

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЛИСТОВ ДИОКСИДА ТИТАНА В КАЧЕСТВЕ ПОДСЛОЯ В ПОДЛОЖКАХ ДЛЯ ГКР-СПЕКТРОСКОПИИ

✉ А. О. Ревенко¹, Д. А. Козлов^{1,2}, А. В. Гаршев¹

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

✉ arevenko27@gmail.com

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР-спектроскопия) является широко используемым методом детектирования органических молекул в низких концентрациях и может применяться, например, для анализа биоматериалов и пищевой продукции [1, 2]. В ходе проведения анализа используют подложки с наночастицами благородных металлов, таких как золото и серебро, близко расположенных друг к другу, которые увеличивают сигнал комбинационного рассеяния анализируемой молекулы. Одной из проблем таких подложек является неравномерное распределение частиц по поверхности подложки в результате высыхания мениска при нанесении наночастиц из золя, что не позволяет воспроизводимо увеличивать сигнал КР по всей площади подложки [3]. Поэтому использование в качестве промежуточного подслоя для осаждения металлических наночастиц планарных структур с большими латеральными размерами является перспективным подходом к созданию ГКР-активных подложек [4]. Примером материала такого подслоя могут служить наноллисты диоксида титана, которые, помимо того что имеют латеральные размеры около нескольких микрометров, обладают фотокаталитическими свойствами и высокой кристалличностью. При этом фотокаталитические свойства диоксида титана могут обуславливать возможность многократного использования подложек такой архитектуры.

Цель данной работы — получение подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния на основе наноллистов диоксида титана, модифицированных наночастицами золота и серебра, а также дальнейшее исследование воспроизводимости сигнала и возможности многократного использования подложек для биоаналитических применений.

В ходе работы были получены наноллисты диоксида титана путем обработки титаната цезия сначала раствором соляной кислоты, а затем раствором гидроксида тетрабутиламмония. С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии было показано, что получающиеся наноллисты TiO_2 достигают латеральных размеров до 0,5 мкм. Осаждение наночастиц золота и серебра на поверхность диоксида титана проводили из растворов HAuCl_4 и AgNO_3 с использованием УФ-облучения или раствора боргидрида натрия. В ходе осаждения наночастиц золота синтез с помощью УФ-облучения показывает наилучшие результаты, в то время как при осаждении наночастиц серебра синтез с использованием NaBH_4 демонстрирует лучшее распределение по поверхности подложки с образованием частиц необходимого размера. В ходе применения таких подложек в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния наблюдается усиление сигнала аналита вплоть до $5 \cdot 10^6$ раз при детектировании модельного субстрата родамина 6G. С помощью растровой электронной микроскопии было доказано равномерное распределение частиц по поверхности диоксида титана, что приводило к воспроизводимому сигналу ГКР-спектроскопии по всей поверхности подложки. Металлические на-

ночастицы обладают хорошим контактом с поверхностью подложки, что приводит к возможности многократного использования полученных подложек. Кроме этого, было показано, что при УФ-облучении подложек происходит очистка поверхности за счет фотокаталитического разложения органических молекул, что позволяет многократно количественно детектировать органические молекулы.

Таким образом, показано, что с использованием наночастиц диоксида титана возможно получить подложки для ГКР-спектроскопии с высоким коэффициентом усиления, для которых минимизирована агрегация наночастиц, что приводит к высокой воспроизводимости сигнала. При этом фотокаталитические свойства диоксида титана и хороший контакт с металлическими наночастицами дает возможность многократного использования полученных подложек, что значительно снижает стоимость проведения анализа методом ГКР-спектроскопии.

Список литературы

1. Lin Z., He L. Recent advance in SERS techniques for food safety and quality analysis: a brief review // *Curr. Opin. Food Sci.* 2019. Vol. 28. P. 82–87.
2. Moore T. J., Moody A. S., Payne T. D. et al. In vitro and in vivo sers biosensing for disease diagnosis // *Biosensors.* 2018. Vol. 8. P. 46.
3. Breuch R., Klein D., Moers C. et al. Development of Gold Nanoparticle-Based SERS Substrates on TiO₂-Coating to Reduce the Coffee Ring Effect // *Nanomaterials.* 2022. Vol. 12. P. 860.
4. Sakai N., Sasaki T., Matsubara K., Tatsuma T. Layer-by-layer assembly of gold nanoparticles with titania nanosheets: Control of plasmon resonance and photovoltaic properties // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. P. 4371–4378.