



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103172404 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 26

(21) 申请号 201310115508. 1

(22) 申请日 2013. 04. 05

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310058 浙江省杭州市下沙高校园区 2
号大街 928 号

(72) 发明人 刘爱萍 许涛 赵廷玉 赵明
汤建 任青华

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 陈昱彤

(51) Int. Cl.

C04B 41/52 (2006. 01)

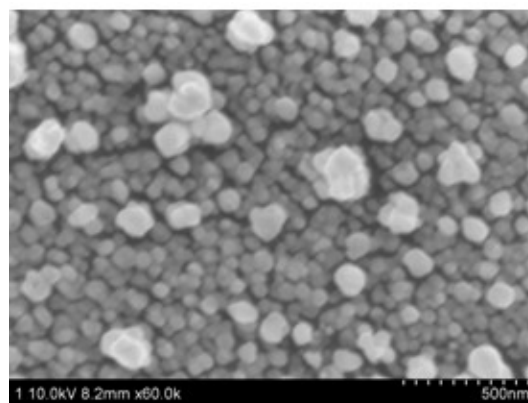
权利要求书2页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

三维金属-石墨烯复合基底及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种三维金属-石墨烯复合基底及其制备方法。本发明复合基底由第一纳米层、石墨烯层和第二纳米层组成,其中,第一纳米层沉积在非晶碳衬底的表面,石墨烯层旋涂在第一纳米层的表面,第二纳米层沉积在石墨烯层的表面,第一纳米层和第二纳米层为金纳米层或银纳米层。本发明构筑了具有良好表面增强拉曼效应的活性基底,其制备方法简便快捷,效率高,制备成本低。



1. 一种三维金属-石墨烯复合基底,其特征在于:由第一纳米层、石墨烯层和第二纳米层组成,所述第一纳米层沉积在非晶碳衬底的表面,所述石墨烯层旋涂在第一纳米层的表面,所述第二纳米层沉积在石墨烯层的表面,所述第一纳米层和第二纳米层为金纳米层或银纳米层。

2. 根据权利要求1所述的三维金属-石墨烯复合基底,其特征在于:所述金纳米层由纳米粒子构成,所述银纳米层呈树枝结构或团簇结构。

3. 根据权利要求2所述的三维金属-石墨烯复合基底,其特征在于:所述金纳米层的纳米粒子的粒径为15nm~65nm。

4. 根据权利要求2所述的三维金属-石墨烯复合基底,其特征在于:所述银纳米层若为团簇结构,则团簇的直径为100~150nm。

5. 根据权利要求2所述的三维金属-石墨烯复合基底,其特征在于:所述石墨烯层的厚度为1~8nm。

6. 根据权利要求1所述的三维金属-石墨烯复合基底,其特征在于:所述金纳米层由粒径为15nm~65nm的纳米粒子构成,所述银纳米层呈树枝结构或团簇结构;若所述银纳米层为团簇结构,则团簇的直径为100~150nm;所述石墨烯层的厚度为1~8nm。

7. 一种权利要求1至6中任一项的三维金属-石墨烯复合基底的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 在非晶碳膜衬底表面,通过恒电位电化学沉积法沉积第一纳米层;

若第一纳米层是金纳米层,则沉积条件为:电沉积液为0.6~2.4 mmol/L的 HAuCl_4 和0.075~0.1 mol/L的 KH_2PO_4 的混合水溶液,沉积时间为300~600s,沉积电位为-0.5~-0.8V;

若第一纳米层是银纳米层,则沉积条件为:电沉积液为3~6 mmol/L的 AgNO_3 和0.375~0.5 mol/L的 KNO_3 的混合水溶液,沉积时间为1200~1600s,沉积电位为-0.3~-0.5V;

(2) 使用旋涂机将40~80 μL 的0.5~1 mg/mL氧化石墨烯水溶液滴在第一纳米层的表面,旋涂机的转速为500转/min~4000转/min,旋涂时间为5秒~30秒;

(3) 使用电化学还原法将旋涂在第一纳米层上的氧化石墨烯还原成石墨烯,所述电化学还原法的条件为:还原溶液为20~60mmol/L的 KH_2PO_4 的水溶液,电化学工作站工作模式为循环伏安法,还原电位为-1.5V~0V,扫描速率为50~100 mV/s,循环圈数为10~60圈;

(4) 利用电化学沉积法在所述石墨烯上沉积第二纳米层;

若第二纳米层是金纳米层,则沉积条件为:电沉积液为0.6~2.4 mmol/L的 HAuCl_4 和0.075~0.1 mol/L的 KH_2PO_4 的混合水溶液,沉积时间为300~600s,沉积电位为-0.5~-0.8V;

若第二纳米层是银纳米层,则沉积条件为:电沉积液为3~6 mmol/L的 AgNO_3 和0.375~0.5 mol/L的 KNO_3 的混合水溶液,沉积时间为1200~1600s,沉积电位为-0.3~-0.5V。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:所述非晶碳膜为掺杂氮的四面体结构的非晶碳膜。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的制备方法,其特征在于:所述恒电位电化学沉积法和电化学还原法的电化学工作站均使用三电极体系,所述三电极体系中的参比电极为饱和甘汞电极。

三维金属 - 石墨烯复合基底及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米粒子复合材料以及制备方法,特别是基于三维金属 - 石墨烯复合结构作为表面增强拉曼基底及其制备方法。

背景技术

[0002] 表面增强拉曼光谱(SERS)技术作为高灵敏度和具有单分子识别的强大光谱技术,已经证明其在分析化学、生物医学领域有着重要的应用,尤其对生物分子的探测。对于表面增强拉曼散射的增强机理,主要有两种机理:一种是基于表面等离子体共振的电磁场增强机理,一种是基于电荷转移的化学增强机理。采用表面增强拉曼光谱检测技术可以有效的克服普通拉曼光谱检测信号非常弱的缺点。

表面增强拉曼光谱技术最重要的是开发以贵金属纳米结构为主的活性基底,来提高探针分子拉曼信号的强度。目前,基于金和银的粗糙金属颗粒、纳米结构阵列以及胶体颗粒溶液在表面增强拉曼光谱检测中的应用已经实现。银纳米结构具有最高的表面等离子体共振能量,增强效果最好,但是化学稳定性差,表面易于氧化,是银纳米结构作为表面增强拉曼活性基底的一大弱点。相对于银而言,金的增强效果稍低,但是金有更好的生物相容性和化学稳定性。最近,根据NANO letter的报道,石墨烯材料也可以作为表面增强拉曼活性基底。这进一步促进了对贵金属 - 石墨烯复合材料的表面增强拉曼活性研究。石墨烯和金(银)的复合可以得到更强的增强信号,这其中存在石墨烯的化学增强和金属纳米结构的电磁场增强的协同作用:石墨烯的单层片状结构有利于吸附分子与衬底的电荷转移;金(银)纳米粒子随着粒子间距的缩小,会产生不同的等离子共振模式。如当纳米粒子粒子平面上相互接触时,等离子体强烈的耦合效应增强了纳米粒子的居于电磁场强度,产生所谓的“热点”。这是传统石墨烯与金(银)复合材料作为表面增强拉曼基底的增强机制。目前,制备具有表面增强拉曼活性基底的方法很多,如:电化学氧化还原粗糙法,化学合成法,模板法等。上述方法各有优劣。化学氧化还原粗糙法过程简单,但形成的电极表面不均匀,形貌和尺寸都不易控制;化学法合成溶胶纳米粒子在形貌和尺寸均可控,且增强效果非常好,但添加的表面活性剂使得增强信号受到干扰,且制备过程繁琐,往往需要经过多次离心以除去多余杂质。模板法能够得到有序的纳米粒子阵列,但是成本较高,制备较为复杂,拉曼信号相对较弱。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种三维金属 - 石墨烯复合基底及其制备方法。

[0004] 为实现以上目的,本发明所采用的技术方案为:

本发明三维金属 - 石墨烯复合基底由第一纳米层、石墨烯层和第二纳米层组成,所述第一纳米层沉积在非晶碳衬底的表面,所述石墨烯层旋涂在第一纳米层的表面,所述第二纳米层沉积在石墨烯层的表面,所述第一纳米层和第二纳米层为金纳米层或银纳米层。

[0005] 进一步地,本发明所述金纳米层由纳米粒子构成,所述银纳米层呈树枝结构或团簇结构。

[0006] 进一步地,本发明所述金纳米层的纳米粒子的粒径为 15nm ~ 65nm。

[0007] 进一步地,本发明所述银纳米层若为团簇结构,则团簇的直径为 100 ~ 150nm。

[0008] 进一步地,本发明所述石墨烯层的厚度为 1 ~ 8nm。

[0009] 优选地,本发明所述金纳米层由粒径为 15nm ~ 65nm 的纳米粒子构成,所述银纳米层呈树枝结构或团簇结构;若所述银纳米层为团簇结构,则团簇的直径为 100 ~ 150nm;所述石墨烯层的厚度为 1 ~ 8nm。

[0010] 本发明三维金属-石墨烯复合基底的制备方法包括如下步骤:

(1) 在非晶碳膜衬底表面,通过恒电位电化学沉积法沉积第一纳米层;

若第一纳米层是金纳米层,则沉积条件为:电沉积液为 0.6 ~ 2.4 mmol/L 的 HAuCl_4 和 0.075 ~ 0.1 mol/L 的 KH_2PO_4 的混合水溶液,沉积时间为 300 ~ 600s,沉积电位为 -0.5 ~ -0.8V;

若第一纳米层是银纳米层,则沉积条件为:电沉积液为 3 ~ 6 mmol/L 的 AgNO_3 和 0.375 ~ 0.5 mol/L 的 KNO_3 的混合水溶液,沉积时间为 1200 ~ 1600s,沉积电位为 -0.3 ~ -0.5V;

(2) 使用旋涂机将 40 ~ 80 μL 的 0.5 ~ 1 mg/mL 氧化石墨烯水溶液滴在第一纳米层的表面,旋涂机的转速为 500 转/min ~ 4000 转/min,旋涂时间为 5 秒 ~ 30 秒;

(3) 使用电化学还原法将旋涂在第一纳米层上的氧化石墨烯还原成石墨烯,所述电化学还原法的条件为:还原溶液为 20 ~ 60mmol/L 的 KH_2PO_4 的水溶液,电化学工作站工作模式为循环伏安法,还原电位为 -1.5V ~ 0 V,扫描速率为 50 ~ 100 mV/s,循环圈数为 10 ~ 60 圈;

(4) 利用电化学沉积法在所述石墨烯上沉积第二纳米层;

若第二纳米层是金纳米层,则沉积条件为:电沉积液为 0.6 ~ 2.4 mmol/L 的 HAuCl_4 和 0.075 ~ 0.1 mol/L 的 KH_2PO_4 的混合水溶液,沉积时间为 300 ~ 600s,沉积电位为 -0.5 ~ -0.8V;

若第二纳米层是银纳米层,则沉积条件为:电沉积液为 3 ~ 6 mmol/L 的 AgNO_3 和 0.375 ~ 0.5 mol/L 的 KNO_3 的混合水溶液,沉积时间为 1200 ~ 1600s,沉积电位为 -0.3 ~ -0.5V。

[0011] 进一步地,本发明所述非晶碳膜为掺杂氮的四面体结构的非晶碳膜。

[0012] 进一步地,本发明所述恒电位电化学沉积法和电化学还原法的电化学工作站均使用三电极体系,所述三电极体系中的参比电极为饱和甘汞电极。

[0013] 上述步骤中,氧化石墨烯是用 Hummers 法合成得到;电化学沉积金或银纳米层以及电化学还原氧化石墨烯均使用三电极体系,非晶碳薄膜为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极;步骤(1)中的非晶碳膜经过丙酮、乙醇、超纯水依次超声清洗,每种溶液各清洗 5 分钟,干燥后待电化学沉积金或银纳米层用。

与现有技术相比,本发明的有益效果是:

1. 本发明基底采用第一纳米层——石墨烯层——第二纳米层的三维复合层结构,这样的结构不但在平面上有金属等离子体的耦合效应,在垂直于基底的方向上也能产生等离子体耦合。石墨烯层作为电子传输层可以在垂直方向上产生内层电场。与传统拉曼活性基底相比,本发明基底在增强拉曼散射强度上有更大的优势。

[0014] 2. 在本发明中,由于采用第一纳米层——石墨烯层——第二纳米层的三维复合层结构,当第一纳米层为银纳米层时,可以对易于氧化的银起到一定保护作用。

[0015] 3. 本发明采用电化学沉积法制备金纳米层或银纳米层,比电化学粗糙法更易控制纳米层的形貌和尺寸,也比化学合成法更节省化学试剂和制备工序,且不会有表面活性剂对检测的干扰,制备效率更高,拉曼信号更强。

[0016] 4. 本发明基底的第一纳米层和第二纳米层均为金纳米层时,基底的化学稳定性好,生物相容性佳,可用于生物分子的探测。

附图说明

[0017] 图 1-3 为实施例 1 中的金纳米粒子-石墨烯-金纳米粒子的表面增强拉曼活性基底制备过程中三个阶段的扫描电镜图。其中,图 1 为非晶碳膜表面沉积的金纳米粒子层的扫描电镜图;图 2 为石墨烯覆盖金纳米粒子层的扫描电镜图;图 3 为金纳米粒子-石墨烯-金纳米粒子的扫描电镜图。

[0018] 图 4 为实施例 2 的银纳米树枝-石墨烯-金纳米粒子的表面增强拉曼活性基底的扫描电镜图。

[0019] 图 5 为实施例 3 的金纳米粒子-石墨烯-银纳米团簇的表面增强拉曼活性基底的扫描电镜图。

[0020] 图 6-8 为本发明所述的氧化石墨烯被还原表征图。其中,图 6 是氧化石墨烯的电化学还原曲线;图 7 是氧化石墨烯和石墨烯的 X 射线光电子能谱图;图 8 是氧化石墨烯和石墨烯的拉曼光谱图。

[0021] 图 9 为吸附在实施例 1 的步骤 (2)、(3) 中表面增强拉曼活性基底的上的罗丹明 B 的拉曼光谱图。(a) 为步骤 (2) 中制备的只覆盖有金纳米粒子层、但无石墨烯层的基底探测出的罗丹明 B 的拉曼信号;(b) 为步骤 (3) 中有覆盖石墨烯层的金纳米粒子探测出的罗丹明 B 的拉曼信号;(c) 为三维金纳米粒子-石墨烯-金纳米粒子的表面增强拉曼活性基底探测出的罗丹明 B 的拉曼信号。

[0022] 图 10 为吸附在本发明中三维金属-石墨烯复合结构的表面增强拉曼活性基底的上的罗丹明 B 的拉曼光谱图。曲线 (a)、(b)、(c) 分别为金纳米粒子-石墨烯-金纳米粒子、银纳米树枝-石墨烯-金纳米粒子、金纳米粒子-石墨烯-银纳米团簇的表面增强拉曼活性基底探测出的罗丹明 B 的拉曼信号。

具体实施方式

[0023] 实施例 1:

本实施例中,按以下步骤制备本发明三维金属-石墨烯复合基底:

(1) 非晶碳膜经过丙酮、乙醇、超纯水的依次超声清洗,每种溶液各清洗 5 分钟,干燥后待电化学沉积金纳米层用。

(2) 采用电化学沉积法在非晶碳膜表面沉积金纳米粒子层,所用电沉积液为 20ml 0.6 mmol/L HAuCl_4 与 0.075 mol/L KH_2PO_4 的混合水溶液。采用三电极体系:非晶碳薄膜为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。电化学工作站型号为 CHI630D,工作模式为恒电位模式,在 -0.8V 下沉积 600 秒。样品干燥后备用。该样品的扫描电镜图如图 1。

由图 1 可以看出,沉积的金纳米粒子较为均匀,粒子直径为 65nm。

[0024] (3) 利用旋涂机将氧化石墨烯旋涂在步骤 (2) 制备好的样品上。具体过程如下:取 40 μ L 0.5 mg/mL 氧化石墨烯,滴在步骤 (2) 制备的样品上,调节旋涂转速 500 转/min,旋涂时间为 5 秒。旋涂完毕,使用电化学工作站对旋涂有氧化石墨烯的样品进行电化学还原,还原溶液为 20mL 20 mmol/L KH_2PO_4 的水溶液,工作模式为循环伏安法,参数为 -1.5V 到 0 V 以 100 mV/s 的速率循环 10 圈,即得到了覆盖了石墨烯的金纳米粒子层样品。该样品的扫描电镜图如图 2 所示。由图 2 可以看出,石墨烯覆盖在金纳米粒子层上,且厚度在 1 ~ 8nm 之间。

[0025] (4) 氧化石墨烯还原完成后,在步骤 (3) 制得的样品上,使用步骤 (2) 过程中同样的沉积条件再沉积金纳米粒子。制备完成的三维金属-石墨烯复合基底由金纳米层-石墨烯-金纳米层构成。该基底的扫描电镜图如图 3。由图 3 可以看出,金纳米粒子的分布较图 1 更为致密,其粒径为 15 ~ 65nm。

[0026] (5) 对覆盖在金纳米粒子层上的石墨烯进行表征,其结果如图 6。图 6 为氧化石墨烯的电化学还原曲线,可以看出在 -0.8V 有还原电流峰,这是氧化石墨烯被还原的表现。

[0027] (6) 以罗丹明 B 作为探针分子,对该三维金属-石墨烯复合基底进行表征以及表面增强拉曼性能测试,并以步骤 (2) 制备的金纳米粒子层以及步骤 (3) 制备的覆盖了石墨烯的金纳米粒子的样品做对比组。具体操作如下:(a)将该三维金属-石墨烯复合基底浸泡在 10^{-6} mol/L 的罗丹明 B 的水溶液中 24 小时;(b)将基底取出,使用超纯水冲洗干净,在真空干燥箱中室温干燥 1 小时,之后用于拉曼检测(测试结果如图 9 所示)。由图 9 可见,显然本实施例获得的三维金属-石墨烯复合结构的表面增强拉曼基底(即金纳米粒子-石墨烯-金纳米粒子三维结构基底)上罗丹明 B 的拉曼信号要强于仅有金纳米粒子层(曲线 a)的样品和覆盖了石墨烯的金纳米粒子(曲线 b)样品上罗丹明 B 的拉曼信号。

[0028] 实施例 2:

本实施例中,按以下步骤制备三维金属-石墨烯复合基底:

(1) 在实施例 1 的步骤 (1) 所清洗之后的非晶碳膜表面进行电化学沉积银纳米层,电沉积液为 3mmol/L AgNO_3 与 0.375mol/L KNO_3 混合水溶液。采用三电极体系:非晶碳薄膜为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。电化学工作站型号为 CHI630D,工作模式为恒电位模式,在 -0.3V 下沉积 1200 秒。样品干燥后备用。

[0029] (2) 利用旋涂机将氧化石墨烯旋涂在上述制备好的样品上。具体过程如下:取 80 μ L 1mg/mL 氧化石墨烯,滴在步骤 (1) 制备的样品上,调节旋涂转速 4000 转/min,旋涂时间 30 秒。旋涂完毕,使用电化学工作站对旋涂有氧化石墨烯的样品进行电化学还原,还原溶液为 20mmol/L KH_2PO_4 的水溶液,电化学工作站工作模式为循环伏安法,参数为 -1.5V 到 0 V 以 50 mV/s 的速率循环 60 圈。

[0030] (3) 氧化石墨烯还原完成后,将步骤 (2) 制得的样品进行金纳米粒子的电化学沉积,电沉积液为 2.4 mmol/L HAuCl_4 与 0.1 mol/L KH_2PO_4 的混合水溶液。采用三电极体系:非晶碳薄膜为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。电化学工作站型号为 CHI630D,工作模式为恒电位模式,在 -0.5V 下沉积 300 秒。制备完成的三维金属-石墨烯复合基底由银纳米层-石墨烯-金纳米层构成。该基底扫描电镜图如图 4,由图 4 可以看出,银纳米层呈树枝结构,银纳米层、石墨烯层以及金纳米粒子层构成三层结构,且金纳米

粒子的粒径为 15 ~ 20nm。

[0031] (4) 对覆盖在银纳米层上的石墨烯进行表征,其结果如图 7。图 7 为氧化石墨烯和石墨烯的 X 射线光电子能谱(XPS)测试结果图,由图 7 可以看出碳氧键峰强度在被氧化石墨烯被还原后明显下降,说明氧化石墨烯被还原。

[0032] (5) 以罗丹明 B 作为探针分子,对该三维金属-石墨烯复合基底进行表征以及表面增强拉曼性能测试。具体操作如下:(a) 将该三维金属-石墨烯复合基底浸泡在 10^{-6} mol/L 的罗丹明 B 的水溶液中 24 小时;(b) 将基底取出,使用超纯水冲洗干净,在真空干燥箱中室温干燥 1 小时,之后用于拉曼检测。测试结果如图 10 的曲线 b 所示。

[0033] 实施例 3:

本实施例中,按以下步骤制备三维金属-石墨烯复合基底:

(1) 采用电化学沉积法在非晶碳膜表面沉积金纳米层,电沉积液为 2.4 mmol/L HAuCl_4 与 0.075 mol/L KH_2PO_4 的混合水溶液。采用三电极体系:非晶碳薄膜为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。电化学工作站型号为 CHI630D,工作模式为恒电位模式,在 -0.5V 下沉积 600 秒。沉积完毕,样品干燥后备用。

[0034] (2) 利用旋涂机将氧化石墨烯旋涂在上述制备好的样品上。具体过程如下:取 40 μL 0.5mg/mL 氧化石墨烯,滴在步骤 (1) 制备的样品上,调节旋涂转速 4000 转/min,旋涂时间 30 秒。旋涂完毕,使用电化学工作站对旋涂有氧化石墨烯的样品进行电化学还原,还原溶液为 60mmol/L 的 KH_2PO_4 水溶液,工作模式为循环伏安法,参数为 -1.5V 到 0 V 以 100 mV/s 的速率循环 60 圈。

[0035] (3) 氧化石墨烯还原完成后,将步骤 (2) 制得的样品进行银纳米团簇的电化学沉积,电沉积液为 6mmol/L AgNO_3 与 0.5mol/L KNO_3 混合水溶液。采用三电极体系:非晶碳薄膜为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。电化学工作站型号为 CHI630D,工作模式为恒电位模式,在 -0.5V 下沉积 1600 秒。制备完成的三维金属-石墨烯复合基底由金纳米层-石墨烯-银纳米层构成,其扫描电镜图如图 5。由图 5 可以看出,银纳米层呈纳米团簇团簇且很致密,粒径在 100 ~ 150nm 范围内。

[0036] (4) 对覆盖在金纳米层上的石墨烯进行表征,其结果如图 8 所示。图 8 为氧化石墨烯和石墨烯的拉曼光谱图。由图 8 可以看出,在当氧化石墨烯还原成石墨烯后,代表芳香环 SP^2 呼吸振动模式的 D 峰比例上升,说明通过电化学方法可以将氧化石墨烯还原。

[0037] (5) 以罗丹明 B 作为探针分子,对该三维金属-石墨烯复合基底进行表征以及表面增强拉曼性能测试。具体实验过程如下:(a) 将该三维金属-石墨烯复合基底浸泡在 10^{-6} mol/L 的罗丹明 B 的水溶液中 24 小时;(b) 将基底取出,使用超纯水冲洗干净,在真空干燥箱中室温干燥 1 小时,之后用于拉曼检测。测试结果如图 10 的曲线 c 所示。

[0038] 对于实施例 1-3 中的三维金属-石墨烯复合基底的表面增强拉曼性能测试,检测结果如图 10。由图 10 可以看出,实施例 1-3 中的三维金属-石墨烯复合基底均有良好的表面增强拉曼性能。其中,实施例 3 中的三维金属-石墨烯(曲线 c)复合基底(由金纳米层-石墨烯-银纳米层构成的三维金属-石墨烯复合基底)增强效果最好。实施例 1(曲线 a)和实施例 2(曲线 b)中的三维金属-石墨烯复合基底的第二层纳米层均为金纳米层,具有良好的稳定性以及生物相容性。

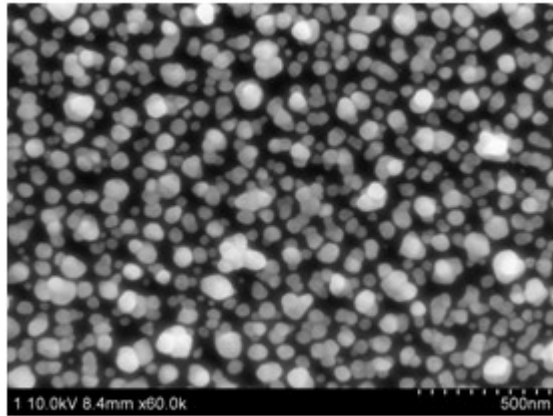


图 1

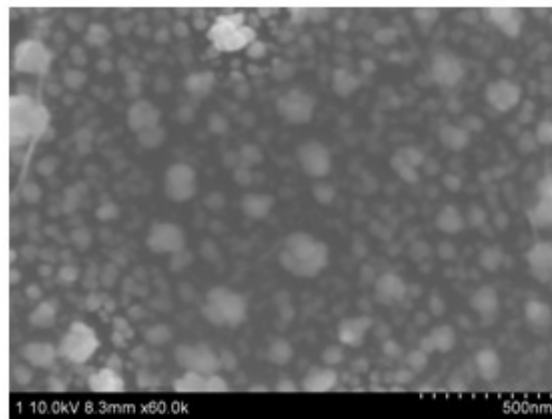


图 2

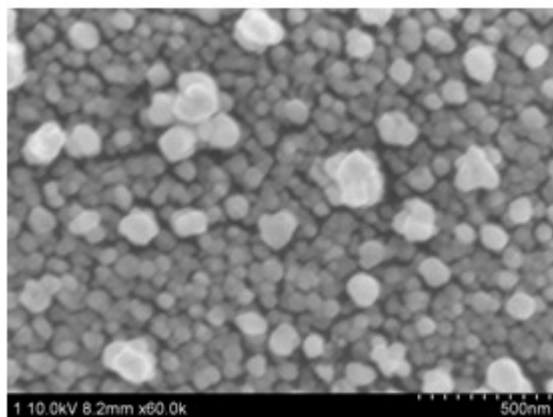


图 3

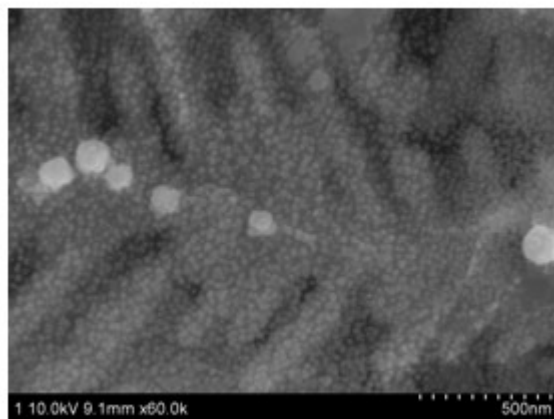


图 4

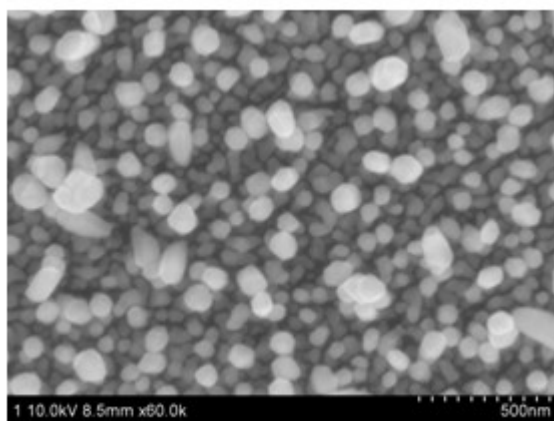


图 5

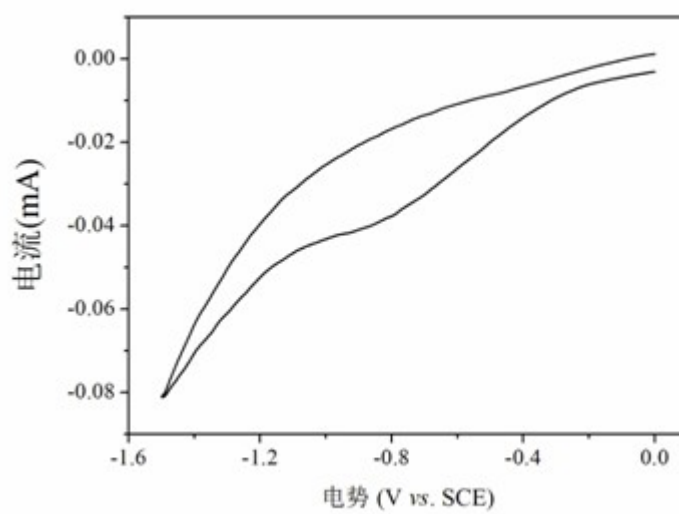


图 6

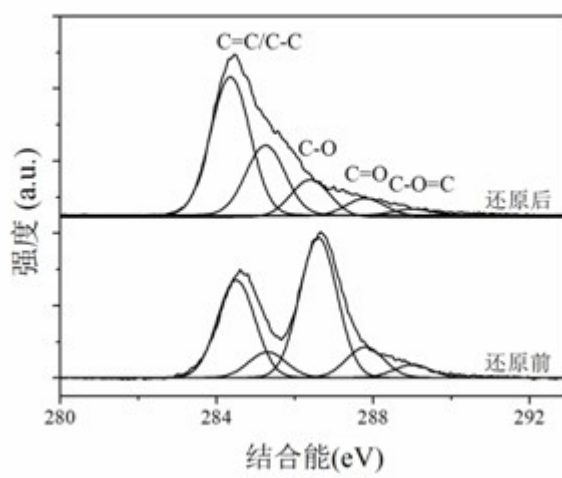


图 7

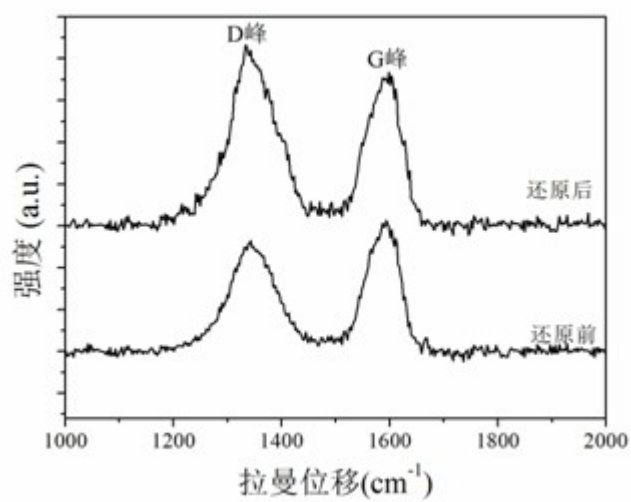


图 8

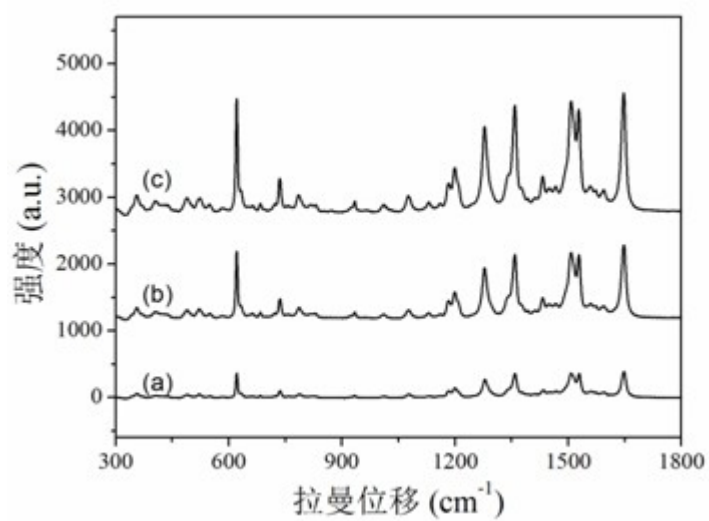


图 9

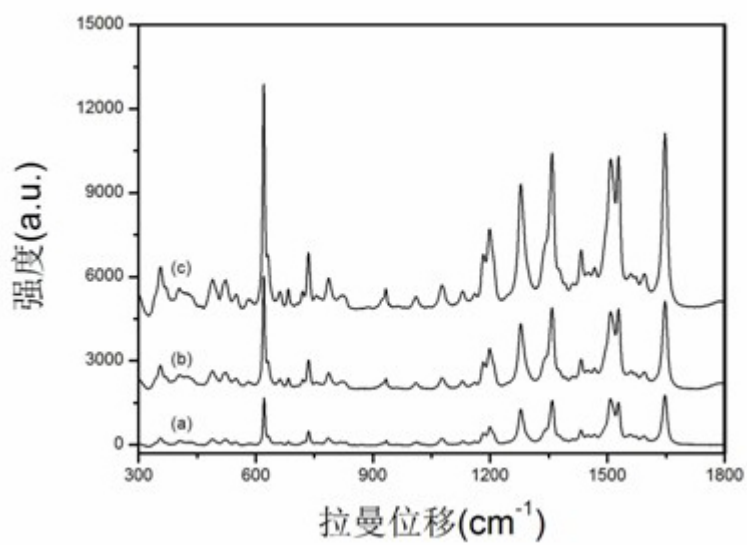


图 10