

金納米結構的形狀控制電沉積

楊天*,†劉海清,†趙國華,†和Tetsu Tatsuma‡

中華人民共和國上海四平路 1239 號同濟大學化學系,郵編:200092;東京大學產業科學研究所,地址:目黑區駒場 4-6-1

日本東京 153-8505
收稿日期: 2006 年 8 月 16 日;最終形式:2006 年 9 月 21 日

本文報導了一種用於生長不同形狀的金納米結構的一步式、非模板化、低成本電化學方法。這是首次通過電化學過電位沉積 (OPD) 通過輕鬆控制沉积电位和 HAuCl_4 濃度,在多晶金基底上製備納米錐體、納米棒狀和球形金納米結構。X 射線衍射和電化學分析表明,與其他納米結構相比,金字塔結構更廣泛地以 (111) 面為主。具有各向異性結構的納米金字塔在可見光區域表現出廣泛的消光,這很可能是由於等離子體共振所致。具有金字塔結構的金電極的氧還原活性低於具有其他納米結構的電極,因為金(111)表面的活性低於(100)和(110)表面的活性。

介紹
在過去的幾十年裡,納米結構金屬顆粒的研究活動激增,特別是具有受控尺寸、形態和晶體取向的貴金屬納米顆粒,因為它們具有不同於塊體金屬的獨特物理和化學性質。1,2貴金屬納米棒、3納米線、4納米環、5納米帶、6和納米多面體7,8包括納米立方體、9納米棱柱、10和納米板11的合成已根據其在材料和器件中的潛在應用而被報導。特殊的電子、光學、熱學、催化或磁功能。1,2,12-14在貴金屬中,金因其穩定性和獨特的光學性質而具有重要意義。

在製造此類功能材料和器件時,有時將金屬納米粒子組裝到固體基底上很重要。帶電聚合物和其他功能性聚合物已用於將貴金屬納米顆粒作為單層錨定到各種基材上。15,16包括玻璃、半導體、金屬和碳。這種自組裝技術還可以通過逐層 (LBL) 組裝來製造堅固的多層膜。17,18除了聚合物之外,蛋白質 19和 DNA 20也被用作錨定劑。最近,開發了一種模板自組裝技術,通過使用納米多孔氧化鋁模板來製造三維納米顆粒陣列。21除了這些兩步方法之外,還報導了基於以下技術的金屬納米顆粒陣列的製造方法:電子束光刻 (EBL)22或納米模板。23,24然而,這些方法需要昂貴的設備或特殊模板。

另一種有用的方法是電化學沉積。25-29包括棒狀 28和樹枝狀 29a在內的各種形態的金納米結構已在無模板的一步過程中獲得,通常在添加劑如 Pb^{4+} 、25-28半胱氨酸、29或I-。29b然而,這些納米結構不一定是明確定義的。在本文中,我們展示了在濺射金膜上一步、廉價、非模板化電化學製造金字塔形、棒狀和球形金納米結構。該結構的特點是原子

力顯微鏡 (AFM) 、可見光譜 、X 射線衍射 (XRD) 和電化學方法 。還檢查了它們的氧還原電化學活性。

實驗程序化學品和材料 。四氯金酸 (III) (HAuCl₄)三水合物購自 Aldrich (密蘇里州聖路易)並按供貨形式使用 。氫氧化鈉和高氯酸購自和光純藥工業株式會社。

(日本大阪) 。本工作中使用的溶液是新鮮製備的 Milli-Q 水 。方塊電阻為 10-20 Ω cm⁻²的 ITO 塗層玻璃板購自 Asahi Glass (日本) 。

金納米結構的製備 。通過依次在以下溶劑中超聲處理 30 分鐘徹底清潔 ITO 塗層玻璃板 :肥皂水 、水 、純丙酮和 1 M NaOH 。然後 ,在乾淨的ITO玻璃板上濺射由AFM估計厚度約為50nm的金膜 。分別從含有 40 、4 和 40 mM HAuCl₄ 的 0.1 M HClO₄ 水溶液中電沉積金字塔形 、棒狀和球形金納米結構 ,相對於 Ag₂AgCl 分別在 -0.08 、-0.08 和 -0.2 V 下電沉積 2 分鐘。

儀器和測量 。使用原子力顯微鏡 SPA-300HV (Seiko Instruments Inc. ,日本)記錄納米結構金表面的圖像。

XRD圖譜是通過D/max2550VB3+/PC X射線衍射儀使用Cu (40 kV ,100 mA)獲得的 。納米結構表面的可見反射光譜由紫外可見分光光度計 MCPD-3000 (大塚電子 ,日本)收集 。所有電化學測試均採用 CHI 660 電化學工作站 (德克薩斯州奧斯汀市 CH 儀器)。

測量 ,這是用傳統的雙室三電極電化學電池進行的 。參比電極是KCl飽和Ag₂AgCl電極 ,而輔助電極是鉑絲 。金納米結構的真實表面積是通過計算H₂SO₄溶液中表面氧化物單層形成過程中消耗的電荷來確定的 。 30

結果和討論

金納米結構的形態 。在不同的實驗條件下 ,通過一步非模板電化學沉積法製備了各種形狀的金納米結構。

在目前的工作中 ,我們向電極施加足夠的負電勢 (相對於 Ag₂AgCl 為 -0.08 和 -0.2 V) ,以獲得三維結構。

納米結構金膜的形貌通過 AFM 進行表徵 (圖 1) 。如圖 1a 所示 ,在 40 mM HAuCl₄溶液中 ,在 -0.08 V 下相對於 Ag₂AgCl 進行沉積 ,得到納米錐體結構。另一方面 ,在較低的 HAuCl₄濃度 (4 mM) 下 ,獲得了棒狀納米結構 ,如圖 1b 所示 。在更負的電位 (-0.2 V)下 ,40 mM HAuCl₄溶液中形成相當無特徵的球形納米結構 (圖 1c) 。在納米金字塔的情況下 ,底部的邊長為50-200納米 ,高度為數百納米 。納米棒長到約 100 nm 寬 ,多達 200-300 個

納米長，或更長。納米球的直徑範圍為 70 至 100 nm。為了進行比較，濺射金基板的 AFM 圖像也顯示在圖 1d 中。其直徑為 25-50 nm 的球形形態無論在尺寸還是形狀上都與電化學沉積的納米結構明顯不同。

晶體學特徵。通過 XRD 研究了金納米結構的晶體取向。電沉積的金字塔形、棒狀和球形金納米結構的衍射峰分別如圖 2a-c 所示。觀察到的對應於 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 面的峰表明電沉積金由具有面心立方 (fcc) 結構的純晶體金組成。錐體的 (200) 峰與 (111) 峰的強度比

(0.059)、棒狀 (0.078) 和球形 (0.13) 結構遠低於標準文件 (JCPDS 0.33) 中報告的結構，11 表明金納米結構，特別是納米金字塔，優先以 (111) 方面。相反，與電化學沉積的納米結構相比，濺射金膜表現出不太顯著的 (111) 峰 (圖 2d)，表明 (100) 和 (110) 面構成了濺射金表面的相當大的一部分。順便提及，ITO 基板的 (222)、(441) 和 (622) 峰也在圖 2d 中可見。

還採用電化學方法進行特徵。眾所周知，不同的金刻面在酸性溶液中顯示出不同的循環伏安圖 (CV)。31 圖 3 描繪了在 0.01 M H₂SO₄ 水溶液中在納米結構金電極處收集的 CV。值得注意的是，金字塔納米結構的 CV (圖 3a) 的特徵是與 Ag/AgCl 相比在 +1.3 V 左右的氧化峰，是金 (111) 表面的特徵。31 在棒狀納米結構的 CV 的情況下和球形納米結構 (分別為圖 3b、c) 在 +1.1 V 左右出現一個小氧化峰，這表明金 (100) 和/或 (110) 面的存在，31 被觀察到，儘管仍然存在 (111) 表面的大峰。另一方面，對於濺射金的 CV，(111) 面的峰值要小得多。

重要的。這些結果與從 XRD 數據得出的結論定性一致。

因此，根據這些結果，可以合理地認為每個納米金字塔都是具有 (111) 面的金單晶。納米金字塔可以被認為是八面體金納米晶體的一部分，並且八面體金晶體通常被 (111) 麵包圍。眾所周知，(111) 面是 fcc 晶體的可能面中熱力學最穩定的面。因此，在富含 Au³⁺ 的溶液中，具有 (111) 面的晶體優先在溫和的電極電勢下生長是合理的，這使得晶體生長相對緩慢。

結論

在不同電位和不同 HAuCl₄ 濃度下電化學製備了金字塔形、棒狀和球形金納米結構。納米金字塔主要以 (111) 面為主。金字塔形納米結構

由於其各向異性形態和由於缺乏 (100) 和 (110) 面而具有低氧還原活性，因此表現出獨特的基於等離子體的顏色，(100) 和 (110) 面比 (111) 對反應更活躍。金納米結構的形狀控制沉積將有助於開發金膜，這些金膜可能適用於電催化、表面增強拉曼散射 (SERS)、表面等離子體傳感器 (SPR) 等。