



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102677212 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 13

(21) 申请号 201210178492. 4

(22) 申请日 2012. 06. 01

(73) 专利权人 苏州大学

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路 199 号

(72) 发明人 程丝 李晓菲 范丽娟

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

代理人 陶海锋

(51) Int. Cl.

D01F 6/50(2006. 01)

D01F 1/10(2006. 01)

D01D 1/02(2006. 01)

D01D 5/00(2006. 01)

G01N 21/65(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101786170 A, 2010. 07. 28, 说明书实施例 1-4.

CN 102408094 A, 2012. 04. 11, 权利要求

1-4.

EP 2369327 A2, 2011. 09. 28, 说明书摘要, 说明书第 31-59 段.

US 2009/0130778 A1, 2009. 05. 21, 说明书实施例一.

Dian He 等. Large-Scale Synthesis of Flexible Free-Standing SERS Substrates with High Sensitivity: Electrospun PVA Nanofibers Embedded with Controlled Alignment of Silver Nanoparticles. 《ACS Nano》. 2009, 第 3 卷 (第 12 期), 第 3993-4002 页.

审查员 籍海燕

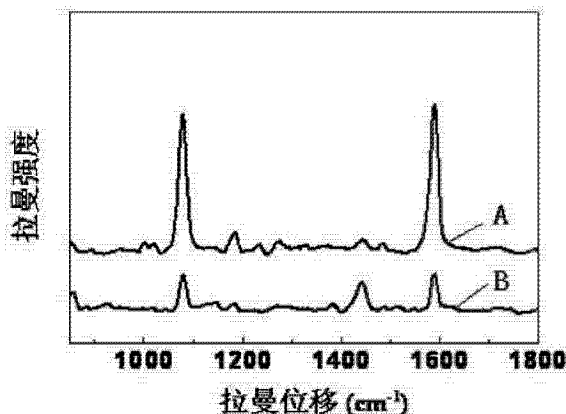
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 5 页

(54) 发明名称

一种表面增强拉曼散射活性基底及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种表面增强拉曼散射活性基底及其制备方法。在一定质量浓度的聚乙烯醇水溶液中加入 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> 和 AgNO<sub>3</sub> 溶液, 再加入柠檬酸钠, 充分反应后制得聚乙烯醇 /Au-Ag 合金纳米粒子纺丝液, 再采用平行式的静电纺丝技术, 得到一种结构为聚乙烯醇 /Au-Ag 合金纳米粒子复合纳米纤维的表面增强拉曼散射活性基底, 其 Au-Ag 合金纳米粒子的含量为 2 × 10<sup>-4</sup> ~ 2 × 10<sup>-2</sup> mol/g, 按摩尔比, Au : Ag 为 1 : 2 ~ 1 : 3。由于金 - 银合金纳米粒子在蓝光到绿光内都会出现吸收, 其等离子共振波长可在银和金之间进行可控调节, 因此, 本发明提供的表面增强拉曼散射活性基底材料, 其适用的波长范围比金、银单组分基底更广泛。



1. 一种表面增强拉曼散射活性基底的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1)在质量浓度为 0.5 ~ 2% 的聚乙烯醇水溶液中加入摩尔浓度为 0.1 ~ 5 mmol/L 的  $\text{HAuCl}_4$  溶液和摩尔浓度为 0.1 ~ 5 mmol/L 的  $\text{AgNO}_3$  溶液,按摩尔浓度计, Au:Ag 为 1:2 ~ 1:3,加热至沸腾;在反应体系中加入质量浓度为 0.2 ~ 0.5% 的柠檬酸钠,沸腾条件下充分反应,得到 Au-Ag 合金纳米粒子胶体溶液;

(2)将制备得到的 Au-Ag 合金纳米粒子胶体溶液离心清洗,加入聚乙烯醇水溶液,控制聚乙烯醇质量浓度为 8 ~ 10%, Au-Ag 合金纳米粒子的摩尔浓度为 0.01 ~ 0.1 mol/L,搅拌条件下充分混合,得到聚乙烯醇 /Au-Ag 合金纳米粒子纺丝液;

(3)采用平行式的静电纺丝装置,纺丝电压为 8 ~ 14 kV,纺丝口与接收屏之间的距离为 8 ~ 15 cm,得到一种表面增强拉曼散射活性基底。

2. 按权利要求 1 制备方法得到的表面增强拉曼散射活性基底材料,其特征在于:它为聚乙烯醇 /Au-Ag 合金纳米粒子复合纳米纤维,按摩尔浓度计, Au-Ag 合金纳米粒子的含量为  $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$  mol/g,按摩尔比, Au:Ag 为 1:2 ~ 1:3。

## 一种表面增强拉曼散射活性基底及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种光学测量用材料及其制备方法,特别涉及一种表面增强拉曼散射活性基底材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 自 Fleischmann 在电化学粗糙的银电极表面发现了吡啶的拉曼信号得到极大增强后,金属纳米粒子特异的表面增强光学性质受到人们的高度重视,尤其是金/银纳米粒子的表面增强作用可极大提高分析检测的灵敏度。金/银纳米粒子内部自由电子在一定频率的外界电磁场作用下规则运动而产生的表面等离子体共振,由于等离子体激元局限在一个很小的区域,使得该区域的电场大大增强。利用这种强电场效应,可使许多光学过程的效率得到显著的提高,如表面增强拉曼,表面增强荧光和表面增强红外。贵金属表面上的拉曼信号增强被称为表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)。SERS 的电磁场机理认为,具有一定表面粗糙度的类自由电子金属基底的存在,使得入射激光在表面产生的电磁场较大的增强,而拉曼散射的强度与分子所处光电场的平方成正比,因此极大的增加了吸附在表面的分子产生拉曼散射的几率,从而提高检测到的表面拉曼强度。这种检测灵敏度的大幅度提高使其称为新兴的单分子科学的检测手段之一。

[0003] 目前,SERS 的活性基底包括粗糙的金属电极、金属膜覆盖的固体基底、金属溶胶以及利用金属溶胶构建的基底等。静电纺丝技术是一种制备纳米级纤维的简单直接方法,当聚合物溶液或聚合物熔体表面上的电力克服其表面张力时,带电射流产生喷射,射流拉伸成一直线后弯曲,进而沿循环路线螺旋前进,溶剂挥发或熔体固化,非常细的纳米纤维收集于与地连接的接收器上。近年来,一种以静电纺丝方法制备的纳米纤维膜作为 SERS 基底材料的研究备受关注,这种方法采用聚合物与纳米金或纳米银颗粒共混后进行静电纺丝制得的含有金或银纳米粒子的聚合物纳米纤维,如文献 ACS Nano, 2009(3):3993-4002, Thin solid films, 2010(518):3228-3233 分别介绍了采用 PVA/Ag, PMMA/Au 纳米纤维用于 SERS 基底材料。采用静电纺丝制备的纳米纤维其突出的优点在于其高比表面积,这使其作为 SERS 基底时,为吸附被分析物分子提供了更多的位点,有效增加与检测物质的接触表面,从而大幅度提高检测的灵敏度。目前,用于 SERS 基底材料的纳米纤维膜多采用聚合物纳米纤维与金纳米粒子或银纳米粒子共混而得。

[0004] 通常认为,表面等离子体越强,在表面的电磁场越强,产生的相应的拉曼增强效应也越大。表面等离子体的获得取决于激发光和基底两个因素,激发光波长与基底的等离子共振峰是否匹配将导致能否获得较强的表面磁场,从而直接影响 SERS 的强度。针对单一的金或银纳米粒子,可通过调节金/银纳米粒子大小及浓度或通过金/银核的再生长方法可改变其等离子体共振频率,但可改变的范围有限。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术存在的不足,提供一种金银合金纳米粒子浓度

高,分散性好,适用波长范围广泛,综合性能优的表面增强拉曼散射活性基底材料及其制备方法。

[0006] 实现本发明目的的技术方案是提供一种表面增强拉曼散射活性基底的制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1)在质量浓度为0.5~2%的聚乙烯醇水溶液中加入摩尔浓度为0.1~5 mmol/L的  $\text{HAuCl}_4$  和  $\text{AgNO}_3$  溶液,按摩尔浓度计, Au:Ag 为 1:2~1:3,加热至沸腾;在反应体系中加入质量浓度为0.2~0.5%的柠檬酸钠,沸腾条件下充分反应,得到 Au-Ag 合金纳米粒子胶体溶液;

[0008] (2)将制备得到的 Au-Ag 合金纳米粒子胶体溶液离心清洗,加入聚乙烯醇水溶液,控制聚乙烯醇质量浓度为8~10%, Au-Ag 合金纳米粒子的摩尔浓度为0.01~0.1 mol/L,搅拌条件下充分混合,得到聚乙烯醇/Au-Ag 合金纳米粒子纺丝液;

[0009] (3)采用平行式的静电纺丝装置,纺丝电压为8~14 kV,纺丝口与接收屏之间的距离为8~15 cm,得到一种表面增强拉曼散射活性基底。

[0010] 2、按权利要求1制备方法得到的表面增强拉曼散射活性基底材料,其特征在于:它为聚乙烯醇/Au-Ag 合金纳米粒子复合纳米纤维,按摩尔浓度计, Au-Ag 合金纳米粒子的含量为  $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$  mol/g,按摩尔比, Au:Ag 为 1:2~1:3。

[0011] 由于实施了上述技术方案,与现有技术相比,本发明取得的有益效果在于:

[0012] 1、由于金-银合金纳米粒子在蓝光到绿光内都会出现吸收,其等离子共振波长可在银(370nm)和金(530nm)之间进行可控调节。因此,本发明采用具有不同等离子共振频率的金-银合金纳米粒子作为基底材料,其适用的波长范围比金银单组分基底更广泛。

[0013] 2、传统的金-银合金纳米粒子制备多采用 Link 的方法,即在水相体系中,通过共还原氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )和硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )而得。但是为了避免  $\text{AgCl}$  沉淀的生成,该反应一般在稀溶液中进行。利用该方法制备的纳米粒子数目不足以在纳米纤维上得到密集的纳米粒子,无法产生表面增强效应所需的“热区(Hot-Spot)”。而聚乙烯醇是一种优良的水溶性聚合物,存在大量的羟基,在聚乙烯醇溶液中,本发明以柠檬酸钠为还原剂,用于还原  $\text{HAuCl}_4$  和  $\text{AgNO}_3$  的混合溶液,将  $\text{HAuCl}_4$  和  $\text{AgNO}_3$  快速还原为金银合金纳米粒子,采用这种方法制备的金银合金纳米粒子的浓度要明显高于传统的共还原方法,且金银合金纳米粒子可以很好地分散于聚合物溶液中。

[0014] 3、本发明将在聚合物溶液中还原制备金-银合金纳米粒子,并将聚合物溶液进行静电纺丝制备纳米纤维膜。聚乙烯醇(PVA)不仅是保护剂,并且用于作为电纺丝的基体材料,能使金属纳米粒子与基体材料之间有良好的亲和性,材料具有更优的综合性能。

#### 附图说明

[0015] 图1是本发明实施例提供的在不同浓度的聚乙烯醇水溶液中还原得到 Au-Ag 合金纳米粒子的紫外吸收光谱对比图;

[0016] 图2是本发明实施例提供的相同量的  $\text{HAuCl}_4$  和  $\text{AgNO}_3$  分别在水和 PVA 溶液中还原得到的 Au-Ag 合金纳米粒子的紫外吸收光谱对比图;

[0017] 图3是本发明实施例提供的所含 Au 和 Ag 比例不同的合金纳米粒子的紫外可见吸收光谱对比图;

[0018] 图 4 是本发明实施例提供的所含 Au 和 Ag 比例不同的合金纳米粒子的 PVA/Au-Ag 纳米纤维的 TEM 照片对比图；

[0019] 图 5 是本发明实施例提供的所含 Au 和 Ag 比例不同的 PVA/Au-Ag 纳米纤维的表面等离子共振吸收波长对比图；

[0020] 图 6 是本发明实施例提供的所含 Ag 和 Au 比例不同的 PVA /Au-Ag 纳米纤维的 SERS 对比图；

[0021] 图 7 是本发明实施例提供的 Au-Ag 含量不同的 PVA/Au-Ag 纳米纤维分别对巯基苯甲酸 (4-MBA) 的 SERS 图谱对比；

[0022] 图 8 是本发明实施例提供的 PVA/Au<sub>1</sub>Ag<sub>3</sub> 纳米纤维与 drop-cast 薄膜的 SERS 图谱对比。

### 具体实施方式

[0023] 下面结合附图和实施例对本发明技术方案作进一步的阐述。

[0024] 实施例 1

[0025] 金银合金纳米粒子的合成

[0026] 将 2.4 g 聚乙烯醇 (PVA) 加入到 13.6 g 水中, 慢慢升温至 80℃, 加热 1 小时, PVA 完全溶解, 得到的 PVA 溶液呈现无色透明具有粘性的均匀溶液, PVA 溶液的质量分数为 15%。

[0027] 制备质量分数分别为 1%, 5%, 10% 的三种不同浓度的 PVA 溶液作为还原制备金银合金纳米粒子的溶液, 在不同浓度的 PVA 溶液中, 分别加入 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (2 mmol, 6 mL) 和 AgNO<sub>3</sub> (2 mmol, 6 mL), 然后加热至沸腾, 再分别加入 5 mL 的质量浓度 1% 的柠檬酸钠溶液 (占反应体系的 0.3%), 继续沸腾 2 h, 得到金银合金纳米粒子 /PVA 溶液, 其中的金银合金纳米粒子, 金与银的摩尔比为 1:1 (记作 Au<sub>1</sub>Ag<sub>1</sub>)。

[0028] 参见附图 1, 它是本实施例提供的在不同浓度的聚乙烯醇水溶液中还原得到 Au-Ag 摩尔比为 1:1 的合金纳米粒子的紫外吸收光谱对比图; 聚乙烯醇水溶液分别为 1 wt%, 5 wt%, 10 wt%。由图 1 的结果显示, Au<sub>1</sub>Ag<sub>1</sub> 合金纳米粒子的表面等离子共振吸收波长位于 Au 和 Ag 之间, 证实了 Au<sub>1</sub>Ag<sub>1</sub> 合金纳米粒子的成功制备。而在 5 wt% 和 10 wt% 的 PVA 溶液合成的 Au-Ag 合金纳米粒子的表面等离子共振峰并非 Au<sub>1</sub>Ag<sub>1</sub>, 而是 Au 纳米粒子的表面等离子共振峰的位置。由此可见, 1 wt% 的 PVA 溶液是合成 Au-Ag 合金纳米粒子的最佳条件。

[0029] 将制备的 Au<sub>1</sub>Ag<sub>1</sub> 合金纳米粒子胶体溶液在 6000 rpm 的转速下离心三次, 每次 25 分钟, 以去除未反应的金属盐溶液。然后加超纯水重新分散, 稀释至 0.6 mL。然后加入 2.4 mL 的 10 wt% 的 PVA 溶液, 在常温下搅拌, 充分混合。所得 PVA 浓度为 8 wt%、Au<sub>1</sub>Ag<sub>3</sub> 合金纳米粒子为 4 mmol 的纺丝液, 用于静电纺丝。

[0030] 采用平行式的静电纺丝装置, 通过注射泵缓慢推动注射器将溶液挤出。将 Au<sub>1</sub>Ag<sub>1</sub>/PVA 纺丝液置于 10 mL 的注射器中, 注射泵的参数调整为纺丝液的流出速率为 0.3 mL/h。纺丝电压为 12 kV, 纺丝口与接收屏之间的距离为 10 cm, 即得 PVA/Au<sub>1</sub>Ag<sub>1</sub> 纳米纤维, Au<sub>1</sub>Ag<sub>1</sub> 的含量为  $4 \times 10^{-5}$  mol/g。

[0031] PVA/Au<sub>1</sub>Ag<sub>1</sub> 纳米纤维的性能参见附图 3 ~ 5 所示。

[0032] 对比例 1:将与本实施例上述相同量的  $\text{HAuCl}_4$  和  $\text{AgNO}_3$  在无 PVA 存在的条件下混合后,加入还原剂,制备得到 Au-Ag 合金纳米粒子。

[0033] 参见附图 2,它是本实施例提供的相同量的  $\text{HAuCl}_4$  和  $\text{AgNO}_3$  分别在 PVA 溶液和水中(对比例 1)还原得到的 Au-Ag 合金纳米粒子的紫外吸收光谱对比图;由图 2 可以看出,在 PVA 中合成的 Au-Ag 合金纳米粒子的表面等离子共振峰的位置与在水相中合成的十分相近,但是紫外强度明显强出近 10 倍。

[0034] 实施例 2:

[0035] 将 2.4 g 聚乙烯醇(PVA)加入到 13.6 g 水中,慢慢升温至  $80^\circ\text{C}$ ,加热 1 小时,PVA 完全溶解,得到的 PVA 溶液呈现无色透明具有粘性的均匀溶液,PVA 溶液的质量分数为 15%。

[0036] 分别在质量浓度为 1% 的 PVA 溶液中加入如表 1 比例配置的  $\text{HAuCl}_4$  (2 mmol) 和  $\text{AgNO}_3$  (2 mmol),即 Au 和 Ag 的摩尔比分别为 0:1, 1:1, 2:1, 3:1, 1:0;然后加热至沸腾,再分别加入 5 mL 的质量浓度 1% 的柠檬酸钠溶液(占反应体系的 0.3%),继续沸腾 2 h,得到 PVA/Au-Ag 纳米粒子溶液,还原合成 Au-Ag 不同比例的合金纳米粒子,依次计作 Ag,  $\text{Au}_1\text{Ag}_1$ ,  $\text{Au}_2\text{Ag}_1$ ,  $\text{Au}_3\text{Ag}_1$  和 Au。

[0037] 表 1

[0038]

Nanoparticle	$\text{HAuCl}_4$ (2mmol, mL)	$\text{AgNO}_3$ (2mmol, mL)
Ag	0	12
$\text{Au}_1\text{Ag}_1$	6	6
$\text{Au}_2\text{Ag}_1$	8	4
$\text{Au}_3\text{Ag}_1$	9	3
Au	12	0

[0039] 将按表 1 的配比制备的各金银合金纳米粒子胶体溶液,分别在 6000 rpm 的转速下离心三次,每次 25 分钟,以去除未反应的金属盐溶液。然后加超纯水重新分散,稀释至 0.6 mL。再加入 2.4 mL 的 10 wt% 的 PVA 溶液,在常温下搅拌 5 h,充分混合。所得 Au-Ag 含量为 4mmol 但 Au 与 Ag 比例不同的合金纳米粒子、PVA 质量浓度为 8 wt% 的纺丝液。

[0040] 采用平行式的静电纺丝装置,通过注射泵缓慢推动注射器将溶液挤出。首先将 PVA/Au-Ag 纺丝液置于 10 mL 的注射器中,注射泵的参数调整为纺丝液的流出速率为 0.3 mL/h。纺丝电压为 12 kV,纺丝口与接收屏之间的距离为 10 cm,纺丝时间为 2 h,即得 PVA/Au-Ag 纳米纤维,Au-Ag 的含量为  $4 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ ,Au:Ag 分别为 0:1, 1:1, 2:1, 3:1 和 1:0。

[0041] 参见附图 3,它是本实施例提供的所含 Au 和 Ag 比例不同的合金纳米粒子的紫外可见吸收光谱对比图;图中,曲线 a, b, c, d, e, f, g 分别表示 Ag,  $\text{Au}_1\text{Ag}_3$ ,  $\text{Au}_1\text{Ag}_2$ ,  $\text{Au}_1\text{Ag}_1$ ,  $\text{Au}_2\text{Ag}_1$ ,  $\text{Au}_3\text{Ag}_1$  和 Au 纳米粒子。由图 3 可以看出,所有的 Au-Ag 合金纳米粒子只显示一个表面等离子共振吸收峰,位于 Au 和 Ag 的之间,而且随着 Au 含量的增加,Au-Ag 合金纳米粒子的表面等离子共振峰 (SPR) 逐渐红移。

[0042] 参见附图 4,它是本实施例提供的所含 Au 和 Ag 比例不同的合金纳米粒子的 PVA/Au-Ag 纳米纤维的 TEM 照片对比图;图中,照片 a, b, c, d, e, f, g 分别对应包含 Ag,  $\text{Au}_1\text{Ag}_3$ ,  $\text{Au}_1\text{Ag}_2$ ,  $\text{Au}_1\text{Ag}_1$ ,  $\text{Au}_2\text{Ag}_1$ ,  $\text{Au}_3\text{Ag}_1$  和 Au 纳米粒子的 PVA 纳米纤维。在 TEM 照片中可以明显看出:单根纤维上的 Au-Ag 纳米粒子的大小和分布,通过静电纺丝,粒子的形貌和粒径没有发生大的变化。经计算,纤维中纳米粒子的浓度约为  $4 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0043] 参见附图 5,它是本实施例提供的所含 Au 和 Ag 比例不同的 PVA/Au-Ag 纳米纤维的表面等离子共振吸收波长对比图;图中,曲线 a, b, c, d, e, f, g 分别对应表示包含 Ag,  $Au_1Ag_3$ ,  $Au_1Ag_2$ ,  $Au_1Ag_1$ ,  $Au_2Ag_1$ ,  $Au_3Ag_1$  和 Au 纳米粒子的 PVA 纳米纤维。与 Au-Ag 纳米粒子在溶液中的紫外相比,Au-Ag 纳米粒子在 PVA 纤维中的峰形展宽,表面等离子体共振峰的位置有些许红移,这是由于 Au-Ag 纳米粒子所处的介质环境不同造成的。

[0044] 参见附图 6,它是采用三种常用于拉曼测试的分子作为被分析物,分别为巯基苯甲酸(4-MBA)、吡啶和苯硫酚,对本实施例提供的 PVA/Au-Ag 纳米纤维作为表面增强拉曼(SERS)基底的性能进行测试。图 7 中,各图分别对应为:4-MBA(A1, A2)、吡啶(B1, B2)和苯硫酚(C1, C2)在 514.5 nm(A1, B1, C1)和 632.8 nm (A2, B2, C2)激发波长下的 SERS 图谱,图中,曲线 a, b, c, d, e, f, g 分别表示包含 Ag,  $Au_1Ag_3$ ,  $Au_1Ag_2$ ,  $Au_1Ag_1$ ,  $Au_2Ag_1$ ,  $Au_3Ag_1$  和 Au 纳米粒子的 PVA 纳米纤维。由图 6 中的各 SERS 图可以看出,所有的 PVA/Au-Ag 纳米纤维上获得的 SERS 信号都远远强于 PVA/Au 纳米纤维,甚至有些比 PVA/Ag 的还强,产生这个现象的原因为: Au-Ag 合金纳米粒子的表面等离子体共振吸收波长和激发光的波长与被分析物分子的紫外吸收波长的匹配程度有关。从三种分子的 SERS 图谱可以看出, SERS 强度依赖于 Au-Ag 粒子中的 Au/Ag 的比值,并且不是单一的增加或减小,随着 Au 含量的增加,先增大后减小,当 Au:Ag 为 1:2 或 1:3 时达到最强的 SERS 强度。

[0045] 实施例 3

[0046] 按实施例 2 技术方案,在质量浓度为 1% 的 PVA 溶液中同时加入配置的  $H AuCl_4$  (2 mmol, 3 mL)和  $AgNO_3$  (2 mmol, 9 mL),然后加热至沸腾,按质量分数计,加入占反应体系 0.3% 的柠檬酸钠溶液,继续沸腾 2 h,即得到金银合金纳米粒子胶体溶液,还原合成 Au 和 Ag 的摩尔比是 1:3 的合金纳米粒子,计作  $Au_1Ag_3$ 。

[0047] 将制备的  $Au_1Ag_3$  合金纳米粒子胶体溶液在 6000 rpm 的转速下离心三次,每次 25 分钟,以去除未反应的金属盐溶液后;加入适量 10 wt% 的 PVA 溶液充分混合,得到 PVA / $Au_1Ag_3$  溶液中的 PVA 浓度控制为 8 wt%,  $Au_1Ag_3$  为 4 mmol 的纺丝液用于静电纺丝。

[0048] 采用平行式的静电纺丝装置,通过注射泵缓慢推动注射器将溶液挤出。首先将 PVA/  $Au_1Ag_3$  纺丝液置于 10 mL 的注射器中,注射泵的参数调整为纺丝液的流出速率为 0.3 mL/h。纺丝电压为 12 kV,纺丝口与接收屏之间的距离为 10 cm,得到 PVA/ $Au_1Ag_3$  纳米纤维,  $Au_1Ag_3$  的含量为  $4 \times 10^{-5}$  mol/g。

[0049] 按本实施例的技术方案,分别制备 PVA / $Au_1Ag_3$  溶液中的溶液中的 PVA 浓度控制为 8 wt%,  $Au_1Ag_3$  分别为 1、2、3 和 5 mmol 的纺丝液用于静电纺丝,得到  $Au_1Ag_3$  含量分别为  $1 \times 10^{-5}$  mol/g、 $2 \times 10^{-5}$  mol/g、 $3 \times 10^{-5}$  mol/g 和  $5 \times 10^{-5}$  mol/g 的 PVA/ $Au_1Ag_3$  纳米纤维。

[0050] 参见附图 7,它为本实施例制备的 PVA /Au-Ag 纳米纤维中不同 Au-Ag 合金纳米粒子含量时对巯基苯甲酸(4-MBA)的 SERS 图谱,曲线 S1 ~ S5 分别表示不同的 Au-Ag 合金纳米粒子份数,从 S1 ~ S5 为 Au-Ag 合金纳米粒子的含量分别为 1 mmol, 2 mmol, 3 mmol, 4 mmol 和 5 mmol。图 7 中,图 a 为激发波长为 514 nm,一系列含量递增的  $Au_1Ag_3$  的 PVA/ $Au_1Ag_3$  纳米纤维薄膜对 4-MBA 的表面拉曼增强光谱图,由图 a 可以看到,随着纳米纤维薄膜中  $Au_1Ag_3$  与 PVA 的摩尔比例的增加,纤维薄膜单位面积上的  $Au_1Ag_3$  纳米粒子的面密度,以及吸附在单位面积的 PVA/ $Au_1Ag_3$  纳米纤维薄膜上的 4-MBA 分子的数量都同时增加,表面增强拉曼光谱上拉曼峰的强度逐渐增加。图 7 中,图 b 表示的是  $1586 \text{ cm}^{-1}$  和  $1079 \text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰强度从

S1 ~ S5 的变化曲线,由图 b 可以看到,从 S3 开始,拉曼峰强度的增加的效率开始变小。如果纤维中的  $\text{Au}_1\text{Ag}_3$  纳米粒子太少,无法形成“热区”,所以 S1 的强度非常小,当纳米粒子数目增多,部分纳米粒子开始形成二聚体或者聚集,粒子与粒子之间的相互作用在电场增强中发挥很大的作用,拉曼峰强度显著增加。但是,如果纳米粒子数目继续增加,增加的幅度开始变小。

[0051] 实施例 4

[0052] 按实施例 2 的技术方案,制备 PVA 浓度为 8 wt%,  $\text{Au}_1\text{Ag}_3$  为 4mmol 的纺丝液,用于静电纺丝和制备 drop-casting 铸膜。

[0053] 采用平行式的静电纺丝装置,得到  $\text{Au}_1\text{Ag}_3$  为  $4 \times 10^{-5} \text{mol/g}$  的 PVA/ $\text{Au}_1\text{Ag}_3$  纳米纤维。

[0054] 对比例:按本实施例制得的 PVA/ $\text{Au}_1\text{Ag}_3$  纺丝液涂抹在 18 mm×18 mm 的盖玻片上,放置在干燥柜中,待溶剂挥发后,在盖玻片表面形成一层  $\text{Au}_1\text{Ag}_3$  为  $4 \times 10^{-5} \text{mol/g}$  的 PVA/ $\text{Au}_1\text{Ag}_3$  薄膜。

[0055] 为了评价本发明所制得的 PVA/Au-Ag 纳米纤维薄膜的 SERS 性能,将其与 drop-casting 方法制备的基底进行 SERS 性能的比较。参见附图 8,它为本实施例制备的 PVA/ $\text{Au}_1\text{Ag}_3$  纳米纤维与 drop-cast 薄膜(对比例)的 SERS 强度的比较图。图 8 中,曲线 A 是静电纺丝法得到的 PVA/ $\text{Au}_1\text{Ag}_3$  纳米纤维作为 SERS 基底,曲线 B 是相同的  $\text{Au}_1\text{Ag}_3$ /PVA 纺丝液直接滴在干净的 18 mm×18 mm 盖玻片上,在室温下,溶剂挥发完全后成为薄膜的对比例。从对 2 mM 4-MBA 溶液在两种基底上的 SERS 图谱可以明显看出,本实施例提供的静电纺丝得到的纳米纤维比 drop-cast 薄膜有更高的灵敏度。



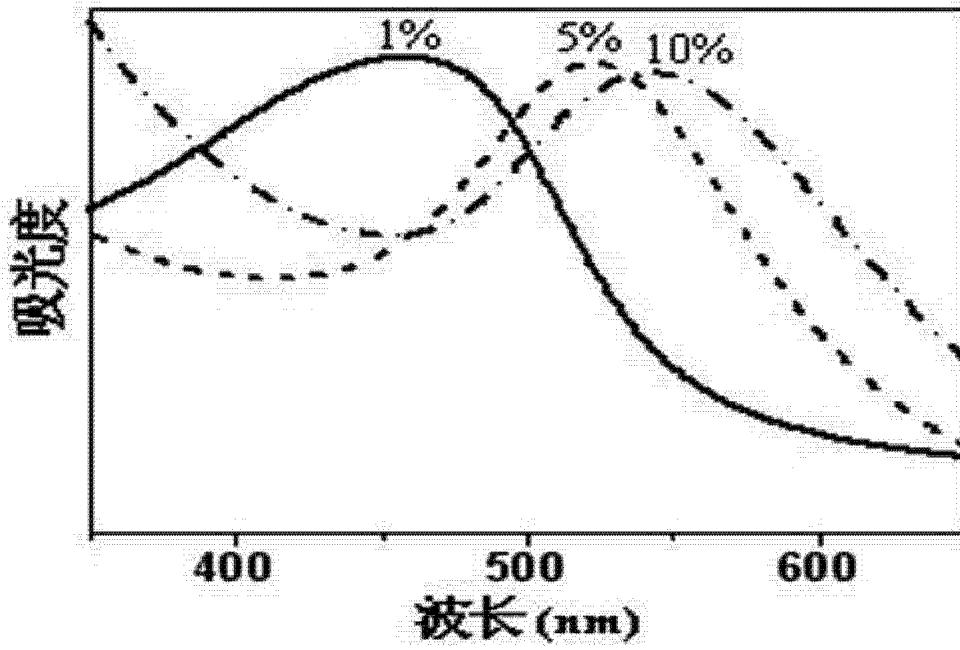


图 1

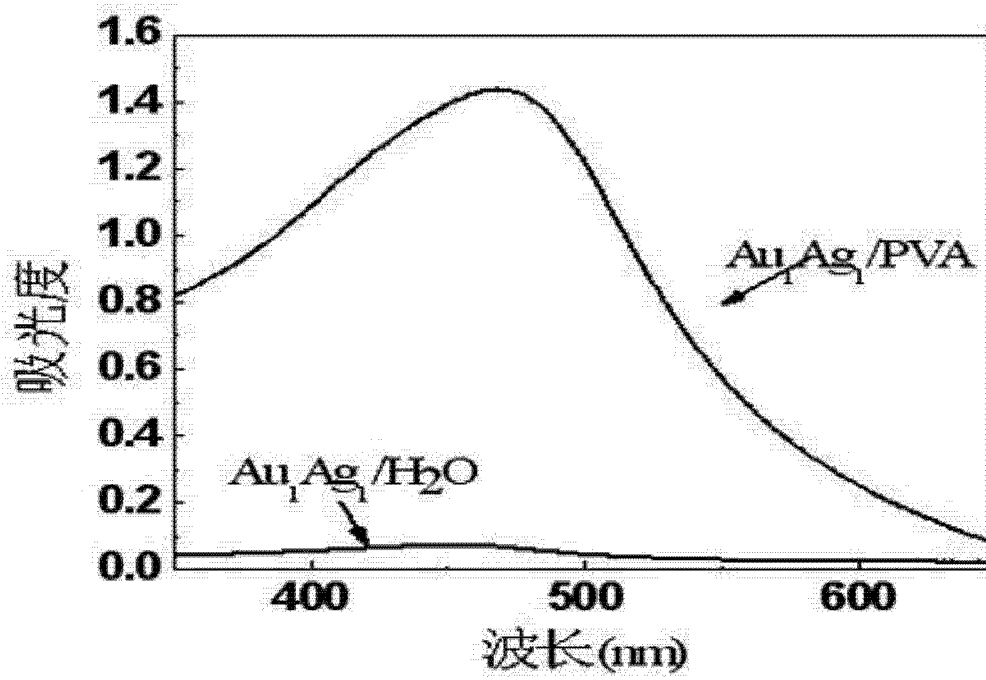


图 2

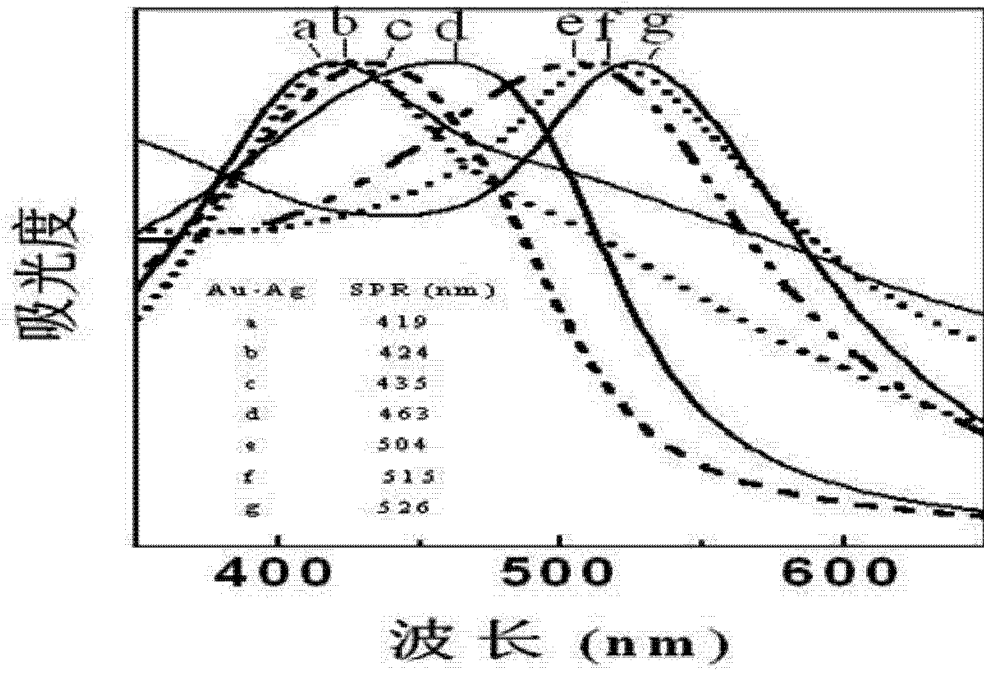


图 3

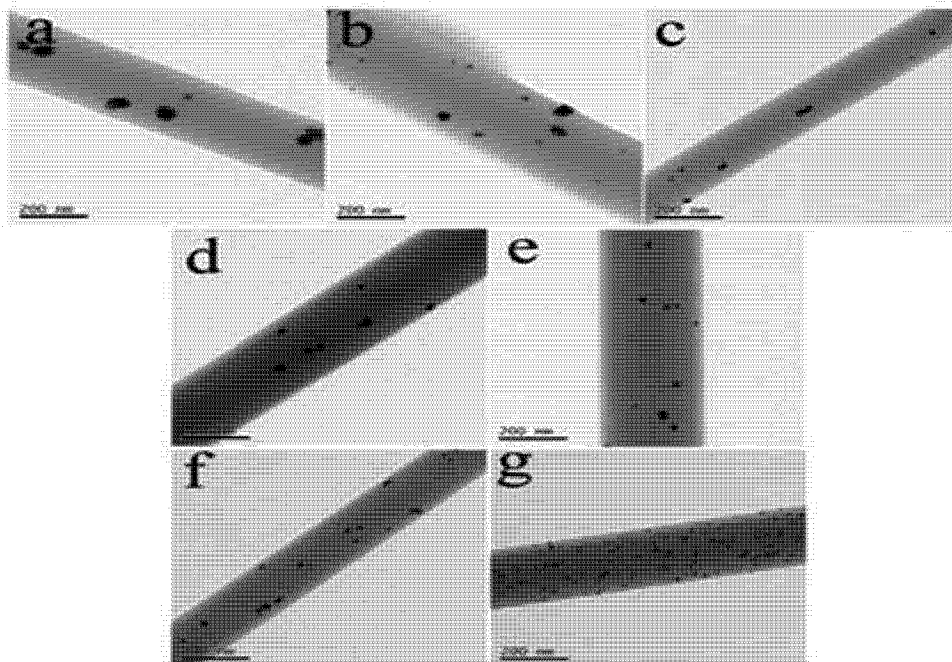


图 4

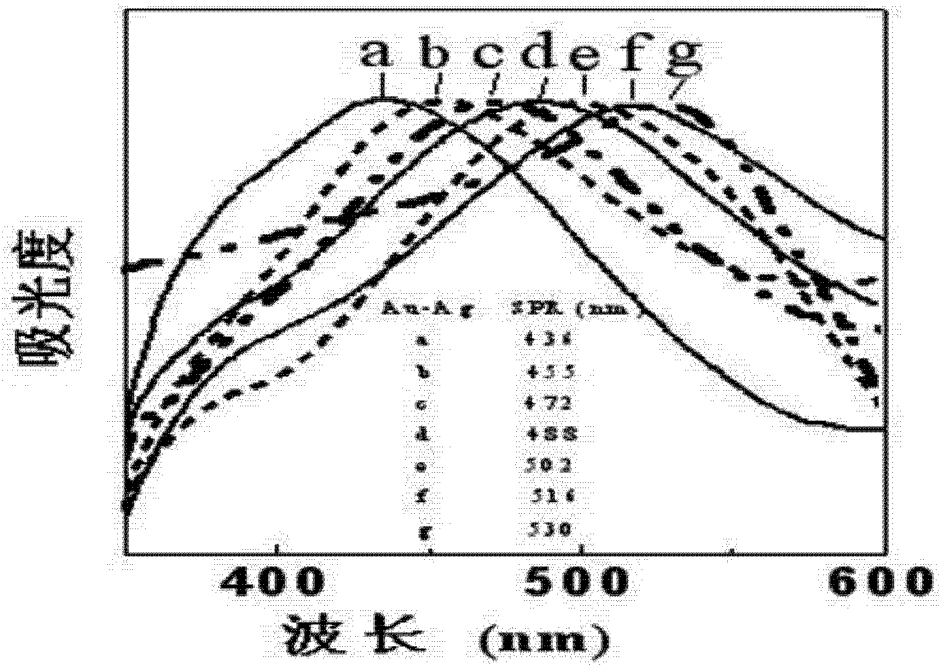


图 5

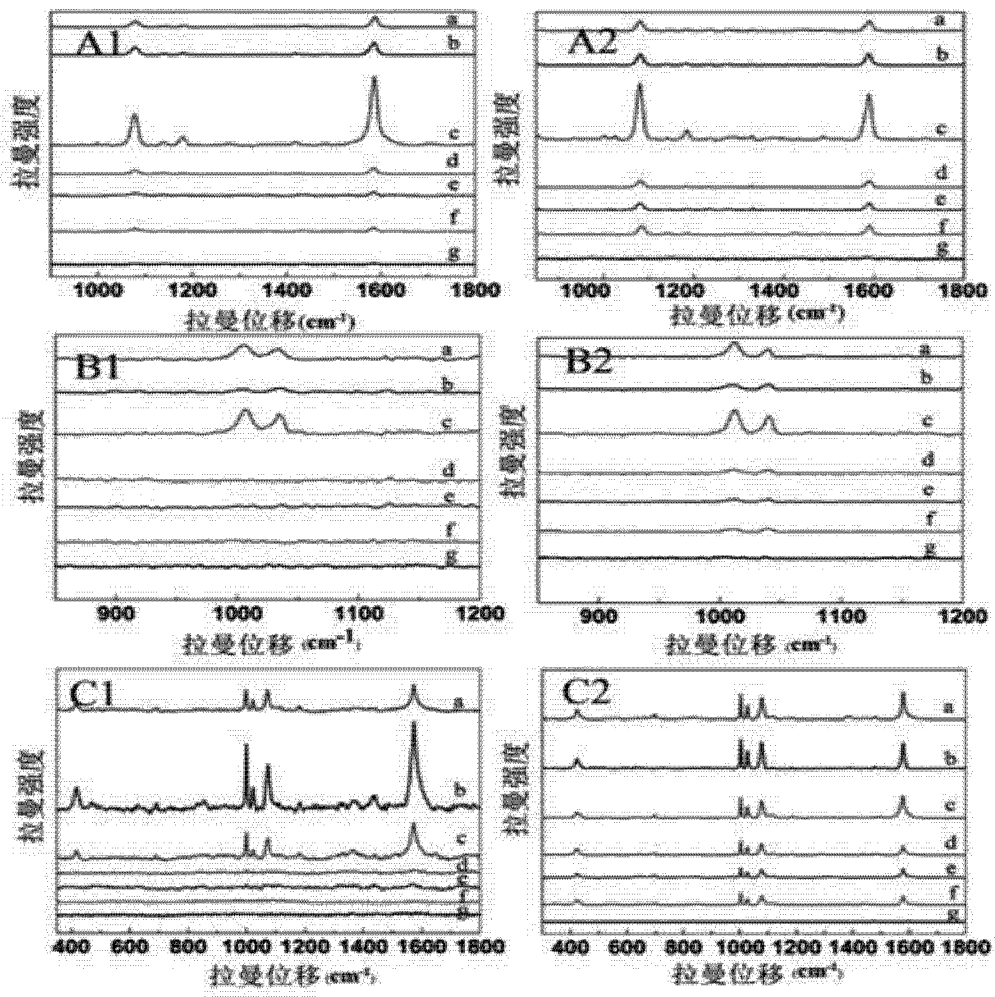


图 6

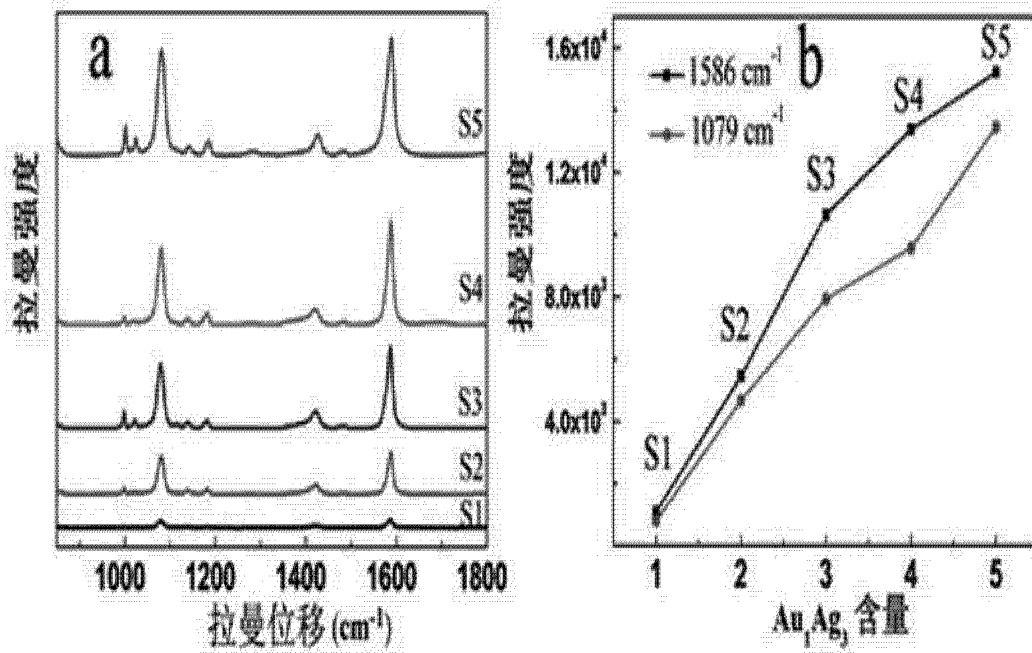


图 7

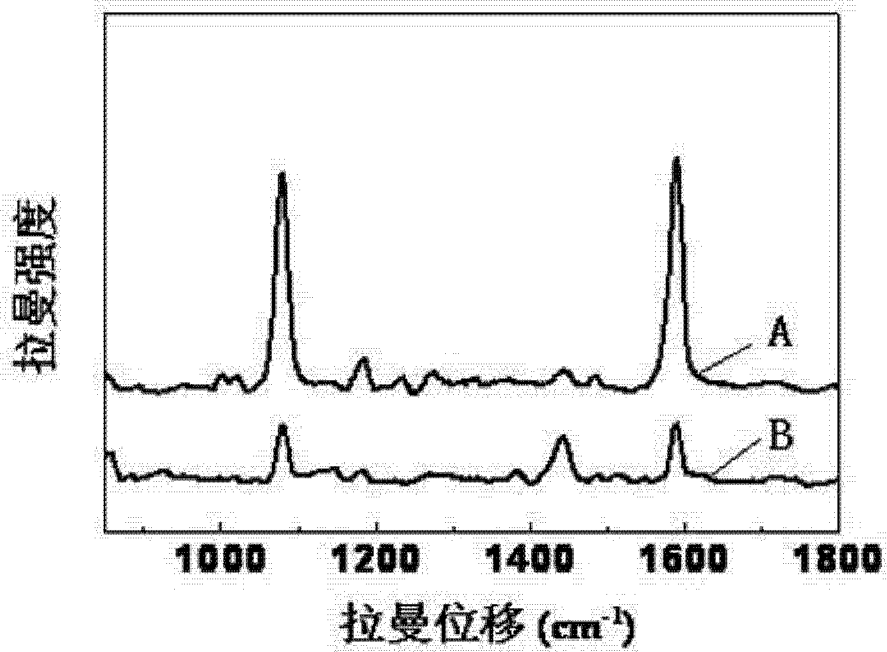


图 8