

湿化学镀 SPR 金基底及其性能表征

周宥辰, 王艳艳, 马志方, 姜艳霞*, 邱 瑾, 孙世刚

(厦门大学 化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 建立一种由单一水相操作的表面等离子体共振法 (SPR) 制备金基底. 即: 在 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 修饰的玻璃片上自组装一层细小的金胶纳米粒子, 以此为催化模板, 利用化学镀技术在纳米尺度范围内控制金膜的均匀增长, 获得优异 SPR 信号响应所需要的金膜形貌和厚度. 紫外光谱 (UV-vis), 透射电镜 (TEM) 观测表明, 纳米金膜催化模板粒径约为 2.5 nm. 扫描电镜 (SEM) 观察湿化学镀 SPR 金基底均匀分布, 粒径约为 40 nm. 与商品化真空镀金基底相比, 湿化学镀金基底对乙醇的 SPR 响应强度相当, 且可调控性更高.

关键词: 表面等离子体共振光谱 (SPR); 湿化学镀法; 自制 SPR 金基底; 商业 SPR 金基底

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

表面等离子体激元共振光谱 (Surface Plasmon Resonance, SPR) 是一种灵敏的光学测量方法, 可用于测量痕量的表面吸附物和微小的分子构型变化. 在几百纳米范围内 SPR 对其界面物质的折射率及厚度非常敏感, 近年来有着长足的提高. SPR 应用包括: 薄膜、自组装单分子层的形成及性质, 蛋白质、核苷、医药品、表面活性剂等分子间的交互作用^[1-9]. SPR 金基底的制备与开发是 SPR 检测技术的关键. 商品化 SPR 金基底虽有高的稳定性和重现性, 但可控性极低. 对 SPR 检测技术, 金基底厚度的可控性至关重要. 研究表明最佳 SPR 响应信号的金基底厚度是 56.1 nm^[10-12], 而商品化 SPR 金基底厚度统一固定为 50 nm. 这就影响了 SPR 响应增强^[13] 以及分子生物的研究. 商品化 SPR 金基底价格昂贵, 限制其测量技术的应用^[14].

目前湿化学镀金基底大多以甲醇作溶剂, 但在组装过程中需要更换溶剂, 难免污染催化模板, 成功率较低^[15-16]. 本文采取在单一水环境下制备金基底, 即可获得厚度与粗糙度可控、适用于 SPR 检测响应的金基片. 此法无需氮气表面吹干, 避免污染, 操作简便. 湿化学法镀金基底同样适用于电化学和 SPR 联合研究.

1 实 验

1.1 金胶体

将 1 mL $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1%) 溶液加入于 100 mL 水中, 剧烈搅拌 1 min, 添加 1 mL 柠檬酸钠 (1%) 溶液, 混匀搁置 (1 min), 移入 1 mL 含 NaBH_4 (0.075%) 的柠檬酸钠 (1%) 溶液, 剧烈搅拌 (5 min) 之后即可将产物于 4 °C 下贮存备用.

1.2 基 底

以与 SPR 棱镜折射率相同的 BK7 玻璃片为基底, 玻璃片与器皿经洗液浸泡过夜, 二次水冲洗; 放入 Piranha 溶液 (新配置的硫酸: 30% 过氧化氢 = 3: 1) 中, 70 ~ 90 °C 水浴加热 20 min. 再将玻璃片用去离子水充分淋洗, 尔后浸于 APTMS (5%) 水溶液中进行表面硅烷化修饰 (室温, 12 h), 修饰后玻璃片以去离子水冲洗干净, 立即浸入胶体金溶液中组装金纳米粒子.

1.3 湿化学镀金

图 1 给出湿化学镀金过程示意: 将修饰纳米 Au 单层膜的玻璃片浸入 5 mL 的镀金液 (0.4 mmol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ + 0.1% HAuCl_4 的混合溶液), 在振动玻璃容器的状态下施加湿法镀金, 这是关键的操作步骤. 随着时间延长, 玻璃片表面的颜色逐渐由粉红色向紫色、深蓝色转变, 最终呈金色. SPR 响应优异施镀时间约为 5 ~ 8 min. 完成

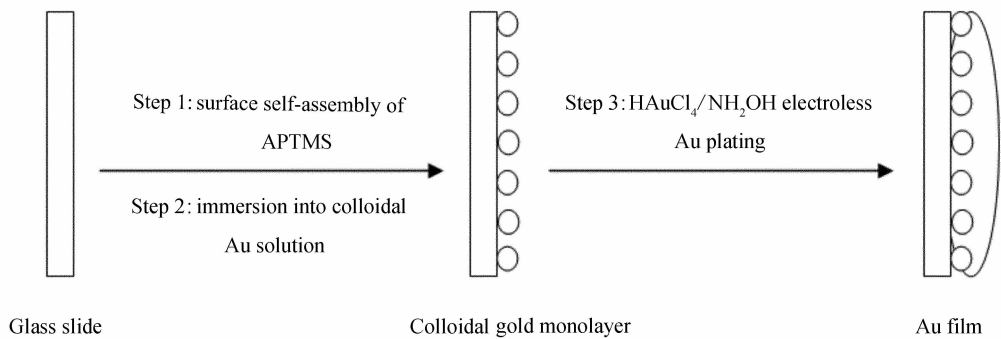


图 1 湿化学 SPR 金基底的示意图

Fig. 1 Assembly strategy for SPR substrates by electroless Au plating on surface-confined colloidal Au layer

后,基底用二次水冲洗干净,存放于干燥器中备用.

1.4 仪 器

样品形貌 TEM 使用 JEM-100CXII 仪(日本电子株式会社)观测,UV 光谱仪 UV-2100(日本岛津公司)检测样品谱图.

1.5 SPR 流动注射与 EC-SPR 测试

使用的 BI 1000 型等离子体共振光谱仪(美国 Biosensing Instrument 公司),以超纯水为标定溶液模拟流动注射体系测定湿化学镀金基底对酒精的响应,载液为 Mili-Q 超纯水 ($18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$),样品液 0.1%、0.2%、0.5%、1% 和 2% (by volume) 酒精溶液,流速 $50\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$.

电化学-表面等离子体联用 (EC-SPR):即 CHI 660A 型电化学工作站与 BI 1000 型等离子体共振光谱联合测试湿化学镀金膜基底的电化学特征,电解液:0.5 mol/L H₂SO₄,电位区间: $-0.3\sim1.4\text{ V}$,扫描速率:100 mV/s.

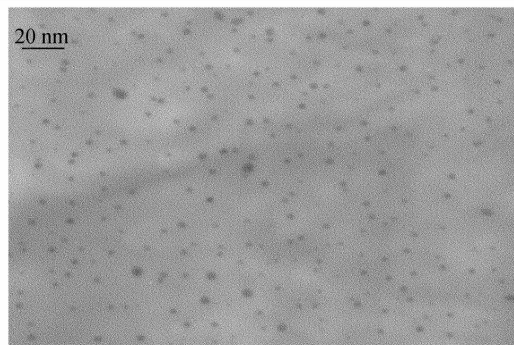


图 2 金胶液的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of the gold colloidal solution

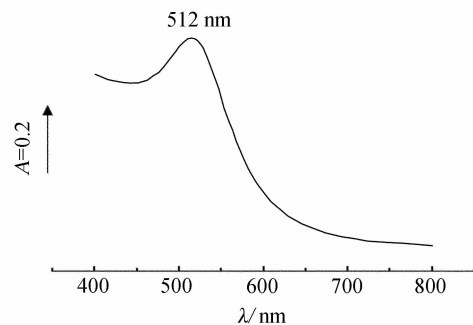


图 3 金胶液 UV-vis 图谱

Fig. 3 UV-vis spectrum of the gold colloidal solution

2 结果与讨论

2.1 TEM 照片和 UV-vis 谱图

图 2 为金胶液的 TEM 照片. 显示金胶粒径为 2.5 nm. 图 3 为金粒子的紫外-可见图谱. 如图,512 nm 处呈现金粒子的吸收峰,表明纳米粒子已经生成.

2.2 湿化学镀 SPR 金基底的厚度

图 4 示出由不同浓度金液 (1.176, 1.470, 1.764, 2.058, 2.352 mmol · L⁻¹) 施镀的湿化学镀金基底对酒精 (2%, by volume) 的 SPR 响应,表明

以 Au³⁺ 浓度为 1.764 mmol · L⁻¹ 施镀的 SPR 信号最强.

倘若使用 Kretschmann 装置,金属膜厚度在数 nm 至 100 nm 之间都可发生表面等离子体共振. Au、Ag 等金属都是 SPR 基底的理想材料,SPR 金基底的最佳厚度为 56.1 nm,SPR 银基底的最佳厚度为 48.3 nm^[10-11]. 本法依据金属离子在基底上的化学还原,并考虑到 NH₂OH 能将 Au³⁺ 还原成 Au,且在镀金过程中,金表面上该反应速率可加速进

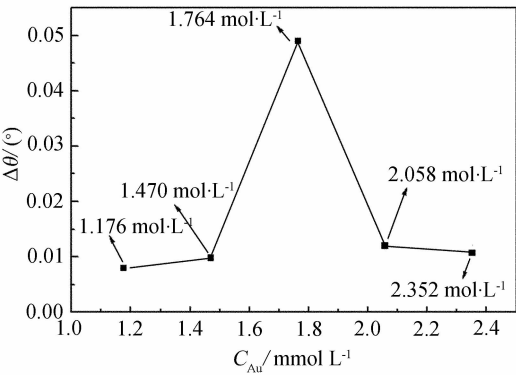


图 4 不同浓度金液湿化学镀金基底在 2% (by volume) 酒精中的 SPR 响应

Fig. 4 SPR responses of the Au film prepared by wet chemical plating with different concentrations of gold plating bath, in 2% ethanol (by volume)

行,溶液中不会出现新品核点.在胶体金纳米粒子存在下, Au^{3+} 离子也可在纳米粒子模板上催化还原,形成更大粒径的 Au 微粒^[17]. 进一步生长,粒子也可相互聚集成膜.

作为晶核点位的 Au 纳米粒子凭借其表面的催化还原可形成尺度更大的 Au 膜,这个过程与胶体金粒子的粒径和 Au^{3+} 量有关,而且沉积速率与被还原离子浓度乃呈非线性关系.据复合 Gibbs-Thomson 方程:

$$\Delta E = 2\sigma V_m / Ff$$

(1)

式中, ΔE :金属微粒的自由能变化, V_m :金属的摩尔体积, σ :电解质界面的表面自由能, F :粒子尺度, f :法拉第常数.如是可知,表面自由能随着微粒粒径的增加而降低,这意味着沉积速率亦将越来越慢,即沉积速率的变化是非线性的.但如改变 Au^{3+} 量和镀膜时间,则可控制膜的生长厚度.

由台阶法测定 $1.764 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Au}^{3+}$ 浓度湿化学镀 SPR 金基底的平均厚度为 52 nm,这更接近于文献报道的最佳值^[12].

2.3 湿化学镀 SPR 金基底的 SEM

图 5 是真空溅射和湿化学镀 SPR 金基底的 SEM 照片.如图可见,SPR 金基底表面均匀平整,粒子均匀地覆盖在玻片表面,形成了高覆盖致密的 SPR 金基底.商品化真空镀 SPR 金基底粒径约为 20 nm,湿化学镀 SPR 金基底表面似乎更粗糙(大颗粒由小颗粒聚集而成),其粒径在 20 ~ 40 nm 之间.

2.4 SPR 放大倍数与酒精响应

若使用差谱型 SPR 仪,则其 SPR 共振角的位置

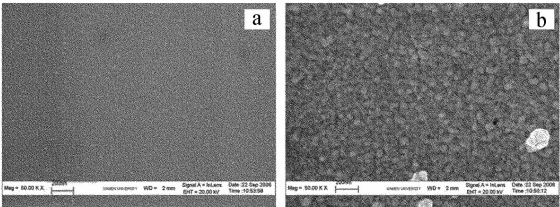


图 5 商品化真空镀金膜(a)和湿化学镀金膜(b)的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the Au film by vacuum sputtering (a) and wet chemical plating (b)

移 $\Delta\theta_{sp}$ 与 SPR 仪测量的信号 $\Delta(A - B)/(A + B)$ ($\Delta\theta$)同为角度变化关系.但二者值并不相等,因仪器的型号,SPR 基底性质等因素的影响, $\Delta\theta$ 往往会小于理论的 SPR 共振角位移 $\Delta\theta_{sp}$,为此须作以下校正:

$$\Delta\theta_{sp} = k \times \Delta\theta$$

(2)

k 为校正系数(放大倍数),如仪器型号相同则放大倍数直接取决于 SPR 基底性质.

乙醇不会被金基底吸附.因此,将测量信号 $\Delta\theta$ 转变成 SPR 共振角位移 $\Delta\theta_{sp}$,须用酒精作校正,即放大倍数 k 的测定.放大倍数小,基底更敏感,噪音小,表示仪器性能更优异.

据文献报道,0 ~ 5% 体积浓度酒精在 SPR 响应呈线性关系,而 5% ~ 100% 体积浓度酒精与 SPR 响应的关系则遵从波尔兹曼方程^[18].因此,校正试验的酒精体积浓度一般不超过 5%,而本实验酒精体积浓度不宜超过 2%.

图 6a 示出不同体积比(浓度分别为 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1% 和 2%)乙醇溶液的 SPR 信号 $\Delta\theta$ 随流动注射时间的变化(动态法).据图,即可获得 SPR 信号 $\Delta\theta$ 随乙醇浓度的变化关系(b).

由图 6b 可得对应的线性回归方程: $\Delta\theta = 0.024x + 0.0022$, 相关系数 $R^2 = 0.998$, 准直线斜率为 0.024. 对比理论校正曲线(图 6c)^[19], 其 $\Delta\theta_{sp} = 0.06x + 0.004$, 斜率 0.06, 相关系数 $R^2 = 0.999$. 根据公式: $\Delta\theta_{sp} = k \cdot \Delta\theta$, k 可以有以上实验和理论的线性拟合曲线(b, c)给出, $k = 0.06/0.024 = 2.50$. 由此得出仪器共振角位移差的放大倍数当为 2.50.

表 1 列出实验室真空蒸镀^[20], 真空镀(商品, 美国 BI 公司)和湿化学镀 3 种 SPR 金基底的酒精校正数据. 据表 1 估算, 实验室真空蒸镀 SPR 金膜的放大倍数为 5.93. 湿化学镀金膜的 SPR 响应接

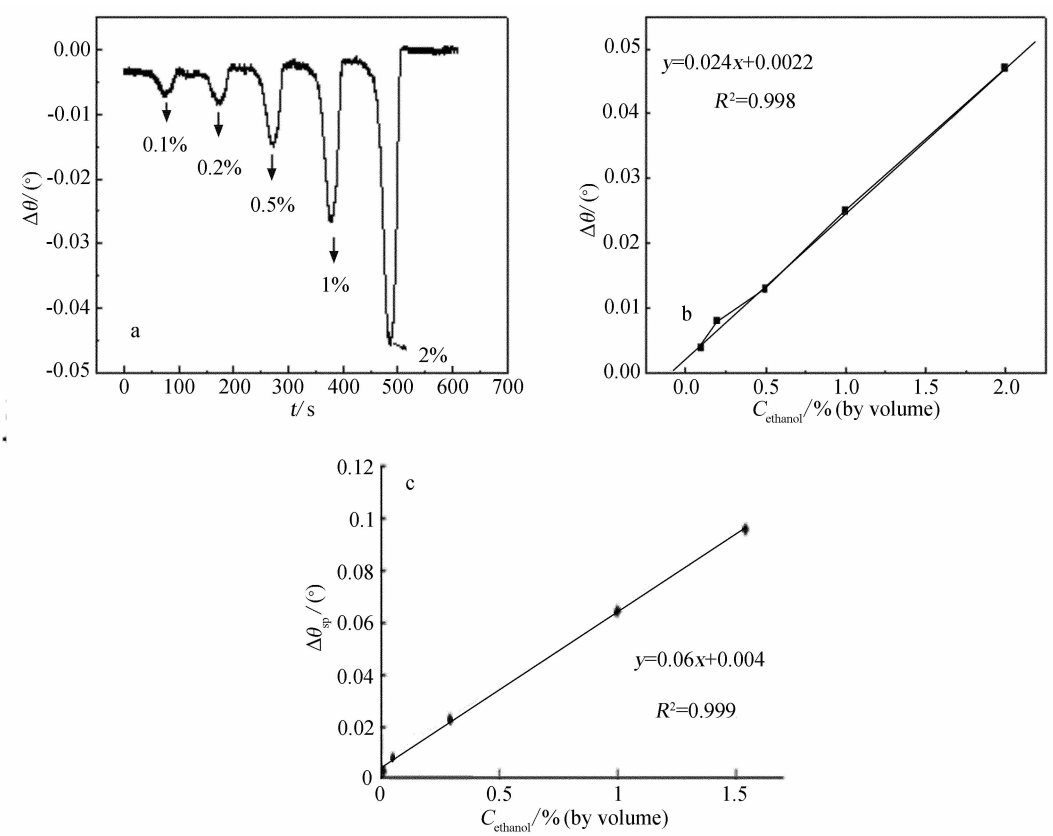


图6 SPR 流动注射测量的湿化学镀 SPR 金基底的乙醇校正曲线 (a),乙醇 SPR 响应(b)和线性拟合曲线(c)
Fig.6 The Ethanol calibration curve of the Au film by wet chemical plating with flow injection SPR experiment (a) ,
the experimental plot (b) ,and linear fitting plot (c)

表1 3 种 SPR 金基底对乙醇的 SPR 响应
Tab.1 SPR responses of three Au substrates for the volume concentration of the ethanol

$C_{\text{ethanol}}/\%$ (by volume)	Vacuum deposition(laboratory) $\Delta\theta/(\circ)$	Vacuum deposition (commercialization) $\Delta\theta/(\circ)$	Wet chemical method $\Delta\theta/(\circ)$
0.1	0.001	0.004	0.004
0.2	0.003	0.008	0.008
0.5	0.007	0.016	0.013
1	0.013	0.031	0.026
2	0.027	0.056	0.049

近真空镀金膜(商品),二者的放大倍数近于2.22,表明其对酒精响应的灵敏度相近,可以相互媲美.

2.5 湿化学镀金膜 EC-SPR 测试

以上述湿化学镀和真空镀两种 SPR 金基底为工作电极,分别组装入 SPR 电解池,在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中, -0.25 ~ 1.40 V 电位区间测定循

环伏安曲线,即如图 7 所示. 前者在 1.25 V 和 0.83 V 处分别出现表面氧化物种的吸附峰与对应的还原峰,且在 -0.25 ~ 0.60 V 电位区间内无法拉第电流;后者的氧化还原峰出现在 1.30 V 和 0.85 V,但当电位负移至 0.05 V,又有还原电流产生,可归结于该电极上存在一些杂质吸附. 由此可见,由

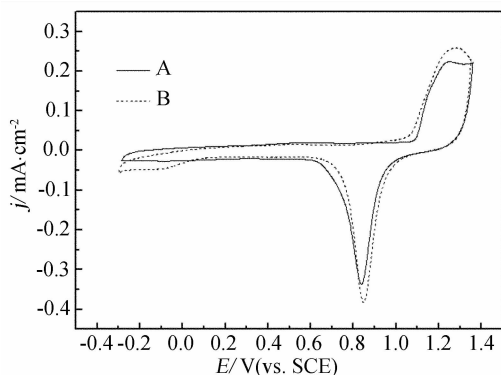


图 7 湿化学镀金电极 (A) 和真空镀 (商品) 金电极 (B) 在 0.5 mol/L H_2SO_4 的循环伏安曲线

Fig. 7 CVs of the Au film by wet chemical plating (A) and vacuum deposition (commercialization) (B) in 0.5 mol/L H_2SO_4 (scan rate: 100 mV/s)

湿化学镀制备的 SPR 金电极更洁净, 同样适用于 EC-SPR 体系的测量。

3 结 论

由单水相湿化学镀法制作的 SPR 响应金基底基片, 其底对酒精响应强度与商品化真空镀 SPR 金基底相当, 优于已报道的实验室真空蒸镀 SPR 金基底。与已报道的湿化学镀金基底相比, 该法无需氮气吹干表面, 避免污染, 操作简便。湿化学法最突出的特点是 SPR 金基底厚度与粗糙度可控, 从而提高 SPR 基底响应性能, 充分发挥纳米电极优势, 可以用于深入研究生物分子自组装的键合和催化作用。

参考文献 (References):

- [1] Chia-Chen Chang, Nan-Fu Chiu, David Shenhsung Lin, et al. High-sensitivity detection of carbohydrate antigen 15-3 using a gold/zinc oxide thin film surface plasmon resonance-based biosensor [J]. *Anal Chem*, 2010, 82 (4): 1207-1212.
- [2] Sabine Szunerits, Xavier Castel, Rabah Boukherroub. Surface plasmon resonance investigation of silver and gold films coated with thin indium tin oxide layers: influence on stability and sensitivity [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(40): 15813-15817.
- [3] Ludovic S Live, Marie-Pier Murray-Methot, Jean-Francois Masson. Localized and propagating surface plasmons in gold particles of near-micron size [J]. *J Phys Chem*

- C, 2009, 113(1): 40-44.
- [4] Bo Huang, Fang Yu, Richard N Zare. Surface plasmon resonance imaging using a high numerical aperture microscope objective [J]. *Anal Chem*, 2007, 79(7): 2979-2983.
- [5] Mikael Svedendahl, Si Chen, Alexandre Dmitriev, et al. Refractometric sensing using propagating versus localized surface plasmons: a direct comparison [J]. *Nano Lett*, 2009, 9(12): 4428-4433.
- [6] Bryan C Sih, Michael O Wolf. Dielectric medium effects on collective surface plasmon coupling interaction in oligothiophene-linked gold nanoparticles [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(45): 22298-22301.
- [7] Taewook Kang, Surin Hong, Hyun Jin Kim, et al. Characterization of surface-confined-synuclein by surface plasmon resonance measurements [J]. *Langmuir*, 2006, 22(1): 13-17.
- [8] Milan Mrksich. Mass spectrometry of self-assembled monolayers: a new tool for molecular surface science [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(1): 7-18.
- [9] Juwen Liu, Zehui Cao, Yi Lu. Functional nucleic acid sensors [M]. *Chem Rev*, 2009, 109(5): 1948-1998.
- [10] Ong B H, Yuan X, Tjin S C, et al. Optimised film thickness for maximum evanescent field enhancement of a bimetallic film surface plasmon resonance biosensor [J]. *Sens Actuators B: Chemical*, 2006, 114(2): 1028-1034.
- [11] Naraoka R Kajikawa. Phase detection of surface plasmon using rotating analyzer method [J]. *Sens Actuators B: Chemical*, 2005, 107(2): 952-956.
- [12] Wu Ying-cai (吴英才), Gu Zheng-xian (顾铮先). Research on the optimum thickness of metallic thin film utilized to excite surface plasmon resonance [J]. *Acta Physica Sinica (物理学报)*, 2008, 57(4): 2295-2299.
- [13] Seogil O, Jungwoo M, Taewook K, et al. Enhancement of surface plasmon resonance (SPR) signals using organic functionalized mesoporous silica on a gold film [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 114(2): 1096-1099.
- [14] Ou Hui-chao (欧惠超), Jiang hao (姜浩), Zhou Hong-min (周宏敏), et al. Methods for regeneration of five kinds of SPR sensor chips and their application [J]. *China Biotechnology (中国生物工程杂志)*, 2009, 29(1): 44-49.
- [15] Huo Sheng-juan (霍胜娟). 卅族及铁族金属表面增强红外吸收基底的湿法构造与应用 [D]. Shanghai:

- Fudan University, 2007.
- [16] Grabar K C, Allison K J, Baker B E, et al. Two-dimensional arrays of colloidal gold particles: a flexible approach to macroscopic metal surfaces [J]. *Langmuir*, 1996, 12(10): 2353-2361.
- [17] Mulvaney P, Giersig M. Imaging nanosized gold colloids by atomic force microscopy: a direct comparison with transmission electron microscopy [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1996, 92(17): 3137-3143.
- [18] Xu Xiao-jun(许晓军), Li Yan(李燕), Sui Cheng-hua(隋成华). Measurement of Concentration of alcohol Solution with surface plasmon resonance sensor [J]. *Semiconductor Optoelectronics(半导体光电)*, 2009, 30(6): 984-987.
- [19] BI-SPR1000 System User's Manual [M]. version 2. 4, 2006.
- [20] 刘斌. 差分型 SPR 仪的搭建及用于万古霉素/抗体相互作用研究 [D]. Changsha: Central South University, 2007.

Preparation and Characterization of SPR Au Substrate Using Wet Chemical Plating

ZHOU You-chen, WANG Yan-yan, MA Zhi-fang, JIANG Yan-xia,
QIU Jin, SUN Shi-gang

(*Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

Abstract: The present study developed a preparation method of SPR gold substrate based on water phase operation. Firstly, on the glass modified by APTMS we self-assembled a gold colloid monolayer as the catalyst bed; Secondly, using the chemical plating technique, we made the gold film increase equably within the nanometer range to obtain the proper shape and thickness of the gold film required by the SPR. The analysis results of UV-vis and TEM demonstrated that the diameter of the monolayer formed from gold nanoparticles was 2.5 nm. Moreover, SEM showed that the nanoparticle prepared by electroless gold plating was uniformly distributed, whose diameter was 40 nm. The SPR flow injection experiment found that the response intensity of the SPR Au substrate made by wet chemical plating was as strong as that of the commercial SPR Au substrate made by vacuum sputtering, and the former one was more preferable to adjust the surface structure of the gold film than the later one.

Key words: surface plasmon resonance (SPR); wet chemical plating; homemade SPR Au substrate; commercial SPR Au substrate