



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113049570 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 31

(21) 申请号 202110308522.8

B82Y 15/00 (2011.01)

(22) 申请日 2021.03.23

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113049570 A

刘翔凯 等.具有优异发光性能的钙钛矿量子点研究进展.《Semiconductor Technology》.2016,第41卷(第4期),第249-260页.

(43) 申请公布日 2021.06.29

于嫚 等.有机-无机CH₃NH₃PbX₃材料的合成及表征.《化工新型材料》.2020,第48卷(第6期),第153-156页.

(73) 专利权人 清华大学
地址 100084 北京市海淀区双清路30号

审查员 焦梦宇

(72) 发明人 刘大猛 王江彩 邱翠翠 庞华

(74) 专利代理机构 北京锤维联合知识产权代理有限公司 11579
专利代理师 黄利萍

(51) Int. Cl.

G01N 21/65 (2006.01)

C01B 32/194 (2017.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

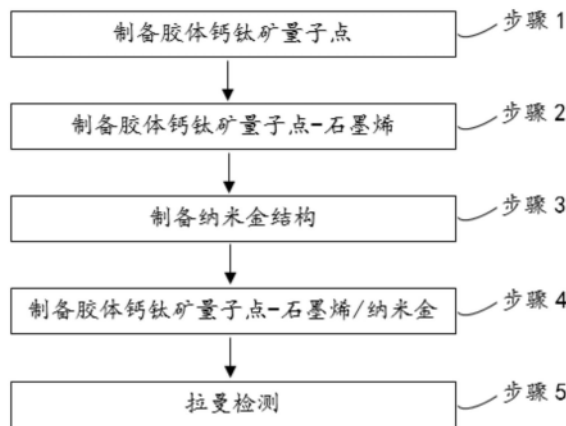
权利要求书3页 说明书7页 附图6页

(54) 发明名称

一种基于胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金的SERS复合基底制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种基于胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金的SERS复合基底制备方法,采用配体辅助再沉淀技术(LARP)制备了胶体钙钛矿型量子点和石墨烯复合材料,然后在电化学技术制备的纳米金结构的粗糙表面进行旋涂,实现有机污染物拉曼信号的增强。通过控制石墨烯含量、前驱体(MABr/PbBr₂)摩尔比和稳定剂(油胺)/配体(油酸)摩尔比实现对复合基底微观形貌结构的调控,从而实现对SERS检测效果的调控。本发明通过简便、快速、成本低的方法来制备高性能的SERS基底,从而实现超灵敏SERS检测,该方法有望拓展其它二维材料和异质结构在光电探测中的实际应用。



1. 一种基于胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金的SERS复合基底制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1、制备胶体钙钛矿量子点-石墨烯(PQDs-G):

用电子秤分别称取0.2mmolMABr和0.2mmolPbBr₂混合作为前体放入10mL DMF中,以40KHz超声至完全溶解,形成前驱体溶液A;然后再称取一定量的石墨烯纳米片放入前驱体溶液A中,以40KHz超声20min,形成前驱体溶液A*;接着用移液枪将40μL油胺和800μL油酸超声依次分散到前驱体溶液A*中形成溶液B*,以40KHz超声10min,之后在室温下以1000rpm持续剧烈搅拌24h;随后,将处于搅拌中的2mL溶液B*滴入10mL甲苯中,以40KHz超声20min,超声过程中形成黄绿色胶体溶液,表明PQDs-G的成功合成,最后将形成的黄绿色胶体溶液在7000rpm下离心10分钟以分离出大的纳米粒子,然后保留离心后的上层明亮的黄绿色胶体悬浮液,形成小尺寸的PQDs-G,之后将其密封并放入密闭的干燥柜中;

步骤2、制备纳米金结构:

首先,将覆有300nm厚度SiO₂层的Si晶片切割为(1~2)cm×(1~2)cm的尺寸,然后依次用丙酮、乙醇和超纯水超声以20KHz频率清洗Si晶片各20min,之后将清洗干净的Si晶片放在真空烘箱中在室温下干燥;然后,将干燥后的Si晶片通过电子束蒸发(EBE)方法在 4×10^{-4} Pa的高真空中以7kV电压、60mA的电子束电流将Cr层于室温25℃下在Si晶片表面上沉积70s,再通过电子束蒸发(EBE)方法在 4×10^{-4} Pa的高真空中以7kV电压、70mA的电子束电流将Au粉层于室温25℃下在Si晶片表面上沉积12min,形成125nm厚度的纳米金膜;之后,将所得的纳米金膜通过电化学粗化的方法形成纳米金结构,其中电化学粗化的两个电位脉冲为:氧化脉冲,氧化电位为+1.2v,持续5s;还原脉冲,还原电位为+0.5v,持续10s,电位脉冲的循环次数设为8个周期;最后,将电化学粗化后的纳米金结构用超纯水洗涤以除去吸附的电解质,然后在真空烘箱中干燥;

步骤3、制备胶体钙钛矿量子点-石墨烯/纳米金(PQDs-G/Au)复合基底:

首先,用移液枪将100μL的步骤1所获得的PQDs-G胶体悬浮液滴在电化学粗化后的纳米金结构上,静置3min后,之后,在封闭环境下以1000r/min的转速在纳米金结构上旋转涂覆PQDs-G胶体悬浮液滴60s,最后,形成PQDs-G/Au复合基底,随后立即将其在真空干燥柜中干燥;

步骤4、拉曼检测;

其还包括制备胶体钙钛矿量子点(PQDs)的步骤:用电子秤分别称取0.2mmol MABr和0.2mmol PbBr₂放入10mL DMF中,以40KHz超声至完全溶解,形成前驱体溶液C,然后用移液枪将40μL油胺和800μL油酸超声依次分散到溶液C中得到溶液C*,以40KHz超声10min,之后在室温下以1000rpm持续剧烈搅拌24h,随后,将处于搅拌中的2mL溶液C*滴入10mL甲苯中,以40KHz超声20min,超声过程中形成黄绿色胶体溶液,表明成功合成了胶体钙钛矿量子点(PQDs);最后,将形成的黄绿色胶体溶液在7000rpm下离心10分钟以分离出大的纳米粒子,然后保留离心后的上层明亮的黄绿色胶体悬浮液,形成小尺寸的PQDs,之后,将其密封并放入密闭的干燥柜中;采用与步骤3中相同的旋涂工艺制备PQDs包覆的纳米金结构即PQDs/Au基底,石墨烯包覆的纳米金结构即G/Au基底、PQDs直接旋涂包裹的Si晶片得到的PQDs基底,PQDs-G直接旋涂包裹的Si晶片得到PQDS-G基底以及石墨烯直接旋涂包裹的Si晶片得到的G基底。

2. 根据权利要求1所述的一种基于胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金的SERS复合基底制备方法,其特征在于,其中,所述步骤4中拉曼检测包括以下步骤:

步骤41、测试罗丹明6G (R6G) 分子确定基底:

首先用电子秤称取0.0480g R6G粉末溶解在10mL纯度 $\geq 99.8\%$ 的乙醇溶液中配置成 10^{-2} mol/L的母液,之后再用乙醇依次稀释成浓度为 10^{-9} - 10^{-5} mol/L的不同梯度浓度的溶液,然后用移液枪依次取适量相同的 10^{-6} mol/L的R6G待测液滴在PQDs基底、G基底、PQDs-G基底、PQDs/Au基底、G/Au基底和PQDs-G/Au复合基底上,静置几分钟待干,使R6G分子充分吸附于基底表面,在相同的功率和条件下,依次测试其相应的拉曼光谱;

步骤42、测试罗丹明6G (R6G) 分子确定基底条件:

取步骤41所得 10^{-6} mol/L的R6G待测液滴在PQDs-G/Au复合基底上,静置几分钟,使R6G分子充分吸附于基底表面,在相同的功率和条件下,依次测试石墨烯浓度依赖的拉曼光谱,MABr/PbBr₂摩尔比依赖的拉曼光谱和油胺/油酸摩尔比依赖的拉曼光谱,其中石墨烯浓度为0-2mg/mL,MABr/PbBr₂摩尔比为3/5-6/5,油胺/油酸摩尔比为1/1-1/50;

步骤43、灵敏性检测-R6G梯度浓度检测:

取步骤41所得 10^{-9} - 10^{-5} mol/L的R6G待测液稀释为 10^{-12} - 10^{-6} mol/L,依次用移液枪取适量的 10^{-12} - 10^{-6} mol/L R6G待测液依次滴在同一片PQDs-G/Au复合基底上,静置几分钟,使R6G分子充分吸附于基底表面,最后在室温干燥待测;

步骤44、灵敏性检测-对硝基苯酚 (PNP) 梯度浓度检测:

首先用电子秤称取0.0140g PNP粉末溶解在10mL纯度 $\geq 99.8\%$ 为乙醇溶液中配置成 10^{-2} mol/L的母液,之后再用乙醇依次稀释成浓度为 10^{-8} - 10^{-4} mol/L不同梯度浓度的PNP待测溶液,然后依次滴在同一片PQDs-G/Au复合基底上,静置几分钟,使PNP分子充分吸附于基底表面,在室温干燥待测。

3. 根据权利要求2所述的一种基于胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金的SERS复合基底制备方法,其特征在于,步骤4中用适量相同的 10^{-6} M的R6G待测液滴在PQDs基底、G基底、PQDs-G基底、PQDs/Au基底、G/Au基底、PQDs-G/Au复合基底上,静置几分钟,使R6G分子充分吸附于基底表面;在相同的功率和条件下,PQDs-G/Au复合基底获得最佳的SERS性能。

4. 根据权利要求3所述的一种基于胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金的SERS复合基底制备方法,其特征在于,所述步骤4中,每次低浓度测试后,分别用超纯水和乙醇分别冲洗基底三次,去掉吸附在基底上的待测分子,室温待干后再用移液枪取适量的另一低浓度待测液滴在冲洗后的PQDs-G/Au复合基底上,静置几分钟,使R6G或PNP分子充分吸附于基底表面,最后在室温下干燥待测。

5. 根据权利要求3所述的一种基于胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金的SERS复合基底制备方法,其特征在于,所述步骤4中,所有检测之前,基底依次用乙醇和去离子水超声清洗表面三次,然后放到干燥柜里自然蒸干,随后使用待测,所有稀释过程,都是以40KHz超声10分钟,等溶液完全混合后再进行下一步稀释。

6. 根据权利要求3所述的一种基于胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金的SERS复合基底制备方法,其特征在于,确定最佳基底条件后,拉曼检测都在最优化的PQDs-G/Au复合基底上检测,即石墨烯含量为1mg/mL、MABr/PbBr₂摩尔比为5/5和油胺/油酸摩尔比为1/25。

7. 根据权利要求3所述的一种基于胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金的SERS复合

基底制备方法,其特征在于,所有电化学测量均在常规三电极系统中通过配备有Nova 1.11软件的Autolab电化学分析仪PGSTAT302N在室温25℃下进行。

8. 根据权利要求2所述的一种基于胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金的SERS复合基底制备方法,其特征在于,拉曼光谱仪为LabRAM HR Evolution型共聚焦拉曼光谱仪,光谱仪的参数设置为激发光源为633nm,激光功率在0.94mW,光谱采集时间5s,积分次数为3次。

一种基于胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金的SERS复合基底制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金的SERS复合基底制备方法。

背景技术

[0002] 随着工农业的快速发展,环境水体中的有机物(如染料、酚类、农药等)污染日益严重。大多数有机污染物是工业生产的重要原料,在生产过程中会泄漏/排放到环境中。值得注意的是,在ppm浓度下,具有高稳定性和溶解性的苯酚及其衍生物具有潜在的疾病和癌症风险。因此,有机污染物的检测一直是环境保护领域的研究热点。因此,发展一种灵敏、简便的痕量酚及其衍生物的分析技术是十分必要的。所以,多种检测技术逐渐发展了起来,如色谱法、电分析法、光谱法和质谱法。然而,大多数检测技术的样品前处理耗时复杂,不能满足快速检测的要求。光谱检测技术因其操作简单、响应迅速而备受关注,但相对较低的检测灵敏度限制了其实际应用。

[0003] 表面增强拉曼光谱(Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS)作为一种强大的无损分析和检测技术,由于电磁(EM)和化学机制(CM)的影响,可以大大增加 10^{14} 个拉曼信号。高灵敏度、高选择性的SERS技术已成功应用于微量分析。然而,由于拉曼光谱的强度和峰位依赖于特定振动模式,定量分析SERS并不容易实现。而酚类/衍生物是由多个振动模式叠加而成的,其拉曼光谱检测更是一个复杂的问题。此外,部分苯酚(如硝基苯酚、2,4-二硝基甲苯、双酚A等)的拉曼强度在低溶液下较低。为了提高低浓度酚类化合物的灵敏度,人们发展了许多间接检测方法,如利用其他的探针分子、酚类化合物的氧化还原等等。由于无法获得目标分子的拉曼信号,很难区分不同种类的酚类化合物,所以间接检测的一个主要缺点是探针分子受到其他信号的干扰限制了其实际应用。

[0004] 考虑到实际应用,直接检测目标酚分子是必要的。现有技术中已经设计了各种高性能材料来实现对苯酚的直接SERS检测,如银、金、铜等。然而,由于分子在金属表面的非均匀吸附,拉曼信号通常受到强烈荧光背景的影响。石墨烯作为一种优良的SERS基底材料,由于其固有的生物相容性、低毒性、化学稳定性和大比表面积等优点而备受关注。金属和石墨烯的结合为发展具有多种复合结构的高性能SERS基底提供了一种可能的方法。然而由于石墨烯的不可调光学带隙且只有有限的光吸收(仅 $\approx 2.3\%$),在传统的石墨烯/金属衬底上,吸附分子与衬底之间的强电荷转移效应非常困难。

发明内容

[0005] 针对上述问题,本发明提出了一种基于胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金的SERS复合基底制备方法。其采用配体辅助再沉淀技术(LARP)制备了胶体钙钛矿量子点-石墨烯复合材料(PQD-G),并在电化学法制备的金纳米结构的粗糙表面进行旋涂,从而得到钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金(PQD-G/Au)复合材料,实现拉曼信号的增强。本发明通过简

便、快速、成本低的方法来制备高性能的SERS基底,从而实现超灵敏SERS检测,该方法有望拓展其它二维材料和异质结构在光电探测中的实际应用。

[0006] 具体的,本发明提供一种基于胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金的SERS复合基底制备方法,包括如下步骤:

[0007] 步骤1、制备胶体钙钛矿量子点-石墨烯(PQD-G):

[0008] 用电子秤分别称取0.2mmol MABr和0.2mmol PbBr₂混合作为前体放入10mL DMF中,以40KHz超声至完全溶解,形成前驱体溶液A;然后再称取一定量的石墨烯纳米片放入溶液A中,以40KHz超声20min,形成前驱体溶液A*;接着用移液枪再将40μL油胺和800μL油酸超声依次分散到前驱体溶液A*中形成溶液B*,以40KHz超声10min,之后在室温下以1000rpm持续剧烈搅拌24h;随后,将处于搅拌中的2mL溶液B*滴入10mL甲苯中,以40KHz超声20min,超声过程中形成黄绿色胶体溶液,表明PQD-G的成功合成,最后将形成的黄绿色胶体溶液在7000rpm下离心10分钟以分离出大的纳米粒子,然后保留离心后的上层明亮的黄绿色悬浮液胶液,形成小尺寸的PQD-G,之后将其密封并放入密闭的干燥柜中;

[0009] 步骤2、制备纳米金结构:

[0010] 首先,将覆有300nm厚度SiO₂层的Si晶片切割为(1~2)cm×(1~2)cm的尺寸,然后依次用丙酮、乙醇和超纯水超声以20KHz频率清洗Si晶片各20min,之后将清洗干净的Si晶片放在真空烘箱中在室温下干燥;然后,将干燥后的Si晶片通过电子束蒸发(EBE)方法在4×10⁻⁴Pa的高真空中分别以7kV电压、60mA的电子束电流将Cr层于室温(~25℃)下在Si晶片表面上沉积70s和以7kV电压、70mA的电子束电流将Au粉层于室温(~25℃)下在Si晶片表面上沉积12min,形成125nm纳米金膜;之后,将所得的纳米金膜通过电化学粗化的方法形成纳米金结构,其中电化学粗化的两个电位脉冲为:氧化脉冲,氧化电位为+1.2v,持续5s;还原脉冲,还原电位为+0.5v,持续10s,电位脉冲的循环次数设为8个周期;最后,将电化学粗化后纳米金结构用超纯水洗涤以除去吸附的电解质,然后在真空烘箱中干燥。

[0011] 步骤3、制备胶体钙钛矿量子点-石墨烯/纳米金(PQD-G/Au)复合材料:

[0012] 首先,用移液枪将100μL的步骤1所获得的PQD-G胶体悬浮液滴在粗糙的纳米金结构上,静置3min后,之后,在封闭环境下以1000r/min的转速在纳米Au上旋转涂覆PQD-G胶体悬浮液滴60s,最后,形成PQD-G/Au复合材料,随后立即将其在真空干燥柜中干燥。

[0013] 步骤4、拉曼检测。

[0014] 更进一步的,其还包括制备胶体钙钛矿量子点(PQDs)的步骤:用电子秤分别称取0.2mmol MABr和0.2mmol PbBr₂放入10mL DMF中,以40KHz超声至完全溶解,形成前驱体溶液C,然后用移液枪将40μL油胺和800μL油酸超声依次分散到溶液C中得到溶液C*,以40KHz超声10min,之后在室温下以1000rpm持续剧烈搅拌24h,随后,将处于搅拌中的2mL溶液C*滴入10mL甲苯中,以40KHz超声20min,超声过程中形成黄绿色胶体溶液,表明成功合成了钙钛矿量子点(PQDs);最后,将形成的黄绿色胶体溶液在7000rpm下离心10分钟以分离出大的纳米粒子,然后保留离心后的上层明亮的黄绿色悬浮液胶液,形成小尺寸的PQDs,之后,将其密封并放入密闭的干燥柜中;采用与步骤3中相同的旋涂工艺制备PQD包覆的纳米Au结构即PQD/Au,石墨烯包覆的纳米Au结构即G/Au、PQD直接旋涂包裹的Si晶片得到的PQD结构以及石墨烯直接旋涂包裹的Si晶片得到的G结构。

[0015] 更进一步的,其中,所述步骤5中拉曼检测包括以下步骤:

[0016] 步骤51、测试罗丹明6G (R6G) 分子确定基底:

[0017] 首先用电子秤称取0.0480g R6G粉末溶解在10mL乙醇溶液(纯度 $\geq 99.8\%$)中配置成 10^{-2} mol/L的母液,之后再用乙醇依次稀释成不同梯度浓度的溶液(10^{-9} - 10^{-5} mol/L),然后用移液枪依次取适量相同的 10^{-6} mol/L的R6G待测液滴在PQDs、G、PQD-G、PQD/Au、G/Au、PQD-G/Au基底上,静止几分钟待干,使R6G分子充分吸附于基底表面,在相同的功率和条件下,依次测试其相应的拉曼光谱;

[0018] 步骤52、测试罗丹明6G (R6G) 分子确定基底条件:

[0019] 取步骤51所得 10^{-6} mol/L的R6G待测液,静止几分钟,使R6G分子充分吸附于基底表面,在相同的功率和条件下,依次测试石墨烯浓度依赖的拉曼光谱(0-2mg/mL),MABr/PbBr₂摩尔比依赖的拉曼光谱(3/5-6/5)和油胺/油酸摩尔比依赖的拉曼光谱(1/1-1/50);

[0020] 步骤53、灵敏性检测-R6G梯度浓度检测:

[0021] 取步骤51所得 10^{-9} - 10^{-5} mol/L的R6G待测液,依次用移液枪取适量的 10^{-12} - 10^{-6} mol/L R6G待测液依次滴在同一片PQD-G/Au基底上,静止几分钟,使R6G分子充分吸附于基底表面,最后在室温干燥待测;

[0022] 步骤53、灵敏性检测-对硝基苯酚 (PNP) 梯度浓度检测;

[0023] 首先用电子秤称取0.0140g PNP粉末溶解在10mL乙醇溶液(纯度 $\geq 99.8\%$)中配置成 10^{-2} mol/L的母液,之后再用乙醇依次稀释成不同梯度浓度的PNP待测溶液(10^{-8} - 10^{-4} mol/L),然后依次滴在同一片PQD-G/Au基底上,静止几分钟,使PNP分子充分吸附于基底表面,在室温干燥待测。

[0024] 更进一步的,步骤5中用适量相同的 10^{-6} M的R6G待测液滴在PQDs、G、PQD-G、PQD/Au、G/Au、PQD-G/Au基底上,静止几分钟,使R6G分子充分吸附于基底表面;在相同的功率和条件下,PQD-G/Au复合基底获得最佳的SERS性能。

[0025] 更进一步的,所述步骤5中,每次低浓度测试后,分别用超纯水和乙醇分别冲洗基底三次,去掉吸附在基底上的待测分子,室温待干后在用移液枪取适量的另一低浓度待测液滴在冲洗后的PQD-G/Au基底上,静止几分钟,使R6G或PNP分子充分吸附于基底表面,最后在室温干燥待测。

[0026] 更进一步的,所述步骤5中,所有检测之前,基底依次用乙醇和去离子水超声清洗表面三次,然后放到干燥柜里自然蒸干,随后使用待测,所有稀释过程,都是以40KHz超声10分钟,等溶液完全混合后再进行稀释下一步。

[0027] 更进一步的,确定最佳基底条件后,拉曼检测都在最优化的PQD-G/Au拉曼基底上检测,即石墨烯含量为1mg/mL、MABr/PbBr₂摩尔比为5/5和油胺/油酸摩尔比为1/25。

[0028] 更进一步的,所有电化学测量均在常规三电极系统中通过配备有Nova1.11软件的Autolab电化学分析仪(PGSTAT302N)在室温($\sim 25^\circ\text{C}$)下进行。

[0029] 更进一步的,所述拉曼光谱仪为共聚焦拉曼光谱仪LabRAM HR Evolution型共聚焦拉曼光谱仪,光谱仪的参数设置为激发光源为633nm,激光功率在0.94mW,光谱采集时间5s,积分次数为3次。

[0030] 本发明采用配体辅助再沉淀和旋涂技术相结合的方法,提供了一种胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金(PQD-G/Au)复合基底材料,其对罗丹明6G(R6G)和对硝基苯酚(PNP)具有良好的SERS检测性能,增强因子超过 10^{12} ,线性范围大(R6G为 10^{-12} - 10^{-6} M,PNP为 10^{-8} -

10^{-4}M),检测限低(R6G为 $6.02\times 10^{-13}\text{M}$,PNP为 $2.95\times 10^{-9}\text{M}$)。

[0031] 与现有技术相比较,本发明的制备方法具有如下技术效果:(1)常温常压下操作,反应条件温和;(2)粗化过程简单,便于控制;(3)通过控制石墨烯含量、前驱体(MABr/PbBr₂)摩尔比和稳定剂(油酸胺)/配体(油酸)摩尔比等,能很方便的实现对粗化基底微观形貌结构的调控,从而实现对SERS检测效果的调控;(4)超灵敏检测,检测限达到 10^{-13}M ,基底增强因子均高达 10^{12} ; (5)本发明方法有望拓展其它二维材料和异质结构在光电探测中的实际应用。

附图说明

[0032] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本申请的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0033] 图1为本发明中采用配体辅助再沉淀和旋涂技术相结合的方法,开发PQD-G/Au复合基底材料的流程图。

[0034] 图2为本发明中拉曼检测的流程图。

[0035] 图3为本发明钙钛矿量子点材料的制备过程示意图。

[0036] 图4(a)为本发明中优化的PQD-G/Au基底在MABr/PbBr₂(5/5)和油酸/油酸(1/25)摩尔比固定条件下制备的50nm分辨率的PQD-G复合材料的TEM图像。

[0037] 图4(b)为本发明中优化的PQD-G/Au基底在MABr/PbBr₂(5/5)和油酸/油酸(1/25)摩尔比固定条件下制备的5nm分辨率的PQD-G复合材料的TEM图像。

[0038] 图4(c)为本发明中优化的PQD-G/Au基底在MABr/PbBr₂(5/5)和油酸/油酸(1/25)摩尔比固定条件下制备的1nm分辨率的PQD-G复合材料的TEM图像。

[0039] 图4(d)为本发明中优化的PQD-G/Au基底在MABr/PbBr₂(5/5)和油酸/油酸(1/25)摩尔比固定条件下PQD的平均直径。

[0040] 图5(a)为本发明中 10^{-6}M R6G在不同基底上的拉曼光谱。

[0041] 图5(b)为本发明中在PQD-G/Au基底上的 10^{-6}M R6G的石墨烯含量依赖性拉曼光谱。

[0042] 图5(c)为本发明中在PQD-G/Au基底上的 10^{-6}M R6G的前驱体(MABr/PbBr₂)摩尔比依赖性拉曼光谱。

[0043] 图5(d)为本发明中在PQD-G/Au基底上的 10^{-6}M R6G的稳定剂(油酸胺)/配体(油酸)摩尔比依赖性拉曼光谱。

[0044] 图6(a)为本发明中在优化的PQD-G/Au基底上不同浓度 $10^{-12}\text{M}\sim 10^{-6}\text{M}$ 的R6G的SERS光谱。

[0045] 图6(b)为本发明中用于在 774cm^{-1} 处定量分析R6G的相应校准曲线。

[0046] 图6(c)为在优化的PQD-G/Au基底上不同浓度 $10^{-8}\text{M}\sim 10^{-4}\text{M}$ 的PNP的SERS光谱。

[0047] 图6(d)为本发明中用于定量分析 863cm^{-1} 处PNP的相应校准曲线。

[0048] 图7(a)为本发明中浓度为 10^{-6}M R6G在六个不同批次的PQD-G/Au基底上随机采集12个点的SERS光谱。

[0049] 图7(b)为本发明中浓度为 10^{-4}M PNP在六个不同批次的PQD-G/Au基底上随机采集

12个点的SERS光谱。

[0050] 图7(c)为本发明中浓度为 10^{-6} M R6G在同一个PQD-G/Au基底上在随机采集12个点的SERS光谱。

[0051] 图7(d)为本发明中浓度为 10^{-4} M的PNP在同一个PQD-G/Au基底上随机采集12个点的SERS光谱。

具体实施方式

[0052] 为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本申请实施例中的附图,对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。通常在此处附图中描述和示出的本申请实施例的组件可以以各种不同的配置来布置和设计。

[0053] 因此,以下对在附图中提供的本申请的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本申请的范围,而是仅仅表示本申请的选定实施例。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范畴。

[0054] 应注意到:相似的标号和字母在下面的附图中表示类似项,因此,一旦某一项在一个附图中被定义,则在随后的附图中不需要对其进行进一步定义和解释。

[0055] 根据本发明中的一种基于胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金的SERS复合基底制备方法,包括如下步骤:

[0056] 步骤1、制备胶体钙钛矿量子点-石墨烯(PQD-G):

[0057] 用电子秤分别称取0.2mmolMABr和0.2mmolPbBr₂混合作为前体放入10mL DMF中,以40KHz超声至完全溶解,形成前驱体溶液A;然后再称取一定量的石墨烯纳米片放入溶液A中,以40KHz超声20min,形成前驱体溶液A*;接着用移液枪再将40μL油胺作为稳定剂和800μL油酸作为配体超声依次分散到前驱体溶液A*中形成溶液B*,以40KHz超声10min,之后在室温下以1000rpm持续剧烈搅拌24h;随后,将处于搅拌中的2mL溶液B*滴入10mL甲苯中,以40KHz超声20min,超声过程中形成黄绿色胶体溶液,表明PQD-G的成功合成,最后将形成的黄绿色胶体溶液在7000rpm下离心10分钟以分离出大的纳米粒子,然后保留离心后的上层明亮的黄绿色悬浮液胶液,形成小尺寸的PQD-G,之后将其密封并放入密闭的干燥柜中;

[0058] 步骤2、制备纳米金结构:

[0059] 首先,将覆有300nm厚度SiO₂层的Si晶片切割为(1~2)cm×(1~2)cm的尺寸,然后依次用丙酮、乙醇和超纯水超声以20KHz频率清洗Si晶片各20min,之后将清洗干净的Si晶片放在真空烘箱中在室温下干燥;然后,将干燥后的Si晶片通过电子束蒸发(EBE)方法在 4×10^{-4} Pa的高真空中分别以7kV电压、60mA的电子束电流将Cr层于室温(~25°C)下在Si晶片表面上沉积70s和以7kV电压、70mA的电子束电流将Au粉层于室温(~25°C)下在Si晶片表面上沉积12min,形成125nm纳米金膜;之后,将所得的纳米金膜通过电化学粗化的方法形成纳米金结构,其中电化学粗化的两个电位脉冲为:氧化脉冲,氧化电位为+1.2v,持续5s;还原脉冲,还原电位为+0.5v,持续10s,电位脉冲的循环次数设为8个周期;最后,将电化学粗糙化后纳米金结构用超纯水洗涤以除去吸附的电解质,然后在真空烘箱中干燥。

[0060] 步骤3、制备胶体钙钛矿量子点-石墨烯/纳米金(PQD-G/Au)复合材料:

[0061] 首先,用移液枪将100 μ L的步骤1所获得的PQD-G胶体悬浮液滴在粗糙的纳米金结构上,静置3min后,之后,在封闭环境下以1000r/min的转速在纳米Au上旋转涂覆PQD-G胶体悬浮液滴60s,最后,形成PQD-G/Au复合材料,随后立即将其在真空干燥柜中干燥。

[0062] 步骤4、拉曼检测。

[0063] 其还包括制备胶体钙钛矿量子点(PQDs)的步骤:用电子秤分别称取0.2mmol MABr和0.2mmol PbBr₂放入10mL DMF中,以40KHz超声至完全溶解,形成前驱体溶液C,然后用移液枪将40 μ L油胺和800 μ L油酸超声依次分散到溶液C中得到溶液C*,以40KHz超声10min,之后在室温下以1000rpm持续剧烈搅拌24h,随后,将处于搅拌中的2mL溶液C*滴入10mL甲苯中,以40KHz超声20min,超声过程中形成黄绿色胶体溶液,表明成功合成了钙钛矿量子点(PQDs);最后,将形成的黄绿色胶体溶液在7000rpm下离心10分钟以分离出大的纳米粒子,然后保留离心后的上层明亮的黄绿色悬浮液胶液,形成小尺寸的PQDs,之后,将其密封并放入密闭的干燥柜中;采用与步骤3中相同的旋涂工艺制备PQD包覆的纳米Au结构即PQD/Au,石墨烯包覆的纳米Au结构即G/Au、PQD直接旋涂包裹的Si晶片得到的PQD结构以及石墨烯直接旋涂包裹的Si晶片得到的G结构。

[0064] 其中,所述步骤5中拉曼检测包括以下步骤:

[0065] 步骤51、测试罗丹明6G(R6G)分子确定基底:

[0066] 首先用电子秤称取0.0480g R6G粉末溶解在10mL乙醇溶液(纯度 \geq 99.8%)中配置成 10^{-2} mol/L的母液,之后再用乙醇依次稀释成不同梯度浓度的溶液(10^{-9} - 10^{-5} mol/L),然后用移液枪依次取适量相同的 10^{-6} mol/L的R6G待测液滴在PQDs、G、PQD-G、PQD/Au、G/Au、PQD-G/Au基底上,静止几分钟待干,使R6G分子充分吸附于基底表面,在相同的功率和条件下,依次测试其相应的拉曼光谱;

[0067] 步骤52、测试罗丹明6G(R6G)分子确定基底条件:

[0068] 取步骤51所得 10^{-6} mol/L的R6G待测液,静止几分钟,使R6G分子充分吸附于基底表面,在相同的功率和条件下,依次测试石墨烯浓度依赖的拉曼光谱(0-2mg/mL),MABr/PbBr₂摩尔比依赖的拉曼光谱(3/5-6/5)和油胺/油酸摩尔比依赖的拉曼光谱(1/1-1/50);

[0069] 步骤53、灵敏性检测-R6G梯度浓度检测:

[0070] 取步骤51所得 10^{-9} - 10^{-5} mol/L的R6G待测液,依次用移液枪取适量的 10^{-12} - 10^{-6} mol/L R6G待测液依次滴在同一片PQD-G/Au基底上,静止几分钟,使R6G分子充分吸附于基底表面,最后在室温干燥待测;

[0071] 步骤53、灵敏性检测-对硝基苯酚(PNP)梯度浓度检测;

[0072] 首先用电子秤称取0.0140g PNP粉末溶解在10mL乙醇溶液(纯度 \geq 99.8%)中配置成 10^{-2} mol/L的母液,之后再用乙醇依次稀释成不同梯度浓度的PNP待测溶液(10^{-8} - 10^{-4} mol/L),然后依次滴在同一片PQD-G/Au基底上,静止几分钟,使PNP分子充分吸附于基底表面,在室温干燥待测。

[0073] 其中,步骤5中用适量相同的 10^{-6} M的R6G待测液滴在PQDs、G、PQD-G、PQD/Au、G/Au、PQD-G/Au基底上,静止几分钟,使R6G分子充分吸附于基底表面。在相同的功率和条件下,PQD-G/Au复合基底获得最佳的SERS性能。

[0074] 其中,所述步骤5中,每次低浓度测试后,分别用超纯水和乙醇分别冲洗基底三次,去掉吸附在基底上的待测分子,室温待干后在用移液枪取适量的另一低浓度待测液滴在冲

洗后的PQD-G/Au基底上,静止几分钟,使R6G或PNP分子充分吸附于基底表面,最后在室温干燥待测。

[0075] 其中,所述步骤5中,所有检测之前,基底依次用乙醇和去离子水超声清洗表面三次,然后放到干燥柜里自然蒸干,随后使用待测,所有稀释过程,都是以40KHz超声10分钟,等溶液完全混合后再进行稀释下一步。

[0076] 其中,确定最佳基底条件后,拉曼检测都在最优化的PQD-G/Au拉曼基底上检测,即石墨烯含量为1mg/mL、MABr/PbBr₂摩尔比为5/5和油胺/油酸摩尔比为1/25。

[0077] 其中,所有电化学测量均在常规三电极系统中通过配备有Nova 1.11软件的Autolab电化学分析仪(PGSTAT302N)在室温(~25℃)下进行。

[0078] 其中,所述拉曼光谱仪为共聚焦拉曼光谱仪LabRAM HR Evolution型共聚焦拉曼光谱仪,光谱仪的参数设置为激发光源为633nm,激光功率在0.94mW,光谱采集时间5s,积分次数为3次。

[0079] 本发明采用配体辅助再沉淀和旋涂技术相结合的方法,开发了一种胶体钙钛矿型量子点-石墨烯/纳米金(PQD-G/Au)复合基底材料,其对罗丹明6G(R6G)和对硝基苯酚(PNP)具有良好的SERS检测性能,增强因子超过 10^{12} ,线性范围大(R6G为 10^{-12} - 10^{-6} M,PNP为 10^{-8} - 10^{-4} M),检测限低(R6G为 6.02×10^{-13} M,PNP为 2.95×10^{-9} M)。

[0080] 与现有技术相比较,本发明的制备方法具有如下技术效果:(1)常温常压下操作,反应条件温和;(2)粗化过程简单,便于控制;(3)通过控制石墨烯含量、前驱体(MABr/PbBr₂)摩尔比和稳定剂(油酸胺)/配体(油酸)摩尔比等,能很方便的实现对粗化基底微观形貌结构的调控,从而实现对SERS检测效果的调控;(4)超灵敏检测,检测限达到 10^{-13} M,基底增强因子均高达 10^{12} ;(5)本发明方法有望拓展其它二维材料和异质结构在光电探测中的实际应用。

[0081] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例中的特征可以相互结合。

[0082] 以上所述仅为本申请的优选实施例而已,并不用于限制本申请,对于本领域的技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

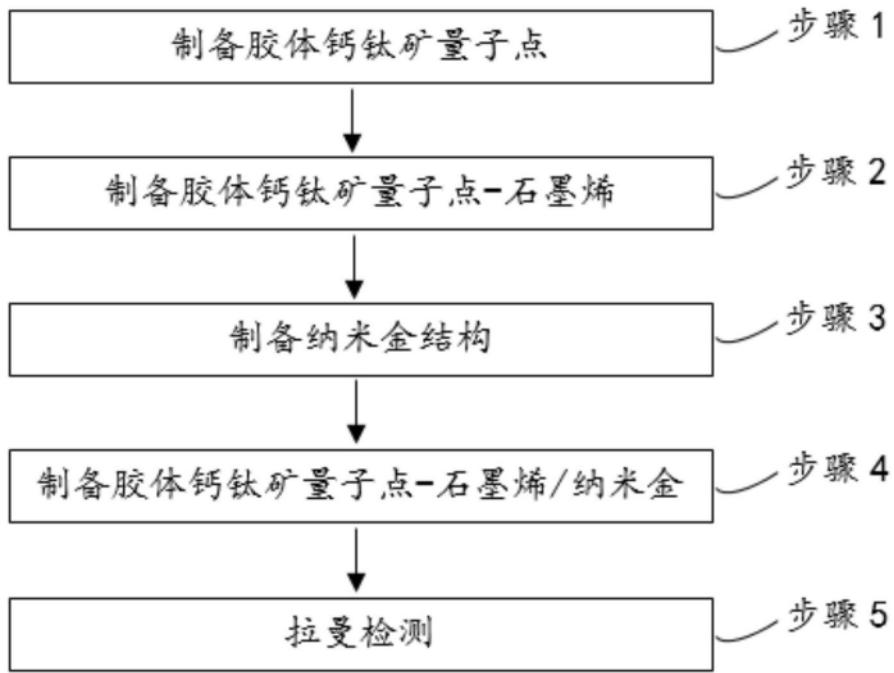


图1

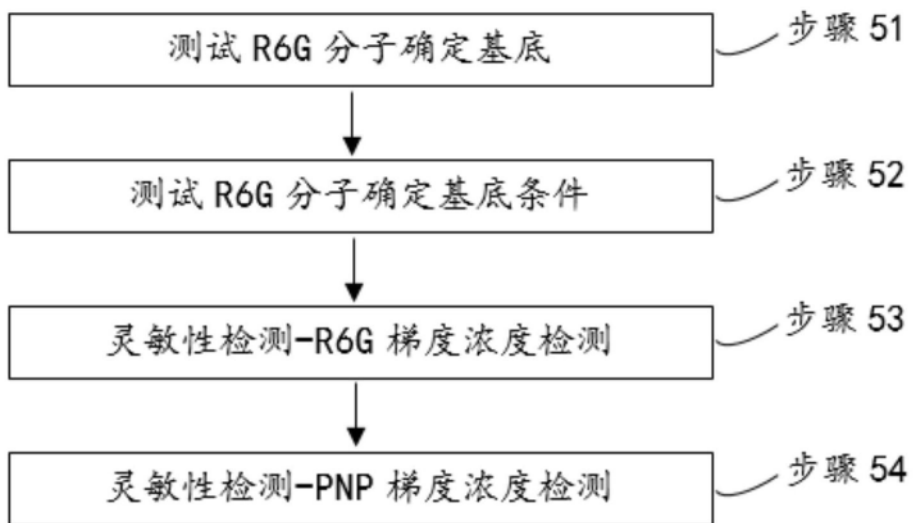


图2

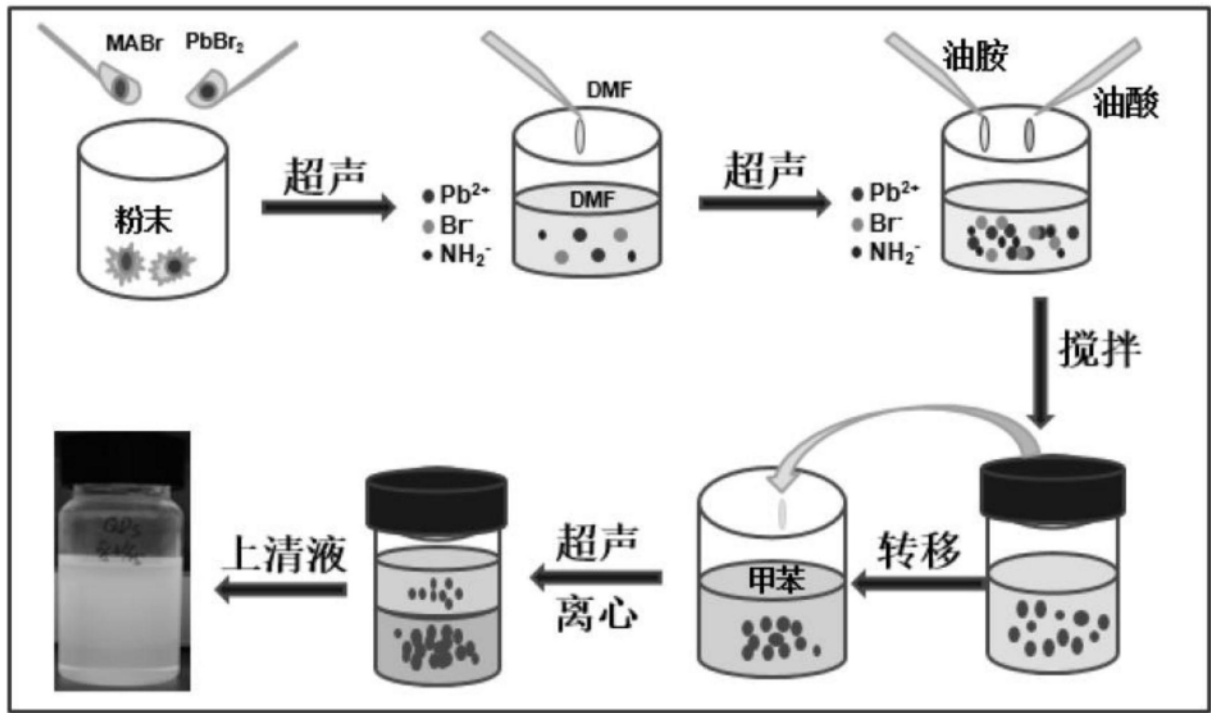


图3

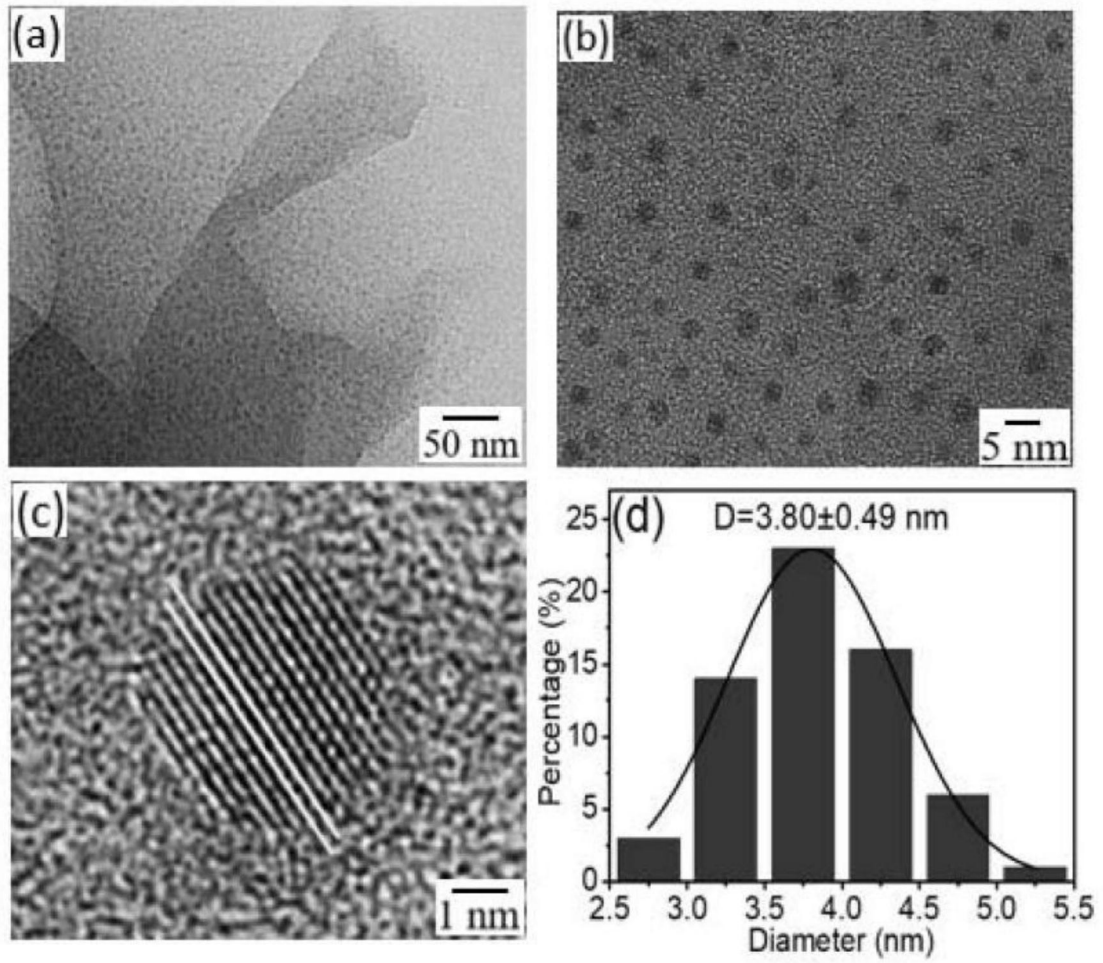


图4

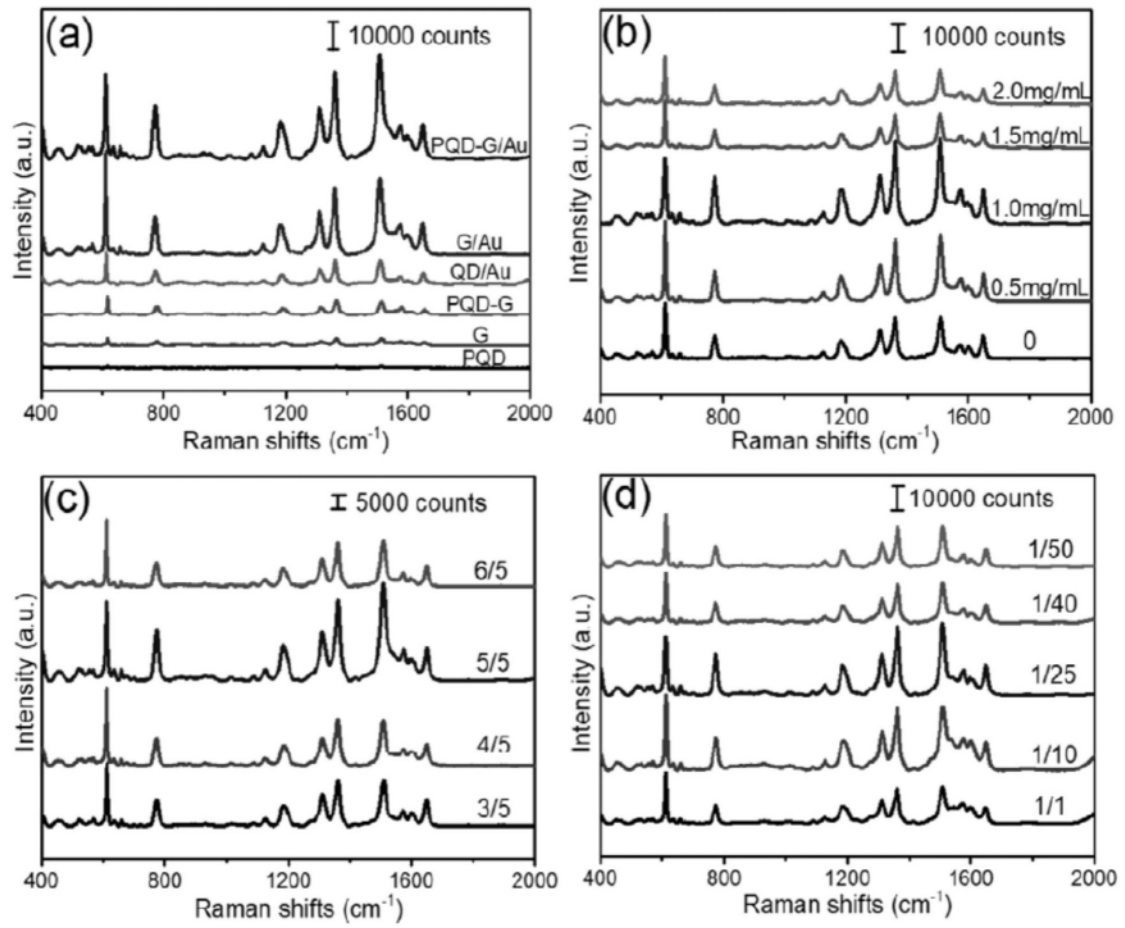


图5

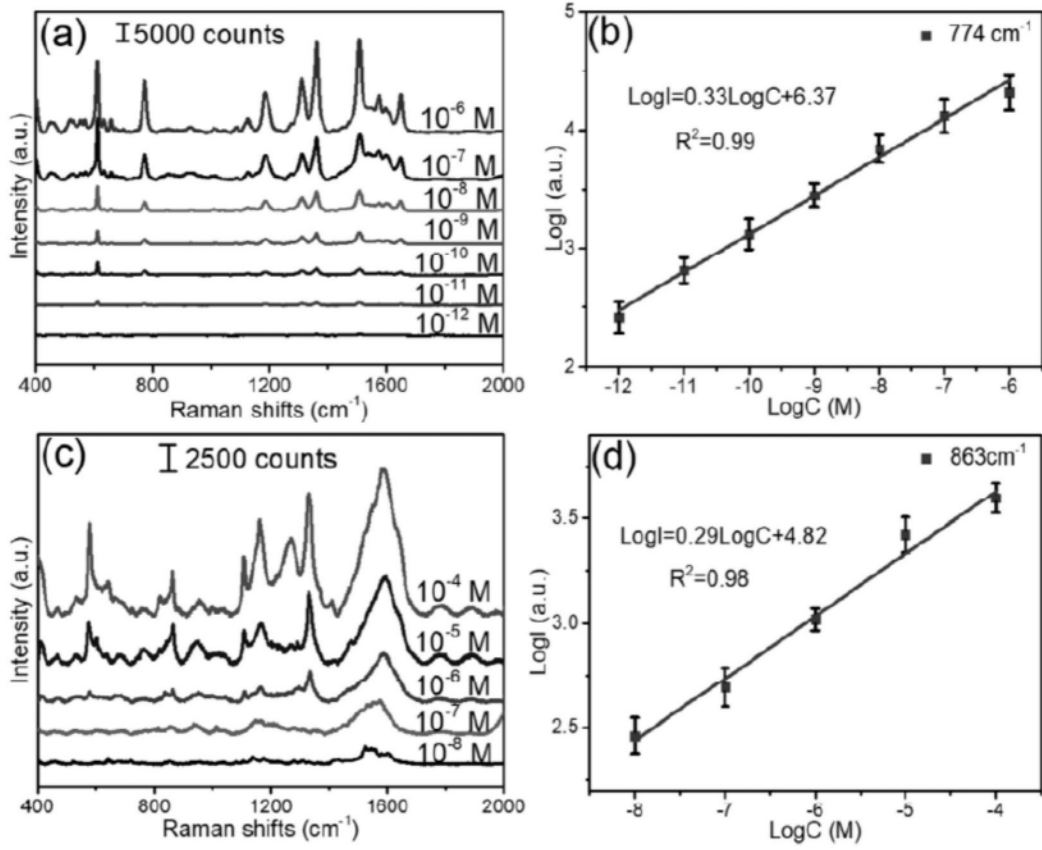


图6

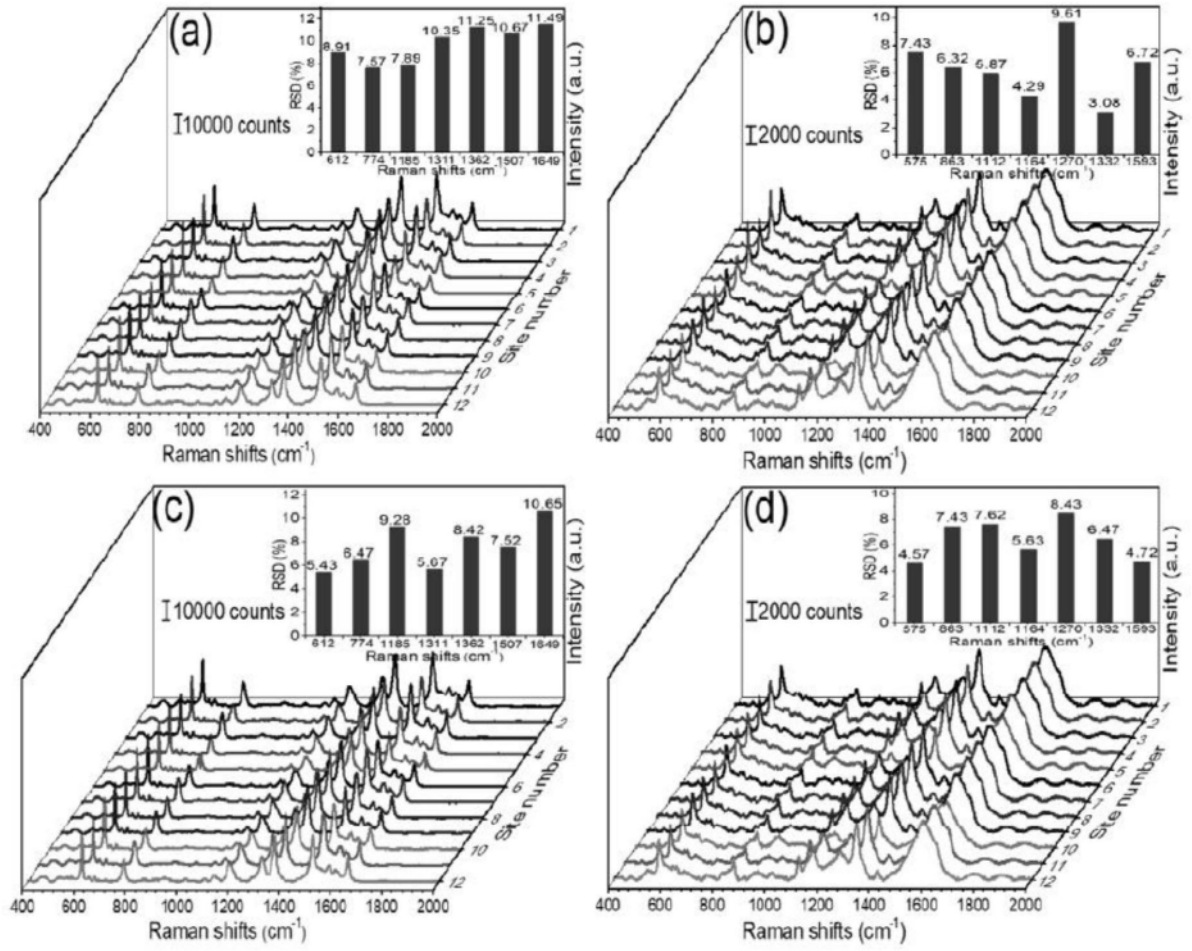


图7