



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104498881 B

(45)授权公告日 2017.05.31

(21)申请号 201410752482.6

G01N 21/65(2006.01)

(22)申请日 2014.12.09

审查员 原霞

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104498881 A

(43)申请公布日 2015.04.08

(73)专利权人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市蜀山区蜀山湖路350号

(72)发明人 李中波 孟国文 胡小晔 汪志伟

(74)专利代理机构 北京凯特来知识产权代理有限公司 11260

代理人 郑立明 付久春

(51)Int.Cl.

G23C 14/34(2006.01)

G23C 14/20(2006.01)

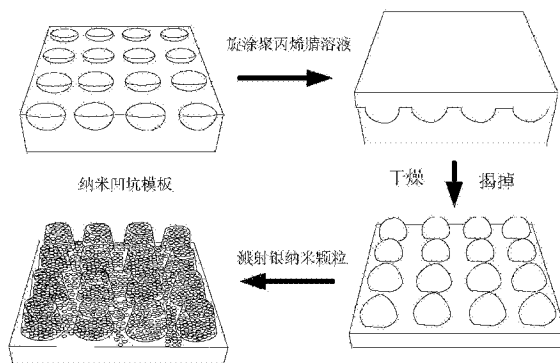
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底的制备方法,属于SERS衬底制备领域。该方法包括:制备薄膜:在硅衬底上制备有序排列的纳米凹坑模板,将聚丙烯腈溶液旋涂在所述纳米凹坑模板上,之后进行烘干,冷却后获得上层的聚丙烯腈膜,即为聚丙烯腈纳米凸半球有序阵列薄膜;制备衬底:采用离子溅射方法,在上述制得薄膜的聚丙烯腈纳米凸半球有序阵列表面组装银纳米颗粒,即得到银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底。该方法制备工艺简单,成本低廉,获得的柔性衬底SERS活性高、信号重复性好,且实际操作方便、耐用。



1. 一种银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底的制备方法,其特征在于,包括:

制备薄膜:在硅衬底上制备有序排列的纳米凹坑模板,将聚丙烯腈溶液旋涂在所述纳米凹坑模板上,所述聚丙烯腈溶液为质量浓度为8%的聚丙烯腈二甲基甲酰胺溶液,之后进行烘干,冷却后获得上层的聚丙烯腈膜,即为聚丙烯腈纳米凸半球有序阵列薄膜;

制备衬底:采用离子溅射方法,在上述制得薄膜的聚丙烯腈纳米凸半球有序阵列表面组装银纳米颗粒,即得到银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底。

2. 根据权利要求1所述的银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底的制备方法,其特征在于,所述制备薄膜中将聚丙烯腈溶液旋涂在所述纳米凹坑模板上是采用旋涂仪在100rpm的转速下旋转涂覆30秒。

3. 根据权利要求1所述的银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底的制备方法,其特征在于,所述制备薄膜步骤中,烘干温度为60℃,烘干时间为30分钟。

4. 根据权利要求1所述的银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底的制备方法,其特征在于,所述制得聚丙烯腈纳米凸半球有序阵列薄膜上的纳米凸半球按均一四方阵列排列,每个纳米凸半球的半径为250nm~290nm,相邻两个纳米凸半球中心之间的间距为450nm~470nm。

5. 根据权利要求1所述的银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底的制备方法,其特征在于,所述制备衬底步骤中,离子溅射的溅射电流为40mA,溅射时间大于2分钟,小于20分钟。

6. 根据权利要求5所述的银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底的制备方法,其特征在于,所述溅射时间为12分钟。

银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及检测用衬底制备领域,特别是涉及一种银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底的制备方法。

背景技术

[0002] 基于纳米结构表面增强拉曼散射(SERS)效应的检测技术,由于具有高比表面积的纳米结构衬底能够对目标检测物进行快速捕捉,且拉曼技术本身能提供待检物的指纹结构信息,再加之光学测量技术简单快捷,因而基于纳米结构的SERS检测技术能够快速探测有机化学分子,近年来受到广泛关注,在化学、生物和环境检测等领域有广泛的应用前景。其中,SERS衬底是这种检测技术的关键。理想的情况是,SERS衬底不仅具有灵敏度高、信号重复性好,而且实际操作方便、牢固耐用。对于实际应用来说,SERS衬底的制备过程还需要具备简单易行、周期短和成本低等优点。目前常规制备具有灵敏度高、信号重复性好的SERS衬底的方法主要有光学刻蚀(Chem. Eur. J. 2012, 18 (47), 14948-14953)、电子束刻蚀(Nat. Photonics 2011, 5 (9), 523-530)以及模板掩膜技术(J. Phys. Chem. B 2001, 105 (24), 5599-5611),等等。通过上述技术可以实现高度均一且高SERS活性的衬底,但是上述制备技术均存在制造成本昂贵或者制备过程繁琐耗时等缺点。

发明内容

[0003] 基于上述现有技术所存在的问题,本发明提供一种银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底的制备方法,其工艺简单、成本低廉,制得的衬底的SERS活性高、信号重复性好、操作方便。

[0004] 为解决上述技术问题,本发明提供一种银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底的制备方法,包括:

[0005] 制备薄膜:在硅衬底上制备有序排列的纳米凹坑模板,将聚丙烯腈溶液旋涂在上述纳米凹坑模板上,进行加热干燥,冷却后于上层获得的聚丙烯腈膜,即为聚丙烯腈纳米凸半球有序阵列薄膜;

[0006] 制备衬底:采用离子溅射方法,在上述制得薄膜的聚丙烯腈纳米凸半球有序阵列表面组装银纳米颗粒,即得到银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底。

[0007] 本发明的有益效果为:该方法制备工艺简单,成本低廉,获得的柔性衬底SERS活性高、信号重复性好,且实际操作方便、耐用。

附图说明

[0008] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域的普通技术人员来讲,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

附图。

[0009] 图1为本发明实施例提供的方法流程示意图；

[0010] 图2中a-b为本发明实施例提供的方法中硅纳米凹坑模板的SEM表征图片；c-d为聚丙烯腈纳米半球阵列的SEM表征图片；

[0011] 图3为本发明实施例提供的方法中溅射电流固定为40mA溅射Ag不同时间获得样品的SEM图片,其中a-c为2分钟;d-f为4分钟;g-i为8分钟;j-l为12分钟;m-o为16分钟;p-r为20分钟；

[0012] 图4为本发明实施例提供的方法中溅射不同时间Ag所获得SERS基底对 10^{-8} M的R6GSERS敏感信号；

[0013] 图5为本发明实施例提供的方法中溅射12分钟Ag所获得的衬底对不同浓度(10^{-8} 、 10^{-9} 、 10^{-10} 、 10^{-11} 和 10^{-12} M) R6G的SERS信号对比；

[0014] 图6为本发明实施例提供的方法制得的衬底从浸泡有 10^{-8} M R6G溶液的衬底(图3j)上随机地选取50个点而测量到的SERS光谱；

[0015] 图7为本发明实施例提供的方法中溅射12分钟Ag所获得的衬底对不同浓度(10^{-3} 、 10^{-4} 和 10^{-5} M) PCB-77的敏感性；

[0016] 图8为本发明实施例提供的方法中溅射12分钟Ag所获得的衬底对不同浓度(10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-6} 、 10^{-7} M) 甲基对硫磷的敏感性；

[0017] 图9为本发明实施例提供的方法中溅射12分钟Ag所获得的SERS基底对不同浓度TNT的敏感性。I) TNT粉末的拉曼光谱；II) 修饰的 10^{-9} M 4-ATP探针分子的拉曼光谱曲线；III-VI) 修饰有探针分子的基底分别滴加不同浓度的TNT后所获得的拉曼光谱曲线：III) 10^{-11} M；IV) 10^{-10} M；V) 10^{-9} M；VI) 10^{-8} M。

具体实施方式

[0018] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明的保护范围。

[0019] 本发明实施例提供一种银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底的制备方法,包括以下步骤:

[0020] 制备薄膜:在硅衬底上制备有序排列的纳米凹坑模板,将聚丙烯腈溶液旋涂在纳米凹坑模板上,之后进行烘干,冷却后获得上层的聚丙烯腈膜,即为聚丙烯腈纳米凸半球有序阵列薄膜。

[0021] 制备衬底:采用离子溅射方法,在上述制得薄膜的聚丙烯腈纳米凸半球有序阵列表面组装银纳米颗粒,即得到银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底。

[0022] 上述方法中,制备薄膜步骤中,通过旋涂方式在硅衬底上制备有序排列的纳米凹坑模板。

[0023] 上述方法中,制得聚丙烯腈纳米凸半球有序阵列薄膜上的纳米凸半球按均一四方阵列排列,每个纳米凸半球的半径为250nm~290nm,相邻两个纳米凸半球中心之间的间距为450nm~470nm。

[0024] 上述方法制备薄膜中,聚丙烯腈溶液优选为质量浓度为8%的聚丙烯腈二甲基甲

酰胺溶液。将聚丙烯腈溶液旋涂在纳米凹坑模板上优选采用旋涂仪在100rpm的转速下旋转涂覆30秒。

[0025] 上述方法制备衬底步骤中,离子溅射的溅射电流为40mA,溅射时间大于2分钟,小于20分钟。优选的,溅射时间为12分钟。

[0026] 下面结合具体实施例对本发明的制备方法作进一步说明。

[0027] 本实施例提供一种工艺简单、成本低廉的制备银纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列柔性衬底的方法,能制得大面积银(Ag)纳米颗粒组装的聚丙烯腈(PAN)纳米凸半球阵列柔性衬底,可通过简单的工艺参数调节优化其SERS性能,使得该衬底用作SERS衬底,具备SERS活性高、信号重复性好、操作方便的优点,利用其可研究对环境污染物以及爆炸物的SERS敏感性。

[0028] 该制备方法的工艺流程如图1所示,首先,利用旋涂方法,在预先制备的硅纳米凹坑模板表面旋涂聚丙烯腈溶液,然后将表面旋涂有聚丙烯腈溶液的硅模板放入烘箱中烘干,在硅片表面得到具有纳米凸半球有序阵列的聚丙烯腈柔性自支撑薄膜;

[0029] 之后,利用离子溅射方法,在上述制得的具有纳米凸半球有序阵列的聚丙烯腈薄膜表面修饰银(Ag)纳米颗粒,形成银(Ag)纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米结构阵列的柔性衬底,它是一种异质复合柔性薄膜衬底。

[0030] 用扫描电镜(SEM)对硅纳米凹坑模板、聚丙烯腈纳米凸半球有序阵列薄膜以及银(Ag)纳米颗粒修饰的聚丙烯腈纳米凸半球有序阵列薄膜进行形貌分析;并以有机分子罗丹明(R6G)为测试分子,采用Renishaw Invia Reflex拉曼光谱仪测试样品的SERS活性及其SERS信号重复性。最后研究该柔性衬底对持久性有机污染物多氯联苯中PCB-77、农药甲基对硫磷以及爆炸物三硝基甲苯(TNT)的敏感性。

[0031] (1)制备银(Ag)纳米颗粒修饰的聚丙烯腈(PAN)纳米凸半球有序阵列柔性衬底,包括以下步骤:

[0032] 制备聚丙烯腈(PAN)纳米凸半球阵列薄膜:

[0033] 首先,将预先制备的硅纳米凹坑模板(凹坑为碗状)置于旋涂仪上,然后滴加300微升质量浓度为8%的聚丙烯腈二甲基甲酰胺溶液,100rpm的转速下旋转涂覆30秒;将旋涂有聚丙烯腈溶液的硅孔洞模板水平放入到60℃的烘箱中,加热烘干半小时后取出;利用镊子在硅模板表面揭取一层自支撑的聚丙烯腈薄膜(图2a-b)。从SEM观察结果(图2c-d)可知,聚丙烯腈薄膜的表面具有大面积、规则排列的纳米凸半球形突起,这些纳米凸半球突起具有均一四方阵列排列,半球的半径约为270nm,中心之间的间距约为462nm。

[0034] 等离子溅射银(Ag)纳米颗粒:用K550X Sputter Coater溅射仪,在聚丙烯腈(PAN)纳米凸半球阵列薄膜的表面溅射银(Ag)纳米颗粒,得到大量银(Ag)纳米颗粒修饰的聚丙烯腈(PAN)纳米凸半球有序阵列柔性SERS衬底。

[0035] 图3所示为在40mA的溅射电流下,分别溅射银(Ag)2分钟、4分钟、8分钟、12分钟、16分钟以及20分钟后所得到样品的SEM形貌。从图3a-c可以看出,溅射银(Ag)时间为2分钟时,聚丙烯腈(PAN)纳米凸半球表面上的银(Ag)颗粒数目较少且分布稀疏,银(Ag)纳米颗粒修饰的聚丙烯腈(PAN)纳米凸半球的平均尺寸约为290nm。延长溅射银(Ag)时间至8-12分钟时,银(Ag)颗粒数目急剧增加,银(Ag)纳米颗粒修饰的聚丙烯腈(PAN)纳米凸半球的平均尺寸增加至400nm(图3g-1)。继续延长溅射银(Ag)时间至16分钟时,聚丙烯腈(PAN)表面银

(Ag) 颗粒开始团聚长大, 形成尺寸约为50nm的银 (Ag) 颗粒 (如图3n所示); 银 (Ag) 纳米颗粒修饰的聚丙烯腈 (PAN) 纳米凸半球的平均尺寸继续增加至440nm (图3m-o)。此外, 当溅射时间为16分钟时, 由于薄膜纳米结构空间的限制, 银 (Ag) 纳米颗粒修饰的聚丙烯腈 (PAN) 纳米凸半球阵列逐渐变为银 (Ag) 纳米颗粒修饰的聚丙烯腈 (PAN) 纳米四方柱阵列, 银 (Ag) 纳米颗粒修饰的聚丙烯腈 (PAN) 纳米凸半球之间的间距也逐渐变小。当进一步延长溅射时间至20分钟时, 银 (Ag) 纳米颗粒团聚在一起形成90nm左右的颗粒 (图3p-r), 银 (Ag) 颗粒之间的间隙逐渐消失 (如图3q所示)。

[0036] (2) 银 (Ag) 纳米颗粒修饰的聚丙烯腈 (PAN) 纳米凸半球阵列柔性衬底的SERS活性:

[0037] 将银 (Ag) 溅射时间分别为2分钟、4分钟、8分钟、12分钟、16分钟以及20分钟获得的银 (Ag) 纳米颗粒修饰的聚丙烯腈 (PAN) 纳米凸半球阵列柔性薄膜分别浸泡在浓度为 10^{-8} M的R6G水溶液中半小时, 取出晾干后进行测试。其中, 激光拉曼光谱仪的激发波长为532nm, 功率0.5mW, 积分时间为5秒, 相应的SERS光谱见图4。从图4可以看出, 当溅射时间为12分钟时, 基底的SERS信号最强。结合前面的SEM分析, SERS活性随银 (Ag) 溅射时间的变化可解释如下: 当溅射银 (Ag) 时间较短时 (2分钟), 聚丙烯腈 (PAN) 纳米凸半球表面的银 (Ag) 纳米颗粒数目小且分布稀疏, 难以形成大量有效的电磁场增强热点, 因此拉曼信号十分弱。随着溅射时间延长到4分钟或者8分钟时, 聚丙烯腈 (PAN) 纳米凸半球表面的银纳米颗粒数目的急剧增加, 有利于形成有效热点, 拉曼信号得到增强。当溅射时间增加到12或者16分钟时, 聚丙烯腈 (PAN) 纳米凸半球表面的银纳米颗粒数目进一步增加, 银 (Ag) 颗粒之间形成大量的几个纳米的间隙, 进一步增加有效热点数目, 拉曼信号进一步得到增强。当继续增加溅射时间到20分钟时, 银 (Ag) 纳米颗粒之间发生团聚, 颗粒之间的间隙数量明显减小, 导致有效热点数目急剧下降, 因此SERS活性随之降低。

[0038] 对R6G的敏感性: 通过比较, 选择离子溅射银 (Ag) 12min所制备的银 (Ag) 纳米颗粒修饰的聚丙烯腈 (PAN) 纳米结构阵列柔性衬底作为SERS衬底, 测试该衬底对R6G的敏感性。图5显示该银 (Ag) 纳米颗粒修饰的聚丙烯腈 (PAN) 纳米凸半球阵列衬底对 10^{-8} 、 10^{-9} 、 10^{-10} 、 10^{-11} M和 10^{-12} M的R6G的拉曼响应信号图谱。可见, 该衬底对浓度为 10^{-12} M的R6G仍具有很好的敏感性。进而, 以 10^{-8} M的R6G为探测分子, 在该衬底上任意测试50个点的SERS谱 (如图6), 发现其峰值强度误差小于20%, 说明该复合衬底具有良好的SERS信号重复性。这主要归结于银 (Ag) 纳米颗粒修饰的聚丙烯腈 (PAN) 纳米凸半球阵列在大面积范围内规则有序排列。

[0039] 对3,3',4,4'-四氯联苯 (PCB-77) 的敏感性: 分别滴加10微升的 10^{-3} M、 10^{-4} M和 10^{-5} M PCB-77的丙酮溶液到8毫米×8毫米的本发明制得的银 (Ag) 纳米颗粒修饰的聚丙烯腈 (PAN) 纳米结构阵列柔性衬底表面, 晾干后进行SERS测试 (功率0.5mW, 积分时间30秒)。如图7所示, 基底对PCB-77的最低响应浓度为 10^{-5} M。

[0040] 对农药甲基对硫磷的敏感性: 将5毫米×5毫米的本发明制得的银 (Ag) 纳米颗粒修饰的聚丙烯腈 (PAN) 纳米结构阵列柔性衬底分别浸泡在浓度为 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-6} 、 10^{-7} M的甲基对硫磷的水溶液中3小时, 取出晾干后测试。其中, 激光拉曼光谱仪的激发波长为532nm, 功率0.5mW, 积分时间为10秒, 相应的SERS光谱见图8。当甲基对硫磷的浓度为 10^{-7} M时, 基底对其仍具有SERS敏感性

[0041] 对三硝基甲苯 (TNT) 的敏感性: 检测TNT之前, 首先对本发明制得的银 (Ag) 纳米颗

粒修饰的聚丙烯腈 (PAN) 纳米结构阵列柔性衬底进行探针修饰,用对氨基苯硫醇 (4-ATP) 作为修饰探针,修饰方法为直接滴涂。将5微升浓度为 10^{-9} M的4-ATP乙醇溶液滴涂到有效面积为5毫米 \times 5毫米的正方形薄膜上,待乙醇挥发后,稍淌洗,直接检测4-ATP的峰和强度。然后取下薄膜,放到待测TNT炸药的乙醇溶液中浸泡30分钟,取出后用乙醇淌洗,乙醇挥发后对其进行拉曼扫描测试。条件为4.0mV,5S积分时间,RXDsmart Thermo拉曼光谱仪,相应的SERS光谱见图9。通过对比谱线可以看出,当修饰过的衬底加入TNT后,修饰在衬底上的4-ATP的谱线强度会变强(图9,谱线II-VI),TNT的 1365cm^{-1} 峰变为4-ATP 1388cm^{-1} 的肩峰。随着TNT的浓度从 10^{-11} M逐渐增加到 10^{-8} M时,4-ATP的谱线强度会变强(图9,谱线III-VI)。本发明制备的银 (Ag) 纳米颗粒修饰的聚丙烯腈 (PAN) 纳米凸半球阵列复合基底对TNT有很有有的敏感性,可以实现 10^{-11} M TNT的探测。

[0042] 本发明方法所涉及的设备简易,制备工艺简单、成本低廉;该方法所获得的大尺度的、结构均一的银 (Ag) 颗粒组装的聚丙烯腈 (PAN) 纳米凸半球阵列柔性衬底不仅具有很好的SERS活性,而且容易获得重复性很好的SERS信号;此外,相对于其它平整的硅片以及聚丙烯腈 (PAN) 薄膜,这种聚丙烯腈 (PAN) 纳米凸半球阵列具有高的比表面积,因而有利于对待检物的吸附,可以进一步提高SERS活性;银 (Ag) 颗粒组装的聚丙烯腈 (PAN) 纳米凸半球阵列柔性膜可作为SERS衬底,用于环境、化学、公共安全等领域的有机化学分子的快速检测与探测。

[0043] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明披露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。

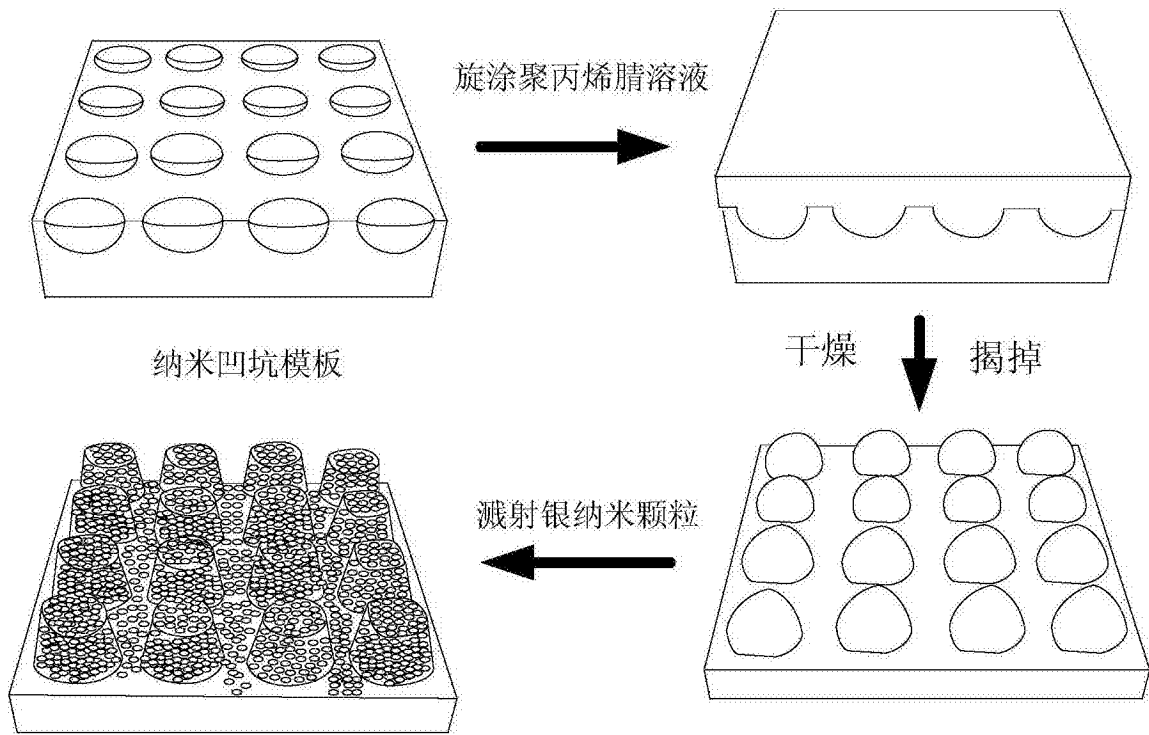


图1

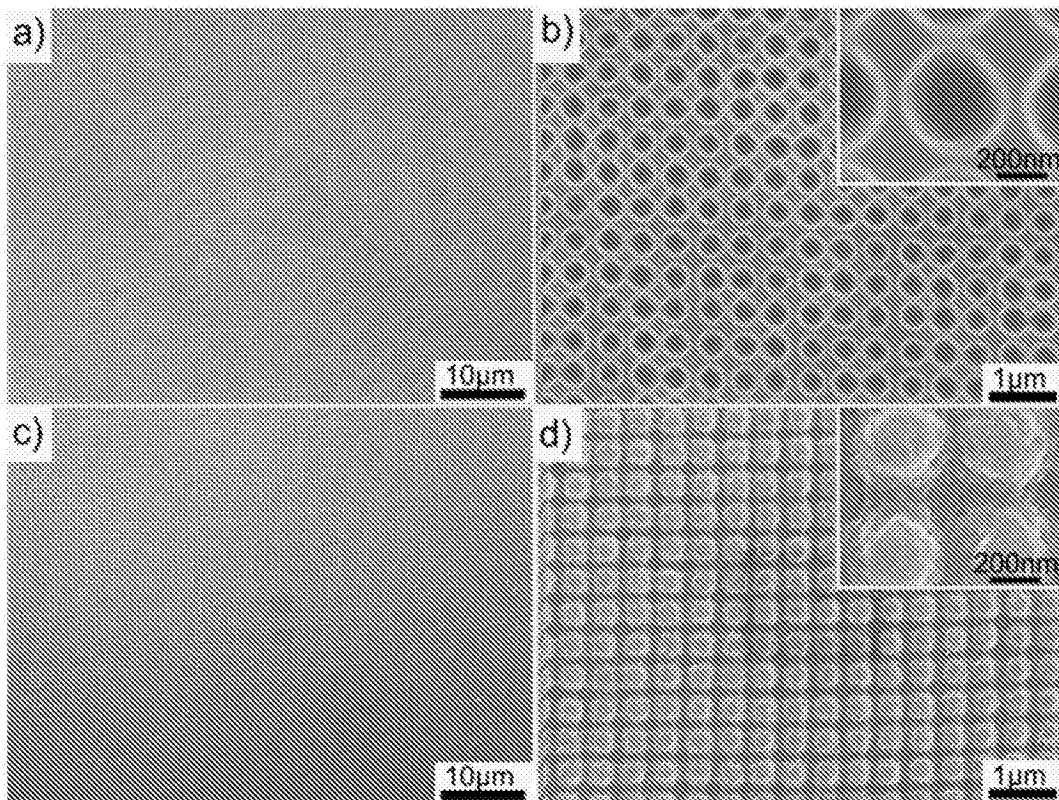


图2

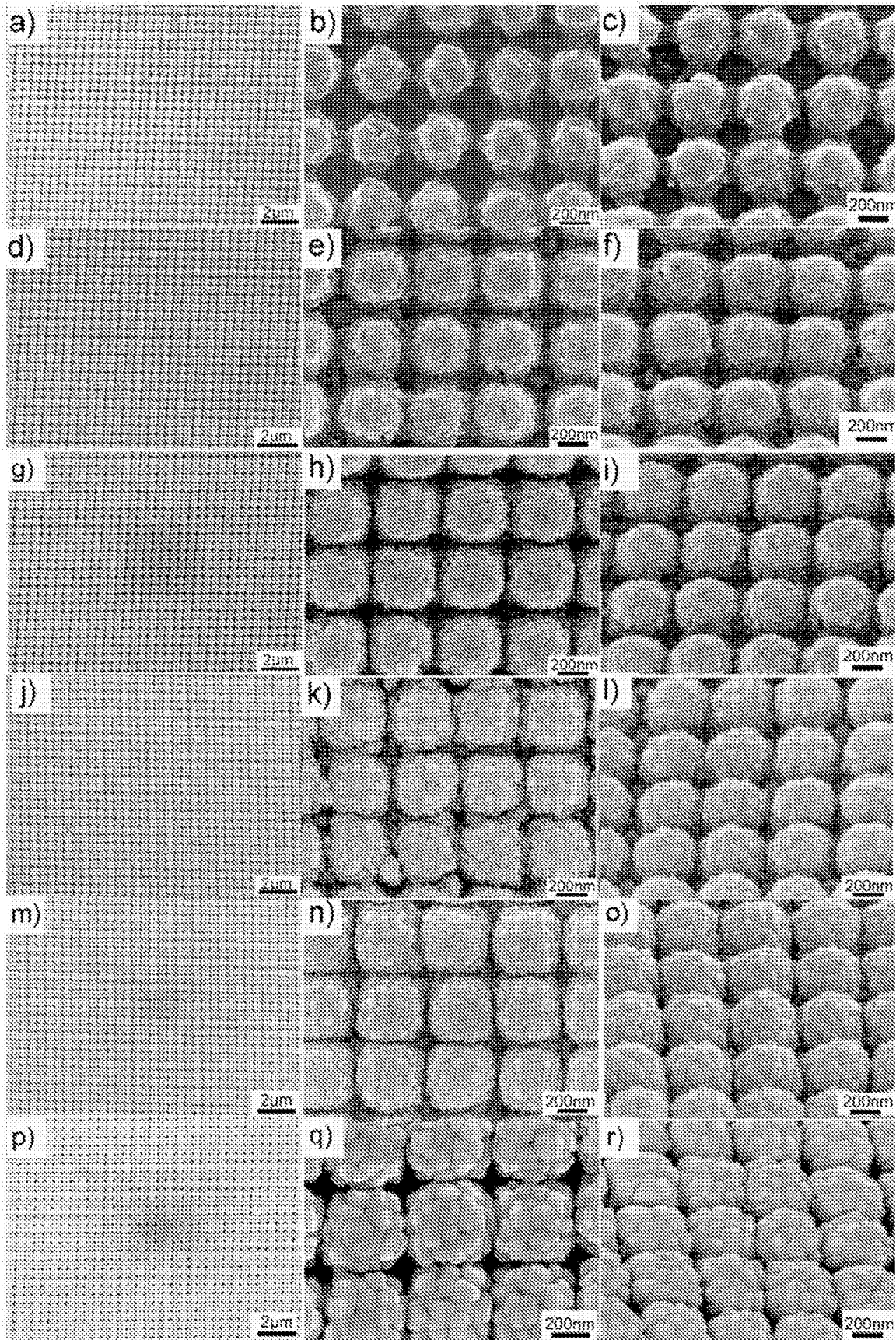


图3

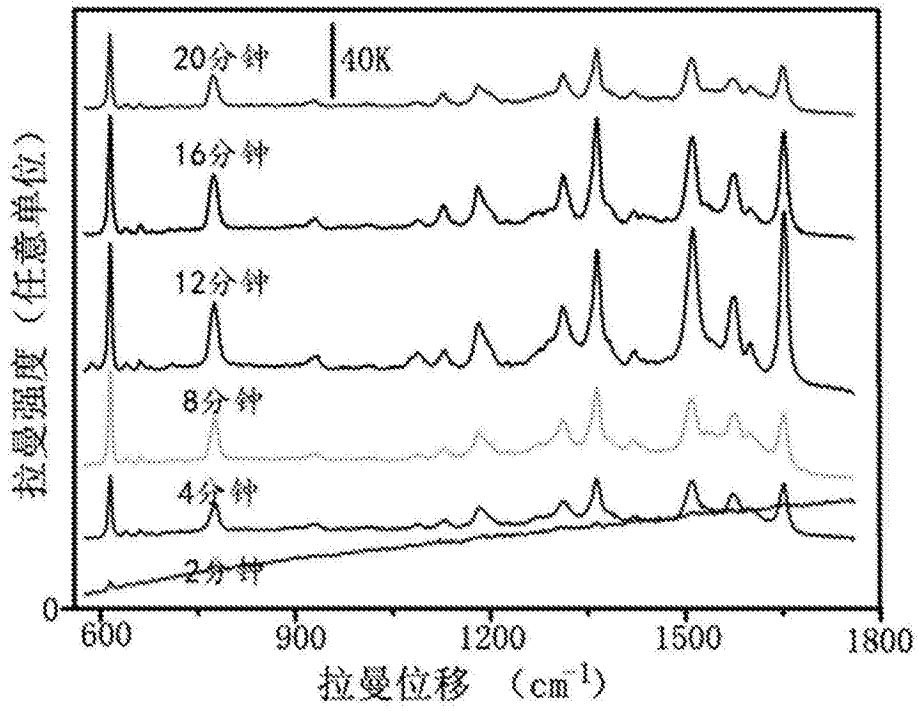


图4

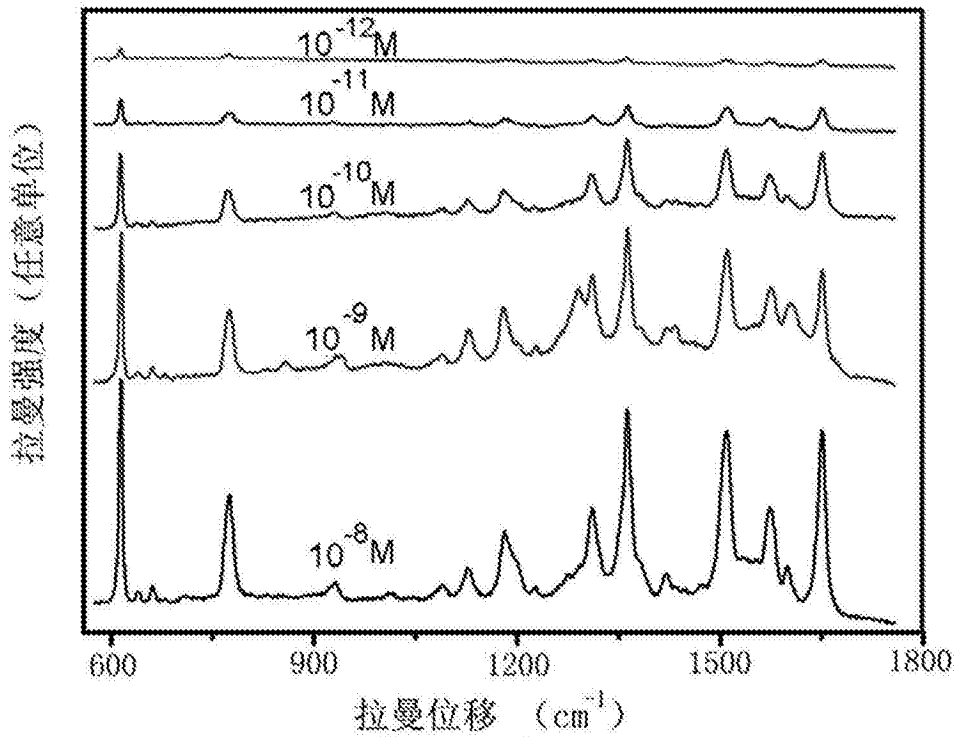


图5

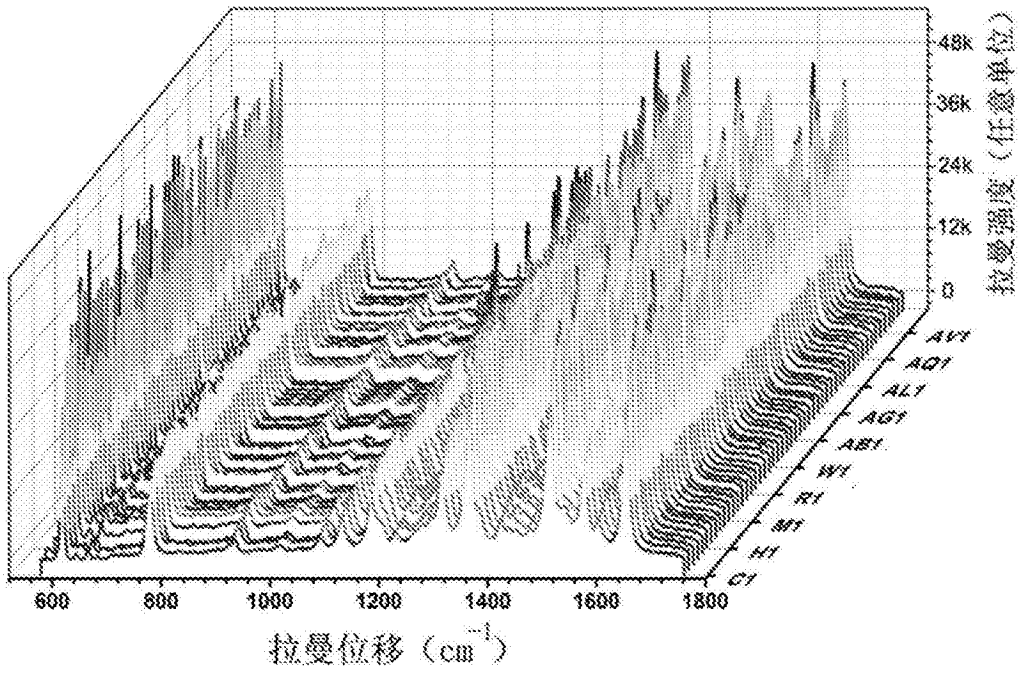


图6

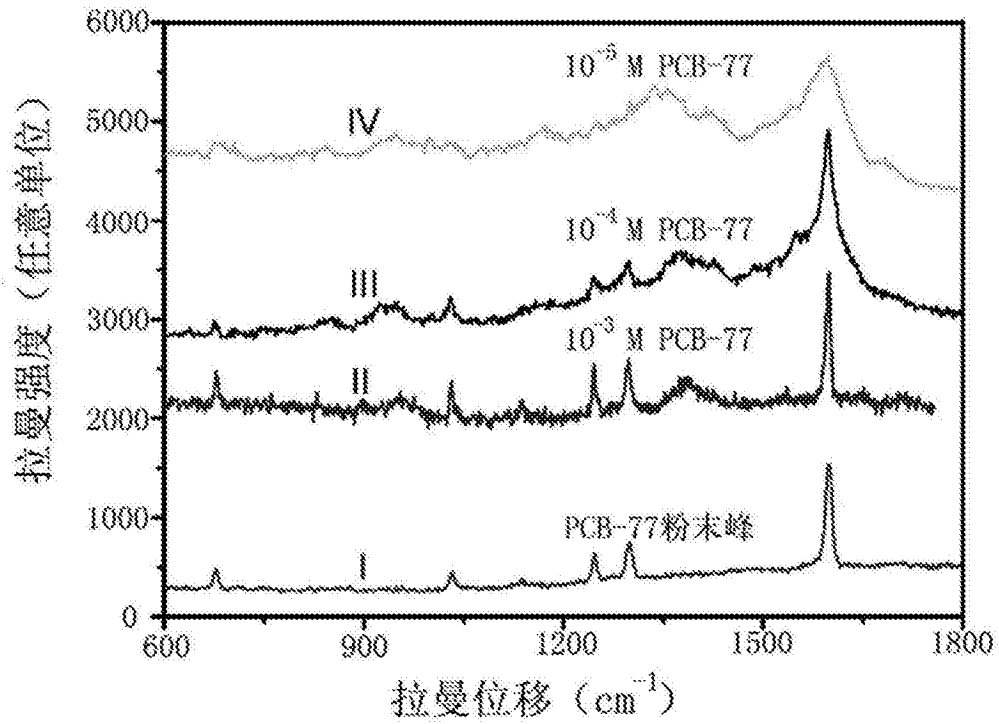


图7

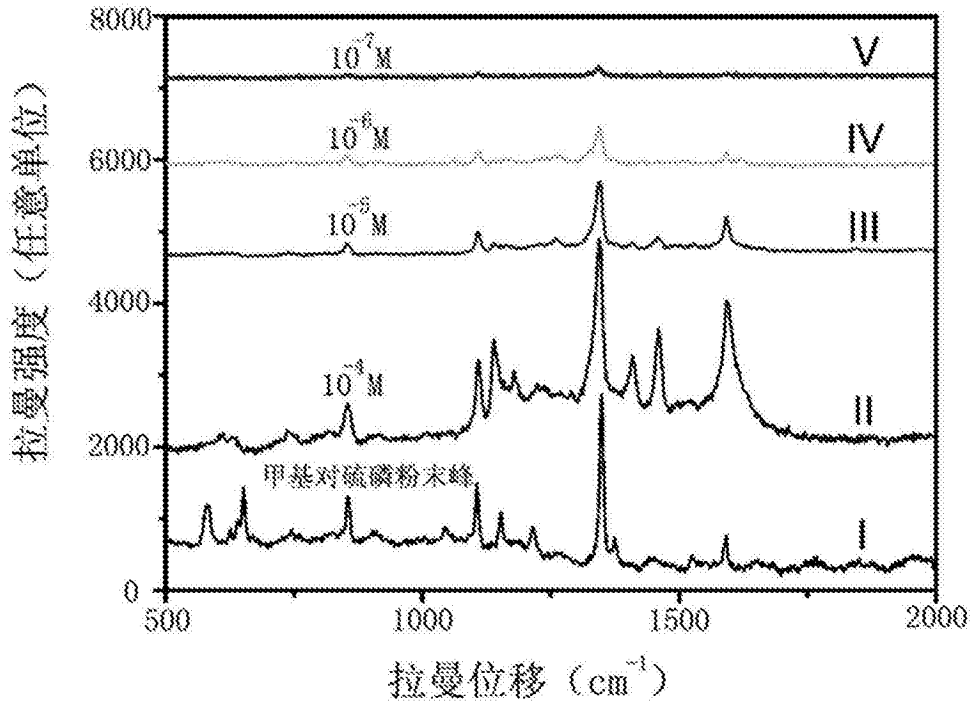


图8

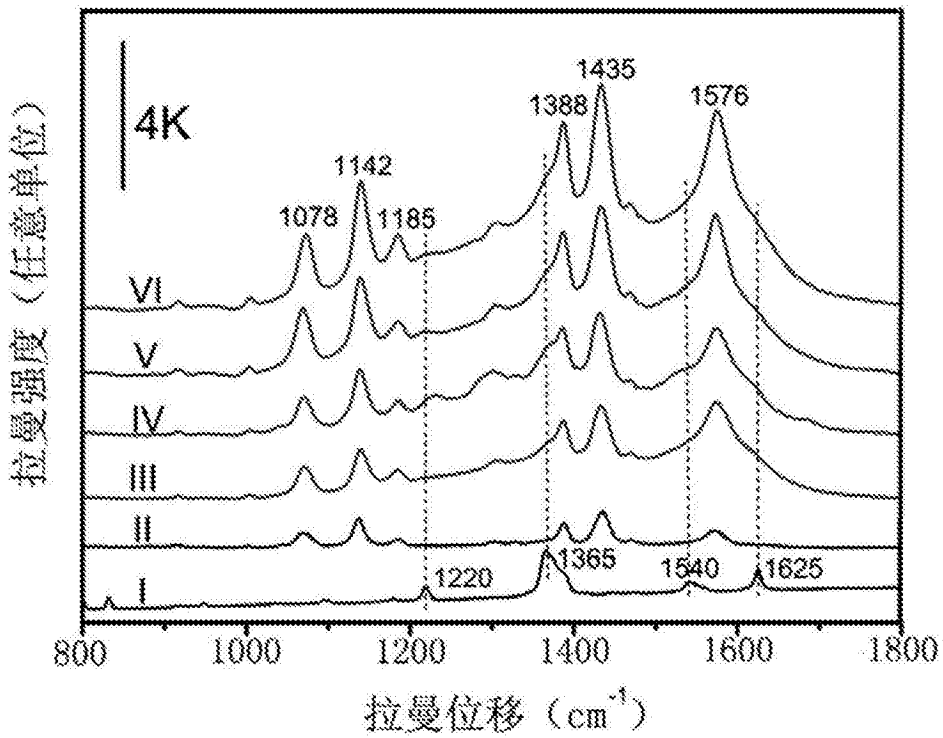


图9