

# 原位制备分级多孔纳米结构氧化铝/金薄膜电极

唐敏<sup>1,3</sup>, 陈丽娟<sup>1,2</sup>, 李加伟<sup>1,2</sup>, 张兰月<sup>1</sup>, 林新华<sup>1</sup>

- (1. 中国科学院合肥智能机械研究所 传感技术国家重点实验室, 合肥 230031;  
2. 中国科学技术大学 化学系, 合肥 230026; 3. 安徽师范大学 化学与材料科学学院  
安徽省化学与生物传感重点实验室, 安徽 芜湖 241000)

**摘要:** 采用与 MEMS 兼容的工艺, 自上而下制作了分级多孔纳米结构的氧化铝/金多层薄膜 (HNA F) 电极。利用扫描电子显微镜 (SEM)、能量散射谱 (EDS) 对上述多层薄膜电极结构进行了表征。SEM 图像显示底层金层为多孔结构, 上层阳极氧化铝层具有有序的多孔的结构特性。以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为探针, 通过循环伏安法分别评价了 HNA F 电极和传统的裸金薄膜电极的电化学性能。结果表明 HNA F 电极不仅对电子传递没有明显障碍, 而且对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 表现出更好的催化活性和更高的灵敏性。这种新颖的分级多孔纳米薄膜电极将在电流型电化学传感器领域具有广阔的应用前景。

**关键词:** 分级多孔纳米结构; 微机电系统 (MEMS); 氧化铝; 金; 薄膜电极; 电化学性能

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-4776 (2011) 07-0432-05

## In-Situ Fabricated Hierarchical Nanoporous Structure Alumina/Gold Film Electrode

Tang Min<sup>1,3</sup>, Chen Lijuan<sup>1,2</sup>, Li Jiawei<sup>1,2</sup>, Zhang Lanyue<sup>1</sup>, Lin Xinhua<sup>1</sup>

- (1. State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. Key Laboratory of Chemical and Biological Sensing of Anhui Province, College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China)

**Abstract:** The hierarchical nanoporous alumina/gold film (HNA F) electrode was fabricated by top-down method compatible with the micro-electromechanical systems (MEMS) technology. The microstructure of the HNA F electrode was characterized by scan electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The SEM images show that the random pores exist in the nanostructure gold under-layer and the anodic porous alumina (AAO) top-layer contain the orderly through-hole pores. Using hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) as electrochemical probes, the electrochemical properties of the HNA F electrode and the traditional bare gold film electrode were evaluated by cyclic voltammetry. The results demonstrate that the HNA F electrode not only has no obvious obstacle to electron transfer, but also exhibits the better catalytic activity and higher sensitivity to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. This novel hierarchical nanoporous film electrode will have wide application prospects in the field of current mode electrochemical sensors.

收稿日期: 2010-10-21

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK200137); 中国科学院合肥物质科学研究院青年人才基金

通信作者: 林新华, E-mail: Xhlin@iim.ac.cn

**Key words:** hierarchical nanoporous structure; micro-electromechanical systems (MEMS); alumina; gold; film electrode; electrochemical property

**DOI:** 10.3969/j.issn.1671-4776.2011.07.005 **PACC:** 6146

## 0 引言

为了提高电化学传感器的灵敏性、可靠性和稳定性, 对传统电极的设计和改性已进行了大量研究工作。金电极作为传统电极材料广泛用于电化学分析<sup>[1-2]</sup>。与传统金电极相比, 纳米结构的金电极具有大的比表面积, 表面存在大量的悬键和表面缺陷等活性中心, 极大地提高了电极电催化活性, 增加了电极的活性区域面积, 制作纳米结构金电极引起了人们的广泛关注<sup>[3-8]</sup>。目前制备纳米结构金电极的主要方法可分为“自上而下”<sup>[3-5]</sup>和“自下而上”<sup>[6-8]</sup>两大类。对纳米金粒进行自组装<sup>[3]</sup>或电沉积<sup>[4]</sup>也可以制备出金纳米电极。A. Doron 等人<sup>[3]</sup>在氧化铟锡 (ITO) 表面通过金胶体自组装制备了金胶体膜。N. Chandrasekharan 等人<sup>[4]</sup>以纳米结构的 TiO<sub>2</sub> 为模板采用电沉积方法自组装了纳米金膜。电化学实验结果表明, 相较于传统的裸金薄膜电极, 纳米金薄膜电极具有更高的电子迁移速率。此外, 对传统金电极材料进行电化学腐蚀也是制备纳米结构金电极的一种有效手段。F. Jia 等人<sup>[6]</sup>报道了以含有 ZnCl<sub>2</sub> 的苯甲醇溶液作为电解液, 对抛光的金电极做多次循环伏安扫描, 制备纳米结构金电极, 发现纳米结构金电极的电化学信号强度是相应传统金电极的 1.5 倍。B. Rezaei 等人<sup>[8]</sup>基于连续脉冲电势 (CPP) 在金多晶电极上制备了纳米多孔结构金薄膜, 增大了电极活性区域面积, 提高了电荷转移效率, 改善了原有电极的性能。

无机通孔多孔材料不仅具有优异的机械、热和化学稳定性以及良好的生物兼容性, 而且具有大的比表面积、好的吸附和渗透性, 使得其非常适合作为电极表面的改性材料<sup>[9]</sup>。一些研究结果表明, 在电极表面可以原位制备出孔道相连或孔道垂直于基材的电极表面改性层, 提高电活性试剂向电极表面的扩散效率<sup>[10-13]</sup>。A. Walcarius 等人<sup>[11]</sup>通过电化学辅助自组装的方法, 在各种导电基体上原位制备了通道垂直于基体表面的介孔二氧化硅膜。电化学测试表明六氨合钌([Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>)和二茂铁基乙

醇可以从溶液中通过孔道垂直于基体电极表面的改性介孔膜向电极扩散。A. oux 等人<sup>[12]</sup>亦采用类似的电场辅助方法自组装制备出孔道高度有序且取向垂直于电极表面的介孔二氧化硅膜。伏安实验结果表明, 电活性物质可以通过膜向电极表面快速迁移, 表观扩散系数高达  $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。阳极氧化铝 (AAO) 具有孔道垂直于膜表面的有序纳米孔, 用于电极表面的改性亦具有广阔的前景<sup>[14-16]</sup>。AAO 膜作为生物活性物质的载体, 被置于铂电极的表面<sup>[14]</sup>。结果表明 AAO 膜可以保存大量的生物活性物质, 并促进了电活性物质向电极表面的扩散。但是, AAO 脆性大、难于处理<sup>[17]</sup>, 使其难以大规模地应用于电极表面的改性。

本文介绍了一种用于原位制备 AAO 改性纳米多孔金薄膜电极的简单可靠的自上而下方法。该方法克服了 AAO 膜作为电极改性层易脆、难于操作的缺点。尽管目前有关 AAO 和多孔金薄膜制备和应用研究很多, 但还未见把 AAO 和多孔金薄膜结合在一起, 制备出分级纳米多孔结构电极并对其电化学性质进行研究的报道。本文工作重点在于分级多孔纳米结构 AAO/金膜电极的制备, 并为评价其电化学性质进行了一系列电化学测试。

## 1 实验

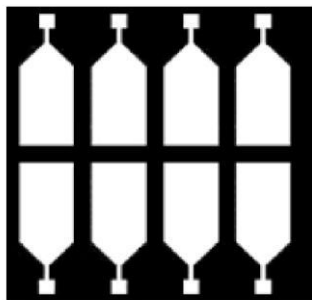
### 1.1 实验材料及试剂

磁控溅射用铝 (Al) 靶、钛 (Ti) 靶和金 (Au) 靶纯度都为 99.99% (购于北京有色金属研究院)。玻璃片或氧化后的硅片为基片。草酸、磷酸、氢氧化钠和过氧化氢等试剂均为分析纯, 直接使用未作进一步提纯, 实验过程中使用的水为二次蒸馏水。

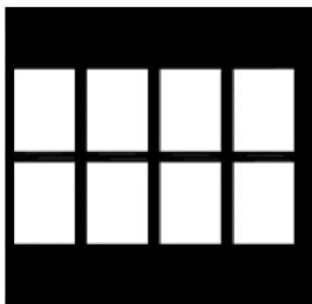
### 1.2 实验方法

基于阳极氧化技术和光刻-剥离工艺制备分级多孔纳米结构氧化铝/金多层薄膜电极。为了制作  $4 \times 2$  电极阵列, 在光刻-剥离工艺过程中采用三种不同的光刻掩膜版分别对 Au 薄膜、Al 薄膜和 SiO<sub>2</sub> 薄膜进行图形化, 所用光刻掩膜版如图 1 所

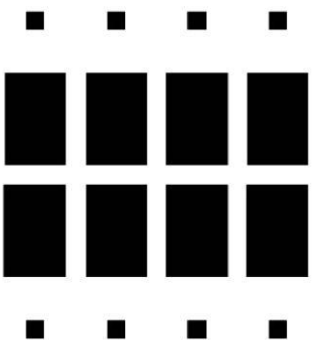
示。Au 薄膜、Al 薄膜和 SiO<sub>2</sub> 薄膜全部采用真空磁控溅射镀膜系统沉积，厚度分别为 150, 500 和 600 nm。SiO<sub>2</sub> 薄膜作为绝缘层用于消除阳极氧化过程中电场的边缘效应，同时可以精确控制电化学测试过程中电极表面的活性区域面积。另外，为了改善 Au 薄膜与基片之间的结合强度，在 Au 薄膜与基片之间引入厚度为 30 nm 的钛层。图 2 (a) 给出了阳极氧化前，在清洗后基片上磁控溅射沉积 SiO<sub>2</sub>/Al/Au/Ti 多层薄膜的截面示意图，图 2 (b) 为阳极氧化后多层薄膜的截面示意图。



(a) 用于图形化 Au 薄膜的光刻掩膜版



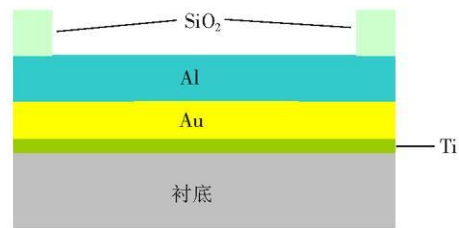
(b) 用于图形化 Al 薄膜的光刻掩膜版



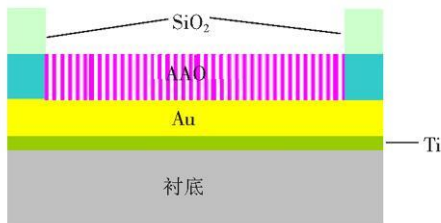
(c) 用于图形化 SiO<sub>2</sub> 薄膜的光刻掩膜版

图 1 用于图形化 Au 薄膜、Al 薄膜和 SiO<sub>2</sub> 薄膜的光刻掩膜版

Fig 1 Photolithography masks used to pattern Au, Al and SiO<sub>2</sub> films



(a) 阳极氧化前



(b) 阳极氧化后

图 2 阳极氧化前后多层薄膜的横截面示意图

Fig 2 Cross-section schematic diagrams of the multilayer films before and after anodic oxidation

在 0.3 mol/L 的草酸溶液中，温度为 2 ℃、电压为 30 V 的条件下对 Al/Au/Ti 多层薄膜进行二次阳极氧化。在此过程中，开始电流较大达 45 mA，然后迅速降低并稳定在 4 mA 左右，达到阳极氧化终点时氧化电流突然变大，如图 3 所示。阳极氧化后薄膜颜色变为深紫色。

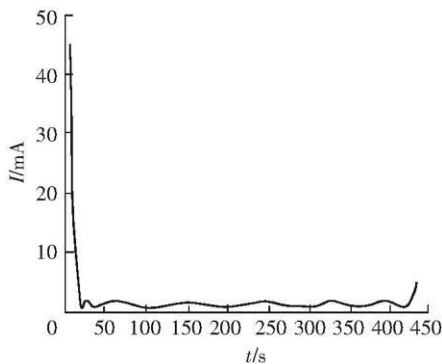


图 3 阳极氧化过程中电流随时间的变化曲线

Fig 3 Variation curve of the current with the time in anodic oxidation process

### 1.3 微观结构表征及电化学测试

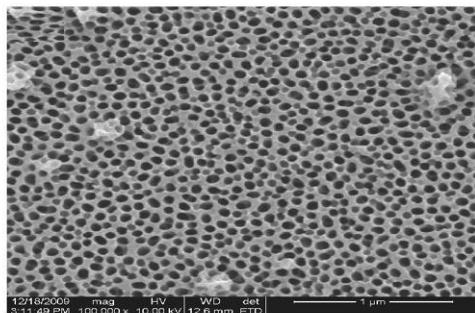
采用扫描电镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 表征了分级多孔纳米结构氧化铝/金多层薄膜电极的微观结构。在电化学工作站 (CH In-

strument, China) 上测试了电极的电化学性质。电化学电池是由三电极系统组成, 其中分级多孔纳米结构氧化铝/金多层薄膜电极为工作电极; 铂丝为对电极; Ag/AgCl (饱和) 电极为参比电极。本文中的所有电势均参考饱和 Ag/AgCl 电极。

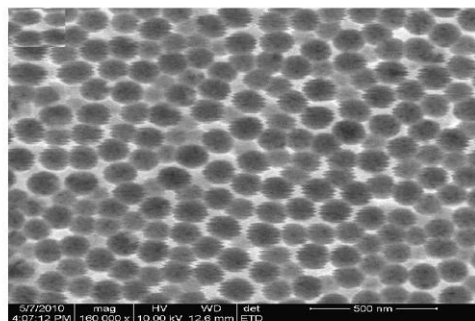
## 2 结果与讨论

### 2.1 分级多孔纳米结构的氧化铝/金多层薄膜电极的微观结构

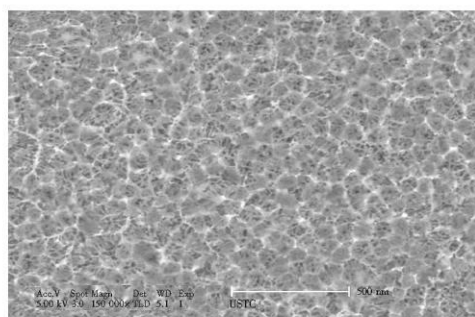
图 4 给出了对 Al/Au/Ti 多层薄膜进行阳极氧化, 并分别扩孔 30 和 60 min 后得到的分级多孔纳米结构的氧化铝/金多层薄膜电极微观结构的 SEM 图。由图 4 (a) 可以看出, 阳极氧化后, 表层 Al 转变为孔道有序的 AAO 层。在质量分数 5% 磷酸溶液中扩孔 30 min 后, 孔径尺寸约为 80 nm。当扩孔时间增加到 60 min 时, 孔径则扩大到约 120 nm (图 4 (b))。此时, 部分 AAO 孔壁完全被溶解, 孔道不完整。同时, 由于溶解作用, AAO 层也变薄。另外, 从图 4 (b) 可以发现, 由于 AAO 层太薄以致可以看到在膜孔道底部存在许多小孔。为了进一步研究分级多孔纳米结构的氧化铝/金多层薄膜电极的内部微结构, 用 0.25 mol/L 的 NaOH 溶液溶解除去电极的 AAO 表层。图 4 (c) 和 (d) 分别是除去 AAO 层后分级多孔纳米结构的氧化铝/金多层薄膜电极的表面 SEM 图和 EDS 图谱。尺寸约为 10 nm 的微小细孔分布在除去 AAO 表层后的电极表面 (图 4 (c))。相应的 EDS 分析结果显示除去 AAO 表层后电极表面的主要成分为金 (图 4 (d))。这些实验结果说明阳极氧化后, 金层亦转变为具有纳米多孔结构的金层, 并且暴露于表层 AAO 孔道的底部。也就是说, 在阳极氧化和扩孔之后, 形成了具有通孔特性的 AAO 表层膜, 金底层暴露于 AAO 膜孔洞的底部。此外, 通过比较图 4 (b) 和 (c) 可以进一步发现, 纳米孔仅存在于暴露于 AAO 膜孔道底部的金底层上。这说明 Al/Au/Ti 多层膜在 0.3 mol/L 的草酸溶液中阳极氧化后, 转变成分级多孔纳米结构的氧化铝/金多层薄膜电极, 图 2 (b) 即为该电极的截面示意图。



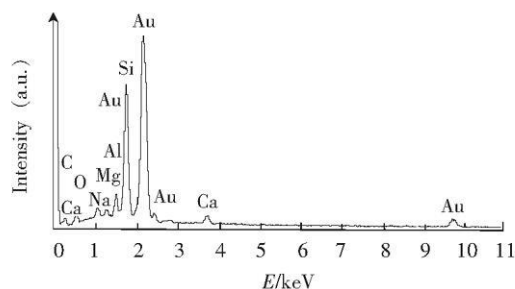
(a) 扩孔 30 min



(b) 扩孔 60 min



(c) 在 0.25 mol/L 的 NaOH 溶液中湿化学腐蚀去除 AAO 表层后的照片



(d) 纳米多孔 Au 底层的 EDS 图谱

图 4 阳极氧化并扩孔得到的分级多孔纳米结构的氧化铝/金多层薄膜电极 SEM 图

Fig 4 SEM images of the hierarchical nanoporous alumina/gold multilayer film electrode obtained by anodic oxidation pore widening

## 2.2 分级多孔纳米结构的氧化铝/金多层薄膜电极的电化学表征

为了研究分级多孔纳米结构氧化铝/金多层薄膜电极的电化学性质, 利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为氧化还原探针, 以循环伏安法进行了电化学测试。工作电极为通过阳极氧化 Al/Au/Ti 多层薄膜并扩孔 30 min 得到的分级多孔纳米结构氧化铝/金多层薄膜电极。图 5 为分级多孔纳米结构的氧化铝/金多层薄膜电极的  $I-V$  曲线, 该曲线是在  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、pH 值为 6.85 的  $0.1 \text{ mol/L}$  磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 中扫速为  $20 \text{ mV/s}$  时得到的。 $I-V$  曲线存在一个明显氧化峰, 其峰电位在  $0.534 \text{ V}$  左右, 峰电流为  $7.295 \times 10^{-5} \text{ A}$ , 这表明电子可以在下面的金底层和  $\text{H}_2\text{O}_2$  之间有效地传递。该结果与分级多孔纳米结构的氧化铝/金多层薄膜电极中 AAO 表层具有通孔特性相一致。另外, 为了与裸金薄膜电极性能进行比较, 本文对  $\text{H}_2\text{O}_2$  在裸金薄膜电极上的响应也进行了测试。从图 5 可以看到  $\text{H}_2\text{O}_2$  在裸金薄膜电极上氧化峰电位约为  $0.642 \text{ V}$ , 比分级多孔纳米结构氧化铝/金多层薄膜电极增加了  $0.108 \text{ V}$ 。此外,  $\text{H}_2\text{O}_2$  在分级多孔纳米结构的氧化铝/金多层薄膜电极上的峰电流比在裸金薄膜电极上高 30% (图 5)。这表明, 尽管部分表面被绝缘的氧化铝表层覆盖, 相对于裸金薄膜电极, 分级多孔纳米结构的氧化铝/金多层薄膜电极对  $\text{H}_2\text{O}_2$  具有更好的催化活性和更高的敏感度。在电化学分析中, 纳米多孔金电极具有优良的电化学响应<sup>[18]</sup>, 这与纳米多孔金电极具有高的比表面积、

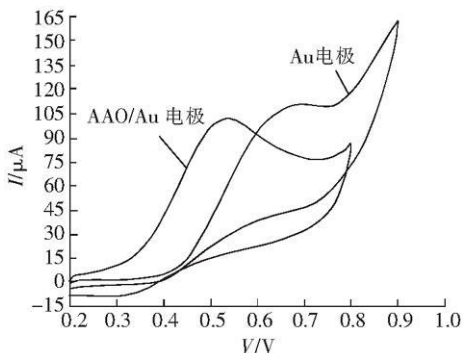


图 5 分级多孔纳米结构氧化铝/金多层薄膜电极和裸金薄膜电极的  $I-V$  曲线

Fig. 5  $I-V$  curves of the hierarchical nanoporous alumina/gold multilayer film electrode and bare Au film electrode

存在大量的低配位金原子有关。因此, 在阳极氧化过程中生成的纳米多孔金底层导致  $\text{H}_2\text{O}_2$  在分级多孔纳米结构的氧化铝/金多层薄膜电极上氧化峰电位降低和峰电流密度增加。

## 3 结 论

采用与微电子机械系统 (MEMS) 技术相兼容的自上而下的方法制备了分级多孔纳米结构氧化铝/金多层薄膜电极。结果显示上层氧化铝层即阳极氧化铝层具有有序的多孔结构特性, 其孔道垂直于电极表面, 无障碍层, 具有穿孔特性, 根据扩孔时间长短, 孔径在  $80 \sim 120 \text{ nm}$  可调, 底层金层亦为多孔结构, 孔尺寸约为  $10 \text{ nm}$ 。一系列电化学试验结果表明与裸金薄膜电极相比,  $\text{H}_2\text{O}_2$  在分级多孔纳米结构的氧化铝/金多层薄膜电极上氧化峰电位降低和氧化峰电流增加, 这说明与常规裸金薄膜电极相比, 分级多孔纳米结构的氧化铝/金多层薄膜电极对过氧化氢具有更好的催化氧化性能和更佳的电流响应, 其电化学性能的提高归因于电极中氧化铝顶层的通孔特性和纳米多孔金底层的存在。

## 参考文献:

- [1] LIU T, LI M, LI Q. Electroanalysis of dopamine at a gold electrode modified with N-acetylcysteine self-assembled monolayer [J]. Talanta, 2004, 63 (4): 1053-1059.
- [2] TURKMAN I, MANDLER D. Self-assembled monolayers in electroanalytical chemistry: application of  $\omega$ -mercapto-carboxylic acid monolayers for electrochemical determination of ultralow levels of cadmium (II) [J]. Analytical Chemistry, 1994, 66 (1): 58-63.
- [3] DORON A, KATZ E, WILLNER I. Organization of Au colloids as monolayer films onto ITO glass surfaces: application of the metal colloid films as base interfaces to construct redox-active monolayers [J]. Langmuir, 1995, 11 (4): 1313-1317.
- [4] CHANDRASEKHARAN N, KAMAT P V. Assembling gold nanoparticles as nanostructured films using an electrophoretic approach [J]. Nano Letters, 2001, 1 (2): 67-70.
- [5] WAN L, BAI J, HUAN P, et al. Nanostructured gold colloid electrode based on in situ functionalized self-assembled monolayers on gold electrode [J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8 (12): 1825-1829.
- [6] 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.

(下转第 449 页)



- cle optics: sensing with nanoparticle arrays and single nanoparticles [C] // Proceedings of Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials II. Bellingham, WA, 2003: 197–207.
- [8] LASNE D, BLAB A, BERCIAUD S, et al. Single nanoparticle photothermal tracking (SNaPT) of 5-nm gold beads in live cells [J]. *Biophys J*, 2006, 91 (12): 4598–4604.
- [9] STUART D A, YUEN J M, SHAH N, et al. In vivo glucose measurement by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Anal Chem*, 2006, 78 (20): 7211–7215.
- [10] CHEN C C, LIN Y P, WAN C W, et al. DNA-gold nanorod conjugates for remote control of localized gene expression by near infrared irradiation [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128 (11): 3709–3715.

- [11] BRAUN B, PALLAORO A, WU , et al. Laser-activated gene silencing via gold nanoshell-siRNA conjugates [J]. *ACS Nano*, 2009, 3 (7): 2007–2015.



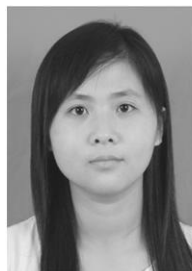
## 作者简介:

蔡浩原 (1977—), 男, 广西桂平人, 博士, 副研究员, 主要从事微纳传感器的研究工作, 目前主要研究方向为表面等离子体谐振 SPR 传感技术、微流控芯片和微纳机电系统 (MEMS/NEMS)。

## (上接第 436 页)

- [7] SZAMOCKI R, VELICHKO A, HOLZAPFEL C, et al. Macroporous ultramicroelectrodes for improved electroanalytical measurements [J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79 (2): 533–539.
- [8] REZAEI B, DAMIRI S. Fabrication of a nanostructure thin film on the gold electrode using continuous pulsed-potential technique and its application for the electrocatalytic determination of metronidazole [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55 (5): 1801–1808.
- [9] WALCARIUS A, KUHN A. Ordered porous thin films in electrochemical analysis [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2008, 27 (7): 593–603.
- [10] ISPAS C, SOKOLOV I, ANDREECU S. Enzyme-functionalized mesoporous silica for bioanalytical applications [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393 (2): 543–554.
- [11] WALCARIUS A, SIBOTTIER E, ETIENNE M, et al. Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films [J]. *Nature Materials*, 2007, 6 (8): 602–608.
- [12] OUX A, ETIENNE M, AUBERT E, et al. Oriented mesoporous silica films obtained by electro-assisted self-assembly (EA-SA) [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21 (4): 731–741.
- [13] RICHMAN E K, BREZESINSKI T, TOLBERT S H. Vertically oriented hexagonal mesoporous films formed through nanometre-scale epitaxy [J]. *Nature Materials*, 2008, 7 (9): 712–717.
- [14] DARDER M, ARANDA P, MANOVA E, et al. Encapsulation of enzymes in alumina membranes of controlled pore size [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 495 (1/2): 321–326.
- [15] HEILMANN A, TEUSCHER N, KIESOW A, et al. Nanoporous aluminum oxide as a novel support material for enzyme biosensors [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2003, 3 (5): 375–379.

- [16] YAN Z, SIS, DAI H, et al. Piezoelectric urea biosensor based on immobilization of urease onto nanoporous alumina membranes [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, 22 (12): 3283–3287.
- [17] RABIN O, HERZ P R, LIN Y M, et al. Formation of thick porous anodic alumina films and nanowire arrays on silicon wafers and glass [J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13 (8): 631–638.
- [18] HUAN J F, SUN I W. Fabrication and surface functionalization of nanoporous gold by electrochemical alloying/dealloying of Au-Zn in an ionic liquid, and the self-assembly of L-cysteine monolayers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15 (6): 989–994.



## 作者简介:

唐敏 (1985—), 女, 安徽阜阳人, 在读硕士, 主要从事生物传感器的研究;



林新华 (1975—), 男, 安徽望江人, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事功能薄膜材料及生物传感器和磁性敏感元件的研究。