



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110052257 A

(43)申请公布日 2019.07.26

(21)申请号 201910202126.X

(22)申请日 2019.03.06

(71)申请人 宁波大学

地址 315211 浙江省宁波市江北区风华路  
818号宁波大学343号信箱

(72)发明人 冯丽华 李萍 王文钦

(51)Int.Cl.

B01J 20/281(2006.01)

B01J 20/286(2006.01)

G01N 21/65(2006.01)

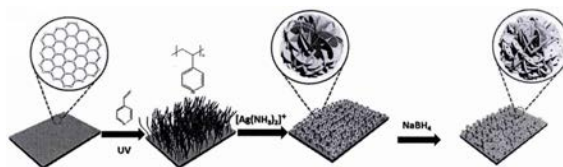
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔  
三维花状微米银复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及石墨烯基复合材料领域,更涉及一种利用硼氢化钠在还原银氨离子时产生氢气进而产生银纳米孔洞,从而得到氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料的制备方法。该制备方法,包括步骤1:氧化石墨烯膜的制备,步骤2:氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶的制备,和步骤3:将氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶浸泡到银氨溶液中10min~12h,然后取出并直接浸泡到NaBH<sub>4</sub>水溶液中30min~2h,取出清洗,得到氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料。该复合材料可以作为一种高灵敏度的SERS活性基底用于对小分子化合物的痕量检测。



1. 一种氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料的制备方法,包括步骤1,步骤2和步骤3,

步骤1:将氧化石墨烯的乙醇溶液滴在硅胶印章上,利用印章压印转移法将氧化石墨烯转移到基材上,乙醇挥发后获得氧化石墨烯膜;

步骤2:将所得的氧化石墨烯膜浸泡到含有4-乙烯基吡啶单体的密封管中,充入氮气,用紫外光照射30-180min,反应结束后取出氧化石墨烯膜并冲洗,得到氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶;

步骤3:将所得氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶直接浸泡到银氨溶液中10min~12h,然后将氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶取出并浸泡到 $\text{NaBH}_4$ 水溶液中30min~2h,取出清洗,得到氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料。

2. 权利要求1所述的氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料的制备方法,其中,步骤1中的氧化石墨烯的乙醇溶液的浓度为 $0.025\text{mg/mL}\sim 0.1\text{mg/mL}$ 。

3. 权利要求1所述的氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料的制备方法,其中,步骤3中的银氨溶液的浓度为 $0.01\text{M}\sim 0.05\text{M}$ 。

4. 权利要求1所述的氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料的制备方法,其中,步骤3中的 $\text{NaBH}_4$ 水溶液浓度为 $0.01\sim 0.1\text{M}$ 。

## 一种氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石墨烯基复合材料领域,更涉及一种利用硼氢化钠在还原银氨离子时,自身分解产生的氢气在三维花状微米银结构表面产生纳米孔洞,从而得到氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 三维花状形貌的银微结构,其本身独特的分级结构使其在表面增强拉曼(surface-enhanced Raman scattering,简称SERS)检测领域获得了高度的重视。通过湿化学方法获得的花状银微结构通常由许多小的银纳米片状结构单元构成,然而现有的合成技术和方法无法对这些小的银纳米片状结构单元进行进一步形貌及结构的调控,例如在其表面形成纳米孔洞。纳米孔洞的存在可以进一步提高三维花状银微结构的比表面积,增大被检测物质的吸附面积。此外,这些纳米孔洞也是拉曼信号增强的“热点”区域,这些对提高SERS检测的灵敏度具有重要的意义。

### 发明内容

[0003] 鉴于目前难以在三维花状银微结构表面产生纳米孔洞,本发明旨在提供一种全新的氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料的制备方法。本发明人等经过深入研究,最终发现:通过“自引发接枝聚合技术”,在氧化石墨烯膜(GO膜)表面接枝聚4-乙烯基吡啶(poly(4-vinylpyridene,P4VP))后,将形成的氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶(GO膜/P4VP)直接浸泡在银氨溶液中,取出再浸泡到含有 $\text{NaBH}_4$ 的水溶液中得到氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料。

即,一种氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料的制备方法,包括步骤1,步骤2和步骤3,

步骤1:将氧化石墨烯(GO)的乙醇溶液滴在硅胶印章上,利用印章压印转移法将GO转移到基材上,乙醇挥发后获得GO膜;

步骤2:将所得的GO膜浸泡到含有4-乙烯基吡啶(4VP)单体的密封管中,充入氮气,用紫外光照射30-180min,反应结束后取出GO膜并冲洗,得到GO膜/P4VP;

步骤3:将所得GO膜/P4VP直接浸泡到银氨溶液中10min~12h,然后将GO膜/P4VP取出并浸泡到 $\text{NaBH}_4$ -水溶液中30min~2h,取出清洗,得到氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料。

本发明具有如下优势:本发明制备的氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料作为表面增强拉曼活性基底,罗丹明6G(Rhodamine 6G,R6G)作为探针分子时,R6G分子的检测极限浓度可以低至 $10^{-10}\text{M}$ ,实现了对有机小分子的痕量检测。

## 附图说明

[0004] 图1为氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料的制备路线图；

图2为氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料的XPS谱图；

图3为不同放大倍率的氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料SEM图；

图4为比较例2制备得到的复合材料的SEM图；

图5为罗丹明R6G (浓度 $10^{-10}$ M) 在氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料基底表面的SERS谱。

## 具体实施方式

[0005] 下面,对本发明进行详细说明。

本发明涉及一种氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料的制备方法,包括步骤1,步骤2和步骤3,

步骤1:将氧化石墨烯(GO)的乙醇溶液滴在硅胶印章上,利用印章压印转移法将GO转移到基材上,乙醇挥发后获得GO膜；

步骤2:将所得的GO膜浸泡到含有4-乙烯基吡啶(4VP)单体的密封管中,充入氮气,用紫外光照射30~180min,反应结束后取出GO膜并冲洗,得到GO膜/P4VP；

步骤3:将所得GO膜/P4VP直接浸泡到银氨溶液中10min~12h,然后将GO膜/P4VP取出并直接浸泡到 $\text{NaBH}_4$ 水溶液中30min~2h,取出清洗,得到氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料。

[0006] 上述步骤1中,关于基材,表面平整的无机材料均可,并无特并限定。从工业入手的容易性角度考虑,优选硅片和玻璃。

[0007] 上述步骤1中,氧化石墨烯(GO)的乙醇溶液的浓度为 $0.025\text{mg/mL}$ ~ $0.1\text{mg/mL}$ ,在此浓度范围内,既能保证GO在乙醇溶液中的均匀分散,又能保证GO在基材表面的成膜性能。

[0008] 上述步骤1中,得到的GO膜的厚度并无特别限定,通常为 $400\text{nm}$ ~ $1000\text{nm}$ 。

[0009] 上述步骤2中,所使用的紫外光的波长为 $350\text{nm}$ 。

[0010] 上述步骤3中,银氨溶液的浓度为 $0.01\text{M}$ ~ $0.05\text{M}$ 。

[0011] 上述步骤3中, $\text{NaBH}_4$ 水溶液浓度为 $0.01$ ~ $0.1\text{M}$ 。

上述步骤3中,GO膜/P4VP从银氨溶液中取出,不需洗涤,直接浸泡在 $\text{NaBH}_4$ 的水溶液中。如果洗涤后再浸泡到 $\text{NaBH}_4$ 的水溶液中,则不能在GO膜/P4VP表面形成银的多孔结构,这是因为:GO膜/P4VP从银氨溶液中取出后,已经在GO膜/P4VP表面形成了三维花状微米银结构,然而三维花状微米银表面依然吸附有银氨溶液,可以在 $\text{NaBH}_4$ 的水溶液中继续被 $\text{NaBH}_4$ 还原,而 $\text{NaBH}_4$ 自身分解产生的氢气,可以在银纳米片表面产生纳米孔洞。

[0012] 下面,通过以下实施例更具体地描述本发明。在此,实施例仅用于说明本发明,不应当解释成对本发明范围的限定。实施本发明是可以在不偏离其精神和范围的情况下进行各种变化和改良。这些变化和改良在所附权利要求的范围之内,应当理解成是本发明的一部分。

[0013] 实施例1

氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料的制备示意图如图1所示。

步骤1:将氧化石墨烯超声分散于乙醇溶液中,配制0.05mg/mL的氧化石墨烯的乙醇溶液。将氧化石墨烯的乙醇溶液滴在硅胶印章上,利用印章压印转移法将GO转移到硅片上,自然干燥去除乙醇,得到GO膜。

步骤2:将所得的GO膜浸泡到含有4-乙烯基吡啶(4VP)单体的密封管中,充入氮气,室温下用波长为350nm的紫外光照射4小时,反应结束后取出GO膜并用氯仿冲洗除去未接枝到GO表面的P4VP聚合物,得到GO膜/P4VP。

步骤3:将所得GO膜/P4VP直接浸泡到0.02M的银氨溶液中4h,然后将GO膜/P4VP取出并直接浸泡到0.02M的 $\text{NaBH}_4$ 水溶液中30min,取出清洗,得到氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料。

图2为氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料的XPS谱图。其中O 1s归属于氧化石墨烯膜;N 1s归属为聚4-乙烯基吡啶,Ag 3d的结合能位置,证明单质Ag已经在氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶表面形成。

图3为不同放大倍率的氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料的SEM图。从中可以发现在氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶表面形成的单质银具有微米尺度的三维花状形貌,且其表面含有大量的纳米孔洞。

#### [0014] 比较例1

步骤1和步骤2同实施例1。步骤3不同,具体如下:将所得GO膜/P4VP直接浸泡到0.02M的银氨溶液中4h,取出清洗并干燥得到最终产品。

通过此方法,可以在GO膜/P4VP表面形成三维花状微米银结构,但是花状微米银结构并无纳米孔洞。

#### [0015] 比较例2

其他条件如实施例1所示,仅把步骤3的GO膜/P4VP浸泡到0.02mol/L硝酸银溶液中,而非0.02mol/L银氨溶液。

最终产物的SEM如图4所示。从图中可以看出,虽然GO膜/P4VP能将银离子还原成单质银,且银表面有纳米孔洞,但是所得的单质银仅具有不规则的颗粒状,并未形成三维花状结构。这也从侧面证实了银氨溶液对形成三维花状微米银结构具有决定性作用,具体原因尚未明确,可能是银氨溶液中络合离子,比银离子有合适的电位促成三维花状形貌的形成。

#### [0016] (参考例)

氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料作为拉曼基底检测罗丹明6G(Rhodamine 6G,R6G)

发明人等选择实施例1得到的氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料作为拉曼基底材料。首先配制 $10^{-10}\text{M}$ 的R6G溶液,然后将50 $\mu\text{L}$  R6G溶液滴到氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料(1cm x 1cm)上,用高纯度的氮气流吹干,用于拉曼测试。图5显示了浓度为 $10^{-10}\text{M}$ 的R6G分子在基底材料上所呈现的拉曼谱图,从图中可以看出,当R6G的浓度低至 $10^{-10}\text{M}$ 时,依然可以从谱图中发现其特征峰( $1507\text{cm}^{-1}$ ),从而证实所得的氧化石墨烯膜/聚4-乙烯基吡啶/多孔三维花状微米银复合材料具有极其优异的SERS增强能力。

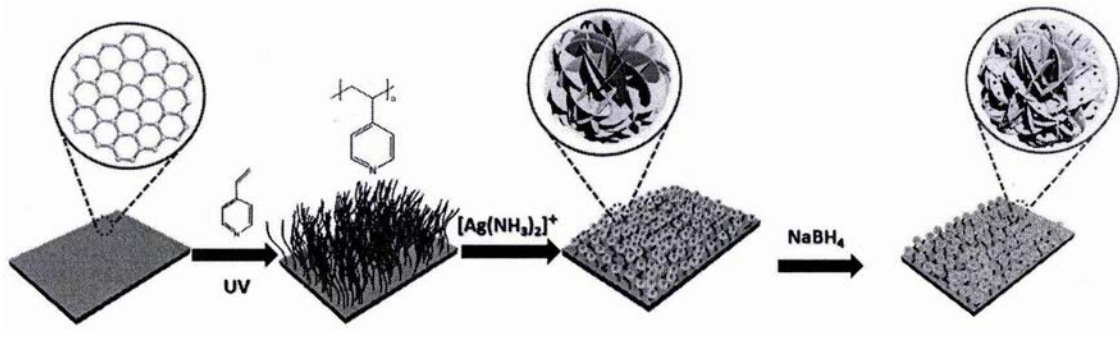


图1

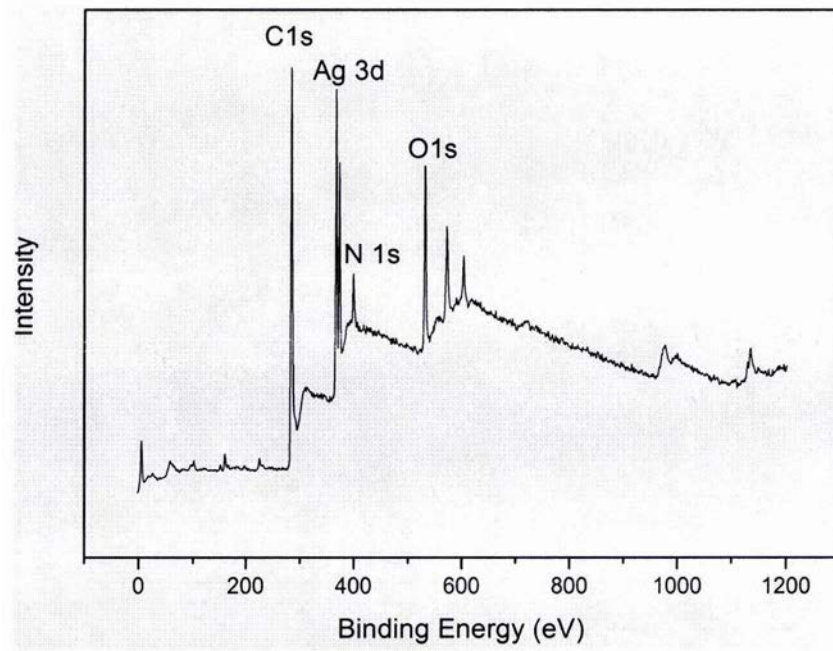


图2

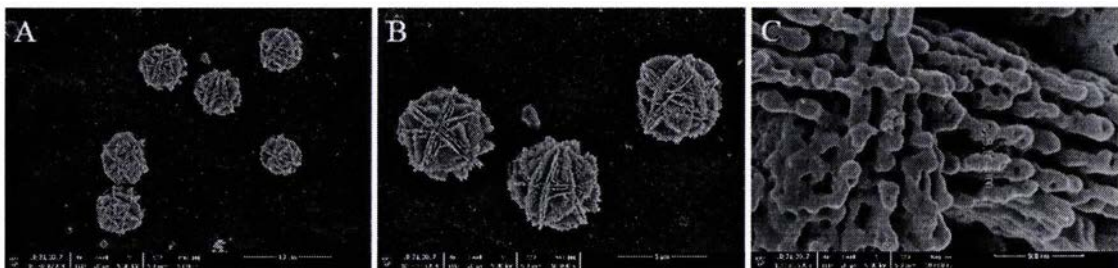


图3

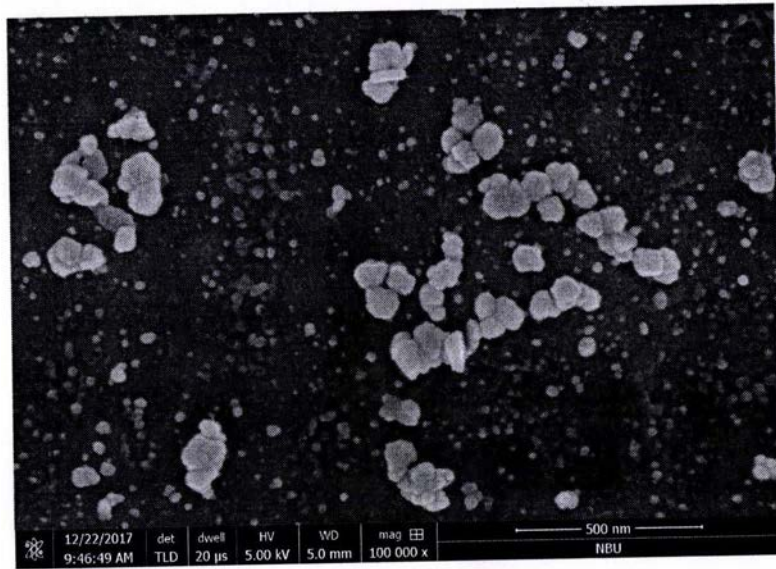


图4

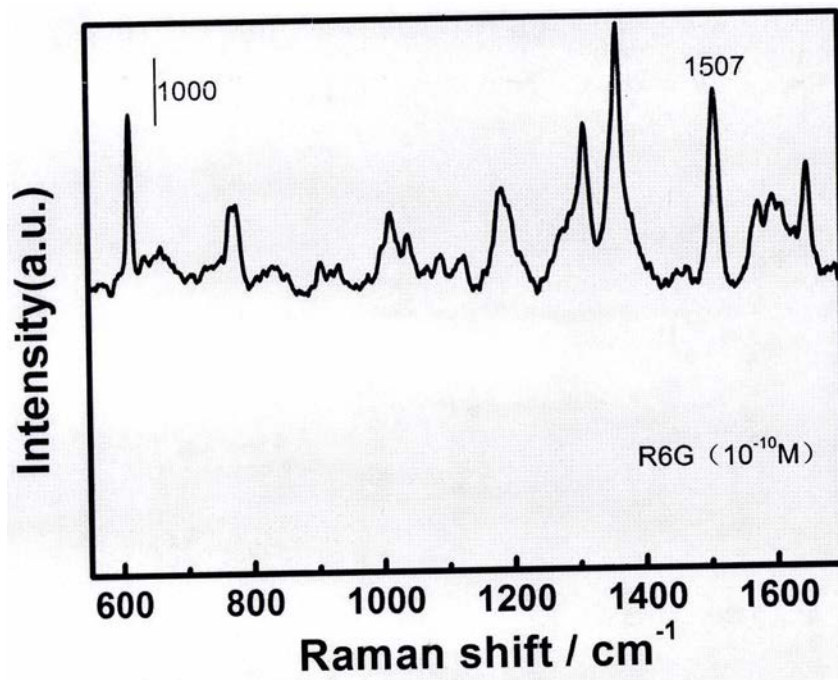


图5