

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102706857 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201210222045. 4

(22) 申请日 2012. 07. 02

(71) 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院
地址 230031 安徽省合肥市蜀山湖路 350 号

(72) 发明人 杨良保 陈晋 马永梅 刘锦淮

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207
代理人 吴胜华

(51) Int. Cl.
G01N 21/65(2006. 01)

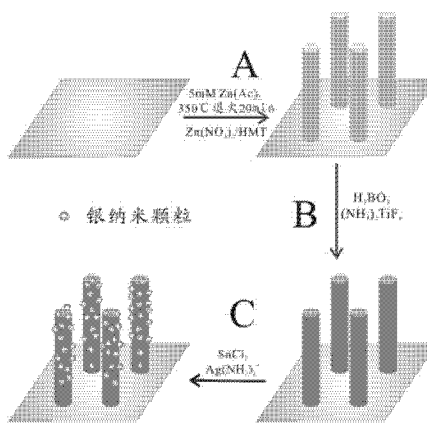
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种多功能表面增强拉曼散射基底的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种多功能表面增强拉曼散射基底的制备方法。该方法包括以下步骤:(1)通过将毛细管内壁先铺上一层 ZnO 种子,在 Zn(NO₃)₂和 HMT 溶液中先生长 ZnO 纳米棒阵列,将毛细管浸于 (NH₄)₂TiF₆和 H₃BO₃中反应即可得到 TiO₂的纳米管阵列;(2)将已经生长有 TiO₂纳米管浸于 SnCl₂中使表层吸附一层二价锡离子,再通过将其浸于 Ag(NH₃)₂⁺中使其还原成银颗粒而得到。与传统的 SERS 基底相比较而言,本发明基于毛细管的多功能 SERS 基底兼具拉曼增强和重复使用的功能,同时该种基底也很方便携带、便于取样,可以实现实时的现场检测。



1. 一种多功能表面增强拉曼散射基底的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 在毛细管内壁构筑 TiO_2 纳米管阵列:通过将毛细管内壁先铺上一层 ZnO 种子,在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 HMT 溶液中先生长 ZnO 纳米棒阵列,将毛细管浸于 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 和 H_3BO_3 中反应即可得到 TiO_2 的纳米管阵列;

(2) 再将银颗粒修饰在 TiO_2 表面:将已经生长有 TiO_2 纳米管浸于 SnCl_2 中使表层吸附一层二价锡离子,再通过将其浸于 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 中使其还原成银颗粒而得到;

利用 TiO_2 纳米管的光催化降解功能和银的拉曼增强效应,使该基底可用作多功能表面增强拉曼散射基底。

一种多功能表面增强拉曼散射基底的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种分析检测技术,具体涉及一种表面增强拉曼光谱检测方法。

背景技术

[0002] 拉曼散射是1928年,由印度科学家C. V. 拉曼在试验中实验发现的,因而这一现象称为拉曼散射,简言之:当光穿过透明介质被分子散射的光会发生频率变化。拉曼光谱和红外光谱一样都是反映分子振动-转动能级的信息,但拉曼散射的信号非常的弱,其强度仅有入射光强的百万分之一,因而在发现之初的一段时期并不广泛的被科学界重视。直到1974年, Fleischmann 等人在对光滑银电极表面进行粗糙化处理后,首次获得吸附在银电极表面上单分子层吡啶分子的高质量的拉曼光谱,其强度与溶液相中的吡啶的拉曼散射信号相比,增强约6个数量级(即一百万倍),这种与粗糙表面有关的拉曼增强效应被称为表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)效应。从此, SERS 逐渐成为一个新的研究热点。

[0003] 自从SERS效应被发现后,各种有拉曼增强效果的SERS基底不断地被制备出,具有超强拉曼增强效果、简便易得的SERS基底一直是研究的热点,近年来,各种具有不同形貌结构的SERS基底不断的被研究人员制得,尽管检测限达到 10^{-12} - 10^{-14} M的SERS基底已经被研究人员所报道,但这些SERS基底的制备过程复杂,所需设备昂贵,并且无法重复使用,会造成能源资源的浪费,离实用还有一定的差距,只能在实验室中存在。虽然具有较高增强效应的SERS基底是科学研究所追求的目标,但获得一种更为实用和廉价的SERS基底显得更加重要。

发明内容

[0004] 1. 发明要解决的技术问题

本发明克服现有技术的不足提供一种取样方便、便于携带、可重复使用,能用于现场检测的具有拉曼增强效应的SERS基底。

[0005] 2. 技术方案

为了解决以上技术问题,本发明是通过以下技术方案予以实现的。

[0006] 一种多功能表面增强拉曼光谱基底的制备方法,包括以下步骤:

(1) 在毛细管内壁构筑 TiO_2 纳米管阵列:通过将毛细管内壁先铺上一层ZnO种子,在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和HMT溶液中先生长ZnO纳米棒阵列,将毛细管浸于 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 和 H_3BO_3 中反应即可得到 TiO_2 的纳米管阵列;

(2) 再将银颗粒修饰在 TiO_2 表面:将已经生长有 TiO_2 纳米管浸于 SnCl_2 中使表层吸附一层二价锡离子,再通过将其浸于 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 中使其还原成银颗粒而得到;

利用 TiO_2 纳米管的光催化降解功能和银的拉曼增强效应,使该基底可用作多功能的SERS基底。

[0007] 本发明科学原理分析:

一、将毛细管内壁先用 $Zn(Ac)_2$ 的乙醇溶液处理,在 $350^\circ C$ 下处理 20min,使毛细管内壁产生一层 ZnO 种子。将内壁有 ZnO 种子的毛细管浸于 $Zn(NO_3)_2$ 和六亚甲基四胺(HMT)溶液在 $90^\circ C$ 下反应,可以得到氧化锌的纳米棒阵列,经过在 $(NH_4)_2TiF_6$ 和 H_3BO_3 中反应即可得到氧化钛的纳米管阵列。由于二氧化钛具有光催化降解的功能,因此,该 SERS 活性基底就会产生光降解的作用,从而使其具有重复可循环使用的功能。

[0008] 二、在二氧化钛纳米管表面修饰了银颗粒后,由于银具有 SERS 增强效应,即可以产生拉曼增强,从而使该基于毛细管的多功能 SERS 基底兼具拉曼增强和重复使用的功能。

[0009] 3. 有益效果

传统的 SERS 基底都是构筑于平面上的,在实际操作时需要将待测的目标物溶液用其他工具(如移液枪)滴加在基底上,待干后在拉曼光谱下检测,其操作步骤较多,不方便携带,不适于现场检测。本发明基于毛细管的 SERS 基底由于毛细作用可以不需要其他工具的辅助操作,同时由于内壁生长有一层 TiO_2 阵列,使其具有光催化降解的性能,可以实现 SERS 基底的重复使用,且所需样品量少、便于携带、便于取样,可以实现实时的现场检测。

附图说明

[0010] 图 1 为本发明多功能毛细管表面增强拉曼基底制备方法的技术方案示意图。

[0011] 图 2 为 ZnO 阵列转变为 TiO_2 阵列的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

[0012] 图 3 为 Ag 纳米颗粒修饰的二氧化钛纳米管阵列的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

[0013] 图 4 为在本发明多功能 SERS 基底上吸附 R6G 后的拉曼光谱图。

具体实施方式

[0014] 以下结合附图对本发明作进一步的说明。

[0015] 如图 1 所示,多功能的毛细管表面增强拉曼基底制备方法包括以下步骤:A:在毛细管内壁用热分解的方法产生一层 ZnO 种子,再让毛细管在 $Zn(NO_3)_2$ 和 HMT 溶液中生长 ZnO 阵列;B:将 ZnO 阵列转变为 TiO_2 阵列;C:在 TiO_2 纳米管外修饰上银颗粒。

[0016] 图 2 为 ZnO 阵列转变为 TiO_2 阵列的扫描电子显微镜图。它由 A、B、C、D 四部分组成,其中,A:大范围生长的氧化锌纳米棒阵列扫描电镜图;B:大范围的二氧化钛纳米管阵列扫描电镜图;C:对图 A 的局部放大图,可见整齐排列的氧化锌纳米棒阵列;D:对图 B 的局部放大图,可以看见二氧化钛纳米管阵列整齐的生长于毛细管内壁。

[0017] 图 3 为 Ag 纳米颗粒修饰的二氧化钛纳米管阵列的扫描电子显微镜 (SEM) 图。它由 A、B 两部分组成,其中,A:毛细管内壁银颗粒修饰的二氧化钛纳米管阵列的扫描电镜图;B:对图 A 的局部放大图,可见银颗粒已均匀的修饰在氧化钛纳米管的表面。

[0018] 以下结合实施例对本发明作进一步的描述,但本发明不局限于下述实施例。

[0019] 实施例 1

在毛细管内壁构筑 TiO_2 纳米管阵列:

首先,使醋酸锌的乙醇溶液进入毛细管内部,在烘箱中 60 摄氏度得出条件下干燥后,350 摄氏度的条件下退火 20 分钟,这样就可以使其内壁产生一层氧化锌的种子。然后,将该毛细管置于 $Zn(NO_3)_2$ 和 HMT 溶液中在 90 度下反应 90 分钟,即可在内壁生长一层 ZnO 阵列。ZnO 阵列在 $(NH_4)_2TiF_6$ 和 H_3BO_3 中反应 90 分钟,就可以得到氧化钛的纳米管阵列。图 2A 和

C分别是不同放大倍数下的氧化锌阵列的SEM照片,可见大范围内分布的氧化锌阵列;图2B和D是将氧化锌置换为氧化钛的SEM照片。

[0020] 实施例 2

将银颗粒修饰在 TiO_2 表面:

将生长有氧化钛纳米管阵列的毛细管先浸于 0.05g/20mL 的二氯亚锡水溶液中,一小时后用二次水冲洗数次,这样氧化钛表面会吸附一层二价锡离子。再将其置于 1mmol/L 的银氨溶液中,30 分钟后取出、洗净,即可得到银颗粒修饰的氧化钛纳米管阵列,如图 3 所示。

[0021] 实施例 3

检测本发明 SERS 基底是否具备拉曼增强和重复使用功能:

在基底上吸附 10^{-5}mol/L 的 R6G(化学名为罗丹明 6G)乙醇溶液后在拉曼光谱仪下检测,可得到较强的增强信号,而基底在经过光照催化降解之后,SERS 信号消失,基底在重复使用 5 次后依然可以使用,且信号无明显减弱。如图 4 所示,1 ~ 5 分别表示基底吸附 R6G 后的信号;“光降解”代表经光照催化降解后的 SERS 信号,可以看出已经没有 R6G 的特征峰。以上实验证明该基底具有拉曼增强功能同时具备催化降解有机物的功能,可以循环使用。

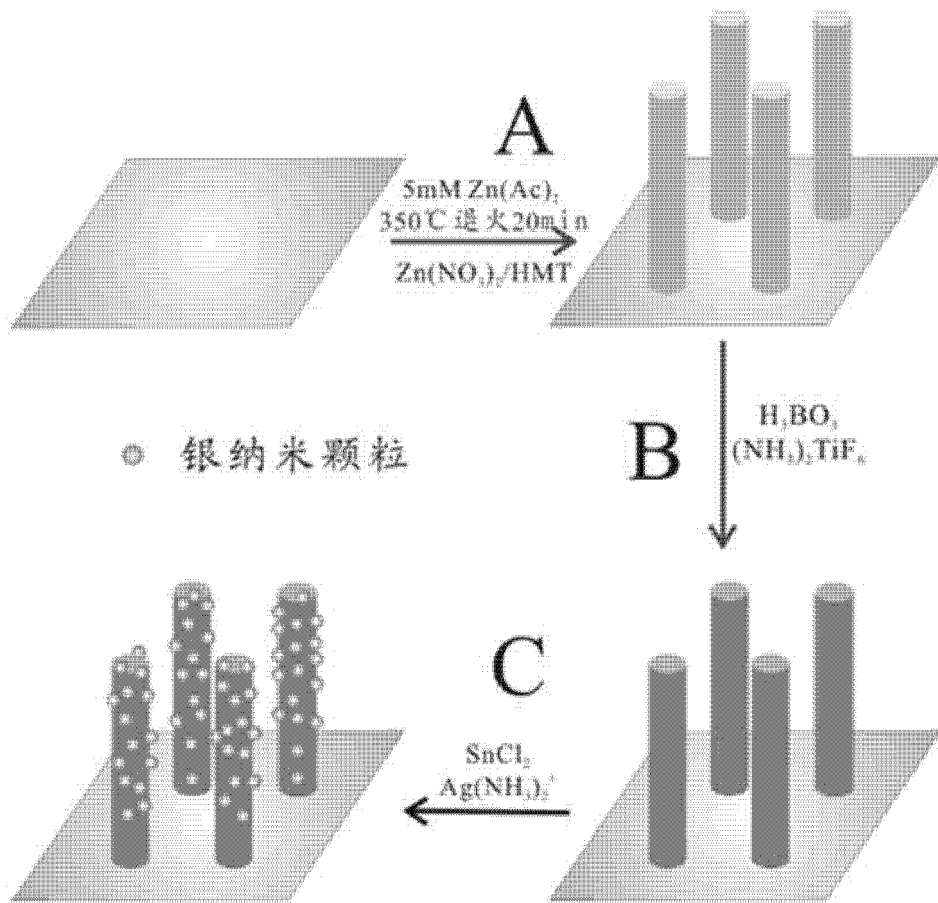


图 1

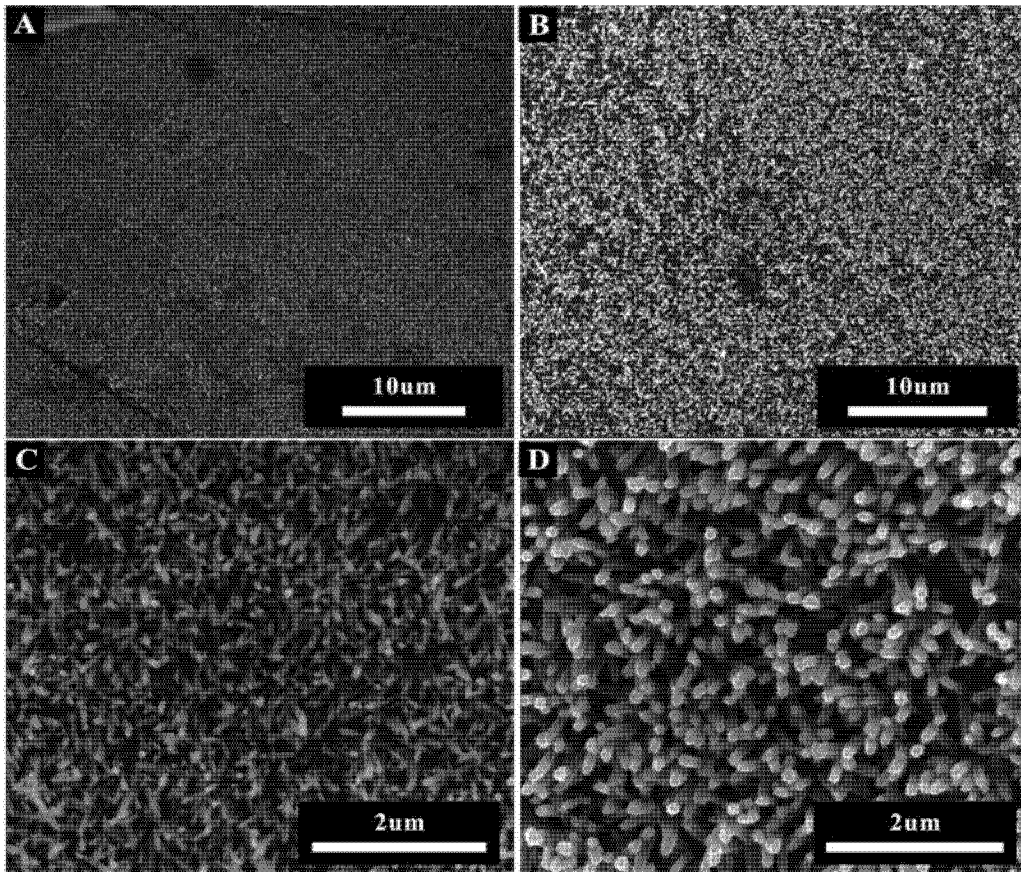


图 2

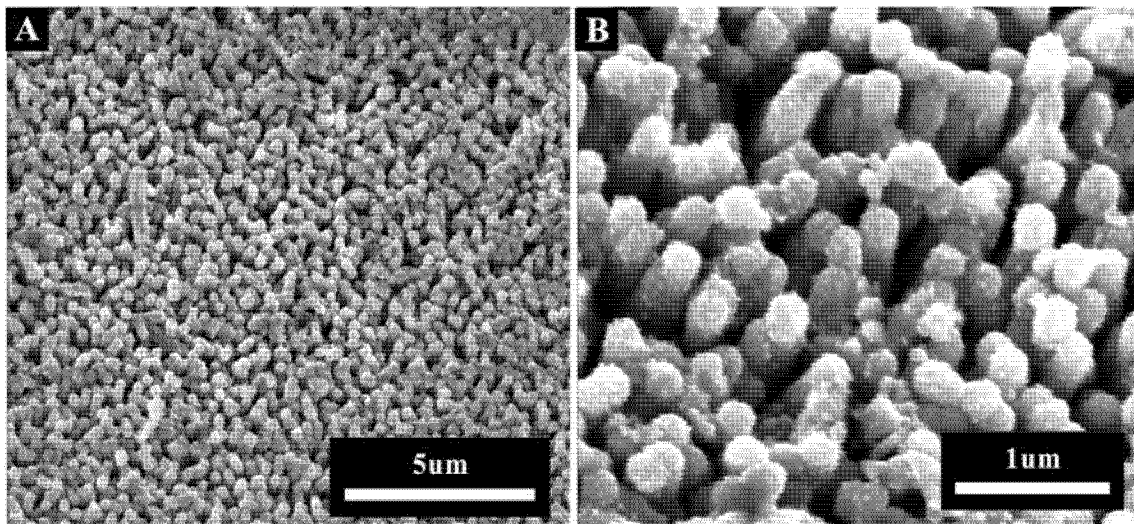


图 3

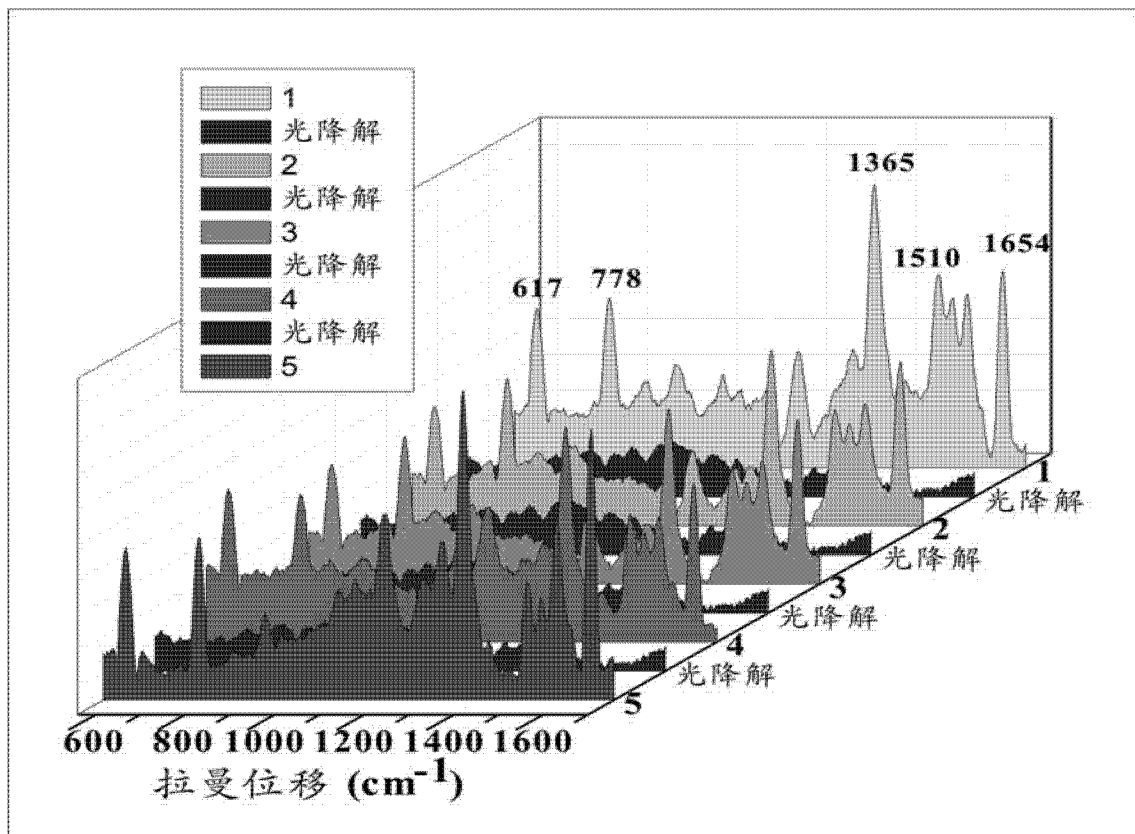


图 4