



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114551003 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 27

(21) 申请号 202210216405.3

(22) 申请日 2022.03.07

(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 钱矜辰 魏正帅 邵佳
陈冠政 姜兆辉 方姜美 刘爱萍

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所
(普通合伙) 33296

专利代理师 姜术丹

(51) Int.Cl.

H01B 13/00 (2006.01)

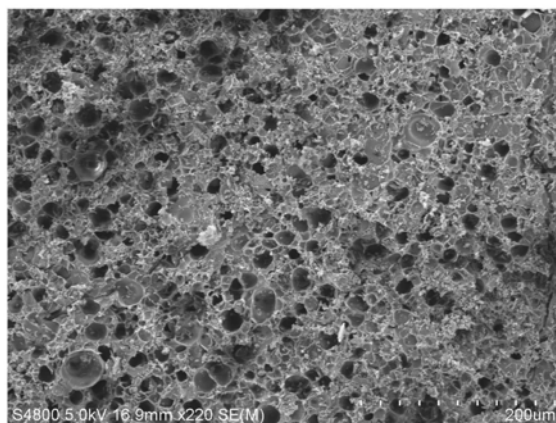
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

一种AgNWs@LiG@PDMS三明治结构柔性SERS基底的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种AgNWs@LiG@PDMS三明治结构柔性SERS基底的制备方法,其特征在于:采用二氧化碳激光器制备激光诱导石墨烯(LiG),然后通过聚二甲氧基硅氧烷(PDMS)转印策略将LiG完全的转印到PDMS柔性基底上,得到LiG@PDMS双层结构,在其表面旋涂银纳米线(AgNWs),即制备得到AgNWs@LiG@PDMS三明治结构柔性表面增强拉曼光谱(SERS)基底,AgNWs/LiG@PDMS三明治结构柔性材料作为SERS基底材料的优点在于:PDMS提供柔性基底,抗拉伸性能好,但是在疏水性PDMS表面直接涂覆AgNWS,Ag纳米线容易脱落,增加LiG层一方面便于AgNWS的沉积和稳固性,另一方面LiG的良好的导电性有助于增强Ag纳米线的SERS性能。



1. 一种AgNWs@LiG@PDMS三明治结构柔性SERS基底的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 在聚酰亚胺薄膜 (PI膜) 上用二氧化碳激光器诱导制备激光诱导蓬松结构石墨烯 (LiG);

(2) 通过聚二甲氧基硅氧烷 (PDMS) 转印策略将LiG转印到PDMS柔性基底上,得到LiG@PDMS双层结构;

(3) 在LiG表面旋涂银纳米线 (AgNWs),待AgNWS充分干燥,即制备得到AgNWs@LiG@PDMS三明治结构柔性SERS基底。

2. 如权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述二氧化碳激光器的激发功率为6%-30%,扫描频率为60-180KHZ,扫描速度为10-60mm/s。

3. 如权利要求2所述制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中紫外激光器诱导PI膜制备石墨烯可通过C4D软件制备所需的不同形状尺寸的石墨烯材料。

4. 如权利要求1所述制备方法,其特征在于,步骤(2)中PDMS柔性基底包括PDMS和固定剂,所述PDMS和固化剂按照10:1的比例进行混合,然后平铺到聚四氟乙烯容器中,厚度约为1-8mm。

5. 如权利要求4所述制备方法,其特征在于,步骤(2)所述LiG@PDMS双层结构的制备方法为:将步骤(1)中制备得到的LiG正面朝下贴在了平铺了PDMS和固化剂混合胶体的聚四氟乙烯容器中,随后转移到真空干燥箱中固化,固化后将PI膜剥离,即留下柔性LIG@PDMS双层结构。

6. 如权利要求5所述制备方法,其特征在于,所述真空干燥箱的工艺参数为:温度100-130℃,固化加热时间1-3h。

7. 如权利要求1所述制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述AgNWs的直径为20-30nm,长度为20-50μm,所述AgNWs悬浮液采用浓度为0.2-3mg/ml的AgNWs的乙醇或丙酮溶液。

8. 如权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)旋涂后的样品放置在真空干燥箱中,干燥温度为40-60℃,干燥时间6-12小时。

9. 如权利要求1所述制备方法,其特征在于,所制备的AgNWs@LiG@PDMS复合材料,其中底层为柔性PDMS,中间成为LiG,最上层为AgNWs。

一种AgNWs@LiG@PDMS三明治结构柔性SERS基底的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及表面增强拉曼散射活性基底的制备领域,特别是一种AgNWs@LiG@PDMS三明治结构柔性SERS基底的制备。

背景技术

[0002] 表面增强拉曼光谱(SERS)被认为是最有前途和最通用的分析工具之一,因为它是一种非破坏性、快速和超灵敏的技术,它允许实时分析并提供分子信息。在过去的几十年中,SERS已广泛应用于环境监测、食品安全和法医学。根据SERS增强机制,银被认为是具有强信号响应的最佳SERS材料。此外,制造合适的银基SERS衬底是提高SERS性能的关键因素。在大多数情况下,选择硅和玻璃片作为各种Ag纳米结构的固体载体;然而,它们的刚性和脆性特性可能不方便实际应用。相比之下,柔性SERS基板更有利于表面的检测污染残留物,其中残留物可以通过擦拭不规则或粗糙的表面直接收集,具有最小的侵入或非侵入。大多数努力都集中在柔性SERS基板的开发上,包括纸、玻璃纤维和纤维素,以适应各种柔性、弯曲或非平面表面。据报道,在大多数情况下,贵金属纳米颗粒被装饰在柔性基板的表面上。然而,在没有保护层的情况下,纳米粒子很容易因表面擦拭而损坏;因此,后续的重用是不可能的。

[0003] 聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性体还因其化学稳定性、无毒、机械柔韧性、可弯曲性和疏水性而引起了对柔性SERS传感器应用的极大兴趣。特别是,PDMS的疏水性不仅可以防止分析物溶液的随机扩散以使其完全浓缩,而且可以通过酒精和水的洗涤进行回收和再利用。通常,多功能SERS检测涉及在PDMS表面加载等离子体金属纳米颗粒,提供局部表面等离子体共振和随后的电磁场增强。然而,仅PDMS的“粘性”性质不足以防止改性金属纳米颗粒被损坏或剥落。因此,有必要制造非常稳定的特殊结构。

发明内容

[0004] 为解决上述技术效果,本发明制备了AgNWs@LiG@PDMS三明治结构柔性材料,采用PDMS柔性基底,具有较好的抗拉伸性能;在PDMS柔性基底与AgNWS之间采用LiG连接,一方面便于AgNWS的沉积和稳固性,另一方面LiG的良好导电性有助于增强Ag纳米线的SERS性能。

[0005] 为达到上述技术目的,本发明采用如下技术方案,制备流程图如图1所示,

[0006] 一种AgNWs@LiG@PDMS三明治结构柔性SERS基底的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0007] (1) 在聚酰亚胺薄膜(PI膜)上用二氧化碳激光器诱导制备激光诱导蓬松结构石墨烯(LiG);

[0008] (2) 通过聚二甲氧基硅氧烷(PDMS)转印策略将LiG转印到PDMS柔性基底上,得到LiG@PDMS双层结构;

[0009] (3) 在LiG表面旋涂银纳米线(AgNWs),待AgNWS充分干燥,即制备得到AgNWs@LiG@

PDMS三明治结构柔性SERS基底。

[0010] 进一步地,所述步骤(1)中二氧化碳激光器的激发功率为6%-30%,扫描频率为60-180KHZ,扫描速度为10-60mm/s。

[0011] 进一步地,所述步骤(1)中紫外激光器诱导PI膜制备石墨烯可通过C4D软件制备所需的形状尺寸不同的石墨烯材料。

[0012] 进一步地,所述步骤(2)中PDMS柔性基底包括PDMS和固定剂,所述PDMS和固化剂按照10:1的比例进行混合,然后平铺到聚四氟乙烯容器中,厚度约为1-8mm。

[0013] 进一步地,步骤(2)所述LiG@PDMS双层结构的制备方法为:将步骤(1)中制备得到的LiG正面朝下贴在了平铺了PDMS和固化剂混合胶体的聚四氟乙烯容器中,随后转移到真空干燥箱中固化,固化后将PI膜剥离,即留下柔性LiG@PDMS双层结构。

[0014] 进一步地,所述真空干燥箱的工艺参数为:温度100-130℃,固化加热时间1-3h。

[0015] 进一步地,步骤(3)中所述AgNWs的直径为20-30nm,长度为20-50μm,所述AgNWs悬浮液采用浓度为0.2-3mg/ml的AgNWs的乙醇或丙酮溶液。

[0016] 进一步地,步骤(3)旋涂后的样品放置在真空干燥箱中,干燥温度为40-60℃,干燥时间6-12小时。

[0017] 进一步地,所制备的AgNWs@LiG@PDMS复合材料,其中底层为柔性PDMS,中间成为LiG,最上层为AgNWs。

[0018] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0019] 1.本发明通过PDMS作为柔性基底,LiG作为中间层,表面涂抹AgNWs,得到AgNWs@LiG@PDMS的三明治结构柔性材料,调控实验参数即可得到表面AgNWs分散均匀,导电性良好,抗拉伸效果好及有效增强表面拉曼效果的AgNWs@LiG@PDMS柔性复合材料。

[0020] 2.反应采用二氧化碳激光诱导制备LiG,操作简单,产量稳定,得到的LiG材料形貌结构可控,便于大规模生产。

[0021] 3.本发明制备得到的AgNWs@LiG@PDMS柔性复合材料以LiG作为中间层,一方面便于Ag纳米线的沉积,另一方面Ag纳米线限制在LiG中,增强了SERS基底的稳固性同时进一步提高SERS性能。

附图说明

[0022] 图1是本发明实施例1二氧化碳激光器诱导石墨烯的扫描电子显微镜图片;

[0023] 图2是本发明中实施例1得到的AgNWs@LiG@PDMS的扫描电子显微镜图片;

[0024] 图3是本发明中实施例2得到的AgNWs@LiG@PDMS的扫描电子显微镜图片;

[0025] 图4是本发明中实施例2得到的AgNWs@LiG@PDMS柔性复合材料对罗丹明B溶液的SERS特征图谱;

[0026] 图5是本发明中实施例2得到的AgNWs@LiG@PDMS柔性复合材料对 10^{-9} M的罗丹明B溶液的SERS特征图谱。

具体实施方式

[0027] 为加深对本发明的理解,下面采用实施例结合附图对本发明进行详细阐述,以使本发明的优点和特征能更易于被本领域技术人员理解。

[0028] 实施例1

[0029] 设置二氧化碳激光器参数为激光发射功率为10%，扫描频率为120KHZ，扫描速度为30mm/s，扫描厚度为100μm的PI膜，C4D预设长方形形状，尺寸为1.5cm*0.5cm，制备得到激光诱导石墨烯，其扫描电镜图如图1所示。在LiG表面滴约1mL含有PDMS和固化剂的混合物（PDMS:固化剂=10:1w/w）并摊铺在LiG表面，将样品置于聚四氟乙烯容器中，放入真空干燥箱中，反复重复除气泡操作约6次后，转移到高温烘箱中130℃中固化1h，撕掉PI膜，则留下去除PI膜的LiG@PDMS柔性SERS基底。选取直径为25nm，长度为25μm的AgNWS，分散到异丙酮悬浊液配置成浓度为3mg/ml的溶液，取30μL将其旋涂在LiG表面，然后在60℃真空干燥箱中干燥6h，则制备得AgNWS@LiG@PDMS三明治结构的柔性表面SERS增强材料，其表面形貌如图2所示。

[0030] 实施例2

[0031] 设置二氧化碳激光器参数为激光发射功率为10%，扫描频率为120KHZ，扫描速度为30mm/s，扫描厚度为100μm的PI膜，C4D预设长方形形状，尺寸为1.5cm*0.5cm，制备得到激光诱导石墨烯，其扫描电镜图如图1所示。在LiG表面滴约1mL含有PDMS和固化剂的混合物（PDMS:固化剂=10:1w/w）并摊铺在LiG表面，将样品置于聚四氟乙烯容器中，放入真空干燥箱中，反复重复除气泡操作约6次后，转移到高温烘箱中130℃中固化1h，撕掉PI膜，则留下去除PI膜的LiG@PDMS柔性SERS基底。选取直径为25nm，长度为25μm的AgNWS，分散到异丙酮悬浊液配置成浓度为3mg/ml的溶液，取100μL将其旋涂在LiG表面，然后在60℃真空干燥箱中干燥6h，则制备得AgNWS@LiG@PDMS三明治结构的柔性表面SERS增强材料，其表面形貌如图3所示。增大Ag纳米线的浓度，使得Ag纳米线完全覆盖LIG，在一定程度上会增强SERS性能，并能提高SERS性能检测的重复性。

[0032] 对制备得到的AgNWS@LiG@PDMS柔性复合材料切块分别充分浸泡在 10^{-3} M、 10^{-4} M、 10^{-5} M、 10^{-6} M、 10^{-7} M、 10^{-8} M及 10^{-9} M的罗丹明B溶液中，待其自然风干后进行SERS表征。如图4所示，为 10^{-3} M、 10^{-4} M、 10^{-5} M、 10^{-6} M、 10^{-7} M、 10^{-8} M及 10^{-9} M的罗丹明B的SRES表征图谱，证明了制备得到的AgNWS@LiG@PDMS柔性复合材料具有表面SERS增强效果。如图4和图5所示，可以看出合成的AgNWS@LiG@PDMS柔性复合材料能检测到 10^{-9} M浓度的罗丹明B水溶液，较文献中检测极限为 10^{-8} M要高一个数量级。

[0033] 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。

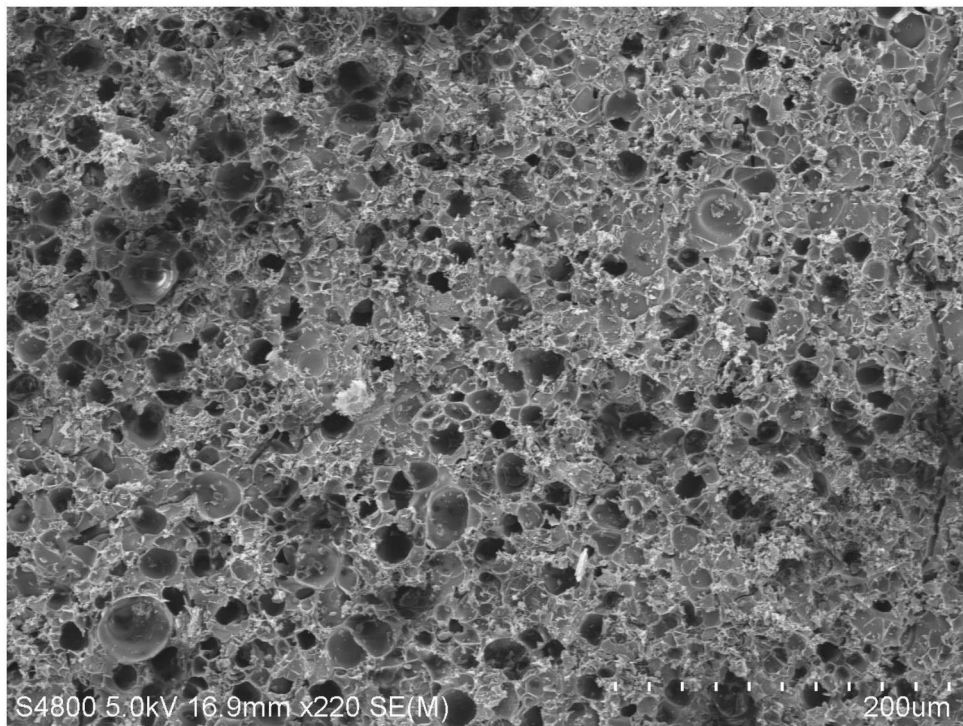


图1

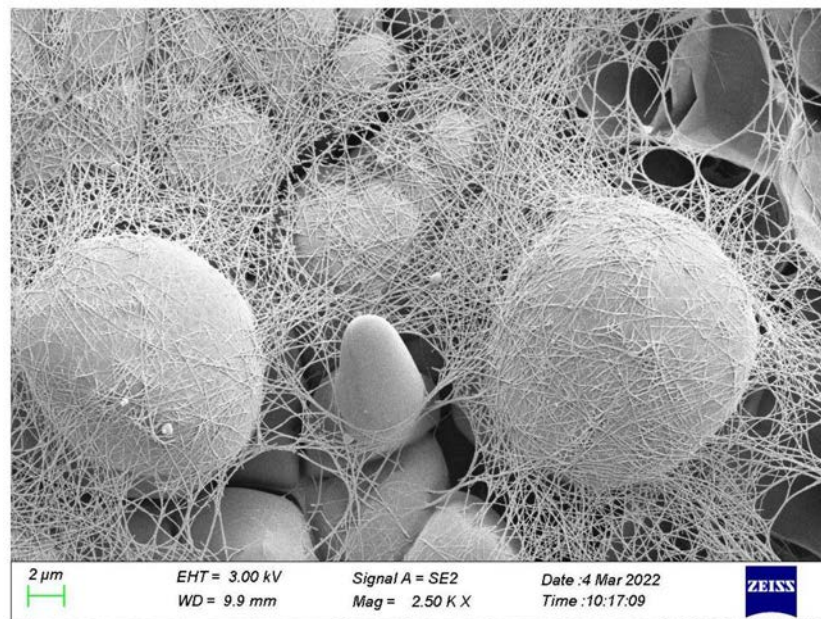


图2

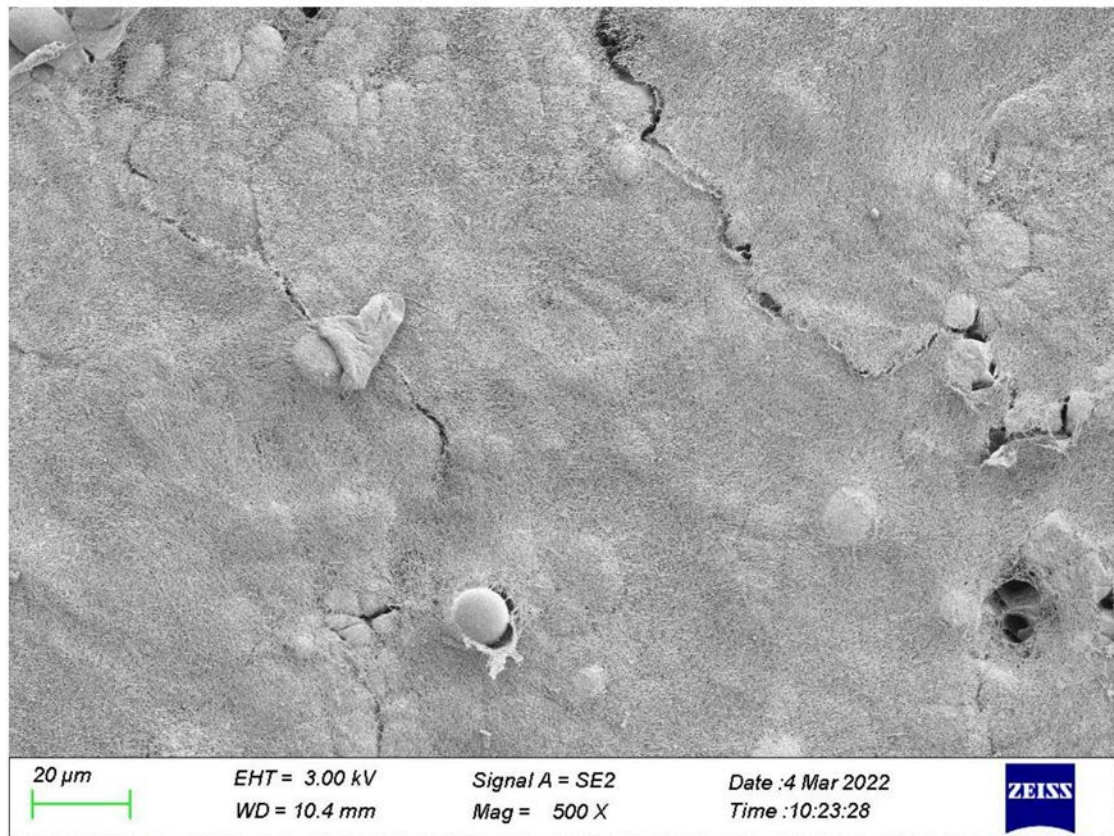


图3

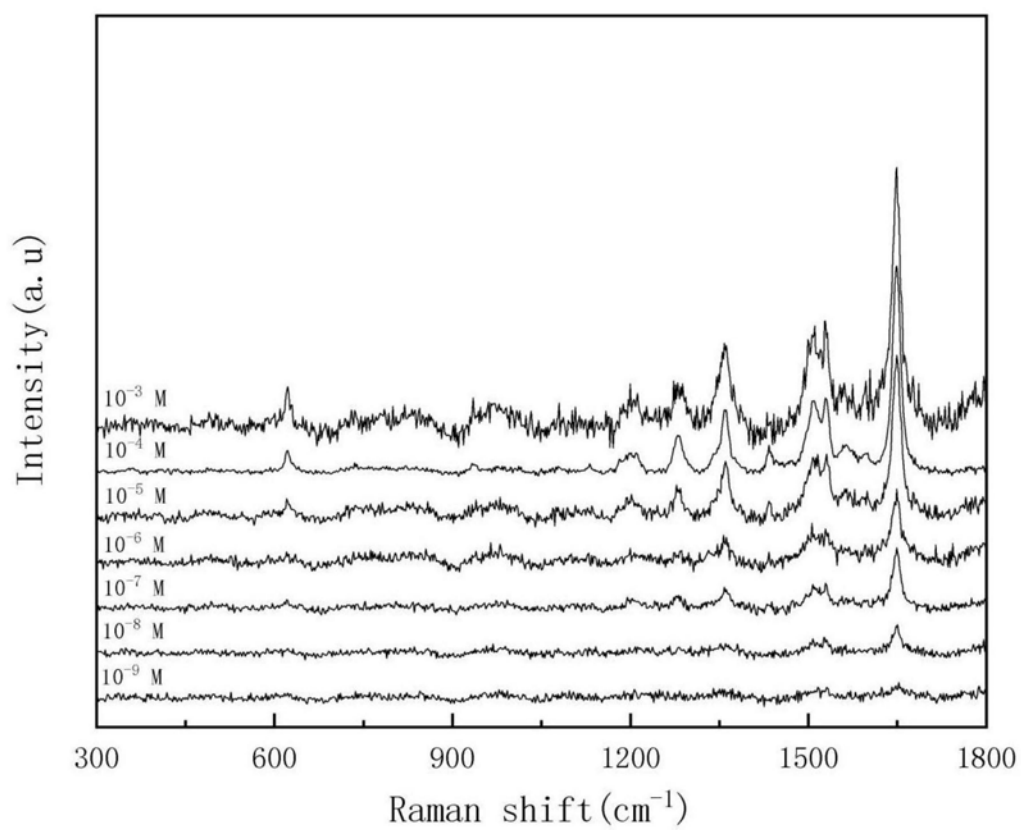


图4

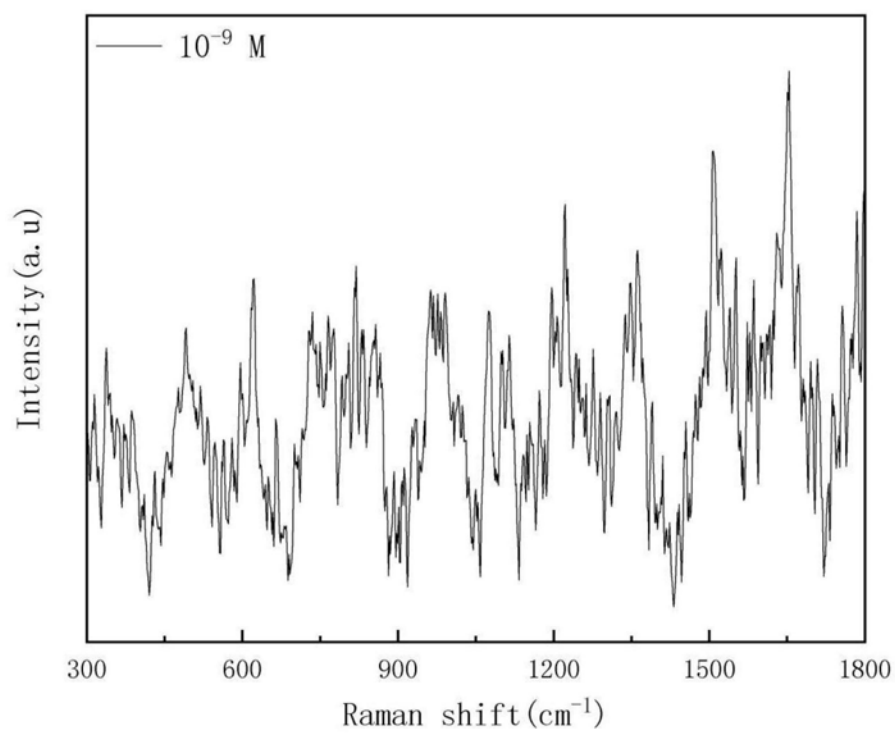


图5