بررسی عملکرد نانوکامپوزیت ایروژل $Au\text{-}TiO_2$ به منظور استفاده در زیرلایه‌ی SERS

سیما صدریه و رسول ملک‌فر

گروه فیزیک اتمی و مولکولی، بخش فیزیک ، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران صندوق پستی ۱۷۵-۱۴۱۱۵

چکیده - نانوکامپوزیت مزومتخلخل ایروژل $Au\text{-}TiO_2$ با بهره‌برداری همزمان از خواص ریخت‌شناسی منحصربه‌فرد ایروژل‌ها، خواص ذاتی فیزیکی و شیمیایی تیتانیا و خاصیت پلاسمونی نانوذرات طلا، به منظور استفاده در زیرلایه‌های *SERS* بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق با سنتز ژل تیتانیا و افزودن نانوذرات طلا به آن و سپس خشک کردن ابربحرانی ژل کامپوزیتی با استفاده از CO_2، ایروژل کامپوزیتی $Au\text{-}TiO_2$ تولید شد. سپس عملکرد این ماده به عنوان زیرلایه‌ی *SERS* با استفاده از کریستال ویولت *(CV)* به عنوان مولکول آزمون مورد بررسی قرار گرفت و کمترین غلظت قابل تشخیص *CV* با استفاده از این زیرلایه غلظت 10^{-9} *M* بوده است.

کلید واژه- ایروژل تیتانیا، فلزات نجیب، پلاسمونیک، نانوکامپوزیت، SERS.

Investigation of Au-TiO_2 Nanocomposite Aerogel Performance Applied as SERS Substrate

Sima Sadrieyeh and Rasoul Malekfar

Atomic & Molecular Physics, Department of Physics, Faculty of Basic Science, Tarbiat Modares University, Tehran, P.O. Box 14115-175, I.R. Iran

Abstract- Mesoporous nanocomposite aerogel of Au-TiO_2 benefits from unique morphological properties of aerogels, intrinsic physical and chemical properties of TiO_2 and plasmonic effects of Au nanoparticles is considered to be used as SERS substrate. In this research the Au-TiO_2 nanocomposite aerogel was prepared by synthesizing titania gel and loading it with Au nanoparticles and then supercritical drying of composite gel with CO_2. The performance of this material for being used as SERS substrate was established by using crystal violate (CV) as test molecule. The lowest concentration of CV detectable by this substrate was 10^{-9} M

Keywords: Titania aerogel; noble matal; plasmonics; nanocomposites; SERS.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-10-31]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

۱- مقدمه

طیف‌سنجی (پراکندگی) رامان یکی از اصلی‌ترین روش‌های طیف‌سنجی ارتعاشی مولکولی است. این طیف‌سنجی به صورت گسترده‌ای برای به دست آوردن اطلاعات مربوط به ساختار شیمیایی و خواص فیزیکی مواد مختلف در تمام حالت‌های ماده به کار می‌رود. به علت باریک بودن نوارهای طیفی رامان، از این طیف‌سنجی به مثابه‌ی «اثر انگشت» مواد مختلف یاد می‌شود. البته علی‌رغم وجود این ویژگی‌ها، کوچک بودن سطح مقطع پراکندگی رامان مانع از حساسیت بالای تشخیص در ترکیبات فعال به طیف سنجی رامان می‌شود. برای برطرف کردن این اشکال، روش‌های بسیاری مورد استفاده قرار گرفته است، که در میان آنها مهمترین روش برای ارتقای مدهای رامان بهره‌برداری از طیف‌سنجی ارتقاء یافته‌ی سطحی رامان (SERS) است. SERS روشی توانمند برای شناسایی و تحلیل گستره‌ی وسیعی از نمونه‌های مختلف است که به عنوان حساس‌ترین ابزار طیف‌سنجی برای ردیابی از مرتبه‌ی تک مولکول شناخته شده است. ارتقای مدهای فعال رامان در SERS به دو صورت الکترومغناطیسی و شیمیایی اتفاق می‌افتد. ارتقای الکترومغناطیسی که منجر به افزایش پراکندگی رامان تا مقدار $۱۰^{۶}$-$۱۰^{۷}$ برابر است ناشی از برانگیختگی‌های تشدیدی پلاسمونی نانوذرات فلزات (نجیب) است که آن را پلاسمون‌های سطحی جایگزیده تشدیدی (LSPR) می‌نامند. در میان نانوذرات فلزی، نانوذرات طلا به علت خواص فیزیکی و همچنین داشتن طول‌موج تحریک در ناحیه‌ی مرئی/ مادون‌قرمز نزدیک برای کاربردهای پلاسمونی بسیار محبوب هستند [۶-۱]. در ساخت زیرلایه‌های SERS علاوه بر نوع و اندازه‌ی نانوذرات فلزی (به منظور فراهم نمودن طول‌موج تحریکی مناسب با لیزر تحریک رامان)، ساختار زیرلایه نیز حائز اهمیت است. ایروژل‌ها که شبکه‌ی جامد سه بعدی و به هم پیوسته‌ی مزومتخلخل هستند با داشتن مساحت سطح بالا گزینه‌ای مناسب برای استفاده در حسگرها می‌باشند. در نانوکامپوزیت ایروژل، وجود شبکه‌ی متخلخل باعث تسهیل پخش آنالیت در داخل شبکه (زیرلایه) شده و به علت مساحت سطح بالا، احتمال برهم‌کنش آنالیت/ نانوذرات فلزی، که در داخل شبکه جای‌گذاری شده است، افزایش می‌یابد [۹-۷]. با این تفاسیر نانوکامپوزیت ایروژل تیتانیا- نانوذره‌ی فلزی، با بهره‌بردن از ساختار منحصربه‌فرد ایروژل‌ها و با به کار گرفتن خواص پلاسمونی نانوذرات فلزی (طلا و نقره) قابلیت تبدیل شدن به زیرلایه‌ی SERS را به دست می‌آورد. از این رو با توجه به اهمیت و به روز بودن مبحث طیف‌سنجی SERS و زمینه‌ی کاربرد کامپوزیت ایروژل تیتانیا- نانوذره‌ی فلزی به عنوان زیرلایه‌ی آن، در این تحقیق با تولید نانوکامپوزیت ایروژل تیتانیا- طلا ($Au\text{-}TiO_۲$) عملکرد حسگری این نانوکامپوزیت به عنوان زیرلایه‌ی SERS بوسیله‌ی امکان ردیابی غلظت‌های اندک محلول آبی کریستال ویولت (CV) به عنوان مولکول آزمون مورد بررسی قرار گرفته و با سنجش غلظت‌های مختلف، کمترین غلظت قابل تشخیص توسط این زیرلایه $۱۰^{-۹}$ M به دست آمده است.

۲- روش تجربی

۲-۱- سنتز نانوذرات طلا

در یک ارلن‌مایر ۲۰ mL محلول آبی نمک طلا ($HAuCl_۴$) با مولاریته‌ی ۲ mM ریخته شده و در حالی که محلول به شدت در حال هم خوردن است به جوش می‌آید. بعد از به جوش آمدن محلول، ۲ mL محلول آبی سیترات سدیم با مولاریته‌ی ۷۷/۶ mM یک‌باره به محلول که در حال جوش و هم خوردن شدید است اضافه می‌شود. با اضافه شدن سیترات، رنگ محلول از زرد کم‌رنگ به بی‌رنگ، سپس آبی بسیار تیره و در نهایت قرمز شرابی (ارغوانی) تغییر می‌کند در این هنگام محلول به مدت ۱۵ دقیقه‌ی دیگر در حالت جوش به شدت هم می‌خورد و پس از آن در دمای اتاق به مدت ۱۵ دقیقه‌ی دیگر نیز هم می‌خورد. پس از اینکه دمای محلول به دمای اتاق رسید، حجم آن به ۲۰ mL رسانده می‌شود. بیشینه طول موج جذب این نانوذرات در طیف سنجی UV-Vis بلافاصله پس از سنتز در حدود ۵۲۲ nm اندازه‌گیری شده است [۱۰].

۲-۱- سنتز نانوکامپوزیت ایروژل $Au\text{-}TiO_۲$

ابتدا ژل تیتانیا به روش سل- ژل و با استفاده از $Ti[OCH(CH_۳)_۲]_۴$، $C_۲H_۵\text{-}OH$، $HNO_۳$ و $H_۲O$ به نسبت مولار ۷/۳۵: ۰/۰۸: ۲۱: ۱ تولید می‌شود [۱۱]، سپس ژل به دست آمده به مدت ۶۷ روز در اتانول دوره‌ی پیرسازی

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from opsi.ir on 2026-10-31]

را گذرانده و بعد از فرآیند تعویض حلال به مدت سه روز در محلول کلوئیدی نانوذرات طلای تازه سنتز شده قرار می‌گیرد (روش غوطه‌وری). بعد از سه روز، ژل از محلول کلوئیدی نانوذره خارج شده و بعد از فرآیند تعویض حلال مجدد به وسیله‌ی استخراج ابربحرانی با گاز دی‌اکسیدکربن در دمای ۷۵ °C و فشار ۲۲۰ atm خشک می‌شود. ایروژل به دست آمده ارغوانی رنگ است.

به منظور بررسی و مقایسه‌ی اثر نانوذرات طلا، یک ایروژل تیتانیای خالص نیز سنتز شد که در آن پس از سنتز ژل و سپری شدن دوره‌ی پیرسازی، ژل به صورت ابربحرانی خشک می‌شود.

۳-۲- مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت تولید شده

نانوکامپوزیت تولید شده توسط عکس‌برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با ولتاژ کاری ۱۵kV مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای بررسی مشخصات ساختاری و ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت از طریق آزمون تخلخل‌سنجی گازی و بررسی نمودارهای جذب و واجذب N_2 در فشار جزئی $0.05 < p/p_0 < 0.4$ و دمای ۷۷ K و با استفاده از روش BET مساحت سطح نمونه به دست آمد.

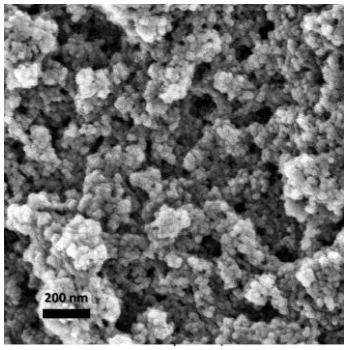
۴-۲- انجام طیف‌سنجی SERS

در این تحقیق برای سنجش کارایی عملکرد زیرلایه‌ی SERS از کریستال ویولت (CV) به عنوان مولکول آزمون استفاده شده است. برای انجام آزمایش‌های SERS از طیف‌سنج پاشنده رامان Thermo Nicole با لیزر Nd-YLF در طول موج ۵۳۲ nm استفاده می‌شود و قبل از انجام آزمون SERS، برای داشتن یک طیف مرجع قابل استناد، طیف رامان پودر CV اندازه‌گیری شده است. برای اندازه‌گیری طیف‌های SERS، ابتدا یک محلول آبی CV مادر با غلظتی برابر 10^{-5} M آماده می‌شود سپس مقدار بسیار کمی از نمونه درون ویال ۲ mL که حاوی حدود ۱ mL محلول آبی CV است ریخته شده و حدود ۱۵ دقیقه داخل آن می‌ماند. سپس کامپوزیت آغشته به محلول CV از داخل ویال خارج شده و بلافاصله طیف‌سنجی بر روی آن انجام می‌شود. در صورتی که کامپوزیت (به عنوان زیرلایه) قادر به تشخیص CV (به عنوان آنالیت یا کاوشگر) باشد، خطوط مشخصه‌ی CV در طیف اندازه‌گیری شده، مشاهده می‌شود. در مرحله‌ی بعد، با رقیق کردن محلول مادر، محلول آبی جدید CV با غلظتی کمتر برابر 10^{-6} M آماده می‌شود. و آزمایش با این غلظت جدید مجدداً تکرار می‌شود. به همین ترتیب، در هر مرحله با رقیق‌سازی محلول مادر CV، در غلظت‌های پایین‌تر آزمایش مجدداً انجام می‌شود تا جایی که دیگر خطوط طیفی CV در طیف‌سنجی رامان مشاهده نشود. غلظت‌های آماده شده در این تحقیق 10^{-5} M، 10^{-6}، 10^{-7}، 10^{-8}، 10^{-9} و 10^{-10} می باشد.

۳- بحث و بررسی نتایج

تصاویر به دست آمده از FESEM تا حد قابل‌قبولی ساختار متخلخل نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. شکل ۱ یکی از این تصاویر را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده از آزمون تخلخل‌سنجی در جدول ۱ ارائه شده است.

همان‌طور که گفته شد، مشخص شدن خطوط طیفی CV در طیف‌سنجی رامان نشان‌دهنده‌ی قابلیت زیرلایه‌ی سنتز شده در تشخیص مولکول آزمون است. خطوط طیفی زامان CV و پیوندهای متناظر آن در جدول ۲ ارائه شده است.



شکل ۱: تصویر FESEM مربوط به نانوکامپوزیت سنتز شده که ساختار متخلخل آن را نشان می‌دهد.

جدول ۱: مشخصات ساختاری و ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت.

مساحت سطح S_{BET} (m^2g^{-1})	حجم حفره‌ی کل (m^3g^{-1})	متوسط‌اندازه‌حفره (nm)
۲۴۵	۱/۰۰	۱۶/۴۳

جدول ۲: مقادیر معادل انرژی (عددموج) خطوط پیوندهای ارتعاشی مولکول کریستال ویولت (CV) [۹, ۱۲].

پیوند ارتعاشی	عدد موج (cm^{-1})
ارتعاشات کششی پیوند CC حلقه‌های فنیل	در حدود ۱۶۰۵
ارتعاشات کششی پیوند CN	در حدود ۱۳۶۲
ارتعاشات خمشی پیوند CH	در حدود ۱۱۷۰

با انجام طیف‌سنجی مشاهده شد که ایروژل تیتانیای

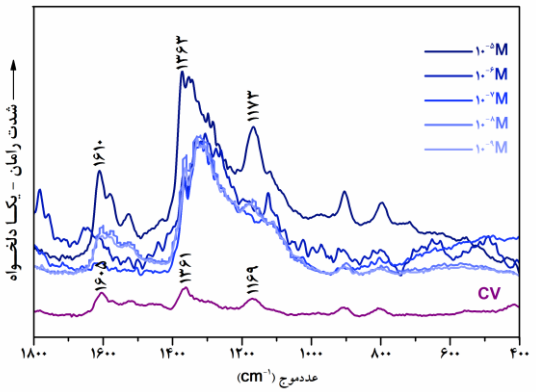
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from opsi.ir on 2026-10-31]

خالص قادر به تشخیص خطوط طیفی CV نبود، در حالی که نانوکامپوزیت سنتز شده توانست حضور CV در محلول آبی تا غلظت 10^{-9} M را تشخیص دهد. طیف‌های به دست آمده از این آزمایش در شکل ۲ ارائه شده است. حضور نانوذرات طلا بواسطه‌ی خاصیت پلاسمونی‌شان و همپوشانی بیشینه طول‌موج جذبی آنها و طول‌موج تحریک لیزر منجر به ارتقای نشانک‌های رامان از طریق روش الکترومغناطیسی شده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله پس از سنتز نانوذرات طلا، نانوکامپوزیت ایروژل $Au\text{-}TiO_2$ به روش سل- ژل و سپس خشک کردن ابربحرانی با CO_2 آماده شده است. به منظور سنجش کارایی این نانوکامپوزیت به عنوان زیرلایه‌ی SERS، طیف‌سنجی رامان برای تشخیص غلظت‌های مختلف محلول آبی CV به عنوان مولکول آزمون انجام شد. مشاهده شد که نانوکامپوزیت تولید شده توانایی تشخیص CV را تا غلظت 10^{-9} M دارا می‌باشد. با سنتز یک نمونه ایروژل تیتانیای خالص و بررسی عملکرد آن تحت آزمون مشابه، مشاهده شد که همانطور که مسلم است عامل بوجود آمدن طیف‌سنجی SERS وجود خاصیت پلاسمونی نانوذرات فلزی، در اینجا طلا، است، علاوه بر این همپوشانی بیشینه طول‌موج جذبی طلا و لیزر تحریک رامان نیز نقش مؤثری بهبود طیف‌های به دست آمده دارد.



شکل ۲: طیف‌سنجی SERS به دست آمده از نانوکامپوزیت سنتز شده در غلظت‌های مختلف. هر غلظت با رنگ متفاوتی متمایز شده است. طیف رامان CV برچسب «CV» و به رنگ بنفش دیده می‌شود.

مراجع

1. Larkin, P., *Infrared and Raman spectroscopy; principles and spectral interpretation*. 2011: Elsevier.
2. Le Ru, E. and P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*. 2008: Elsevier.
3. Hong, S. and X. Li ,*Optimal size of gold nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy under different conditions.* Journal of Nanomaterials, 2013. **2013**: p. 49.
4. Sharma, B., et al., *SERS: materials, applications, and the future.* Materials today, 2012. **15**(1): p. 16-25.
5. Xu, S., et al., *Ag-decorated TiO2 nanograss for 3D SERS-active substrate with visible light self-cleaning and reactivation.* Analyst, 2013. **138**(16): p. 4519-4525.
6. Mao, Z., et al., *Metal–semiconductor contacts induce the charge-transfer mechanism of surface-enhanced Raman scattering.* The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(37): p. 18378-18383.
7. Baia, M., et al., *Towards Improving the Functionalities of Porous TiO2-Au/Ag Based Materials.* Advanced Sensor and Detection Materials, 2014: p. 193-227.
8. Baia, M., et al. *Highly porous nanocomposites based on TiO2-noble metal particles for sensitive detection of water pollutants by SERS.* in *Journal of Physics: Conference Series*. 2011. IOP Publishing.
9. Baia, M., et al., *Porous nanoarchitectures based on TiO2 aerogels and Au particles as potential SERS sensor for monitoring of water quality.* Vibrational Spectroscopy, 2008. **48**(2): p. 206-209.
10. Keating, C.D., et al., *Kinetics and thermodynamics of Au colloid monolayer self-assembly: undergraduate experiments in surface and nanomaterials chemistry.* J. Chem. Educ, 1999. **76**(7): p. 949.
11. Sadrieyeh, S. and R. Malekfar, *The effects of hydrolysis level on structural properties of titania aerogels.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2017. **457**: p. 175–179.
12. Kudelski, A., *Raman studies of rhodamine 6G and crystal violet sub-monolayers on electrochemically roughened silver substrates: Do dye molecules adsorb preferentially on highly SERS-active sites?* Chemical Physics Letters, 2005. **414**(4): p. 271-275.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from opsi.ir on 2026-10-31]