



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112881363 A

(43) 申请公布日 2021.06.01

(21) 申请号 202110317959.8

(22) 申请日 2021.03.25

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经济开发区白杨街道

(72) 发明人 程琳 何雨昕 刘爱萍 许为中 王晶晶

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所 (普通合伙) 33296

代理人 姜术丹

(51) Int. Cl.

G01N 21/65 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

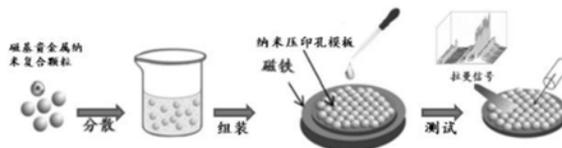
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型 SERS 基底的方法

(57) 摘要

本发明提供一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型 SERS 基底的方法,包括以下步骤,首先,制备单分散的四氧化三铁纳米微球,将四氧化三铁纳米微球外层包覆贵金属纳米颗粒,得到单分散的磁基贵金属纳米复合颗粒;其次,将磁基贵金属纳米复合颗粒搅拌均匀得到磁基贵金属纳米复合颗粒溶液,将磁基贵金属纳米复合颗粒溶液滴加到纳米压印孔模板中,在纳米压印孔模板的底部设置强磁铁;最后,缓慢移动强磁铁,使得磁基贵金属纳米复合颗粒组装到纳米压印孔模板中,得到阵列排布的贵金属纳米复合颗粒组装的 SERS 基底,本发明阵列型 SERS 基底具有高灵敏度和可循环使用和优异信号重复性、稳定性的高效结合,从而实现高性能 SERS 基底的构筑。



1. 一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型SERS基底的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1,制备单分散的四氧化三铁纳米微球,将所述四氧化三铁纳米微球外层包覆贵金属纳米颗粒,最终得到单分散的磁基贵金属纳米复合颗粒;

步骤2,将所述磁基贵金属纳米复合颗粒搅拌均匀得到磁基贵金属纳米复合颗粒溶液,将所述磁基贵金属纳米复合颗粒溶液滴加到纳米压印孔模板中,在所述纳米压印孔模板的底部设置强磁铁;

步骤3,缓慢移动所述强磁铁,使得所述磁基贵金属纳米复合颗粒组装到所述纳米压印孔模板中,得到阵列排布的贵金属纳米复合颗粒组装的SERS基底。

2. 根据权利要求1所述的一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型SERS基底的方法,其特征在于,单分散的所述磁基贵金属纳米复合颗粒呈现球形,且尺寸均一。

3. 根据权利要求1所述的一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型SERS基底的方法,其特征在于,所述贵金属纳米颗粒包括:金、银、铜;所述四氧化三铁纳米微球外层首先包覆二氧化硅和聚吡咯;在所述二氧化硅和所述聚吡咯外层包覆所述贵金属纳米颗粒。

4. 根据权利要求1所述的一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型SERS基底的方法,其特征在于,所述磁基贵金属纳米复合颗粒溶液是由所述磁基贵金属纳米复合颗粒分散到乙醇中,并搅拌均匀,超声分散制得而成。

5. 根据权利要求1所述的一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型SERS基底的方法,其特征在于,所述纳米压印孔模板的衬底采用硅单晶,所述纳米压印孔模板内的孔的尺寸设置为略小于所述磁基贵金属纳米复合颗粒的尺寸。

6. 根据权利要求5所述的一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型SERS基底的方法,其特征在于,所述纳米压印孔模板设置为圆形、矩形、六边形。

7. 根据权利要求1所述的一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型SERS基底的方法,其特征在于,所述强磁铁在所述纳米压印孔模板底部缓慢移动,当所述磁基贵金属纳米复合颗粒呈现明亮的颜色变化,即得到贵金属纳米复合颗粒组装的SERS基底。

一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型SERS基底的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料制备领域,具体涉及一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型SERS基底的方法。

背景技术

[0002] 表面增强拉曼散射技术由于能够获得物质分子的成分和结构信息,同时能够提供无损伤、定性定量的检测分析,而且具有检测速度快、操作简单的特点,因而被广泛应用于环境监测、食品安全、生物分析、电化学、材料、催化、能源存储和转化等各个领域。SERS技术研究和实际应用的关键依赖于高质量活性SERS基底材料的开发。

[0003] 随着纳米技术与纳米科学的发展,SERS活性基底的研究取得了重大进展。尤其是在发现颗粒间的活性“热点”能够极大的增强拉曼信号以后,构筑“热点”结构面密度高且排列规则的SERS基底成为SERS技术发展和应用的关键。SERS基底主要分为两大类:阵列型SERS基底和颗粒型SERS基底。阵列型SERS基底由于周期排布,因而信号重复性非常好,但是由于制备方法的局限性,颗粒间隙很难控制在纳米量级,且其活性“热点”密度不高。颗粒型SERS基底通常具有较高的探测灵敏度、操作简单和可循环使用等优势,但是此类方法由于贵金属颗粒在玻璃基底上形成的无序排布通常导致SERS稳定性和信号重复性差。因此,如何构建兼具阵列型SERS基底(信号重复性好)和颗粒型SERS基底(探测灵敏度高)的高性能SERS基底是当前面临的严峻考验。

发明内容

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型SERS基底的方法,该方法以单分散磁基贵金属纳米复合颗粒为基底构筑单元,在外磁场和纳米压印孔模板的共同诱导下,可快速实现阵列排布,从而构建由贵金属纳米复合颗粒组装的阵列型SERS基底。

[0005] 为了实现上述技术目的,本发明的技术方案如下:

[0006] 一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型SERS基底的方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤1,制备单分散的四氧化三铁纳米微球,将所述四氧化三铁纳米微球外层包覆贵金属纳米颗粒,最终得到单分散的磁基贵金属纳米复合颗粒;

[0008] 步骤2,将所述磁基贵金属纳米复合颗粒搅拌均匀得到磁基贵金属纳米复合颗粒溶液,将所述磁基贵金属纳米复合颗粒溶液滴加到纳米压印孔模板中,在所述纳米压印孔模板的底部设置强磁铁;

[0009] 步骤3,缓慢移动所述强磁铁,使得所述磁基贵金属纳米复合颗粒组装到所述纳米压印孔模板中,得到阵列排布的贵金属纳米复合颗粒组装的SERS基底。

[0010] 优选地,单分散的所述磁基贵金属纳米复合颗粒呈现球形,且尺寸均一。

[0011] 优选地,所述贵金属纳米颗粒包括:金、银、铜;所述四氧化三铁纳米微球外层首先包覆二氧化硅和聚吡咯;在所述二氧化硅和所述聚吡咯外层包覆所述贵金属纳米颗粒。

[0012] 优选地,所述磁基贵金属纳米复合颗粒溶液是由所述磁基贵金属纳米复合颗粒分散到乙醇中,并搅拌均匀,超声分散制得而成。

[0013] 优选地,所述纳米压印孔模板的衬底采用硅单晶,所述纳米压印孔模板内的孔的尺寸设置为略小于所述磁基贵金属纳米复合颗粒的尺寸。

[0014] 进一步说明,所述纳米压印孔模板设置为圆形、矩形、六边形。

[0015] 优选地,所述强磁铁在所述纳米压印孔模板底部缓慢移动,当所述磁基贵金属纳米复合颗粒呈现明亮的颜色变化,即得到贵金属纳米复合颗粒组装的SERS基底。

[0016] 与现有技术相比较,本发明具有的有益效果:

[0017] 1.与现有技术相比,本发明将基于磁基贵金属纳米复合颗粒的颗粒型SERS基底通过纳米压印孔模板和外磁场协同诱导组装,实现向阵列SERS基底的转变,使得组装后的SERS基底具有高灵敏度和可循环使用和优异信号重复性、稳定性的高效结合,从而实现高性能SERS基底的构筑。

[0018] 2.本发明采用纳米压印孔模板,纳米压印技术制备的孔模板参数如孔径、深度、周期排列参数等都是可调的,因而可以根据需要,制备不同条件参数的纳米压印孔模板,从而构建不同周期参数、阵列排布的SERS基底。

[0019] 3.本发明通过纳米压印孔模板联合磁诱导组装技术,将为基于功能型贵金属复合颗粒诱导组装SERS基底提供详实的科学依据、关键核心基底材料与相关技术,对高性能SERS基底的设计与开发具有重要意义。

附图说明

[0020] 图1为本发明一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型SERS基底的方法的流程示意图;

[0021] 图2为本发明一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型SERS基底的方法的不同阵列排布的纳米压印孔模板的示意图。

具体实施方式

[0022] 为使本发明要解决的技术问题、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图及具体实施例进行详细描述。在下面的描述中,提供诸如具体的配置和组件的特征细节仅仅是为了帮助全面理解本发明的实施例。因此,本领域技术人员应该清楚,可以对这里描述的实施例进行各种改变和修改而不脱离本发明的范围和精神。另外,为了清楚和简洁,省略了对已知功能和构造的描述。

[0023] 应理解,说明书通篇中提到的“一个实施例”或“一实施例”意味着与实施例有关的特定特征、结构或特性包括在本发明的至少一个实施例中。因此,在整个说明书各处出现的“在一个实施例中”或“在一实施例中”未必一定指相同的实施例。此外,这些特定的特征、结构或特性可以任意适合的方式结合在一个或多个实施例中。

[0024] 在本发明的各种实施例中,应理解,下述各过程的序号的大小并不意味着执行顺序的先后,各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定,而不应对本发明实施例的实施过程构成任何限定。

[0025] 应理解,本文中术语“和/或”,仅仅是一种描述关联对象的关联关系,表示可以存

在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B这三种情况。另外,本文中字符“/”,一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0026] 在本申请所提供的实施例中,应理解,“与A相应的B”表示B与A相关联,根据A可以确定B。但还应理解,根据A确定B并不意味着仅仅根据A确定B,还可以根据A和/或其它信息确定B。

[0027] 结合附图1-2,本发明提供一种磁基贵金属纳米复合颗粒组装阵列型SERS基底的方法,包括以下步骤:

[0028] 步骤1,制备单分散的四氧化三铁纳米微球,将四氧化三铁纳米微球外层包覆贵金属纳米颗粒,最终得到单分散的磁基贵金属纳米复合颗粒。

[0029] 进一步说明,单分散的磁基贵金属纳米复合颗粒呈现球形,且尺寸均一。

[0030] 进一步说明,贵金属纳米颗粒包括:金、银、铜;四氧化三铁纳米微球外层首先包覆二氧化硅和聚吡咯;在二氧化硅和聚吡咯外层包覆贵金属纳米颗粒。

[0031] 步骤2,将磁基贵金属纳米复合颗粒搅拌均匀得到磁基贵金属纳米复合颗粒溶液,将磁基贵金属纳米复合颗粒溶液滴加到纳米压印孔模板中,在纳米压印孔模板的底部设置强磁铁。

[0032] 进一步说明,磁基贵金属纳米复合颗粒溶液是由磁基贵金属纳米复合颗粒分散到乙醇中,并搅拌均匀,超声分散制得而成,其中,配置浓度为1-10mg/L。

[0033] 步骤3,缓慢移动强磁铁,使得磁基贵金属纳米复合颗粒组装到纳米压印孔模板中,得到阵列排布的贵金属纳米复合颗粒组装的SERS基底。

[0034] 进一步说明,纳米压印孔模板的衬底采用硅单晶,纳米压印孔模板内的孔的尺寸设置为略小于磁基贵金属纳米复合颗粒的尺寸。

[0035] 进一步说明,纳米压印孔模板设置为圆形、矩形、六边形。

[0036] 进一步说明,强磁铁在纳米压印孔模板底部缓慢移动,当磁基贵金属纳米复合颗粒呈现明亮的颜色变化,即得到贵金属纳米复合颗粒组装的SERS基底。

[0037] 本发明方法操作简单,在外磁场和纳米压印孔模板的协同诱导下即可实现批量化制备阵列型SERS基底,组装后的阵列型SERS基底将兼具颗粒型SERS基底SERS信号探测灵敏度高和阵列SERS基底信号重复性好的优势,且由于复合材料以磁性材料作为内核,因而可以快速吸附、分离,且能够可循环利用。

[0038] 实施例1,

[0039] 首先,水热法制备尺寸约为100纳米的单分散的四氧化三铁纳米微球,微球的尺寸均一,单分散性良好。在此基础上修饰聚吡咯壳层,然后通过种子生长策略包覆一层贵金属Ag纳米颗粒,制备得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 纳米复合颗粒。将制备得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 纳米复合颗粒分散到乙醇溶液中,配置浓度为10mg/L,放入超声中分散并搅拌,得到均匀分散的溶液。然后,如图2中(a)所示,制备衬底为硅单晶,周期为200nm,孔径为90nm,深度为100nm呈现矩形排列的纳米压印孔模板,底部放置一块强磁铁,将纳米压印孔模板下面放置一块强磁铁,取制备的分散均匀的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 纳米复合颗粒的乙醇溶液,滴加到纳米压印孔模板中。缓慢移动底部放置的磁铁,使得磁基贵金属纳米颗粒组装到纳米压印孔模板中,观察到磁基贵金属纳米颗粒呈现明亮的颜色变化,即得到阵列排布的由贵金属纳米复合颗粒组装的SERS基底。制备得到的阵列型SERS基底可以进一步用于拉曼测试,对有机污染物分子实现

定量检测。

[0040] 实施例2,

[0041] 首先,水热法制备尺寸约为100纳米的单分散的四氧化三铁纳米微球,微球的尺寸均一,单分散性良好。在此基础上修饰聚吡咯壳层,然后通过种子生长策略包覆一层贵金属Au纳米颗粒,制备得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy@Au}$ 纳米复合颗粒。将制备得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy@Au}$ 纳米复合颗粒分散到乙醇溶液中,配置浓度为10mg/L,放入超声中分散并搅拌,得到均匀分散的溶液。然后,如图2中(b)所示,制备衬底为硅单晶,周期为200nm,孔径为90nm,深度为100nm呈现六边形排列的纳米压印孔模板,底部放置一块强磁铁,将纳米压印孔模板下面放置一块强磁铁,取制备的分散均匀的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy@Au}$ 纳米复合颗粒的乙醇溶液,滴加到纳米压印孔模板中。缓慢移动底部放置的磁铁,使得磁基贵金属纳米颗粒组装到纳米压印孔模板中,观察到磁基贵金属纳米颗粒呈现明亮的颜色变化,即得到阵列排布的由贵金属纳米复合颗粒组装的SERS 基底。

[0042] 实施例3

[0043] 首先,水热法制备尺寸约为100纳米的单分散的四氧化三铁纳米微球,微球的尺寸均一,单分散性良好。在此基础上修饰聚吡咯壳层,然后通过种子生长策略包覆一层贵金属Cu颗粒,制备得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy@Cu}$ 复合颗粒。将制备得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy@Cu}$ 复合颗粒分散到乙醇溶液中,配置浓度为10mg/L,放入超声中分散并搅拌,得到均匀分散的溶液。然后,如图2中(c)所示制备衬底为硅单晶,周期为200nm,孔径为90nm,深度为100nm呈现图案化排列的纳米压印孔模板,底部放置一块强磁铁,将纳米压印孔模板下面放置一块强磁铁,取制备的分散均匀的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy@Cu}$ 复合颗粒的乙醇溶液,滴加到纳米压印孔模板中。缓慢移动底部放置的磁铁,使得磁基贵金属纳米颗粒组装到纳米压印孔模板中,观察到磁基贵金属纳米颗粒呈现明亮的颜色变化,即得到阵列排布的由贵金属纳米复合颗粒组装的SERS基底。

[0044] 最后应该说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前叙述实施对本发明进行了详细的说明,本领域的技术人员应当理解,其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行同等替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神与范围。

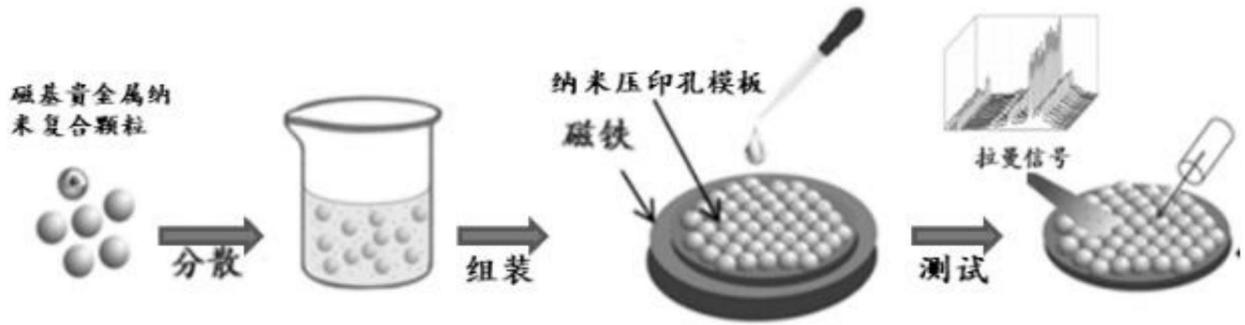


图1

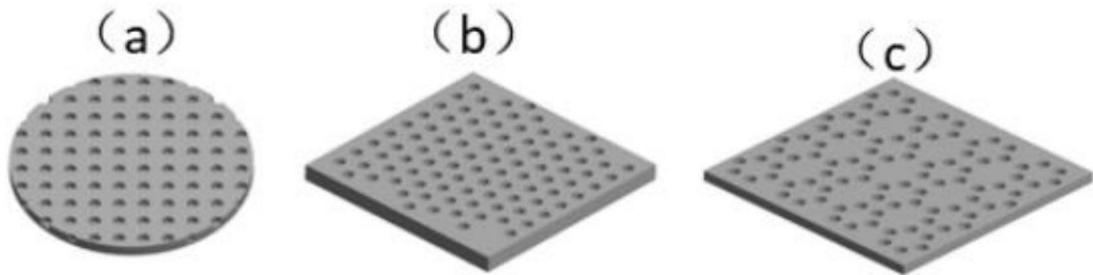


图2