



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113686834 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 18

(21) 申请号 202111109948.7

B22F 1/054 (2022.01)

(22) 申请日 2021.09.22

B22F 1/0545 (2022.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B82Y 40/00 (2011.01)

申请公布号 CN 113686834 A

G01N 25/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.11.23

审查员 刘长莉

(73) 专利权人 暨南大学

地址 510600 广东省广州市天河区黄埔大道西601号

(72) 发明人 游道通 刘磊 彭浚峰 郭团

(74) 专利代理机构 北京中济纬天专利代理有限公司 11429

专利代理师 黄攀

(51) Int. Cl.

G01N 21/65 (2006.01)

B22F 9/24 (2006.01)

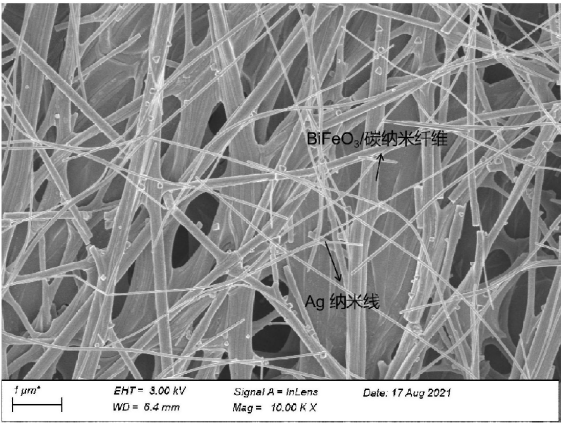
权利要求书5页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法

(57) 摘要

本发明提出一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,基底由银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维组成,该SERS基底具有多重功能;具体的,碳纳米纤维具有优异的导电导热性能,BiFeO<sub>3</sub>具有热释电性能和光催化降解性能,因此可综合利用光热驱动热释电效应和表面等离激元效应,增强SERS检测信号。本发明制备的综合热释电效应和等离激元效应及增强检测灵敏度SERS基底,可以用于染料与生物分子检测,光催化反应过程的监测,提高目标物的检测限,可以用于检测更加微弱的分子信号,可循环高效使用。



1. 一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,其特征在于,所述SERS基底由银纳米线、 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维以及硅片基底构成,所述制备方法包括如下步骤:

步骤1:

采用水热还原法合成银纳米线:将硝酸银溶于20mL乙二醇中以得到硝酸银溶液,将聚乙烯吡咯烷酮溶于20mL乙二醇中,并加入氯化钠作为控制剂以得到聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液,将所得到的硝酸银溶液滴入至聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液中,经水热反应得到银纳米线;

步骤2:

将步骤1中所得到的银纳米线进行离心清洗,通过乙醇与丙酮进行交替清洗,最后分散在乙醇溶液中,以得到银纳米线分散液;

步骤3:

对硅片基底进行清洗处理,将硅片基底切割成不同面积,并轮流用丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗3-5min以得到处理后的硅片基底;

步骤4:

采用静电纺丝技术在步骤3处理后的硅片基底上制备 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维:

将聚丙烯腈添加到10mL二甲基甲酰胺/醋酸溶液中,并在60℃温度下搅拌2h,再加入铋源与铁源,搅拌2h,得到纺丝原溶液;

采用硅片基底作为接受极,设定纺丝高压电压,控制喷丝针头与接收板之间的距离,控制推进速度以及相对湿度,经纺丝得到PAN/ $\text{BiFeO}_3$ 纳米纤维前驱体;

将PAN/ $\text{BiFeO}_3$ 纳米纤维前驱体在管式炉中控制在280℃的温度下预氧化处理2h,升温速率2-3℃/min,预氧化结束后通入Ar,经升温进行碳化,最终得到 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维;

步骤5:

将银纳米线旋涂在 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维:

将步骤4得到的 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维放置在匀胶机中,用移液枪将制备好的银纳米线滴在 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维表面,设置匀胶机转速,保持8-20s,即得到银纳米线- $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维SERS基底。

2. 根据权利要求1所述的综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,其特征在于,在所述步骤1中,硝酸银的使用量为0.2~0.5g,聚乙烯吡咯烷酮的用量为0.6~1.2g,氯化钠的用量为0.08~0.2g,在水热反应中对应的水热温度控制在120~180℃,水热反应时间为2~12h。

3. 根据权利要求1所述的综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,其特征在于,在所述步骤2中,银纳米线经乙醇、丙酮交替清洗的次数为3~6次。

4. 根据权利要求1所述的综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,其特征在于,在所述步骤3中,经切割后的硅片基底的面积包括 $0.5 \times 0.5$  cm、 $1 \times 1$  cm或 $2 \times 2$  cm。

5. 根据权利要求1所述的综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,其特征在于,在所述步骤4中,聚丙烯腈的用量为0.6~1.4g,二甲基甲酰胺与醋酸的体积比例为5:5、6:4或7:3;

所述铋源包括硝酸铋以及氯化铋,对应的用量为1~1.8g;所述铁源为硝酸铁,对应的

用量为1~1.8 g;

纺丝高压电压设定为15-18 KV, 喷丝针头与接收板之间的距离为13-18 cm, 推进速度为0.08-0.12mm/min, 相对湿度控制在30%-50%, PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体在700℃-1200℃的温度下碳化2h, 升温速率控制为3-5℃/min。

6. 根据权利要求1所述的综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法, 其特征在于, 在所述步骤5中, 银纳米线的用量为10~20μL, 匀胶机的转速为300~600 rpm。

7. 一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法, 其特征在于, 所述SERS基底由银纳米线、BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维以及硅片基底构成, 所述制备方法包括如下步骤:

步骤1:

采用水热还原法合成银纳米线: 将0.2g硝酸银溶于20mL乙二醇中以得到硝酸银溶液, 将0.6g聚乙烯吡咯烷酮溶于20mL乙二醇中, 并加入0.1g氯化钠作为控制剂以得到聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液, 将所得到的硝酸银溶液滴入至聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液中进行水热反应, 水热温度控制在120℃, 反应时间为3h, 得到银纳米线;

步骤2:

将步骤1中所得到的银纳米线进行离心清洗, 通过乙醇与丙酮进行交替清洗3次, 最后分散在乙醇溶液中, 以得到银纳米线分散液;

步骤3:

对硅片基底进行清洗处理, 将硅片基底切割成0.5×0.5 cm面积的基片, 并轮流用丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗3min以得到处理后的硅片基底;

步骤4:

采用静电纺丝技术在步骤3处理后的硅片基底上制备BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

将0.6g聚丙烯腈添加到5mL二甲基甲酰胺以及5ml醋酸溶液中, 并在60℃温度下搅拌2h, 再加入1g硝酸铋与1g硝酸铁, 搅拌2h, 得到纺丝原溶液;

采用硅片基底作为接受极, 设定纺丝高压电压为15KV, 控制喷丝针头与接收板之间的距离为13cm, 控制推进速度为0.08 mm/min, 控制相对湿度为50%, 经纺丝得到PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体;

将PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体在管式炉中控制在280℃的温度下预氧化处理2h, 升温速率2℃/min, 预氧化结束后通入Ar, 以3℃/min的升温速率升温至700℃后进行碳化2h, 最终得到BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维;

步骤5:

将银纳米线旋涂在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

将步骤4得到的BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维放置在匀胶机中, 用移液枪将制备好的10μL银纳米线滴在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维表面, 设置匀胶机转速300 rpm, 保持8s, 即得到银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维SERS基底。

8. 一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法, 其特征在于, 所述SERS基底由银纳米线、BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维以及硅片基底构成, 所述制备方法包括如下步骤:

步骤1:

采用水热还原法合成银纳米线: 将0.3g硝酸银溶于20mL乙二醇中以得到硝酸银溶液, 将0.9g聚乙烯吡咯烷酮溶于20mL乙二醇中, 并加入0.1g氯化钠作为控制剂以得到聚乙烯吡

咯烷酮/氯化钠溶液,将所得到的硝酸银溶液滴入至聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液中进行水热反应,水热温度控制在160℃,反应时间为12h,得到银纳米线;

步骤2:

将步骤1中所得到的银纳米线进行离心清洗,通过乙醇与丙酮进行交替清洗3次,最后分散在乙醇溶液中,以得到银纳米线分散液;

步骤3:

对硅片基底进行清洗处理,将硅片基底切割成1×1 cm面积的基片,并轮流用丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗3min以得到处理后的硅片基底;

步骤4:

采用静电纺丝技术在步骤3处理后的硅片基底上制备BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

将0.8g聚丙烯腈添加到5mL二甲基甲酰胺以及5ml醋酸溶液中,并在60℃温度下搅拌2h,再加入1g硝酸铋与1g硝酸铁,搅拌2h,得到纺丝原溶液;

采用硅片基底作为接受极,设定纺丝高压电压为18KV,控制喷丝针头与接收板之间的距离为15cm,控制推进速度为0.08 mm/min,控制相对湿度为50%,经纺丝得到PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体;

将PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体在管式炉中控制在280℃的温度下预氧化处理2h,升温速率2℃/min,预氧化结束后通入Ar,以3℃/min的升温速率升温至800℃后进行碳化2h,最终得到BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维;

步骤5:

将银纳米线旋涂在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

将步骤4得到的BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维放置在匀胶机中,用移液枪将制备好的15uL银纳米线滴在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维表面,设置匀胶机转速500 rpm,保持10s,即得到银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维SERS基底。

9.一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,其特征在于,所述SERS基底由银纳米线、BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维以及硅片基底构成,所述制备方法包括如下步骤:

步骤1:

采用水热还原法合成银纳米线:将0.2g硝酸银溶于20mL乙二醇中以得到硝酸银溶液,将1.1g聚乙烯吡咯烷酮溶于20mL乙二醇中,并加入0.1g氯化钠作为控制剂以得到聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液,将所得到的硝酸银溶液滴入至聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液中进行水热反应,水热温度控制在140℃,反应时间为10h,得到银纳米线;

步骤2:

将步骤1中所得到的银纳米线进行离心清洗,通过乙醇与丙酮进行交替清洗4次,最后分散在乙醇溶液中,以得到银纳米线分散液;

步骤3:

对硅片基底进行清洗处理,将硅片基底切割成1×1 cm面积的基片,并轮流用丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗3min以得到处理后的硅片基底;

步骤4:

采用静电纺丝技术在步骤3处理后的硅片基底上制备BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

将0.8g聚丙烯腈添加到6mL二甲基甲酰胺以及4ml醋酸溶液中,并在60℃温度下搅拌

2h,再加入1.3g硝酸铋与1.2g硝酸铁,搅拌2h,得到纺丝原溶液;

采用硅片基底作为接受极,设定纺丝高压电压为15KV,控制喷丝针头与接收板之间的距离为15cm,控制推进速度为0.08 mm/min,控制相对湿度为50 %,经纺丝得到PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体;

将PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体在管式炉中控制在280 °C的温度下预氧化处理2h,升温速率2°C/min,预氧化结束后通入Ar,以4°C/min的升温速率升温至900°C后进行碳化2h,最终得到BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维;

步骤5:

将银纳米线旋涂在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

将步骤4得到的BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维放置在匀胶机中,用移液枪将制备好的12uL银纳米线滴在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维表面,设置匀胶机转速600 rpm,保持10s,即得到银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维SERS基底。

10.一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,其特征在于,所述SERS基底由银纳米线、BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维以及硅片基底构成,所述制备方法包括如下步骤:

步骤1:

采用水热还原法合成银纳米线:将0.23g硝酸银溶于20mL乙二醇中以得到硝酸银溶液,将1.0g聚乙烯吡咯烷酮溶于20mL乙二醇中,并加入0.1g氯化钠作为控制剂以得到聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液,将所得到的硝酸银溶液滴入至聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液中进行水热反应,水热温度控制在150°C,反应时间为11h,得到银纳米线;

步骤2:

将步骤1中所得到的银纳米线进行离心清洗,通过乙醇与丙酮进行交替清洗5次,最后分散在乙醇溶液中,以得到银纳米线分散液;

步骤3:

对硅片基底进行清洗处理,将硅片基底切割成1.5×1.5 cm面积的基片,并轮流用丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗3min以得到处理后的硅片基底;

步骤4:

采用静电纺丝技术在步骤3处理后的硅片基底上制备BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

将1g聚丙烯腈添加到4mL二甲基甲酰胺以及6ml醋酸溶液中,并在60 °C温度下搅拌2h,再加入1.1g硝酸铋与1.6g硝酸铁,搅拌2h,得到纺丝原溶液;

采用硅片基底作为接受极,设定纺丝高压电压为16KV,控制喷丝针头与接收板之间的距离为15cm,控制推进速度为0.1 mm/min,控制相对湿度为30 %,经纺丝得到PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体;

将PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体在管式炉中控制在280 °C的温度下预氧化处理2h,升温速率2°C/min,预氧化结束后通入Ar,以3°C/min的升温速率升温至1000°C后进行碳化2h,最终得到BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维;

步骤5:

将银纳米线旋涂在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

将步骤4得到的BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维放置在匀胶机中,用移液枪将制备好的10uL银纳米线滴在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维表面,设置匀胶机转速500 rpm,保持10s,即得到银纳米线-

BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维SERS基底。

## 综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光热驱动热释电效应与表面等离激元效应增强拉曼信号SERS基底的制备技术领域,特别涉及一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法。

### 背景技术

[0002] 在化学领域中,表面增强拉曼散射(SERS)技术可提供化学物质的分子指纹图谱,在化学反应、生物诊断以及痕量毒物检测等方面均具有潜在的应用前景。在实际市场推广中,SERS应用的关键挑战是需要以有效和简单的方式提高检测灵敏度。其中,电场可有效地调节贵金属的电子密度,进而增强“热点”处的电磁场(e-SERS),从而提高SERS强度。因此,e-SERS能够通过电磁场上调效应以有效地增强SERS信号。在实际应用中,限制e-SERS技术快速发展的关键因素在于所采用的为复杂的设备,测量大多在样品池中进行;此外,检测时对SERS衬底有特殊的要求。基底不仅应具有纳米级的形貌以及更高的活性,而且还应具有优异的导电性能,这大大阻碍了快速原位检测的发展。

[0003] 在SERS测量过程中,激光的光能和热能是很重要的一部分能量,研究表明:自发极化晶体受热或者冷却后,由于温度变化导致自发极化强度变化,在晶体表面产生极化电荷,从而产生内部电场。电场不仅可以提高光生电子对分离,提高热电荷密度,还能促进光催化反应并提高SERS检测强度。碳纤维是一种具有耐高温、导电以及导热等性质的新型材料,与具有自发极化特性的铁电材料 $\text{BiFeO}_3$ 构成核壳纳米纤维,不仅可增大比表面积,还可以在光照引起的温度升高下提供内部电场,可作为理想的e-SERS基底。除了高效的热释电效应外, $\text{BiFeO}_3$ 优异的光催化性能使其成为催化反应原位监测SERS平台的理想选择,从而实现SERS原位监测在光催化过程中的应用。此外,设计和制备具有足够活性表面的贵金属纳米结构也是提高目标分子监测灵敏度的关键,SERS的性能极其依赖于其成分、形状和衬底结构。而一维金属纳米结构包括银纳米线,由于其具有非圆形截面和尖头的特殊几何结构,可以有效地富集局部电磁场。

[0004] 基于此,可综合利用光热驱动热释电效应以及表面等离激元效应,提出构建Ag纳米线和能够高效利用热释电效应的 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维,以构建SERS基底,从而实现对光催化降解和光催化反应过程的高效检测。

### 发明内容

[0005] 基于此,本发明的目的在于提供一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,通过构建Ag纳米线和能够高效利用热释电效应的 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维,进而构建SERS基底,从而实现对光催化降解和光催化反应过程的高效检测。

[0006] 本发明提出一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,其中,所述SERS基底由银纳米线、 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维以及硅片基底构成,所述制备方法包括如下步骤:

[0007] 步骤1:

[0008] 采用水热还原法合成银纳米线：将硝酸银溶于20mL乙二醇中以得到硝酸银溶液，将聚乙烯吡咯烷酮溶于20mL乙二醇中，并加入氯化钠作为控制剂以得到聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液，将所得到的硝酸银溶液滴入至聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液中，经水热反应得到银纳米线；

[0009] 步骤2：

[0010] 将步骤1中所得到的银纳米线进行离心清洗，通过乙醇与丙酮进行交替清洗，最后分散在乙醇溶液中，以得到银纳米线分散液；

[0011] 步骤3：

[0012] 对硅片基底进行清洗处理，将硅片基底切割成不同面积，并轮流用丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗3-5min以得到处理后的硅片基底；

[0013] 步骤4：

[0014] 采用静电纺丝技术在步骤3处理后的硅片基底上制备BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维：

[0015] 将聚丙烯腈添加到10mL二甲基甲酰胺/醋酸溶液中，并在60℃温度下搅拌2h，再加入铋源与铁源，搅拌2h，得到纺丝原溶液；

[0016] 采用硅片基底作为接受极，设定纺丝高压电压，控制喷丝针头与接收板之间的距离，控制推进速度以及相对湿度，经纺丝得到PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体；

[0017] 将PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体在管式炉中控制在280℃的温度下预氧化处理2h，升温速率2-3℃/min，预氧化结束后通入Ar，经升温进行碳化，最终得到BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维；

[0018] 步骤5：

[0019] 将银纳米线旋涂在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维：

[0020] 将步骤4得到的BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维放置在匀胶机中，用移液枪将制备好的银纳米线滴在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维表面，设置匀胶机转速，保持8-20s，即得到银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维SERS基底。

[0021] 本发明提出一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法，基底由银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维组成，该SERS基底具有多重功能；具体的，碳纳米纤维具有优异的导电导热性能，BiFeO<sub>3</sub>具有热释电性能和光催化降解性能，因此可综合利用光热驱动热释电效应和表面等离激元效应，增强SERS检测信号。本发明制备的综合热释电效应和等离激元效应及增强检测灵敏度SERS基底，可以用于染料与生物分子检测，光催化反应过程的监测，提高目标物的检测限，可以用于检测更加微弱的分子信号，可循环高效使用。

[0022] 所述综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法，其中，在所述步骤1中，硝酸银的使用量为0.2~0.5g，聚乙烯吡咯烷酮的用量为0.6~1.2g，氯化钠的用量为0.08~0.2g，在水热反应中对应的水热温度控制在120~180℃，水热反应时间为2~12h。

[0023] 所述综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法，其中，在所述步骤2中，银纳米线经乙醇、丙酮交替清洗的次数为3~6次。

[0024] 所述综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法，其中，在所述步骤3中，经切割后的硅片基底的面积包括0.5×0.5cm、1×1cm或2×2cm。

[0025] 所述综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法，其中，在所述步骤4中，聚丙烯腈的用量为0.6~1.4g，二甲基甲酰胺与醋酸的体积比例包括5:5、6:4以及7:3；

[0026] 所述铋源包括硝酸铋以及氯化铋,对应的用量为1~1.8g;所述铁源为硝酸铁,对应的用量为1~1.8g;

[0027] 纺丝高压电压设定为15-18KV,喷丝针头与接收板之间的距离为13-18cm,推进速度为0.08-0.12mm/min,相对湿度控制在30%-50%,PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体在700℃-1200℃的温度下碳化2h,升温速率控制为3-5℃/min。

[0028] 所述综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,其中,在所述步骤5中,银纳米线的用量为10~20uL,匀胶机的转速为300~600rpm。

[0029] 所述综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,其中,所述制备方法包括如下步骤:

[0030] 步骤1:

[0031] 采用水热还原法合成银纳米线:将0.2g硝酸银溶于20mL乙二醇中以得到硝酸银溶液,将0.6g聚乙烯吡咯烷酮溶于20mL乙二醇中,并加入0.1g氯化钠作为控制剂以得到聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液,将所得到的硝酸银溶液滴入至聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液中进行水热反应,水热温度控制在120℃,反应时间为3h,得到银纳米线;

[0032] 步骤2:

[0033] 将步骤1中所得到的银纳米线进行离心清洗,通过乙醇与丙酮进行交替清洗3次,最后分散在乙醇溶液中,以得到银纳米线分散液;

[0034] 步骤3:

[0035] 对硅片基底进行清洗处理,将硅片基底切割成0.5×0.5cm面积的基片,并轮流用丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗3min以得到处理后的硅片基底;

[0036] 步骤4:

[0037] 采用静电纺丝技术在步骤3处理后的硅片基底上制备BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0038] 将0.6g聚丙烯腈添加到5mL二甲基甲酰胺以及5mL醋酸溶液中,并在60℃温度下搅拌2h,再加入1g硝酸铋与1g硝酸铁,搅拌2h,得到纺丝原溶液;

[0039] 采用硅片基底作为接受极,设定纺丝高压电压为15KV,控制喷丝针头与接收板之间的距离为13cm,控制推进速度为0.08mm/min,控制相对湿度为50%,经纺丝得到PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体;

[0040] 将PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体在管式炉中控制在280℃的温度下预氧化处理2h,升温速率2℃/min,预氧化结束后通入Ar,以3℃/min的升温速率升温至700℃后进行碳化2h,最终得到BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维;

[0041] 步骤5:

[0042] 将银纳米线旋涂在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0043] 将步骤4得到的BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维放置在匀胶机中,用移液枪将制备好的10uL银纳米线滴在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维表面,设置匀胶机转速300rpm,保持8s,即得到银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维SERS基底。

[0044] 所述综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,其中,所述制备方法包括如下步骤:

[0045] 步骤1:

[0046] 采用水热还原法合成银纳米线:将0.3g硝酸银溶于20mL乙二醇中以得到硝酸银溶

液,将0.9g聚乙烯吡咯烷酮溶于20mL乙二醇中,并加入0.1g氯化钠作为控制剂以得到聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液,将所得到的硝酸银溶液滴入至聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液中进行水热反应,水热温度控制在160℃,反应时间为12h,得到银纳米线;

[0047] 步骤2:

[0048] 将步骤1中所得到的银纳米线进行离心清洗,通过乙醇与丙酮进行交替清洗3次,最后分散在乙醇溶液中,以得到银纳米线分散液;

[0049] 步骤3:

[0050] 对硅片基底进行清洗处理,将硅片基底切割成1×1cm面积的基片,并轮流用丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗3min以得到处理后的硅片基底;

[0051] 步骤4:

[0052] 采用静电纺丝技术在步骤3处理后的硅片基底上制备BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0053] 将0.8g聚丙烯腈添加到5mL二甲基甲酰胺以及5mL醋酸溶液中,并在60℃温度下搅拌2h,再加入1g硝酸铋与1g硝酸铁,搅拌2h,得到纺丝原溶液;

[0054] 采用硅片基底作为接受极,设定纺丝高压电压为18KV,控制喷丝针头与接收板之间的距离为15cm,控制推进速度为0.08mm/min,控制相对湿度为50%,经纺丝得到PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体;

[0055] 将PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体在管式炉中控制在280℃的温度下预氧化处理2h,升温速率2℃/min,预氧化结束后通入Ar,以3℃/min的升温速率升温至800℃后进行碳化2h,最终得到BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维;

[0056] 步骤5:

[0057] 将银纳米线旋涂在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0058] 将步骤4得到的BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维放置在匀胶机中,用移液枪将制备好的15uL银纳米线滴在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维表面,设置匀胶机转速500rpm,保持10s,即得到银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维SERS基底。

[0059] 所述综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,其中,所述制备方法包括如下步骤:

[0060] 步骤1:

[0061] 采用水热还原法合成银纳米线:将0.2g硝酸银溶于20mL乙二醇中以得到硝酸银溶液,将1.1g聚乙烯吡咯烷酮溶于20mL乙二醇中,并加入0.1g氯化钠作为控制剂以得到聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液,将所得到的硝酸银溶液滴入至聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液中进行水热反应,水热温度控制在140℃,反应时间为10h,得到银纳米线;

[0062] 步骤2:

[0063] 将步骤1中所得到的银纳米线进行离心清洗,通过乙醇与丙酮进行交替清洗4次,最后分散在乙醇溶液中,以得到银纳米线分散液;

[0064] 步骤3:

[0065] 对硅片基底进行清洗处理,将硅片基底切割成1×1cm面积的基片,并轮流用丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗3min以得到处理后的硅片基底;

[0066] 步骤4:

[0067] 采用静电纺丝技术在步骤3处理后的硅片基底上制备BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0068] 将0.8g聚丙烯腈添加到6mL二甲基甲酰胺以及4mL醋酸溶液中,并在60℃温度下搅拌2h,再加入1.3g硝酸铋与1.2g硝酸铁,搅拌2h,得到纺丝原溶液;

[0069] 采用硅片基底作为接受极,设定纺丝高压电压为15KV,控制喷丝针头与接收板之间的距离为15cm,控制推进速度为0.08mm/min,控制相对湿度为50%,经纺丝得到PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体;

[0070] 将PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体在管式炉中控制在280℃的温度下预氧化处理2h,升温速率2℃/min,预氧化结束后通入Ar,以4℃/min的升温速率升温至900℃后进行碳化2h,最终得到BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维;

[0071] 步骤5:

[0072] 将银纳米线旋涂在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0073] 将步骤4得到的BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维放置在匀胶机中,用移液枪将制备好的12uL银纳米线滴在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维表面,设置匀胶机转速600rpm,保持10s,即得到银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维SERS基底。

[0074] 所述综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,其中,所述制备方法包括如下步骤:

[0075] 步骤1:

[0076] 采用水热还原法合成银纳米线:将0.23g硝酸银溶于20mL乙二醇中以得到硝酸银溶液,将1.0g聚乙烯吡咯烷酮溶于20mL乙二醇中,并加入0.1g氯化钠作为控制剂以得到聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液,将所得到的硝酸银溶液滴入至聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液中进行水热反应,水热温度控制在150℃,反应时间为11h,得到银纳米线;

[0077] 步骤2:

[0078] 将步骤1中所得到的银纳米线进行离心清洗,通过乙醇与丙酮进行交替清洗5次,最后分散在乙醇溶液中,以得到银纳米线分散液;

[0079] 步骤3:

[0080] 对硅片基底进行清洗处理,将硅片基底切割成1.5×1.5cm面积的基片,并轮流用丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗3min以得到处理后的硅片基底;

[0081] 步骤4:

[0082] 采用静电纺丝技术在步骤3处理后的硅片基底上制备BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0083] 将1g聚丙烯腈添加到4mL二甲基甲酰胺以及6mL醋酸溶液中,并在60℃温度下搅拌2h,再加入1.1g硝酸铋与1.6g硝酸铁,搅拌2h,得到纺丝原溶液;

[0084] 采用硅片基底作为接受极,设定纺丝高压电压为16KV,控制喷丝针头与接收板之间的距离为15cm,控制推进速度为0.1mm/min,控制相对湿度为30%,经纺丝得到PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体;

[0085] 将PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体在管式炉中控制在280℃的温度下预氧化处理2h,升温速率2℃/min,预氧化结束后通入Ar,以3℃/min的升温速率升温至1000℃后进行碳化2h,最终得到BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维;

[0086] 步骤5:

[0087] 将银纳米线旋涂在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0088] 将步骤4得到的BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维放置在匀胶机中,用移液枪将制备好的10uL银

纳米线滴在 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维表面,设置匀胶机转速500rpm,保持10s,即得到银纳米线- $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维SERS基底。

[0089] 本公开的其他特征和优点将在随后的说明书中阐述,或者,部分特征和优点可以从说明书推知或毫无疑义地确定,或者通过实施本公开的上述技术即可得知。

[0090] 为使本发明的上述目的、特征和优点能更明显易懂,下文特举较佳实施例,并配合所附附图,作详细说明如下。

## 附图说明

[0091] 图1为本发明第一实施例合成的银纳米线- $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维的扫描电子显微镜图;

[0092] 图2为本发明第二实施例合成的银纳米线- $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维SERS基底检测不同浓度下的亚甲基蓝的Raman图;

[0093] 图3为本发明第二实施例合成的银纳米线- $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维SERS基底实现光催化降解原位检测图。

## 具体实施方式

[0094] 为了便于理解本发明,下面将参照相关附图对本发明进行更全面的描述。附图中给出了本发明的首选实施例。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施例。相反地,提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容更加透彻全面。

[0095] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“及/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0096] 本发明提出一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,其中,所述SERS基底由银纳米线、 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维以及硅片基底构成,所述制备方法包括如下步骤:

[0097] 步骤1:

[0098] 采用水热还原法合成银纳米线:将硝酸银溶于20mL乙二醇中以得到硝酸银溶液,将聚乙烯吡咯烷酮溶于20mL乙二醇中,并加入氯化钠作为控制剂以得到聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液,将所得到的硝酸银溶液滴入至聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液中,经水热反应得到银纳米线。

[0099] 在本步骤中,硝酸银的使用量为0.2~0.5g,聚乙烯吡咯烷酮的用量为0.6~1.2g,氯化钠的用量为0.08~0.2g,在水热反应中对应的水热温度控制在120~180℃,水热反应时间为2~12h。

[0100] 步骤2:

[0101] 将步骤1中所得到的银纳米线进行离心清洗,通过乙醇与丙酮进行交替清洗,最后分散在乙醇溶液中,以得到银纳米线分散液。

[0102] 在本步骤中,银纳米线经乙醇、丙酮交替清洗的次数为3~6次。

[0103] 步骤3:

[0104] 对硅片基底进行清洗处理,将硅片基底切割成不同面积,并轮流用丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗3-5min以得到处理后的硅片基底。

[0105] 在本步骤3中,经切割后的硅片基底的面积包括 $0.5 \times 0.5\text{cm}$ 、 $1 \times 1\text{cm}$ 或 $2 \times 2\text{cm}$ 。

[0106] 步骤4:

[0107] 采用静电纺丝技术在步骤3处理后的硅片基底上制备 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维:

[0108] 将聚丙烯腈添加到10mL二甲基甲酰胺/醋酸溶液中,并在 $60^\circ\text{C}$ 温度下搅拌2h,再加入铋源与铁源,搅拌2h,得到纺丝原溶液;

[0109] 采用硅片基底作为接受极,设定纺丝高压电压,控制喷丝针头与接收板之间的距离,控制推进速度以及相对湿度,经纺丝得到 $\text{PAN/BiFeO}_3$ 纳米纤维前驱体;

[0110] 将 $\text{PAN/BiFeO}_3$ 纳米纤维前驱体在管式炉中控制在 $280^\circ\text{C}$ 的温度下预氧化处理2h,升温速率 $2-3^\circ\text{C}/\text{min}$ ,预氧化结束后通入Ar,经升温进行碳化,最终得到 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维。

[0111] 在本步骤中,聚丙烯腈的用量为 $0.6 \sim 1.4\text{g}$ ,二甲基甲酰胺与醋酸的体积比例包括5:5、6:4以及7:3;

[0112] 所述铋源包括硝酸铋以及氯化铋,对应的用量为 $1 \sim 1.8\text{g}$ ;所述铁源为硝酸铁,对应的用量为 $1 \sim 1.8\text{g}$ ;

[0113] 纺丝高压电压设定为15-18KV,喷丝针头与接收板之间的距离为13-18cm,推进速度为 $0.08-0.12\text{mm}/\text{min}$ ,相对湿度控制在30%-50%, $\text{PAN/BiFeO}_3$ 纳米纤维前驱体在 $700^\circ\text{C}-1200^\circ\text{C}$ 的温度下碳化2h,升温速率控制为 $3-5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0114] 步骤5:

[0115] 将银纳米线旋涂在 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维:

[0116] 将步骤4得到的 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维放置在匀胶机中,用移液枪将制备好的银纳米线滴在 $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维表面,设置匀胶机转速,保持8-20s,即得到银纳米线- $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维SERS基底。

[0117] 在本步骤中,银纳米线的用量为 $10 \sim 20\mu\text{L}$ ,匀胶机的转速为300~600rpm。

[0118] 本发明提出一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,基底由银纳米线- $\text{BiFeO}_3$ /碳纳米纤维组成,该SERS基底具有多重功能;具体的,碳纳米纤维具有优异的导电导热性能, $\text{BiFeO}_3$ 具有热释电性能和光催化降解性能,因此可综合利用光热驱动热释电效应和表面等离激元效应,增强SERS检测信号。本发明制备的综合热释电效应和等离激元效应及增强检测灵敏度SERS基底,可以用于染料与生物分子检测,光催化反应过程的监测,提高目标物的检测限,可以用于检测更加微弱的分子信号,可循环高效使用。

[0119] 下面以几个具体的实施方式对本发明的技术内容进行详细地叙述。

[0120] 实施例一:

[0121] 本发明第一实施例提出一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,具体包括如下步骤:

[0122] 步骤1:

[0123] 采用水热还原法合成银纳米线:将 $0.2\text{g}$ 硝酸银溶于 $20\text{mL}$ 乙二醇中以得到硝酸银溶液,将 $0.6\text{g}$ 聚乙烯吡咯烷酮溶于 $20\text{mL}$ 乙二醇中,并加入 $0.1\text{g}$ 氯化钠作为控制剂以得到聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液,将所得到的硝酸银溶液滴入至聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液中进

行水热反应,水热温度控制在120℃,反应时间为3h,得到银纳米线;

[0124] 步骤2:

[0125] 将步骤1中所得到的银纳米线进行离心清洗,通过乙醇与丙酮进行交替清洗3次,最后分散在乙醇溶液中,以得到银纳米线分散液;

[0126] 步骤3:

[0127] 对硅片基底进行清洗处理,将硅片基底切割成 $0.5 \times 0.5$ cm面积的基片,并轮流用丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗3min以得到处理后的硅片基底;

[0128] 步骤4:

[0129] 采用静电纺丝技术在步骤3处理后的硅片基底上制备BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0130] 将0.6g聚丙烯腈添加到5mL二甲基甲酰胺以及5ml醋酸溶液中,并在60℃温度下搅拌2h,再加入1g硝酸铋与1g硝酸铁,搅拌2h,得到纺丝原溶液;

[0131] 采用硅片基底作为接受极,设定纺丝高压电压为15KV,控制喷丝针头与接收板之间的距离为13cm,控制推进速度为0.08mm/min,控制相对湿度为50%,经纺丝得到PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体;

[0132] 将PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体在管式炉中控制在280℃的温度下预氧化处理2h,升温速率2℃/min,预氧化结束后通入Ar,以3℃/min的升温速率升温至700℃后进行碳化2h,最终得到BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维;

[0133] 步骤5:

[0134] 将银纳米线旋涂在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0135] 将步骤4得到的BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维放置在匀胶机中,用移液枪将制备好的10uL银纳米线滴在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维表面,设置匀胶机转速300rpm,保持8s,即得到银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维SERS基底。

[0136] 其中,本实施例所制备得到的银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维的扫描电子显微镜图如图1所示。

[0137] 实施例二:

[0138] 本发明第二实施例提出一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,具体包括如下步骤:

[0139] 步骤1:

[0140] 采用水热还原法合成银纳米线:将0.3g硝酸银溶于20mL乙二醇中以得到硝酸银溶液,将0.9g聚乙烯吡咯烷酮溶于20mL乙二醇中,并加入0.1g氯化钠作为控制剂以得到聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液,将所得到的硝酸银溶液滴入至聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液中进行水热反应,水热温度控制在160℃,反应时间为12h,得到银纳米线;

[0141] 步骤2:

[0142] 将步骤1中所得到的银纳米线进行离心清洗,通过乙醇与丙酮进行交替清洗3次,最后分散在乙醇溶液中,以得到银纳米线分散液;

[0143] 步骤3:

[0144] 对硅片基底进行清洗处理,将硅片基底切割成 $1 \times 1$ cm面积的基片,并轮流用丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗3min以得到处理后的硅片基底;

[0145] 步骤4:

[0146] 采用静电纺丝技术在步骤3处理后的硅片基底上制备BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0147] 将0.8g聚丙烯腈添加到5mL二甲基甲酰胺以及5ml醋酸溶液中,并在60℃温度下搅拌2h,再加入1g硝酸铋与1g硝酸铁,搅拌2h,得到纺丝原溶液;

[0148] 采用硅片基底作为接受极,设定纺丝高压电压为18KV,控制喷丝针头与接收板之间的距离为15cm,控制推进速度为0.08mm/min,控制相对湿度为50%,经纺丝得到PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体;

[0149] 将PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体在管式炉中控制在280℃的温度下预氧化处理2h,升温速率2℃/min,预氧化结束后通入Ar,以3℃/min的升温速率升温至800℃后进行碳化2h,最终得到BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维;

[0150] 步骤5:

[0151] 将银纳米线旋涂在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0152] 将步骤4得到的BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维放置在匀胶机中,用移液枪将制备好的15uL银纳米线滴在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维表面,设置匀胶机转速500rpm,保持10s,即得到银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维SERS基底。

[0153] 在本实施例中,对于上述制备得到的银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维SERS基底,将其用于检测不同浓度下的亚甲基蓝,所得到的Raman图如图2所示,可以观察到所制备的拉曼基底检测极限达到10<sup>-12</sup>M,显示出较高的检测极限。与此同时,将上述制备得到的银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维SERS基底,同时实现光催化降解亚甲基蓝的原位检测,其结果如图3所示,随着光照时间的增加,亚甲基蓝的主要特征峰逐渐减弱,说明亚甲基蓝在逐渐降解,表明所制备的拉曼基底具有原位检测光催化降解亚甲基蓝的能力。

[0154] 实施例三:

[0155] 本发明第三实施例提出一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,具体包括如下步骤:

[0156] 步骤1:

[0157] 采用水热还原法合成银纳米线:将0.2g硝酸银溶于20mL乙二醇中以得到硝酸银溶液,将1.1g聚乙烯吡咯烷酮溶于20mL乙二醇中,并加入0.1g氯化钠作为控制剂以得到聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液,将所得到的硝酸银溶液滴入至聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液中进行水热反应,水热温度控制在140℃,反应时间为10h,得到银纳米线;

[0158] 步骤2:

[0159] 将步骤1中所得到的银纳米线进行离心清洗,通过乙醇与丙酮进行交替清洗4次,最后分散在乙醇溶液中,以得到银纳米线分散液;

[0160] 步骤3:

[0161] 对硅片基底进行清洗处理,将硅片基底切割成1×1cm面积的基片,并轮流用丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗3min以得到处理后的硅片基底;

[0162] 步骤4:

[0163] 采用静电纺丝技术在步骤3处理后的硅片基底上制备BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0164] 将0.8g聚丙烯腈添加到6mL二甲基甲酰胺以及4ml醋酸溶液中,并在60℃温度下搅拌2h,再加入1.3g硝酸铋与1.2g硝酸铁,搅拌2h,得到纺丝原溶液;

[0165] 采用硅片基底作为接受极,设定纺丝高压电压为15KV,控制喷丝针头与接收板之

间的距离为15cm,控制推进速度为0.08mm/min,控制相对湿度为50%,经纺丝得到PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体;

[0166] 将PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体在管式炉中控制在280℃的温度下预氧化处理2h,升温速率2℃/min,预氧化结束后通入Ar,以4℃/min的升温速率升温至900℃后进行碳化2h,最终得到BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维;

[0167] 步骤5:

[0168] 将银纳米线旋涂在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0169] 将步骤4得到的BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维放置在匀胶机中,用移液枪将制备好的12uL银纳米线滴在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维表面,设置匀胶机转速600rpm,保持10s,即得到银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维SERS基底。

[0170] 实施例四:

[0171] 本发明第四实施例提出一种综合热释电和等离激元共振效应SERS基底的制备方法,具体包括如下步骤:

[0172] 步骤1:

[0173] 采用水热还原法合成银纳米线:将0.23g硝酸银溶于20mL乙二醇中以得到硝酸银溶液,将1.0g聚乙烯吡咯烷酮溶于20mL乙二醇中,并加入0.1g氯化钠作为控制剂以得到聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液,将所得到的硝酸银溶液滴入至聚乙烯吡咯烷酮/氯化钠溶液中进行水热反应,水热温度控制在150℃,反应时间为11h,得到银纳米线;

[0174] 步骤2:

[0175] 将步骤1中所得到的银纳米线进行离心清洗,通过乙醇与丙酮进行交替清洗5次,最后分散在乙醇溶液中,以得到银纳米线分散液;

[0176] 步骤3:

[0177] 对硅片基底进行清洗处理,将硅片基底切割成1.5×1.5cm面积的基片,并轮流用丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗3min以得到处理后的硅片基底;

[0178] 步骤4:

[0179] 采用静电纺丝技术在步骤3处理后的硅片基底上制备BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0180] 将1g聚丙烯腈添加到4mL二甲基甲酰胺以及6ml醋酸溶液中,并在60℃温度下搅拌2h,再加入1.1g硝酸铋与1.6g硝酸铁,搅拌2h,得到纺丝原溶液;

[0181] 采用硅片基底作为接受极,设定纺丝高压电压为16KV,控制喷丝针头与接收板之间的距离为15cm,控制推进速度为0.1mm/min,控制相对湿度为30%,经纺丝得到PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体;

[0182] 将PAN/BiFeO<sub>3</sub>纳米纤维前驱体在管式炉中控制在280℃的温度下预氧化处理2h,升温速率2℃/min,预氧化结束后通入Ar,以3℃/min的升温速率升温至1000℃后进行碳化2h,最终得到BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维;

[0183] 步骤5:

[0184] 将银纳米线旋涂在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维:

[0185] 将步骤4得到的BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维放置在匀胶机中,用移液枪将制备好的10uL银纳米线滴在BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维表面,设置匀胶机转速500rpm,保持10s,即得到银纳米线-BiFeO<sub>3</sub>/碳纳米纤维SERS基底。

[0186] 最后应说明的是：以上所述实施例，仅为本发明的具体实施方式，用以说明本发明的技术方案，而非对其限制，本发明的保护范围并不局限于此，尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改或可轻易想到变化，或者对其中部分技术特征进行等同替换；而这些修改、变化或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明实施例技术方案的精神和范围，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以所述权利要求的保护范围为准。

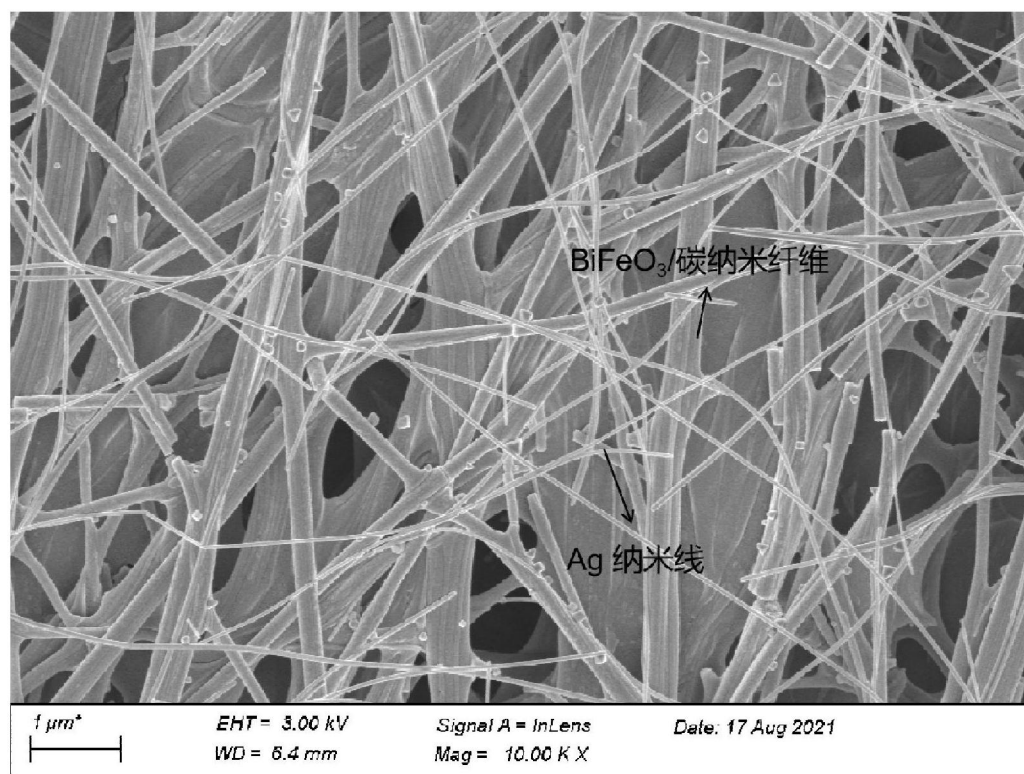


图1

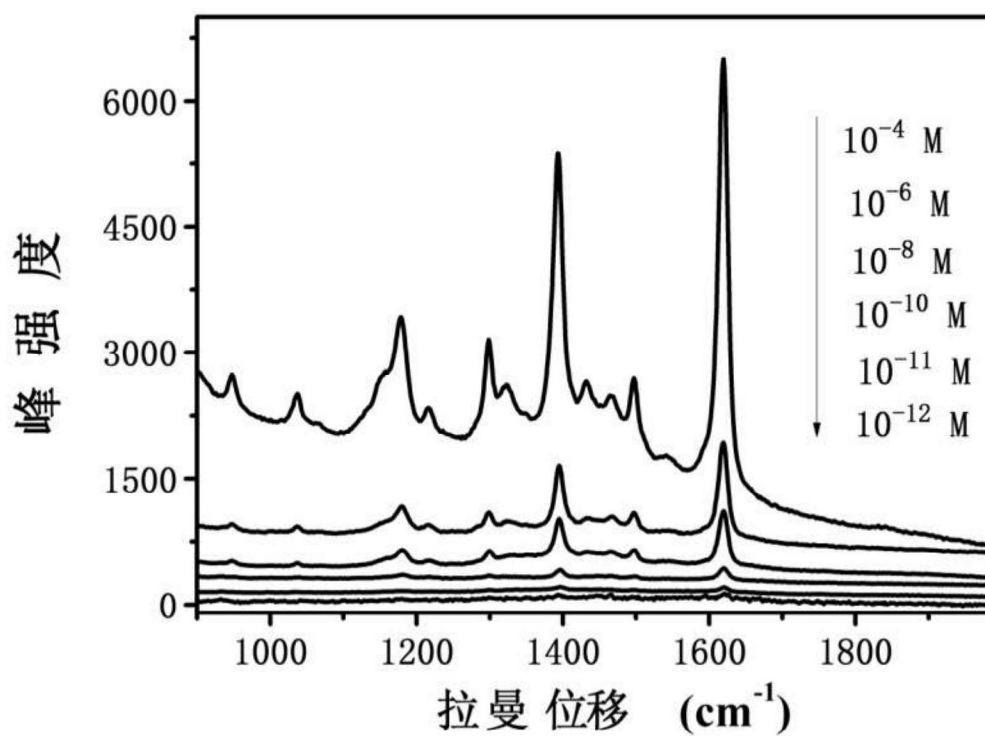


图2

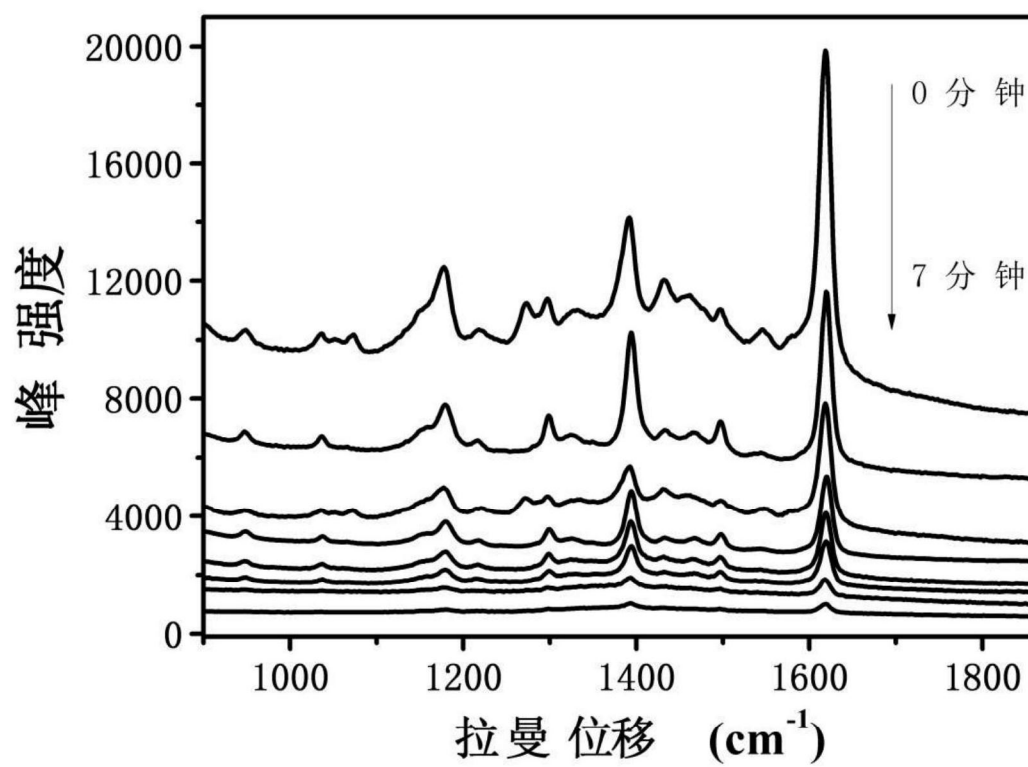


图3