. 而转移 GO 时并未施加额外的压力, 故转移至 APTES/ITO 基底表面的 AuNPs 图案的宽

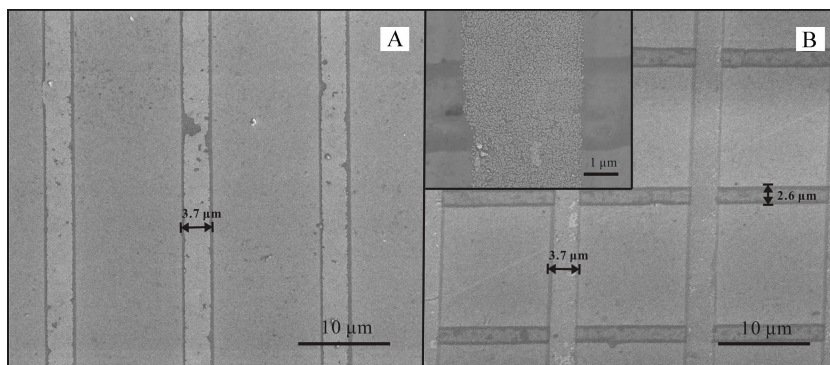


图 4 APTES/ITO 基底表面的 AuNPs(A)和 AuNPs/GO(B)图案的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of AuNPs (A) and AuNPs/GO (B) which were transferred to APTES/ITO substrate

度大于 GO 的,这也说明了额外的压力可以在一定程度上影响着 μ CP 技术转移的精度.从图 4B 中的插图亦可看出,转移至 APTES/ITO 基底表面的 AuNPs 系一层较为均匀的薄层纳米粒子,而转移的 GO 则呈现出在光栅型图案的边缘部分较中心部分厚的“咖啡环效应”,这是由于 AuNPs 是通过在镀金液中化学还原方法逐渐生长在 PDMS 印章的表面,因生长过程中 PDMS 表面印章浸润在溶

液内部,故 AuNPs 会在 PDMS 印章表面形成一层均匀的薄膜.而 GO 则是通过“蘸墨水”的方法浸润在 PDMS 印章表面,GO 溶液实际上是 GO 的悬浮液,在蒸发过程中会因为表面张力的作用使悬浮液中的 GO 向液渍的边缘移动,从而形成较为明显的“咖啡环效应”.

图 5 是利用 μ CP 技术转移至 APTES/ITO 基底表面的 AuNPs/GO 图案的 AFM 高度图(A)和表

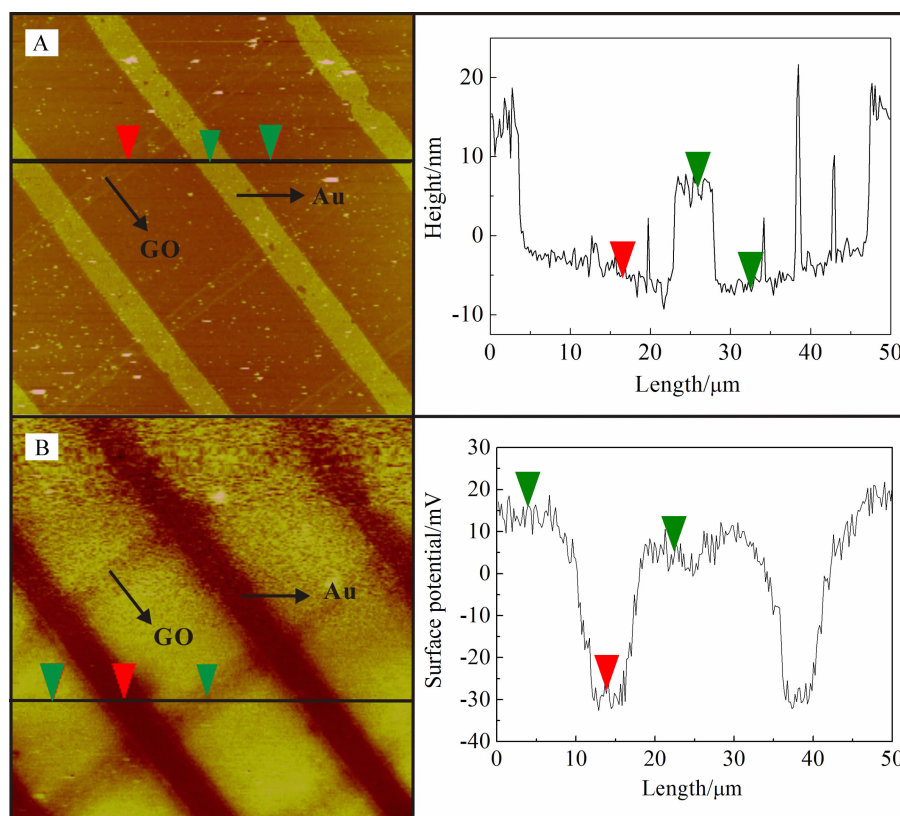


图 5 APTES/ITO 基底表面的 AuNPs/GO 图案的 AFM 高度图(A)和表面电势图(B)

Fig. 5 AFM images (A) and surface potential images (B) of Au NPs/GO which were transferred to APTES/ITO substrate

面电势图(B).由图 5A 可知,转移至 APTES/ITO 基底表面的 AuNPs/GO 图案的 Au 微结构部分厚度为 (14.0 ± 1.4) nm,而 GO 微结构部分厚度为 (2.6 ± 0.6) nm.此外,Au 微结构的 AuNPs 分布较均匀致密,而 GO 则也呈现出在光栅型图案的边缘部分较中心部分厚的“咖啡环效应”.图 5B 反映了 GO 和 Au 在 APTES/ITO 基底表面电势的不同,AuNPs/GO/APTES/ITO 基底可以分为 3 个等电势区域,即 Au、GO 及 APTES/ITO.以 APTES/ITO 基底表面为表面电势零点,则 Au 微结构部分的表面电势为 (-44.2 ± 2.6) mV,而 GO 微结构部分的表面电势为 (-11.6 ± 1.8) mV.实验数据表明,Au 及 GO 的表面电势比 APTES/ITO 基底低且 Au 的表面电势比 GO 的低,因此,推测电荷转移过程中电子是从 APTES/ITO 基底向 Au 和 GO 转移并且向 GO 转移的电子会比向 Au 的少,但关于电荷转移的推测还需更多后续实验进行验证.

值得一提的是,Jaafar 等^[24]研究了少层的 GO 在 Au、Si 及 HOPG 三种基底上的表面电势成像图.结果表明,GO 的表面电势随着 GO 层数的增加而减小,当 GO 的层数增加到 5 层时表面电势减小到一稳定恒值.从图 4B 和 5A 可以看出,GO 微结构边缘部分 GO 浓度较高,GO 片层数较多,即图 5B 边缘部分应较中心部分表面电势低,但从本实验并未明显观察到该现象,这是因为 Jaafar 等系在 60 °C 的高真空条件下测试的.由于实验条件的限制,实验过程会受到空气中水分子的影响,不能通过表面电势将 GO 层数进行区分,这也与 Jaafar 等证明的空气中的湿度及实验温度对 GO 的表面电势均有一定的影响相一致.Moores 等^[25]研究了 Au 基底上自组装硫醇分子,并通过 AFM 辅助手段在基底表面图案化自组装不同的硫醇分子,并表征了其表面电势的差别.自组装分子的可控性,也使得基底表面的表面电势相应可控,有望拓宽对蛋白质、DNA 等生物大分子的图案化自组装以及电荷和亲疏水性结合生物分子的生物传感器的应用.

3 结 论

通过改良的“Hummers 方法”制得氧化石墨烯,利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性印章的微接触印刷技术,首先直接将 AuNPs 转移到(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTES)的 ITO 基底(APTES/ITO)表面(Au/APTES/ITO).然后,以 GO 溶液为“墨水”,通过第二次的 μ CP 过程将 GO 转移到同一块

Au/APTES/ITO 基底表面,可得到分布均匀、致密性较好的 GO 和 AuNPs 复合图案化微/纳米结构.以 APTES/ITO 基底表面为表面电势零点,各部分表面电势:APTES>GO>Au(0,-11.6,-44.2 mV),有望拓展对研究蛋白质、DNA 等生物大分子的可控性图案化自组装的应用.

参考文献(References):

- [1] Zhou Y, Loh K P. Making patterns on graphene[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(32): 3615-3620.
- [2] Han M Y, Özyilmaz B, Zhang Y B, et al. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(20): 206805.
- [3] Zhou Y, Bao Q, Varghese B, et al. Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser writing[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(1): 67-71.
- [4] Liang X G, Fu Z L, Chou S Y. Graphene transistors fabricated via transfer-printing in device active-areas on large wafer[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(12): 3840-3844.
- [5] Devadas B, Rajkumar M, Chen S M, et al. Electrochemically reduced graphene oxide/neodymium hexacyanoferrate modified electrodes for the electrochemical detection of paracetamol[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7: 3339-3349.
- [6] Liu J Q, Yin Z Y, Cao X H, et al. Bulk heterojunction polymer memory devices with reduced graphene oxide as electrodes[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 3987-3992.
- [7] Robinson J T, Perkins F K, Snow E S, et al. Reduced graphene oxide molecular sensors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3137-3140.
- [8] Becerril H A, Mao J, Liu Z F, et al. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(3): 463-470.
- [9] Wang Z J, Zhou X Z, Zhang J, et al. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(32): 14071-14075.
- [10] Tang J(汤敬), Pang W H(庞文辉), Ren H(任禾), et al. Rapid transfer of Au nanoparticles pattern onto ITO substrates using microcontact printing technique[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2013, 29(3): 612-618.
- [11] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [12] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8):

- 4806-4814.
- [13] Xu Y X, Bai H, Lu G W, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(18): 5856-5857.
- [14] Qin D, Xia Y N, Whitesides G M. Soft lithography for micro- and nanoscale patterning[J]. *Nature Protocols*, 2010, 5(3): 491-502.
- [15] Tang J(汤傲), Tian X C(田晓春), Zhou F Q(周富庆), et al. Mechanism of Au electrodeposition onto indium tin oxide[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2011, 27(3): 641-646.
- [16] Eda G, Chhowalla M. Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(22): 2392-2415.
- [17] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 187401.
- [18] Zhao X, Zhang Q, Chen D, et al. Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2357-2363.
- [19] Ambrosi A, Bonanni A, Sofer Z, et al. Electrochemistry at chemically modified graphenes[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(38): 10763-10700.
- [20] Dreyer D R, Murali S, Zhu Y, et al. Reduction of graphite oxide using alcohols[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(10): 3443-3447.
- [21] Park S, An J, Jung I, et al. Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(4): 1593-1597.
- [22] Acres R G, Ellis A V, Alvino J, et al. Molecular structure of 3-aminopropyltriethoxysilane layers formed on silanol-terminated silicon surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(10): 6289-6297.
- [23] Ballarin B, Cassani M C, Scavetta E, et al. Self-assembled gold nanoparticles modified ITO electrodes: The monolayer binder molecule effect[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(27): 8034-8044.
- [24] Jaafar M, López-Polín G, Gómez-Navarro C, et al. Step like surface potential on few layered graphene oxide[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(26): 263109.
- [25] Moores B, Simons J, Xu S, et al. AFM-assisted fabrication of thiol SAM pattern with alternating quantified surface potential[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1): 185.

Fabrication of Pattern of Graphene Oxide and Au Nanoparticles by Microcontact Printing Technique

PANG Wen-hui, XIAO Xiao-jian, YE Meng-wei, DENG Kai-chao, TANG Jing*
(Key Laboratory of Analysis and Detection Technology for Food Safety, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) was prepared by modified Hummers method. Using the GO solution as "ink", Au nanoparticles (Au NPs) and GO were transferred to the surface of ITO substrate modified with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES/ITO) in a sequence. The transferred AuNPs and GO could form a uniform and dense composite pattern which was characterized by FE-SEM and AFM. Moreover, using the APTES/ITO substrate surface potential as zero, the sequences of the surface potential were APTES>GO>Au.

Key words: graphene oxide; Au nanoparticles; microcontact printing technique