



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106970067 B

(45)授权公告日 2019.12.20

(21)申请号 201710346578.6

(22)申请日 2017.05.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106970067 A

(43)申请公布日 2017.07.21

(73)专利权人 佳木斯大学
地址 154000 黑龙江省佳木斯市向阳区四
丰路48号

(72)发明人 杨立滨 江欣 沈宇 李秀玲
杨铭 尹迪

(74)专利代理机构 哈尔滨市文洋专利代理事务
所(普通合伙) 23210
代理人 王艳萍

(51)Int.Cl.
G01N 21/65(2006.01)

(56)对比文件

Mohamad Amin Abdolahi Sadatlu等
.Synthesis of mesoporous TiO₂ structures
through P123 copolymer as the structural
directing agent and assessment of their
performance in dye-sensitized solar
cells.《Solar Energy》.2016,第24-34页.
Mohamed B. Zakaria等.Preparation of
Mesoporous Titania Thin Films with Well-
Crystallized Frameworks by Using
Thermally Stable Triblock Copolymers.
《European journal of Inorganic
Chemistry》.2013,第2330-2335页.

审查员 李步骞

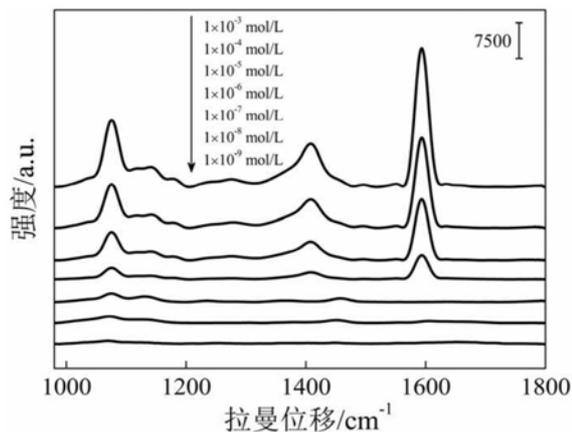
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的
制备和应用方法

(57)摘要

一种介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的
制备和应用方法,它涉及表面增强拉曼散射活
性基底的制备和应用方法。它是要解决现有的
TiO₂纳米粒子作为表面增强拉曼散射活性基底
时活性较弱的技术问题。本发明的方法:将P123
加入乙醇、水和浓硝酸混合液中,得到P123溶
液;将钛酸四丁酯溶液滴入P123溶液中搅拌,得
到溶胶;溶胶经水热和焙烧,得到介孔TiO₂表
面增强拉曼散射活性基底。应用:将被测物质
表面修饰到介孔TiO₂表面增强拉曼散射活
性基底上,再进行表面增强拉曼散射测试即可。
本发明的活性基底最低检测浓度达到10⁻⁸M,可
用于检测药物分子。



1. 一种介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的制备方法,其特征在于该方法按以下步骤进行:

一、按体积比(20~25):(5~7):1将乙醇、水和浓硝酸混合均匀,再加入三嵌段共聚物P123,超声分散30~60min,得到P123溶液;其中P123溶液中P123的质量百分浓度为3%~16%;

二、按体积比为1:1将钛酸四丁酯和无水乙醇混合均匀,得到钛酸四丁酯溶液;

三、在搅拌条件下,将钛酸四丁酯溶液滴入P123溶液中,滴加结束后,升温至30~35℃,剧烈搅拌90~120min后,再缓慢搅拌30~60min,得到溶胶;其中P123与钛酸四丁酯的质量比为(1~5):5;

四、将溶胶转移至水热釜中,放入烘箱120~130℃下水热反应24~28h,自然冷却至室温,倒掉废液后,将得到的水热产物放入烘箱中在60~70℃下干燥12~24h,自然冷却后,得到前驱物;

五、将前驱物放在马弗炉中,升温至440~460℃焙烧3~5h,将所得白色固体放入研钵中研磨成粉末,得到介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底。

2. 根据权利要求1所述的一种介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的制备方法,其特征在于步骤三中剧烈搅拌的转速为2500~3000转/分;缓慢搅拌的转速为500~1000转/分。

3. 根据权利要求1或2所述的一种介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的制备方法,其特征在于步骤三中P123与钛酸四丁酯的质量比为(2~3):5

4. 根据权利要求1或2所述的一种介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的制备方法,其特征在于步骤三中,在将钛酸四丁酯溶液滴入P123溶液中的过程中保持溶液中pH为3。

5. 根据权利要求1或2所述的一种介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的制备方法,其特征在于步骤五中的升温速率为2~4℃/min。

6. 权利要求1制备的一种介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的应用方法,其特征在于该方法如下:将介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底分散到被测物质的乙醇溶液中,室温下磁力搅拌3~5h;然后将混合物离心分离出来,用乙醇洗涤后再离心,固相物自然干燥后,即得到被测物质表面修饰的TiO₂纳米粒子;再进行表面增强拉曼散射测试即可。

7. 根据权利要求6所述的一种介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的应用方法,其特征在于被测物质的浓度为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-8}$ M。

一种介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的制备和应用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及表面增强拉曼散射活性基底及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 表面增强拉曼散射 (Surface-enhanced Raman Scattering, SERS) 效应是由于分子等物种吸附或非常靠近于具有某种纳米结构的表面时,其Raman信号强度比其体相分子具有显著增强的现象。随着纳米技术的不断发展,SERS技术已经发展成为一种探测表界面特性和分子间相互作用、表征分子吸附行为和分子结构的有效工具和手段。SERS的产生需要借助于具有SERS活性的基底,自从SERS被发现以来,关于新型基底的制备及增强机理的研究一直是人们关注的热点。目前,SERS活性基底主要有贵金属(Au、Ag、Cu)、过渡金属和半导体几大类,其中半导体材料TiO₂由于无毒、廉价、易得、化学稳定而被用作SERS活性基底。如,在2008年第112卷20095-20098 页的《物理化学C》上发表的文章《TiO₂纳米粒子上吸附分子的增强拉曼散射发现:电荷转移贡献》中公开了一种通过溶胶-水热法制备出的粒径较小的锐钛矿型TiO₂纳米粒子作为SERS基底。该研究首次发现了半导体TiO₂的SERS增强效应,但这种TiO₂纳米粒子由于具有较低的表面性能(表面缺陷),因此作为SERS活性基底的增强能力较弱。2009年第131卷6040-6041页的《美国化学会志》上发表的文章《半导体纳米粒子(TiO₂杂化复合物)的SERS》中公开了一种小尺寸TiO₂胶体粒子与烯二醇类分子复合物的SERS研究。该研究虽然成功地观测到了与TiO₂粒子复合的分子的SERS信号,但此TiO₂基底的SERS增强能力明显地依赖于激发光的能量,该报道提供的TiO₂基底在实际应用中受到了极大限制。

[0003] 目前为止,基于表面活性位点调控策略,制备具有介孔结构的TiO₂纳米粒子作为高性能SERS活性基底的研究尚未见报道。

发明内容

[0004] 本发明是要解决现有的TiO₂纳米粒子作为表面增强拉曼散射(SERS)活性基底时活性较弱的技术问题,而提供一种介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的制备和应用方法。

[0005] 本发明的介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的制备方法,按以下步骤进行:

[0006] 一、按体积比(20~25):(5~7):1将乙醇、水和浓硝酸混合均匀,再加入三嵌段共聚物P123,超声分散30~60min,得到P123溶液;其中P123溶液中P123的质量百分浓度为3%~16%;

[0007] 二、按体积比为1:1将钛酸四丁酯和无水乙醇混合均匀,得到钛酸四丁酯溶液;

[0008] 三、在搅拌条件下,将钛酸四丁酯溶液滴入P123溶液中,滴加结束后,升温至30~35℃,剧烈搅拌90~120min后,再缓慢搅拌30~60min,得到溶胶;

[0009] 四、将溶胶转移至水热釜中,放入烘箱120~130℃下水热反应24~28h,自然冷却至室温,倒掉废液后,将得到的水热产物放入烘箱中在60~70℃下干燥12~24h,自然冷却

后,得到前驱物;

[0010] 五、将前驱物放在马弗炉中,升温至440~460℃焙烧3~5h,将所得白色固体放入研钵中研磨成粉末,得到介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底。

[0011] 上述的介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的应用方法如下:将介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底分散到被测物质的乙醇溶液中,室温下磁力搅拌3~5h;然后将混合物离心分离出来,用乙醇洗涤后再离心,固相物自然干燥后,即得到被测物质表面修饰的TiO₂纳米粒子;再进行表面增强拉曼散射测试即可。

[0012] 本发明采用三嵌段共聚物P123辅助的溶胶-水热法,通过P123作为保护剂使介孔TiO₂拥有丰富的表面氧空位,即表面SERS活性位点,制备一种高活性介孔TiO₂,并首次将其作为表面增强拉曼散射(SERS)活性基底,解决了普通TiO₂SERS活性较弱的问题,实现了TiO₂基底形式的多元化。制备方法简单,原料成本低,无毒无害,环境友好,而且具有良好的SERS增强能力,并能够实现TiO₂作为SERS基底的超低浓度检测,拓展了SERS技术及半导体SERS活性基底的应用范围。

[0013] 本发明的介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底能有效的检测药物分子,最低检测浓度达到10⁻⁸M,这比普通TiO₂降低了三个数量级,检测灵敏。与常用的金属SERS基底相比,本发明的这个新型SERS基底表面态丰富、稳定性好、保质期长、增强性能优异,并且能方便快速的对吸附分子进行有效的SERS研究。

附图说明

[0014] 图1是试验1和对比试验1中在不同煅烧温度下得到的TiO₂纳米粒子的表面增强拉曼光谱图;

[0015] 图2是对比试验2中不同P123加入量条件下得到的TiO₂纳米粒子的表面增强拉曼光谱图;

[0016] 图3是试验1中T=450℃煅烧制备的介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底3P-mTiO₂的检测能力测试图;

[0017] 图4是对比试验2制备的TiO₂检测能力测试图;

[0018] 图5是试验1中T=450℃煅烧制备的介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的稳定性测试图。

具体实施方式

[0019] 具体实施方式一:本实施方式的介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的制备方法,按以下步骤进行:

[0020] 一、按体积比(20~25):(5~7):1将乙醇、水和浓硝酸混合均匀,再加入三嵌段共聚物P123,超声分散30~60min,得到P123溶液;其中P123溶液中P123的质量百分浓度为3%~16%;

[0021] 二、按体积比为1:1将钛酸四丁酯和无水乙醇混合均匀,得到钛酸四丁酯溶液;

[0022] 三、在搅拌条件下,将钛酸四丁酯溶液滴入P123溶液中,滴加结束后,升温至30~35℃,剧烈搅拌90~120min后,再缓慢搅拌30~60min,得到溶胶;

[0023] 四、将溶胶转移至水热釜中,放入烘箱120~130℃下水热反应24~28h,自然冷却

至室温,倒掉废液后,将得到的水热产物放入烘箱中在60~70℃下干燥12~24h,自然冷却后,得到前驱物;

[0024] 五、将前驱物放在马弗炉中,升温至440~460℃焙烧3~5h,将所得白色固体放入研钵中研磨成粉末,得到介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底。

[0025] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤三中剧烈搅拌的转速为2500~3000转/分;其它与具体实施方式一相同。

[0026] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二不同的是步骤三中缓慢搅拌的转速为500~1000转/分;其它与具体实施方式一或二相同。

[0027] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是步骤三中P123与钛酸四丁酯的质量比为(1~5):5;其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0028] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是步骤三中P123与钛酸四丁酯的质量比为(2~3):5;其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0029] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是步骤三中,在将钛酸四丁酯溶液滴入P123溶液中的过程中保持溶液中pH为3;其它与具体实施方式一至五之一相同。

[0030] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是步骤五中的升温速率为2~4℃/min;其它与具体实施方式一至六之一相同。

[0031] 具体实施方式八:本实施方式一制备的介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的应用方法如下:将介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底分散到被测物质的乙醇溶液中,室温下磁力搅拌3~5h;然后将混合物离心分离出来,用乙醇洗涤后再离心,固相物自然干燥后,即得到被测物质表面修饰的TiO₂纳米粒子;再进行表面增强拉曼散射测试即可。

[0032] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式八不同的是被测物质的浓度为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-8} \text{M}$;其它与具体实施方式八相同。

[0033] 用以下试验验证本发明的有益效果:

[0034] 试验1:本试验的介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底的制备方法,按以下步骤进行:

[0035] 一、将20mL乙醇、5mL水和1mL质量百分浓度为60%的浓硝酸混合均匀,再加入m=3g三嵌段共聚物P123,超声分散30min,得到P123溶液;

[0036] 二、将5mL钛酸四丁酯和5mL无水乙醇混合均匀,得到钛酸四丁酯溶液;

[0037] 三、在搅拌条件下,将钛酸四丁酯溶液以2~3秒1滴的滴加速度滴入P123溶液中,滴加结束后,升温至35℃,以3000转/分的转速剧烈搅拌90min后,再以1000转/分的转速缓慢搅拌30min,得到溶胶;

[0038] 四、将溶胶转移至水热釜中,放入烘箱120℃下水热反应24h,自然冷却至室温,倒掉废液后,将得到的水热产物分散到表面皿中,将表面皿放入烘箱中在60℃下干燥12h,自然冷却后,得到前驱物;

[0039] 五、将前驱物放在马弗炉中,以3℃/min的升温速率分别升温至T=400、450、500℃焙烧4h,将所得白色固体分别放入研钵中研磨成粉末,得到不同温度煅烧获得的介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底,记为3P-mTiO₂。

[0040] 再做下面的对比试验:

[0041] 对比试验1:将试验1的步骤一中的三嵌段共聚物P123的加入量替换成 $m=0\text{g}$,其它与试验1相同,得到做为对比的 TiO_2 纳米粒子,记为 TiO_2 。

[0042] 将试验1与对比试验1中在不同煅烧温度(400、450、500 $^\circ\text{C}$)下得到的 TiO_2 纳米粒子进行表面增强拉曼散射测试,测试的步骤如下:将20mg试验1制备的介孔 TiO_2 表面增强拉曼散射活性基底和对比试验1制备的 TiO_2 纳米粒子分别分散到8mL浓度为 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 的4-MBA乙醇溶液中,室温下磁力搅拌3h;然后将混合物放入离心机中以9500 转/分的速度离心12分钟,之后用乙醇洗涤后再离心,固相物自然干燥后,即得到探针分子4-MBA表面修饰的 TiO_2 纳米粒子。采用英国雷尼绍公司Renishaw 1000model型共聚焦显微拉曼光谱仪进行表面增强拉曼散射测试,激发光源的波长为532nm。得到的拉曼光谱如图1所示,从图1可以清楚地看到,只有当煅烧温度为450 $^\circ\text{C}$ 时,所制备的介孔 TiO_2 表面增强拉曼散射活性基底与普通 TiO_2 基底相比,其SERS增强能力显著提高。而在400和500 $^\circ\text{C}$ 条件下得到的介孔 TiO_2 纳米粒子的增强效果较差,这是因为当煅烧温度在400 $^\circ\text{C}$ 时,保护剂残留过多,其占据着介孔 TiO_2 SERS基底的有效活性位点,而当煅烧温度为500 $^\circ\text{C}$ 时, TiO_2 介孔骨架坍塌,导致比表面积降低,活性位点数减少,从而影响了所制备介孔 TiO_2 的SERS性能,即温度过高或过低都不利。

[0043] 对比试验2:将试验1中的步骤一中的三嵌段共聚物P123的加入量替换成 $m=0、1、2、4、5\text{g}$;将试验1中的步骤五中的煅烧温度固定为 $T=450^\circ\text{C}$ 。其它与试验1相同,得到做为对比的 TiO_2 纳米粒子,依次分别记为 $\text{TiO}_2、1\text{P-mTiO}_2、2\text{P-mTiO}_2、4\text{P-mTiO}_2、5\text{P-mTiO}_2$ 。

[0044] 将对比试验2制备的 $\text{TiO}_2、1\text{P-mTiO}_2、2\text{P-mTiO}_2、4\text{P-mTiO}_2、5\text{P-mTiO}_2$ 与试验1中 $T=450^\circ\text{C}$ 煅烧制备的 3P-mTiO_2 各20mg分别分散到8mL浓度为 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 的4-MBA乙醇溶液中,室温下磁力搅拌3h;然后将混合物放入离心机中以9500转/分的速度离心12分钟,之后用乙醇洗涤后再离心,固相物自然干燥后,即得到探针分子4-MBA表面修饰的 TiO_2 纳米粒子。采用英国雷尼绍公司Renishaw 1000model型共聚焦显微拉曼光谱仪进行表面增强拉曼散射测试,激发光源的波长为532nm。得到的拉曼光谱如图2所示,从图2可以看出,不同基底上的增强程度不同,其中,4-MBA分子吸附在 3P-mTiO_2 上表现出最大的SERS增强,在 2P-mTiO_2 上表现出较好的SERS增强,其它增强不明显。这表明,保护剂的加入量为2~3g时所制备的介孔 TiO_2 具有较高SERS性能。这是由于与普通的 TiO_2 相比,在保护剂用量适宜的条件下制备出的介孔 TiO_2 具有更多的活性位点,即表面氧空位,从而提高了探针分子的SERS信号。

[0045] 试验1中 $T=450^\circ\text{C}$ 煅烧制备的介孔 TiO_2 表面增强拉曼散射活性基底 3P-mTiO_2 的检测能力测试,具体如下:向8mL浓度为 $1 \times 10^{-3}、1 \times 10^{-4}、1 \times 10^{-5}、1 \times 10^{-6}、1 \times 10^{-7}、1 \times 10^{-8}$ 和 $1 \times 10^{-9}\text{M}$ 的4-MBA乙醇溶液中分别加入20mg试验1制备的介孔 TiO_2 表面增强拉曼散射活性基底 3P-mTiO_2 ,室温下磁力搅拌3h;然后将混合物放入离心机中以9500转/分的速度离心12分钟,之后用乙醇洗涤后再离心,固相物自然干燥后,即得到探针分子4-MBA表面修饰的 TiO_2 纳米粒子。采用英国雷尼绍公司Renishaw 1000model型共聚焦显微拉曼光谱仪进行表面增强拉曼散射测试,激发光源的波长为532nm。得到的拉曼光谱如图3所示,从图3中可以看出,4-MBA特征峰的强度随着4-MBA溶液浓度的降低而减弱。当4-MBA浓度低至 $1 \times 10^{-9}\text{M}$ 时,难以观察到明显的SERS信号。因此, $1 \times 10^{-8}\text{M}$ 是SERS基底 3P-mTiO_2 检测吸附分子的最低浓度。

[0046] 对比试验2制备的 TiO_2 检测能力测试,具体如下:向8mL浓度为 $1 \times 10^{-3}、1 \times 10^{-4}、1 \times 10^{-5}、1 \times 10^{-6}\text{M}$ 的4-MBA乙醇溶液中分别加入20mg对比试验2制备的 TiO_2 ,室温下磁力搅拌

3h;然后将混合物放入离心机中以9500转/分的速度离心12分钟,之后用乙醇洗涤后再离心,固相物自然干燥后,即得到探针分子4-MBA表面修饰的TiO₂纳米粒子。采用英国雷尼绍公司Renishaw 1000model型共聚焦显微拉曼光谱仪进行表面增强拉曼散射测试,激发光源的波长为532nm。得到的拉曼光谱如图4所示,对比试验2制备的普通TiO₂作为SERS基底的最低检测浓度为 1×10^{-5} M。从图3和图4的对比可知试验1制备的介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底3P-mTiO₂的检测能力显著高于普通TiO₂。

[0047] 试验1中T=450℃煅烧制备的介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底3P-mTiO₂的稳定性测试,具体如下:将试验1制备的介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底3P-mTiO₂在室温条件下存放3个月和6个月后,与利用试验1的方法新制备的介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底3P-mTiO₂同时进行拉曼光谱测试,得到光谱图如图5所示,从图5可以看出,介孔TiO₂表面增强拉曼散射活性基底3P-mTiO₂具有优异的稳定性,可以作为一种可靠的、低成本的SERS活性基底而广泛应用于实际SERS检测领域。

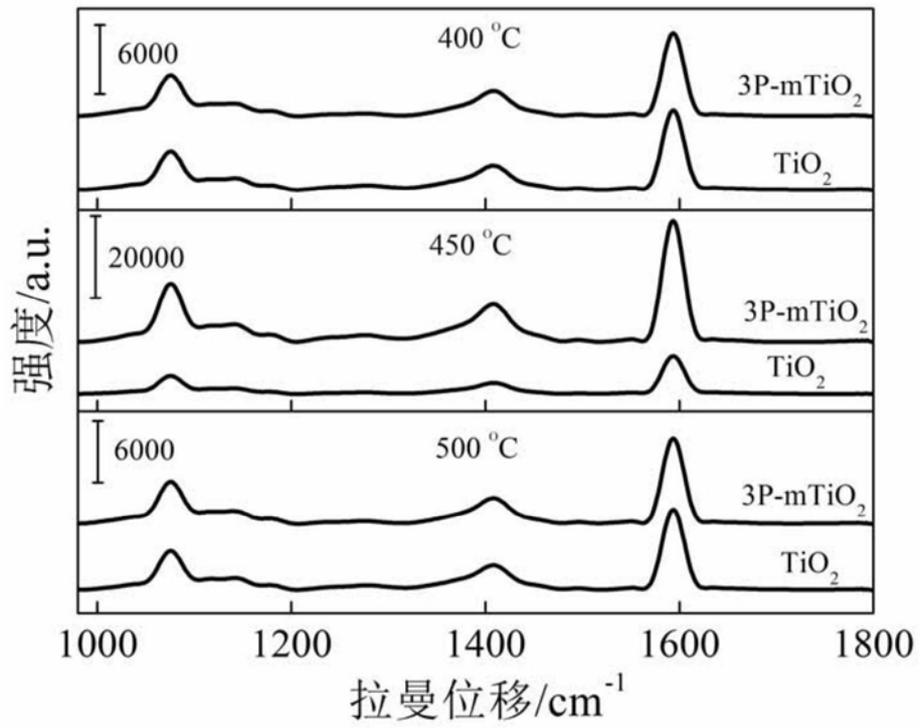


图1

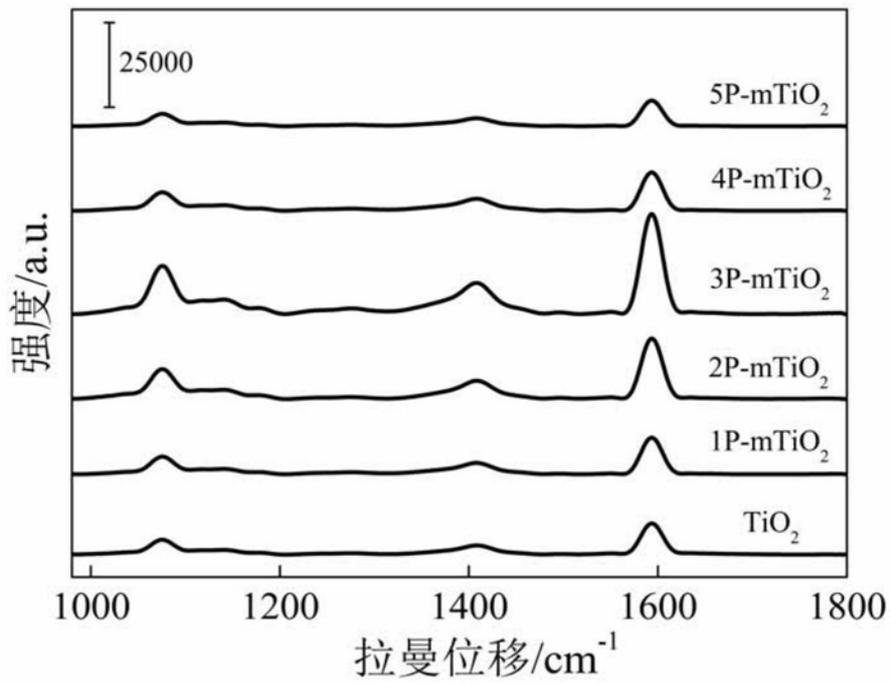


图2

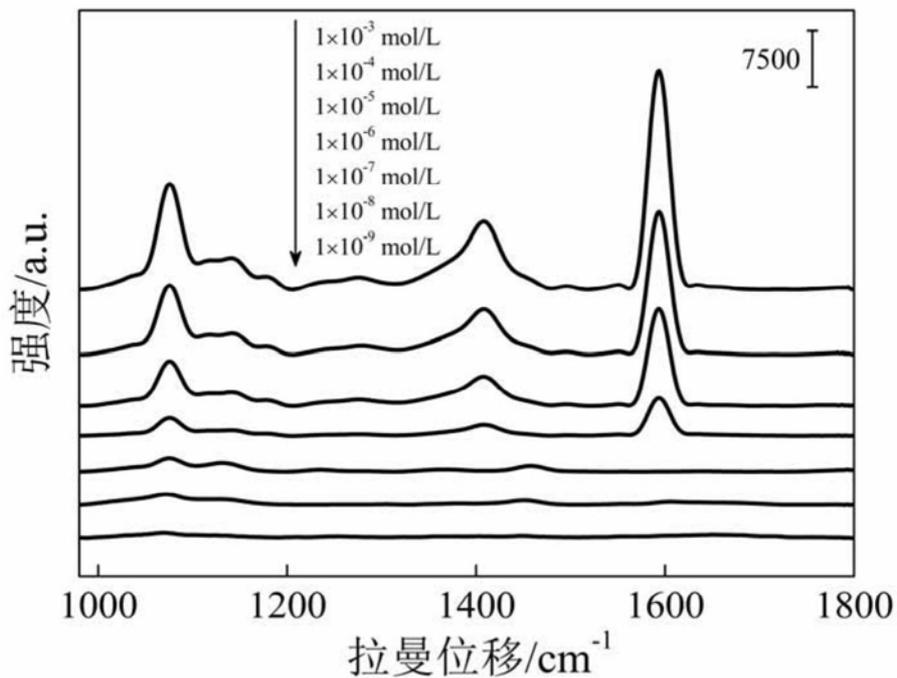


图3

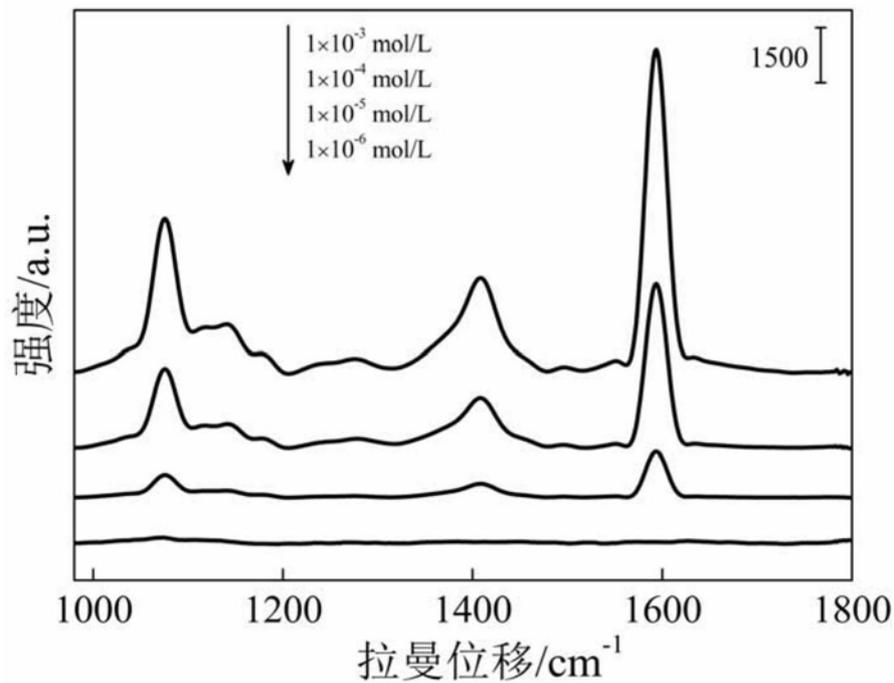


图4

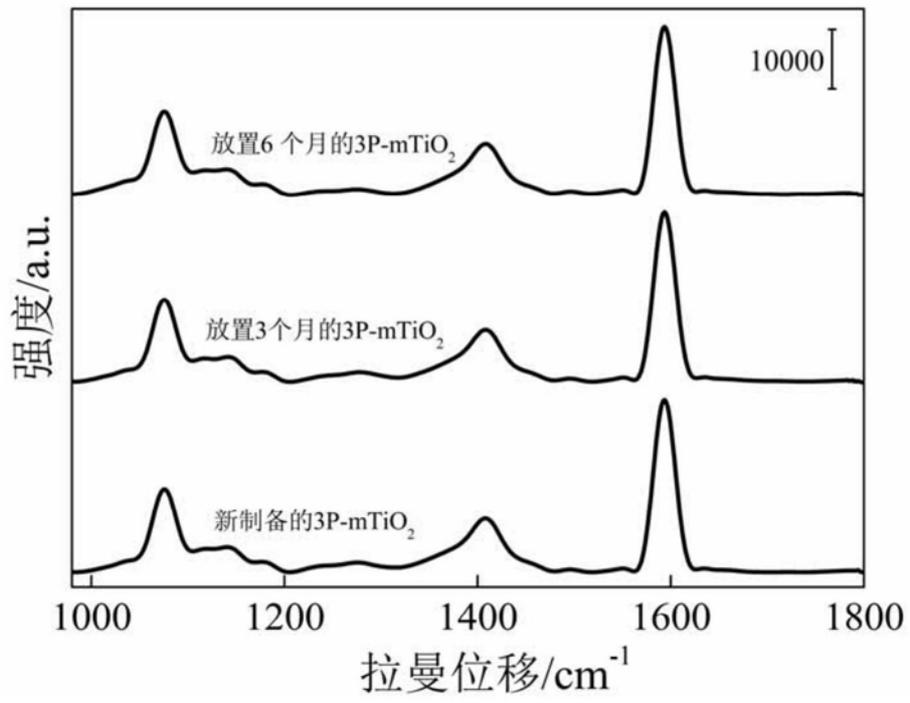


图5