



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113063769 A

(43) 申请公布日 2021.07.02

(21) 申请号 202110317979.5

(22) 申请日 2021.03.25

(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 季善鹏 刘爱萍 许为中
王晶晶

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所
(普通合伙) 33296

代理人 姜术丹

(51) Int.Cl.

G01N 21/65 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

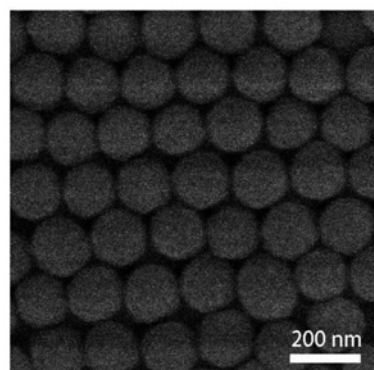
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 阵列型SERS
基底的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 阵列型SERS基底的制备方法,以制备得到的单分散 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 纳米复合颗粒为SERS基底构筑单元,在外加强磁铁和纳米压印孔模板的共同诱导组装下,制备得到由 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 纳米复合颗粒组装的阵列型SERS基底,该方法操作简单,能够实现高活性热点密度的阵列型SERS基底的规模化构筑。



1. 一种磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 阵列型SERS基底的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1;通过溶剂热法制备单分散 Fe_3O_4 纳米颗粒,在所述 Fe_3O_4 纳米颗粒外表面依次包覆聚吡咯、Ag纳米颗粒,制备得到单分散 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒;

步骤2;将所述单分散 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒分散到水溶液中进行超声分散,并搅拌均匀,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒溶液,将所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒溶液滴加到纳米压印孔模板上,其中,所述纳米压印孔模板的底部设置强磁铁;

步骤3;缓慢移动所述强磁铁,使所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒组装至所述纳米压印孔模板中,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 复合颗粒组装的阵列排布SERS基底;

步骤4;将所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 复合颗粒组装的阵列排布SERS基底用于有机污染物分子的拉曼测试。

2. 根据权利要求1所述的一种磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 阵列型SERS基底的制备方法,其特征在于,所述 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备步骤如下:将六水合三氯化铁和乙酸钠按照质量1:10分别溶解到等量的乙二醇中,后将两种溶液混合搅拌均匀,加入10-30wt%聚丙烯酸溶液继续搅拌6-12h,后转移到反应釜中,在180~210℃的环境下保持反应4~12h,得到黑色产物为所述 Fe_3O_4 纳米颗粒,其中,所述 Fe_3O_4 纳米颗粒的尺寸为100~250nm。

3. 根据权利要求1所述的一种磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 阵列型SERS基底的制备方法,其特征在于,将所述 Fe_3O_4 纳米颗粒加入乙醇和水1:1的混合液并进行超声分散,随后加入10~50 μL 的吡咯搅拌均匀,最后加入6mol/L盐酸溶液,水浴超声反应后用去离子水和乙醇交替离心清洗,并通过PPy进行表面修饰得到所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 纳米复合颗粒。

4. 根据权利要求3所述的一种磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 阵列型SERS基底的制备方法,其特征在于,将所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 复合颗粒配置成5~20mg/mL的水溶液,加入到氨水和硝酸银配的银氨溶液中,放入摇床中震荡8-16小时,磁分离得到所述单分散 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒。

5. 根据权利要求1所述的一种磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 阵列型SERS基底的制备方法,其特征在于,将所述单分散 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒分散到水溶液中,配置浓度为1-20mg/L,逐滴滴加到纳米压印孔模板上。

6. 根据权利要求1所述的一种磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 阵列型SERS基底的制备方法,其特征在于,所述纳米压印孔模板的实验参数可调,所述实验参数包括:周期参数、孔径、高度和排布方式,其中,所述排布方式包括:矩形、六边形、三角形。

一种磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 阵列型SERS基底的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料制备领域,具体地涉及一种磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 阵列型SERS基底的制备方法。

背景技术

[0002] 表面增强拉曼散射技术由于能够获得物质分子的成分和结构信息,同时能够提供无损伤、定性定量的检测分析,而且具有检测速度快、操作简单的特点,因而成为环境监测的重要手段。SERS技术的关键在于高活性、高稳定性SERS基底的构建。

[0003] 阵列型SERS基底一般在衬底上制备或生长为阵列排布,其制备方法主要包括模板法、电子束刻蚀、电沉积等,该类基底的结构特征在于活性“热点”呈现周期排布,分散非常均匀,因而在整个薄膜基底上获得的信号重复性非常好、稳定性高,但是由于制备方法的局限性,颗粒间隙很难控制在纳米量级,且其活性“热点”密度不高。因此,亟待开发新型的制备方法,构建阵列型SERS基底高活性热点密度。

发明内容

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 阵列型SERS基底的制备方法,该方法以 Fe_3O_4 为核材料,在其表面修饰聚吡咯后包覆纳米银壳层,制备得到具有高活性热点密度的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒,在此基础上通过外加磁场和纳米压印孔模板,实现以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒为基底构筑单元的阵列型SERS基底的制备。

[0005] 为了实现上述技术目的,本发明的技术方案如下:

[0006] 一种磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 阵列型SERS基底的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤1;通过溶剂热法制备单分散 Fe_3O_4 纳米颗粒,在所述 Fe_3O_4 纳米颗粒外表面依次包覆聚吡咯、Ag纳米颗粒,制备得到单分散 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒;

[0008] 步骤2;将所述单分散 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒分散到水溶液中进行超声分散,并搅拌均匀,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒溶液,将所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒溶液滴加到纳米压印孔模板上,其中,所述纳米压印孔模板的底部设置强磁铁;

[0009] 步骤3;缓慢移动所述强磁铁,使所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒组装至所述纳米压印孔模板中,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 复合颗粒组装的阵列排布SERS基底;

[0010] 步骤4;将所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 复合颗粒组装的阵列排布SERS基底用于有机污染物分子的拉曼测试。

[0011] 优选地,所述 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备步骤如下:将六水合三氯化铁和乙酸钠按照质量1:10分别溶解到等量的乙二醇中,后将两种溶液混合搅拌均匀,加入10-30wt%聚丙烯酸溶液继续搅拌6-12h,后转移到反应釜中,在180~210℃的环境下保持反应4~12h,得到黑色产物为所述 Fe_3O_4 纳米颗粒,其中,所述 Fe_3O_4 纳米颗粒的尺寸为100~250nm。

[0012] 优选地,将所述 Fe_3O_4 纳米颗粒加入乙醇和水1:1的混合液并进行超声分散,随后加入10~50μL的吡咯搅拌均匀,最后加入6mol/L盐酸溶液,水浴超声反应后用去离子水和乙醇

交替离心清洗,并通过PPy进行表面修饰得到所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 纳米复合颗粒。

[0013] 进一步说明,将所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 复合颗粒配置成5~20mg/mL的水溶液,加入到氨水和硝酸银配的银氨溶液中,放入摇床中震荡8-16小时,磁分离得到所述单分散 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 纳米复合颗粒。

[0014] 优选地,将所述单分散 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 纳米复合颗粒分散到水溶液中,配置浓度为1-20mg/L,逐滴滴加到纳米压印孔模板上。

[0015] 优选地,所述纳米压印孔模板的实验参数可调,所述实验参数包括:周期参数、孔径、高度和排布方式,其中,所述排布方式包括:矩形、六边形、三角形。

[0016] 与现有技术相比较,本发明的有益效果如下:

[0017] 1.本发明提供了以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 复合颗粒为SERS基底构筑单元,外磁铁联合纳米压印孔模板制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 阵列型SERS基底的方法,该方法操作简单,能够实现高活性热点密度的阵列型SERS基底的规模化构筑。

[0018] 2.本发明制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 阵列型SERS基底可以通过调控 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 的形貌结构来增强SERS基底信号的灵敏度,以及可以通过调节纳米压印孔模板的结构周期参数来调节颗粒的间距,使其达到更优的SERS性能。

[0019] 3.本发明提供的磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 阵列型SERS基底的制备方法,可以适用于其他基于磁基贵金属纳米复合材料的高性能SERS基底的构筑。

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例1所得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 的扫描电子显微镜图。

[0021] 图2为本发明实施例1所得纳米压印孔模板的扫描电子显微镜图。

[0022] 图3为本发明实施例1所得磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 阵列型SERS基底的扫描电子显微镜图。

[0023] 图4为本发明实施例2所得磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@Ag$ 阵列型SERS基底的扫描电子显微镜图。

具体实施方式

[0024] 为使本发明要解决的技术问题、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图及具体实施例进行详细描述。在下面的描述中,提供诸如具体的配置和组件的特征细节仅仅是为了帮助全面理解本发明的实施例。因此,本领域技术人员应该清楚,可以对这里描述的实施例进行各种改变和修改而不脱离本发明的范围和精神。另外,为了清楚和简洁,省略了对已知功能和构造的描述。

[0025] 应理解,说明书通篇中提到的“一个实施例”或“一实施例”意味着与实施例有关的特定特征、结构或特性包括在本发明的至少一个实施例中。因此,在整个说明书各处出现的“在一个实施例中”或“在一实施例中”未必一定指相同的实施例。此外,这些特定的特征、结构或特性可以任意适合的方式结合在一个或多个实施例中。

[0026] 在本发明的各种实施例中,应理解,下述各过程的序号的大小并不意味着执行顺序的先后,各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定,而不对本发明实施例的实施过程构成任何限定。

[0027] 应理解,本文中术语“和/或”,仅仅是一种描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B这三种情况。另外,本文中字符“/”,一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0028] 在本申请所提供的实施例中,应理解,“与A相应的B”表示B与A相关联,根据A可以确定B。但还应理解,根据A确定B并不意味着仅仅根据A确定B,还可以根据A和/或其它信息确定B。

[0029] 结合附图1-4,本发明提供一种磁诱导组装 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 阵列型SERS基底的制备方法,包括以下步骤:

[0030] 步骤1;通过溶剂热法制备单分散 Fe_3O_4 纳米颗粒,在 Fe_3O_4 纳米颗粒外表面依次包覆聚吡咯、Ag纳米颗粒,制备得到单分散 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒。

[0031] 进一步说明, Fe_3O_4 纳米颗粒的制备步骤如下:将六水合三氯化铁和乙酸钠按照质量1:10分别溶解到等量的乙二醇中,后将两种溶液混合搅拌均匀,加入10-30wt%聚丙烯酸溶液继续搅拌6-12h,后转移到反应釜中,在180~210℃的环境下保持反应4~12h,得到黑色产物为 Fe_3O_4 纳米颗粒,其中, Fe_3O_4 纳米颗粒的尺寸为100~250nm。

[0032] 进一步说明,将 Fe_3O_4 纳米颗粒加入乙醇和水1:1的混合液并进行超声分散,随后加入10~50 μL 的吡咯搅拌均匀,最后加入6mol/L盐酸溶液,水浴超声反应后用去离子水和乙醇交替离心清洗,并通过PPy进行表面修饰得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 纳米复合颗粒。

[0033] 进一步说明,将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 复合颗粒配置成5~20mg/mL的水溶液,加入到氨水和硝酸银配的银氨溶液中,放入摇床中震荡8-16小时,磁分离得到单分散 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒。

[0034] 步骤2;将单分散 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒分散到水溶液中进行超声分散,并搅拌均匀,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒溶液,将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒溶液滴加到纳米压印孔模板上,其中,纳米压印孔模板的底部设置强磁铁。

[0035] 进一步说明,将单分散 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒分散到水溶液中,配置浓度为1-20mg/L,逐滴滴加到纳米压印孔模板上。

[0036] 进一步说明,纳米压印孔模板的实验参数可调,所述实验参数包括:周期参数、孔径、高度和排布方式,其中,所述排布方式包括:矩形、六边形、三角形。

[0037] 步骤3;缓慢移动强磁铁,使述 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 纳米复合颗粒组装至纳米压印孔模板中,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 复合颗粒组装的阵列排布SERS基底。

[0038] 进一步说明,缓慢移动底部放置的磁铁,使得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 复合颗粒实现阵列排布。

[0039] 步骤4;将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 复合颗粒组装的阵列排布SERS基底用于有机污染物分子的拉曼测试。

[0040] 实施例1,

[0041] 将1.8mg六水合三氯化铁和18mg乙酸钠分别溶解到40ml乙二醇中,后将两种溶液混合搅拌均匀,加入10wt%聚丙烯酸溶液继续搅拌6h,后转移到聚四氟乙烯反应釜中,并在202℃的环境下保持反应8h,得到尺寸为150nm的四氧化三铁纳米颗粒;取制备的 Fe_3O_4 纳米颗粒10mg加入20ml乙醇和20ml水的混合溶液充分超声分散30min,随后加入10 μl 的吡咯搅拌均匀,然后再加入3ml浓度为6mol/L的盐酸,水浴25℃超声反应90min,后用去离子水和乙

醇交替离心清洗3次,即可得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 复合颗粒。将上述制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 复合颗粒配置成5mg/mL的水溶液,取10ml加入到氨水和硝酸银配的1ml的银氨溶液中,放入摇床中震荡12小时,磁分离,即可制得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 复合颗粒,其扫描电镜图片如图1所示。将中制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 复合颗粒分散到水溶液中,配置浓度为3mg/L,逐滴滴加到底部放置磁铁的纳米压印孔模板上,纳米压印孔模板如图2扫描电镜所示,为六边形排布,周期参数为200nm,孔径为100nm,高度为100nm,缓慢移动底部放置的磁铁,使得滴加的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 复合颗粒实现阵列排布,即得到组装好的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 阵列型SERS基底,其扫描电镜图片如图3所示。

[0042] 实施例2,

[0043] 将1.8mg六水合三氯化铁和18mg乙酸钠分别溶解到40ml乙二醇中,后将两种溶液混合搅拌均匀,加入10wt%聚丙烯酸溶液继续搅拌6h,后转移到聚四氟乙烯反应釜中,并在202℃环境下保持反应8h,得到尺寸为150nm的 Fe_3O_4 纳米颗粒;取制备的 Fe_3O_4 纳米颗粒10mg加入20ml乙醇和20ml水的混合溶液充分超声分散30min,随后加入50 μl 的吡咯搅拌均匀,然后再加入3ml浓度为6mol/L的盐酸,水浴25℃超声反应120min,后用去离子水和乙醇交替离心清洗3次,即可得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 复合颗粒。将上述制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 复合颗粒配置成5mg/mL的水溶液,取出10ml,加入到氨水和硝酸银配的10ml的银氨溶液中,放入摇床中震荡12小时,磁分离,即可制得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 复合颗粒。将步骤一中制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 复合颗粒分散到水溶液中,配置浓度为10mg/L,逐滴滴加到底部放置磁铁的纳米压印孔模板上,纳米压印孔模板为六边形排布,周期参数为200nm,孔径为100nm,高度为100nm,缓慢移动底部放置的磁铁,使得滴加的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 复合颗粒实现阵列排布,即得到组装好的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}@\text{Ag}$ 阵列型SERS基底,其扫描电镜图片如图4所示。

[0044] 最后应该说明的是: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。

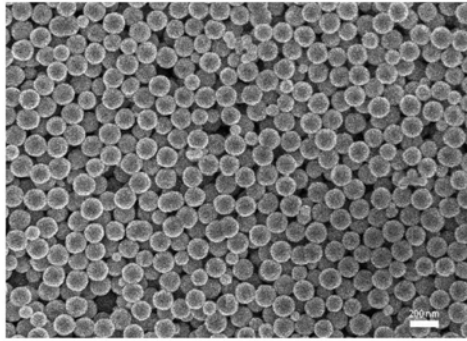


图1

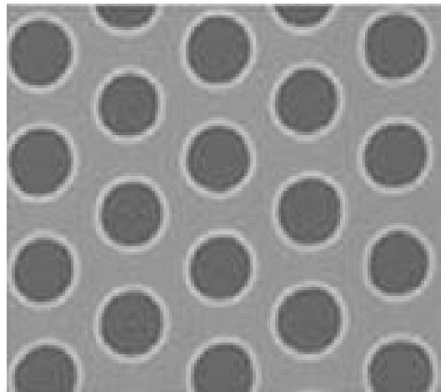


图2

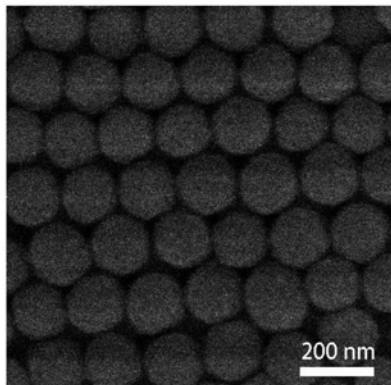


图3

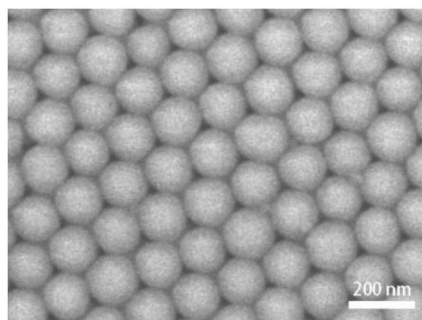


图4