

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 8 月 6 日 (06.08.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/155751 A1

(51) 国际专利分类号:
C23C 16/26 (2006.01) *C23C 16/30* (2006.01)
C23C 16/28 (2006.01) *C01B 32/186* (2017.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/117266

(22) 国际申请日: 2019 年 11 月 11 日 (11.11.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910078937.3 2019 年 1 月 28 日 (28.01.2019) CN

(71) 申请人: 深圳大学 (SHENZHEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518000 (CN)。美国新泽西州立罗格斯大学 (RUTGERS, THE STATE UNIVERSITY OF NEW JERSEY) [US/US]; 美国新泽西州皮斯卡塔韦 08854 骑士桥路 33 号-二楼-东, NJ 08854 (US)。

(72) 发明人: 张文静 (ZHANG, Wenjing); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518000 (CN)。宋秀菊 (SONG, Xiuju); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518000 (CN)。曼尼什·乔瓦拉 (MANISH, Chhowalla);

美国新泽西州皮斯卡塔韦 08854 骑士桥路 33 号-二楼-东, NJ 08854 (US)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区先烈中路 80 号汇华商贸大厦 1508 室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

(54) Title: TWO-DIMENSIONAL MATERIAL-BASED RAMAN ENHANCED SUBSTRATE, PREPARATION METHOD AND APPLICAITON THEREOF

(54) 发明名称: 一种基于二维材料的拉曼增强基底及其制备方法和应用

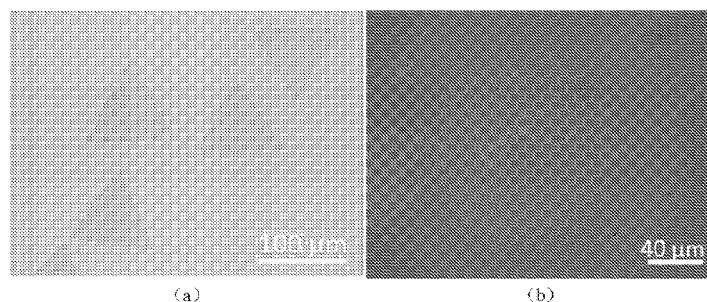


图 1

(57) Abstract: A two-dimensional material-based Raman enhanced substrate, comprising a substrate and a two-dimensional material layer arranged on the substrate, wherein the material of the two-dimensional material layer comprises at least one of graphene, black phosphorus and a transition metal chalcogenide. Further provided are a preparation method of the two-dimensional material-based Raman enhanced substrate and its application in detection of resonance laser in substances in a visible region.

(57) 摘要: 一种基于二维材料的拉曼增强基底, 包括基底以及设置在基底上的二维材料层, 二维材料层的材质包括石墨烯、黑磷和过渡金属硫族化合物中的至少一种。还提供了一种基于二维材料的拉曼增强基底的制备方法及其在检测共振激光在可见光区的物质中的应用。

[见续页]



WO 2020/155751 A1

IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种基于二维材料的拉曼增强基底及其制备方法和应用

5 本发明要求 2019 年 1 月 28 日递交的发明名称为“一种基于二维材料的拉曼增强基底及其制备方法和应用”的申请号 201910078937.3 的在先申请
优先权，上述在先申请的内容以引入的方式并入本文本中。

技术领域

本发明涉及检测技术领域，特别涉及一种基于二维材料的拉曼增强基底及其制备方法和应用。

背景技术

10 表面增强拉曼光谱技术 (Surface enhanced Raman Scattering , SERS) 是一种高灵敏的检测吸附物种指纹振动信息的光谱技术，被认为是最具实际应用潜力的快速无损表征手段，可实现单分子水平的检测并提供分子结构指纹信息，
15 为拉曼光谱在生物监测、食品分析、环境污染、疾病检测等方面提供了诱人的前景。但是 SERS 技术在实际生活中的应用仍然面临很多挑战。常见的拉曼增强基底主要为粗糙的金膜、银膜、及金、银纳米颗粒等，但是这些贵金属基底具有价格昂贵、制备过程繁琐、重复性差、基底容易变质失活、不易于长期保存等问题。鉴于此，需要寻找一种制备方法简单、重复性好、稳定性好、价格
20 低廉的拉曼增强基底。

发明内容

有鉴于此，本发明提供了一种基于二维材料的拉曼增强基底，其中，设置在基底上的二维材料层与待检测物质分子之间通过电荷的转移，实现了拉曼信号
25 号的共振增强；二维材料与基底直接结合，省去了贵金属层的使用，降低制备成本，减少工艺流程，有利于规模化生产，且避免了与待检测物质分子间反应引起信号复杂化的问题，使得检测的重复性好、稳定性高，在表面增强拉曼光谱技术中具有广泛的应用前景。

第一方面，本发明提供了一种基于二维材料的拉曼增强基底，包括基底以及设置在所述基底上的二维材料层，所述二维材料层的材质包括石墨烯、黑磷和过渡金属硫族化合物中的至少一种。

在本发明中,所述二维材料层可以为一次制备工艺制得的单层结构,也可以为多次制备工艺制得的多层结构,对此不作限定。

可选的，所述过渡金属硫族化合物包括钛、锆、铪、钒、铌、钽、钼、钨、铼、锝、钴、铈、镱、镍、钯、铂对应的硫化物、硒化物、碲化物中的至少一种。即，所述过渡金属硫族化合物包括钛、锆、铪、钒、铌、钽、钼、钨、铼、锝、钴、铈、镱、镍、钯和/或铂对应的硫化物、硒化物和/或碲化物。具体的，所述钛、锆、铪、钒、铌、钽、钼、钨、铼、锝、钴、铈、镱、镍、钯、铂对应的硫化物可以为二硫化钛、二硫化锆、二硫化铪、硫化钒、二硫化铌、二硫化钽、二硫化钼、二硫化钨、二硫化铼、二硫化锝、二硫化钴、硫化铈、二硫化镱、二硫化镍中的至少一种。

进一步的，所述过渡金属硫族化合物包括二硫化铌、1T 相的二硫化钼中的至少一种。

可选的，所述二维材料层的厚度为 0.5nm-500nm。进一步的，所述二维材料层的厚度为 1nm-450nm。更进一步的，所述二维材料层的厚度为 10nm-400nm。具体的，所述二维材料层的厚度可以但不限于为 100nm、150nm、220nm、330nm 或 370nm。

20 可选的，所述二维材料层完全或部分覆盖所述基底，当所述二维材料层部分覆盖所述基底时，所述二维材料层由一个或多个子二维材料层组成，多个所述子二维材料层间隔设置在所述基底上。具体的，多个所述子二维材料层可以但不限于为均匀间隔设置在所述基底上或无规则设置在所述基底上。

可选的,所述基于二维材料的拉曼增强基底用于检测共振激光在可见光区
25 的物质。其中,可见光区的波长范围在 380nm-780nm 内。

可选的，所述基底与所述二维材料层通过分子间作用力、共价键和离子键中的至少一种方式结合。

可选的，所述基底的材质包括硅片、石英、导电玻璃、蓝宝石中的至少一种。进一步的，所述硅片具有氧化硅层。更进一步的，所述氧化硅层的厚度为

90nm-300nm。

在现有技术中，拉曼增强基底均具有贵金属层（例如金、银），贵金属纳米颗粒在基底表面形成电场，增强拉曼截面积，从而实现增强拉曼信号的作用；但是，贵金属纳米可以作为很多氧化还原反应的催化剂，在待检测物质分子与其接触时，待检测物质分子可能会发生扭曲变形、碳化、光漂泊、等离子体催化等反应，从而导致拉曼信号复杂化，不利于物质的检测，且制备成本高，工艺复杂。而在本发明中，采用二维材料与基底直接结合，制得基于二维材料的拉曼增强基底，通过二维材料层与待检测物质分子之间的电荷转移，增强检测信号，从而减少了贵金属层的使用，且检测的重复性好、稳定性高、检测时间短。

第二方面，本发明提供了一种基于二维材料的拉曼增强基底的制备方法，包括：

提供基底，在所述基底上形成二维材料层，即得到基于二维材料的拉曼增强基底，所述二维材料层的材质包括石墨烯、黑磷、过渡金属硫族化合物中的至少一种。

可选的，在所述基底上形成二维材料层的具体操作为：采用化学气相沉积法或化学剥离法，在所述基底上形成二维材料层，或在辅助基底上形成二维材料层，经剥离和转移使所述二维材料层与所述辅助基底分离，并与所述基底结合。

在本发明中，二维材料可以直接在基底上生长，也可以利用辅助基底进行生长后转移至基底上，可以根据二维材料的性质进行选择，对此不作限定。

可选的，所述过渡金属硫族化合物包括钛、锆、铪、钒、铌、钽、钼、钨、锇、铱、钴、铈、铪、镍、钨、铂对应的硫化物、硒化物、碲化物中的至少一种。进一步的，所述过渡金属硫族化合物包括二硫化铌、1T 相的二硫化钼中的至少一种。

可选的，所述二维材料层的厚度为 0.5nm-500nm。进一步的，所述二维材料层的厚度为 1nm-450nm。更进一步的，所述二维材料层的厚度为 10nm-400nm。具体的，所述二维材料层的厚度可以但不限于为 100nm、150nm、220nm、330nm 或 370nm。

可选的,所述二维材料层完全或部分覆盖所述基底,当所述二维材料层部分覆盖所述基底时,所述二维材料层由一个或多个子二维材料层组成,多个所述子二维材料层间隔设置在所述基底上。具体的,多个所述子二维材料层可以但不限于为均匀间隔设置在所述基底上或无规则设置在所述基底上。

5 可选的,所述基于二维材料的拉曼增强基底用于检测共振激光在可见光区的物质。

可选的,所述基底与所述二维材料层通过分子间作用力、共价键和离子键中的至少一种方式结合。

10 可选的,所述基底的材质包括硅片、石英、导电玻璃、蓝宝石中的至少一种。进一步的,所述硅片具有氧化硅层。更进一步的,所述氧化硅层的厚度为90nm-300nm。

可选的,所述剥离包括化学剥离、机械剥离、液相剥离中的至少一种。

具体的,当制备具有二硫化铌二维材料的拉曼增强基底时,所述制备方法可以但不限于为:

15 将铌金属粉末置于石英管中,升温后进行氧化,获得部分氧化的氧化铌粉末。取部分氧化的氧化铌粉末与氯化钠混合搅拌均匀,平铺于氧化铝舟中,将清洗干净的基底放置在粉末上方,将氧化铝舟置于高温管式炉中,反应腔的温度为800°C-850°C。将硫粉放置于氧化铝舟中。向反应腔通入100sccm-220sccm氢气/氩气混合气(其中氢气含量为10%),炉体升温至反应腔温度,在反应腔
20 温度维持13min-20min进行二维二硫化铌的生长。随后关闭加热电源,自然冷却至室温。将样品取出清洗后即可获得具有二硫化铌二维材料的拉曼增强基底。

具体的,当制备具有1T相的二硫化钼二维材料的拉曼增强基底时,所述制备方法可以但不限于为:

25 将正丁基锂溶液加入二硫化钼粉末中,在氩气的气氛中回流反应后,进行清洗。将反应的混合物分散在水中,进行超声和离心处理,除去锂离子与没有被剥离的二硫化钼。将离心后的1T相的二硫化钼分散在水中,随后将1T相的二硫化钼溶液用滤纸进行抽滤,使得1T相的二硫化钼附着在滤纸上。将附着有1T相的二硫化钼的滤纸与基底贴合进行压制,再用丙酮除去滤膜即可获得具有1T相的二硫化钼二维材料的拉曼增强基底。

具体的，当制备具有石墨烯二维材料的拉曼增强基底时，所述制备方法可以但不限于为：

将清洗干净的辅助基底放于石英管中，设定反应腔温度为 1020°C-1070°C。向反应腔内通入 100sccm-220sccm 氢气/氩气（其中氢气含量为 10%）进行洗气 10min-30min 后，将气流调至 10sccm-30sccm 氢气/氩气（其中氢气含量为 10%），并启动反应程序进行升温。当炉温达到反应腔设置温度，通入 5sccm-30sccm 甲烷气体进行石墨烯生长，生长时间为 10min-30min。石墨烯生长结束后关闭甲烷及加热程序，保持氢气/氩气为 10sccm-30sccm，自然冷却至室温取出样品。采用剥离技术将所述石墨烯层与所述辅助基底进行剥离，并使所述石墨烯层与基底结合，经清洗后得到具有石墨烯二维材料的拉曼增强基底。

具体的，采用剥离技术将所述石墨烯层与所述辅助基底进行剥离，并使所述石墨烯层与基底结合可以但不限于为：

在石墨烯层上悬涂 200nm-300nmPMMA 膜，将其置于可以与辅助基底发生反应的溶液中，使辅助基底反应溶解；将 PMMA 膜用基底捞起，清洗后置于丙酮中，将石墨烯层上的 PMMA 膜除去，即可获得与基底结合的石墨烯层。

本发明第二方面提供了一种基于二维材料的拉曼增强基底的制备方法，制备方法较为简单，工艺流程简短，可控性较强，制备成本低，可进行大规模生产。

第三方面，本发明提供了如第一方面所述的基于二维材料的拉曼增强基底在检测共振激光在可见光区的物质中的应用。

本发明提供的基于二维材料的拉曼增强基底可以对共振激光在可见光区的物质进行定性检测和/或定量检测；定性检测可以根据待检测物质的特征峰进行判断；定量检测可先对待检测物质的标准品配制不同浓度进行检查，制作标准曲线进行检查。

可选的，所述基于二维材料的拉曼增强基底用于检测花青素。具体的，可以但不限于用于红酒品质和分类的检测。

本发明的有益效果：

本发明提供了一种基于二维材料的拉曼增强基底，二维材料层能够与基底直接结合，通过二维材料层与待检测物质分子之间的电荷转移，实现了拉曼信

号的共振增强,从而减少了贵金属层的使用,避免了与待检测物质分子间反应引起信号复杂化的问题,且检测的重复性好、稳定性高、检测时间短,其制备方法较为简单,工艺流程简短,可控性较强,制备成本低,可进行大规模生产,有利于其在检测共振激光在可见光区的物质中的应用。

5

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍。此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

10 图1为本发明实施例1制得的基于二维材料的拉曼增强基底的光学显微镜图,其中图1中(a)为基于二维材料的拉曼增强基底的光学显微镜图,图1中(b)为基于二维材料的拉曼增强基底上二硫化铌层的光学显微镜图;

图2为本发明实施例2制得的基于二维材料的拉曼增强基底的光学显微镜图;

15 图3为本发明实施例4制得的基于二维材料的拉曼增强基底的光学显微镜图;

图4为本发明效果实施例1中的表面增强拉曼光谱图;

图5为本发明效果实施例1中的高效液相色谱结果图;

图6为本发明效果实施例2中的表面增强拉曼光谱图;

20 图7为本发明对比例中的表面增强拉曼光谱图。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例中的附图,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
25 全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

实施例1

一种基于二维材料的拉曼增强基底的制备方法,包括:

步骤1:将硅片依次放置于丙酮、异丙醇中超声清洗15min,用氩气吹干。

步骤2：将2g铌粉置于石英管中（石英管两端敞口），15min升温至680℃，在680℃氧化3min，关闭加热电源，降至室温将其取出，获得部分氧化的氧化铌粉末，以 NbO_x 表示， $x=1\sim 2.5$ 。

5 步骤3：取0.7g NbO_x 粉末与0.15g氯化钠混合搅拌均匀，平铺于氧化铝舟中，将清洗干净的硅片放置在粉末上方1cm处，将氧化铝舟置于1英寸的高温管式炉中，反应腔的温度为800℃。将1g硫粉放置于氧化铝舟中，距离 NbO_x 15cm处，温度为200℃。

步骤4：向反应腔通入140sccm氢气和氩气的混合气体（其中氢气含量为10%），维持15min进行洗气过程以便于将石英管中的空气排出。设定16min内
10 炉体升温至反应腔温度，在反应腔温度维持13min进行二维二硫化铌的生长。随后关闭加热电源，自然冷却至室温。将样品取出并用去离子水清洗表层氯化钠，用氩气吹干即可获得基于二维材料的拉曼增强基底。对制得的基于二维材料的拉曼增强基底进行光学显微镜检测，结果如图1所示，其中图1中（a）的
15 深色三角形区域为沉积的二硫化铌层，浅色区域为硅片，即该基于二维材料的拉曼增强基底上的二硫化铌层覆盖部分硅片；图1中（b）中二硫化铌完全覆盖硅片。

实施例2

一种基于二维材料的拉曼增强基底的制备方法，包括：

20 步骤1：将铜箔放于抛光液中（75%磷酸，25%乙二醇），设定抛光电压为2V，电化学抛光30min，取出铜箔并用去离子水将抛光液冲洗干净，氩气吹干。

步骤2：将铜箔放于1英寸石英管中，设定反应腔温度为1020℃。向反应腔内通入200sccm氢气和氩气的混合气体（其中氢气含量为10%）进行洗气30min后，将气流调至30sccm氢气和氩气的混合气体（其中氢气含量为10%），并启动反应程序进行升温。当炉温达到反应腔设置温度，通入10sccm甲烷气体进行
25 石墨烯生长，生长时间为10min。石墨烯生长结束后关闭甲烷及加热程序，保持20cccm氢气和氩气的混合气体，自然冷却至室温取出样品。

步骤3：在石墨烯层上悬涂300nm PMMA膜，并悬浮于1mol/L过硫酸铵溶液中，铜箔与过硫酸铵溶液反应溶解，将PMMA膜用硅片捞起，并在去离子水中清洗三遍，用干净硅片捞起，自然晾干。放置于丙酮中2h，将石墨烯表层

的PMMA膜除去,即可获得基于二维材料的拉曼增强基底。对制得的基于二维材料的拉曼增强基底进行光学显微镜检测,结果如图2所示,该基于二维材料的拉曼增强基底上的石墨烯层覆盖部分硅片。

实施例3

5 一种基于二维材料的拉曼增强基底的制备方法,包括:

步骤1:将3ml正丁基锂溶液(1.6mol/L)加入0.3g MoS₂固体粉末,在氩气的气氛中回流反应48h。将反应混合物过滤,用正己烷清洗掉多余的正丁基锂及其他有机物。

10 步骤2:将处理好的混合物分散在水中(浓度为1.5mg/mL),超声1h,然后10000r/min离心除去锂离子与没有被剥离的硫化钼。将离心后的1T相的二硫化钼分散在水中,随后将1T相的二硫化钼溶液用滤纸进行抽滤,使得1T相的硫化钼附着在滤纸上。将附着有1T相的硫化钼的滤纸与具有氧化硅层的硅片贴合进行压制2h,再用丙酮除去滤膜即可获得二维材料的拉曼增强基底,该基于二维材料的拉曼增强基底包括了硅片以及设置在硅片上的1T相的硫化钼层。

15 实施例4

一种基于二维材料的拉曼增强基底的制备方法,包括:

步骤1:将铜箔抛光后清洗干净,用氮气吹干。

20 步骤2:将铜箔放于1英寸石英管中,设定反应腔温度为1050°C。向反应腔内通入100sccm氢气和氩气的混合气体(其中氢气含量为10%)进行洗气20min后,将气流调至20sccm氢气和氩气的混合气体(其中氢气含量为10%),并启动反应程序进行升温。当炉温达到反应腔设置温度,通入20sccm甲烷气体进行石墨烯生长,生长时间为30min。待生长结束后关闭甲烷及加热程序,保持10cccm氢气和氩气的混合气体,自然冷却至室温取出样品。

25 步骤3:在石墨烯层上悬涂400nm PMMA膜,并悬浮于过硫酸铵溶液中,铜箔与过硫酸铵溶液反应溶解,将PMMA膜用硅片捞起,并在去离子水中清洗三遍,用干净硅片捞起,自然晾干。放置于丙酮中将石墨烯表层的PMMA膜除去,即可获得基于二维材料的拉曼增强基底。对制得的基于二维材料的拉曼增强基底进行光学显微镜检测,结果如图3所示,该基于二维材料的拉曼增强基底上的石墨烯层完全覆盖硅片,且图中箭头所指的深色部分为双层石墨烯层。

为了证明本发明的有益效果，进行以下效果实施例：

效果实施例1

取5片实施例1制得的基于二维材料的拉曼增强基底，分别置于样品1（赤霞珠）、样品2（黑比诺）、样品3（梅洛）、样品4（西拉子）的4种红酒中以及
5 对照组（灰皮诺）的白葡萄酒中，放置10h后将基于二维材料的拉曼增强基底取出，用无水乙醇清洗表面，用氮气吹干，置于光学显微镜下观察后再设置激光为514nm，聚焦激光进行拉曼谱图采集，结果如图4所示。同时，将样品1（赤霞珠）、样品2（黑比诺）、样品3（梅洛）、样品4（西拉子）以及对照组（灰皮诺）通过高效液相色谱进行花青素检测，并比对拉曼图谱特征峰 1500cm^{-1} 处的
10 强度，结果如图5所示，可以看出四种样品和对照组的高效液相分析结果中花青素含量与拉曼图谱特征峰 1500cm^{-1} 处的强度一致，表明红酒的种类可以通过拉曼图谱分析花青素的含量而进行区分。红酒的常用检测方法为质谱法、气相-质谱联用法，中红外光谱法等，但是这些方法所用仪器价格昂贵，检测过程复杂，耗时较长，常量分析准确率低，而本发明提供的基于二维材料的拉曼增强基底可以快速、简单、准确地检测到各类红酒中花青素含量，对红酒种类就
15 行快速区分，证明了本发明提供的基于二维材料的拉曼增强基底可以很好的用于表面增强拉曼光谱技术中。

效果实施例2

取5片实施例2制得的基于二维材料的拉曼增强基底，进行与效果实施例1
20 相同的实验，并设置激光为514nm，聚焦激光进行拉曼谱图采集，结果如图6所示，其中星号表示石墨烯的拉曼峰。可以看出拉曼图谱特征峰 1500cm^{-1} 处的强度与图5中高效液相色谱检测结果相同，表明红酒的种类可以通过拉曼图谱分析花青素的含量而进行区分，同时也证明了本发明提供的基于二维材料的拉曼增强基底可以很好的用于表面增强拉曼光谱技术中，尤其是检测共振激光在
25 可见光区的物质。

对比例

选取直径为50nm银纳米颗粒，使其沉积至基底，形成拉曼增强基底，并将其置于红酒中，同时将实施例1和实施例2制得的基于二维材料的拉曼增强基底分别置于相同的红酒中，浸泡相同的时间取出，用无水乙醇清洗表面，用氮

气吹干，置于光学显微镜下观察后再设置激光为514nm，聚焦激光进行拉曼谱图采集，结果如图7所示。可以看出，对比例制得的拉曼增强基底在拉曼图谱特征峰 1500cm^{-1} 处没有峰值，对红酒中的花青素不能起到检测作用；而实施例1和实施例2制得的基于二维材料的拉曼增强基底在 1500cm^{-1} 处均出现峰值，可以对红酒中的花青素起到检测作用，且检测效果优于对比例制得的拉曼增强基底，表明本申请采用的二维材料的拉曼增强效果优于银纳米颗粒。

以上所述是本发明的优选实施方式，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

权 利 要 求

1、一种基于二维材料的拉曼增强基底，其特征在于，包括基底以及设置在所述基底上的二维材料层，所述二维材料层的材质包括石墨烯、黑磷和过渡金属硫族化合物中的至少一种。

2、如权利要求 1 所述的基于二维材料的拉曼增强基底，其特征在于，所述过渡金属硫族化合物包括钛、锆、铪、钒、铌、钽、钼、钨、钨、铼、钴、铈、铪、镍、钨、铂对应的硫化物、硒化物、碲化物中的至少一种。

3、如权利要求 2 所述的基于二维材料的拉曼增强基底，其特征在于，所述过渡金属硫族化合物包括二硫化铌、1T 相的二硫化钼中的至少一种。

4、如权利要求 1 所述的基于二维材料的拉曼增强基底，其特征在于，所述二维材料层的厚度为 0.5nm-500nm。

5、如权利要求 1 所述的基于二维材料的拉曼增强基底，其特征在于，所述二维材料层完全或部分覆盖所述基底，当所述二维材料层部分覆盖所述基底时，所述二维材料层由一个或多个子二维材料层组成，多个所述子二维材料层间隔设置在所述基底上。

6、如权利要求 1 所述的基于二维材料的拉曼增强基底，其特征在于，所述基于二维材料的拉曼增强基底用于检测共振激光在可见光区的物质。

7、如权利要求 1 所述的基于二维材料的拉曼增强基底，其特征在于，所述基底与所述二维材料层通过分子间作用力、共价键和离子键中的至少一种方式结合。

8、一种基于二维材料的拉曼增强基底的制备方法，其特征在于，包括：

提供基底，在所述基底上形成二维材料层，即得到基于二维材料的拉曼增强基底，所述二维材料层的材质包括石墨烯、黑磷、过渡金属硫族化合物中的至少一种。

- 5 9、如权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，在所述基底上形成二维材料层的具体操作为：采用化学气相沉积法或化学剥离法，在所述基底上形成二维材料层，或在辅助基底上形成二维材料层，经剥离和转移使所述二维材料层与所述辅助基底分离，并与所述基底结合。
- 10 10、如权利要求 1-7 任一项所述的基于二维材料的拉曼增强基底在检测共振激光在可见光区的物质中的应用。

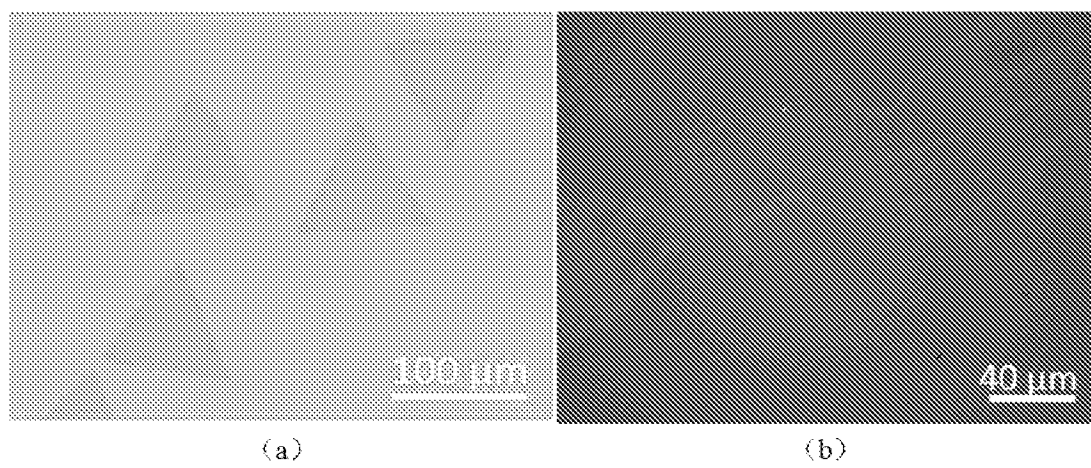


图 1

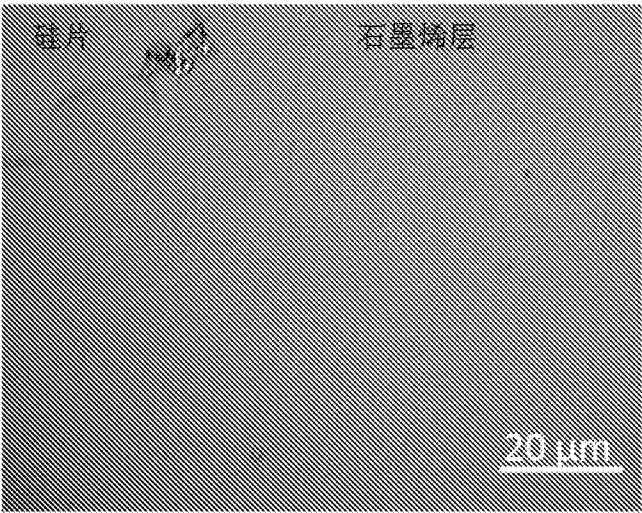


图 2

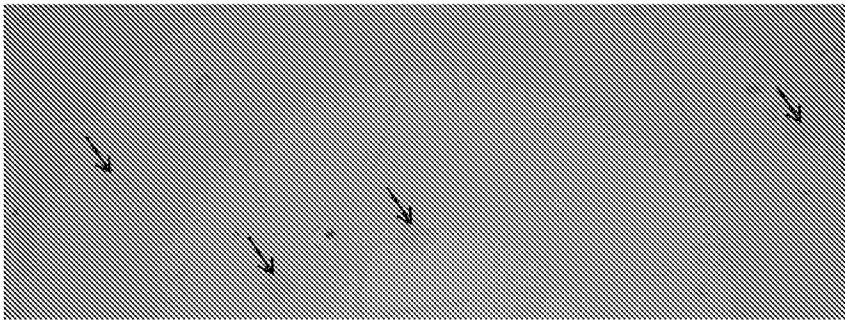


图 3

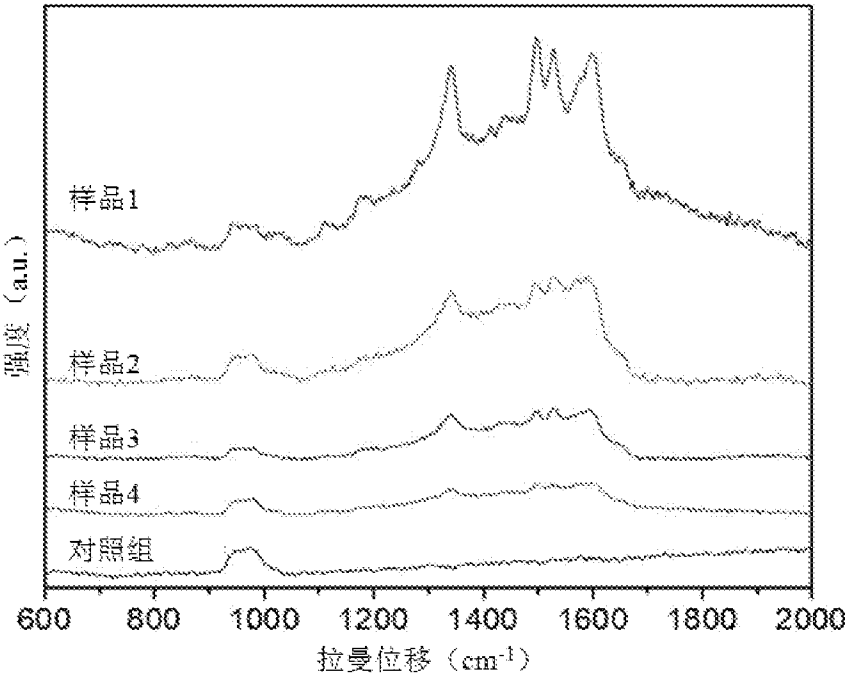


图 4

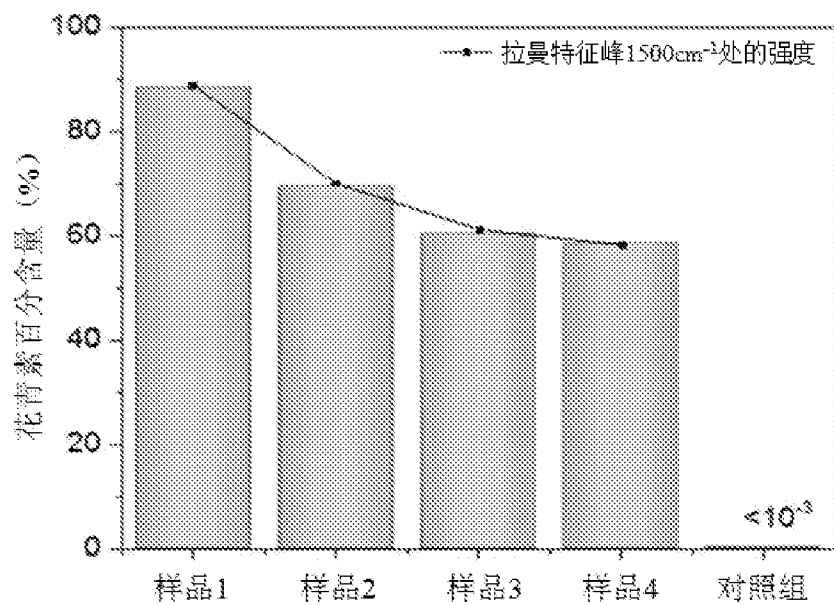


图 5

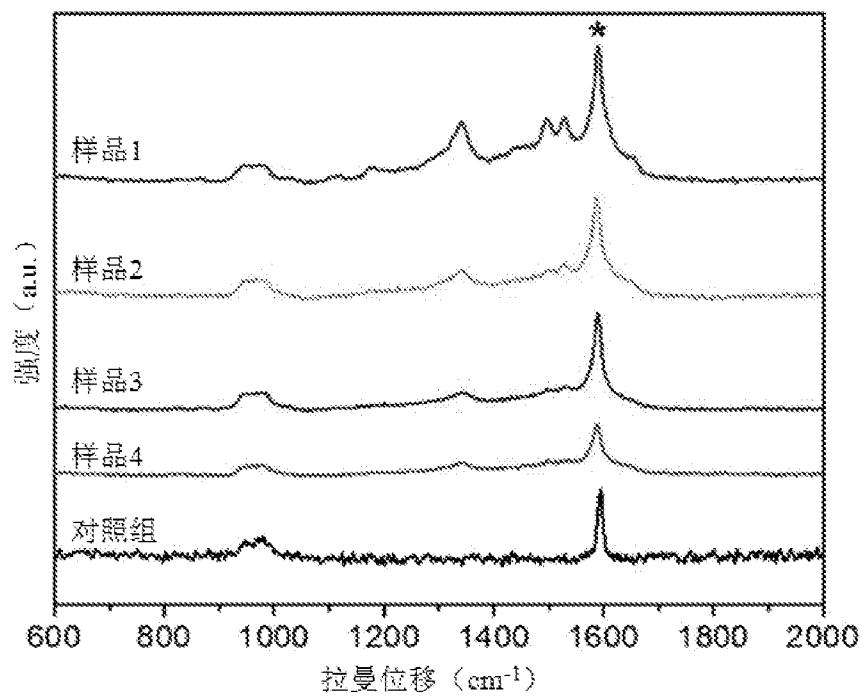


图 6

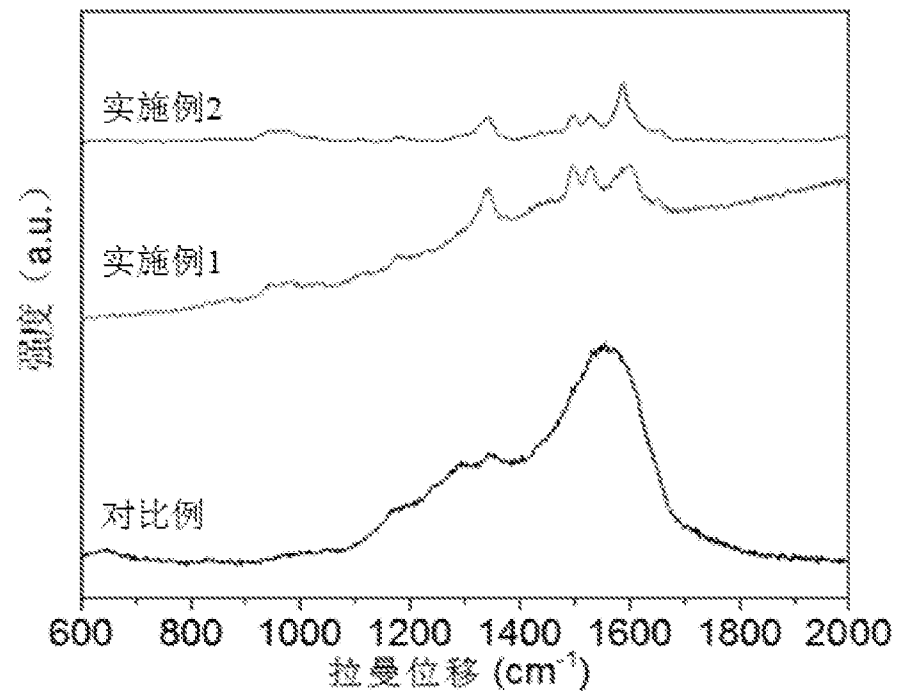


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/117266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 16/26(2006.01)i; C23C 16/28(2006.01)i; C23C 16/30(2006.01)i; C01B 32/186(2017.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C 16/-, C01B 32/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNABS, VEN: 拉曼, 增强, 石墨烯, 黑磷, 硫族, 过渡, 金属, raman, enhanc+, SERS, graphene, black, phosphorus, chalcogenide, sulfide, selenide, telluride, transition, metal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109852945 A (SHENZHEN UNIVERSITY et al.) 07 June 2019 (2019-06-07) claims 1-10	1-10
PX	CN 109975269 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY et al.) 05 July 2019 (2019-07-05) claims 1-10	1, 4-10
X	CN 107121423 A (CHONGQING INSTITUTE OF GREEN AND INTELLIGENT TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 01 September 2017 (2017-09-01) description, paragraphs [0006]-[0024]	1, 2, 4-10
X	CN 103480856 A (NANJING UNIVERSITY OF POSTS AND TELECOMMUNICATIONS) 01 January 2014 (2014-01-01) description, paragraphs [0006]-[0013], and the abstract	1-3, 5-10
X	CN 106623967 A (GUANGDONG HAIERSI LASER MEDICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 May 2017 (2017-05-10) description, paragraphs [0005]-[0026]	1, 5-10
X	US 2017102334 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 13 April 2017 (2017-04-13) description, paragraphs [0004]-[0028]	1, 5-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 2019

Date of mailing of the international search report

09 January 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/117266

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109852945	A	07 June 2019	None			
CN	109975269	A	05 July 2019	None			
CN	107121423	A	01 September 2017	CN	107121423	B	28 June 2019
CN	103480856	A	01 January 2014	None			
CN	106623967	A	10 May 2017	CN	106623967	B	05 July 2019
US	2017102334	A1	13 April 2017	CN	108368469	A	03 August 2018
				EP	3359639	A1	15 August 2018
				US	9863885	B2	09 January 2018
				US	2018100802	A1	12 April 2018
				EP	3359639	A4	14 November 2018
				JP	2019504290	A	14 February 2019
				KR	20180061344	A	07 June 2018
				WO	2017062784	A1	13 April 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/117266

A. 主题的分类 C23C 16/26(2006.01)i; C23C 16/28(2006.01)i; C23C 16/30(2006.01)i; C01B 32/186(2017.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C23C 16/-, C01B 32/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNKI, CNABS, VEN:拉曼, 增强, 石墨烯, 黑磷, 硫族, 过渡, 金属, raman, enhanc+, SERS, graphene, black, phosphorus, chalcogenide, sulfide, selenide, telluride, transition, metal																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109852945 A (深圳大学 等) 2019年 6月 7日 (2019 - 06 - 07) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109975269 A (深圳先进技术研究院 等) 2019年 7月 5日 (2019 - 07 - 05) 权利要求1-10</td> <td>1, 4-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 107121423 A (中国科学院重庆绿色智能技术研究院) 2017年 9月 1日 (2017 - 09 - 01) 说明书第[0006]-[0024]段</td> <td>1-2, 4-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 103480856 A (南京邮电大学) 2014年 1月 1日 (2014 - 01 - 01) 说明书第[0006]-[0013]段, 摘要</td> <td>1-3, 5-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 106623967 A (广东海尔斯激光医疗科技有限公司) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 说明书第[0005]-[0026]段</td> <td>1, 5-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2017102334 A1 (UNIV CALIFORNIA) 2017年 4月 13日 (2017 - 04 - 13) 说明书第[0004]-[0028]段</td> <td>1, 5-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109852945 A (深圳大学 等) 2019年 6月 7日 (2019 - 06 - 07) 权利要求1-10	1-10	PX	CN 109975269 A (深圳先进技术研究院 等) 2019年 7月 5日 (2019 - 07 - 05) 权利要求1-10	1, 4-10	X	CN 107121423 A (中国科学院重庆绿色智能技术研究院) 2017年 9月 1日 (2017 - 09 - 01) 说明书第[0006]-[0024]段	1-2, 4-10	X	CN 103480856 A (南京邮电大学) 2014年 1月 1日 (2014 - 01 - 01) 说明书第[0006]-[0013]段, 摘要	1-3, 5-10	X	CN 106623967 A (广东海尔斯激光医疗科技有限公司) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 说明书第[0005]-[0026]段	1, 5-10	X	US 2017102334 A1 (UNIV CALIFORNIA) 2017年 4月 13日 (2017 - 04 - 13) 说明书第[0004]-[0028]段	1, 5-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 109852945 A (深圳大学 等) 2019年 6月 7日 (2019 - 06 - 07) 权利要求1-10	1-10																					
PX	CN 109975269 A (深圳先进技术研究院 等) 2019年 7月 5日 (2019 - 07 - 05) 权利要求1-10	1, 4-10																					
X	CN 107121423 A (中国科学院重庆绿色智能技术研究院) 2017年 9月 1日 (2017 - 09 - 01) 说明书第[0006]-[0024]段	1-2, 4-10																					
X	CN 103480856 A (南京邮电大学) 2014年 1月 1日 (2014 - 01 - 01) 说明书第[0006]-[0013]段, 摘要	1-3, 5-10																					
X	CN 106623967 A (广东海尔斯激光医疗科技有限公司) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 说明书第[0005]-[0026]段	1, 5-10																					
X	US 2017102334 A1 (UNIV CALIFORNIA) 2017年 4月 13日 (2017 - 04 - 13) 说明书第[0004]-[0028]段	1, 5-10																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																			
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																						
国际检索实际完成的日期 2019年 12月 17日		国际检索报告邮寄日期 2020年 1月 9日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 倪永乐 电话号码 62084096																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/117266

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109852945	A	2019年 6月 7日	无			
CN	109975269	A	2019年 7月 5日	无			
CN	107121423	A	2017年 9月 1日	CN	107121423	B	2019年 6月 28日
CN	103480856	A	2014年 1月 1日	无			
CN	106623967	A	2017年 5月 10日	CN	106623967	B	2019年 7月 5日
US	2017102334	A1	2017年 4月 13日	CN	108368469	A	2018年 8月 3日
				EP	3359639	A1	2018年 8月 15日
				US	9863885	B2	2018年 1月 9日
				US	2018100802	A1	2018年 4月 12日
				EP	3359639	A4	2018年 11月 14日
				JP	2019504290	A	2019年 2月 14日
				KR	20180061344	A	2018年 6月 7日
				WO	2017062784	A1	2017年 4月 13日