Chế tạo lớp phủ hạt nano vàng bằng phương pháp điện hóa ứng dụng trong tán xạ Raman tăng cường bề mặt trong phát hiện rhodamine B

Nguyễn Trần Trúc Phương, Nguyễn Thế Duy, Đinh Đức Anh

Trung tâm Nghiên cứu VK Tech, Viện Kĩ thuật Công nghệ cao, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành
nttphuong@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Nghiên cứu này tập trung vào việc tạo ra các lớp phủ nano vàng làm chất nền trong tán xạ Raman tăng cường bề mặt giúp phát hiện nhanh rhodamine B trong môi trường nước ở nồng độ thấp. Phương pháp điện hóa được sử dụng để tạo ra lớp phủ nano vàng trên bề mặt đế ITO trực tiếp từ $HAuCl_4$ mà không cần trải qua các giai đoạn trung gian. Khả năng tăng cường tín hiệu của lớp phủ hạt nano vàng cho thấy đây là một loại vật liệu có tiềm năng trong ứng dụng để phát hiện rhodamine B. Giới hạn phát hiện đối với rhodamine B trong nghiên cứu này là 10^{-7} M tương ứng với hệ số tăng cường đạt 3,5 × 10^7 lần. Đồng thời, độ tái lập tín hiệu cũng được chứng minh với độ lệch chuẩn tương đối của tín hiệu tại các vị trí khác nhau trên lớp phủ không vượt quá 20 %. Kết quả trong nghiên cứu này góp phần đặt nền móng cho việc ứng dụng tán xạ Raman tăng cường bề mặt trong việc nghiên cứu các sản phẩm cảm biến ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như thực phẩm và môi trường.

Nhận 05/07/2023
Được duyệt 14/09/2023
Công bố 01/11/2023

Từ khóa
tán xạ Raman
tăng cường bề mặt,
nano vàng, điện hóa,
rhodamine B, LSPR

® 2023 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Giới thiệu

Hạt nano kim loại quí như vàng, bạc, đồng và niken được ứng dụng nhiều trong các cảm biến sinh học nhờ vào đặc tính quang học, đặc biệt là hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (LSPR) [1]. Trong đó, hạt nano vàng (Au NPs) được chứng minh có khả năng hấp thụ và tán xạ ánh sáng ở cường độ cao gấp 5 lần so với các phân tử màu thông thường [2]. Hơn nữa, các đặc tính nổi bật của Au NPs như tính thân thiện với môi trường, cấu trúc ổn định, khả năng tương thích sinh học cao và độ nhạy hóa học bề mặt cao (dễ biến tính) để liên kết với các phân tử sinh học và phân tử thuốc thông qua nhóm thiol (–SH) cũng đã được chứng minh [3]. Với những đặc tính độc đáo này, Au NPs được ứng dụng ngày càng nhiều trong lĩnh vực như cảm biến sinh học [4], giám sát môi trường và sàng lọc thuốc [2]. Một trong những ứng dụng tiềm năng của Au NPs là sử dụng làm chất nền trong tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS). Trường điện từ mạnh sinh ra từ hiệu ứng LSPR trên bề mặt của các Au NPs là nguyên nhân chính dẫn đến sự tăng cường mạnh tín hiệu Raman của những phân tử chất hữu cơ có trên bề mặt của các vật liệu này. Cơ chế này được gọi là cơ chế tăng cường điện từ (EM) trong SERS, đây là cũng là cơ chế tăng cường chính trong kĩ thuật này. Độ nhạy cao và khả năng định danh các chất hữu cơ của các cảm biến dựa trên SERS là nguyên nhân chính dẫn đến sự phát triển mạnh của loại cảm biến này.

Nhiều phương pháp tổng hợp, phát triển Au NPs với những hình dạng khác nhau như dạng thanh, dạng sợi và dạng hoa nhằm mục đích gia tăng trường điện từ sinh ra từ hiệu ứng LSPR ứng dụng trong các cảm biến dựa trên SERS đã được thực hiện. Các phương pháp tổng hợp như khử hóa học, chiếu xạ, khử sinh học được sử dụng để chế tạo các hạt nano. Sau đó, các đế SERS đư c chế tạo dựa trên khả năng liên kết tốt của Au với các nhóm chức amin, thiol để cố định vật liệu lên các

bề mặt khác nhau. Kĩ thuật này đã thu được nhiều thành công bước đầu về giới hạn phát hiện (LOD) [5,6]. Tuy nhiên, các phương pháp này vẫn gặp phải những khó khăn trong các vấn đề phát triển quy mô lớn hơn. Quy trình tạo hạt và thời gian cố định các hạt nano vàng tạo nên đế SERS thông qua các nhóm chức amin, thiol rất dài, khó đảm bảo đư c độ ổn định và đồng đều về sự phân bố và kích thước hạt nano trên bề mặt. Trước những khó khăn đó, nghiên cứu, chế tạo lớp phủ Au NPs bằng phương pháp điện hóa trực tiếp từ muối vàng $HAuCl_4$ đã được lựa chọn như một giải pháp cho những khó khăn này. Việc hạn chế sử dụng các chất khử và các chất ổn định bề mặt giúp cho lớp phủ các Au NPs đảm bảo được độ tinh khiết, giảm được các tín hiệu nhiễu của phổ Raman gây ra bởi các tạp chất. Ngoài ra, phương pháp này giúp rút ngắn thời gian chế tạo mẫu và có nhiều tiềm năng trong việc phát triển chế tạo các đế SERS ở các qui mô lớn.

Trong nghiên cứu này, lớp phủ Au NPs đã được chế tạo thành công trên đế Indium Tin oxit (ITO) với thời gian ngắn là 500 giây. Lớp màng thu được có độ đồng đều bề mặt cao và khả năng tăng cường tín hiệu Raman đã được chứng minh tại giá trị giới hạn phát hiện (LOD) đạt 10^{-7} M đối với rhodamine B (rhB). Đồng thời hệ số tăng cường (EF) đối với rhB cũng được tính toán với giá trị tương ứng là $3,5 \times 10^7$. Độ lệch tương đối của các đỉnh phổ dao động đặc trưng của rhB tại 5 vị trí khác nhau trên bề mặt màng hình tròn có đường kính 1 cm không vượt quá 20 %. Kết quả này chứng minh độ đồng đều và ổn định của tín hiệu trên nền màng ITO phủ Au NPs. Những kết quả này là tín hiệu khả quan trong việc phát triển và ứng dụng các cảm biến SERS trong kiểm nghiệm lâm sàng đối với các lĩnh vực như môi trường, thực phẩm.

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất

Axit tetracloroauric (III) ($HAuCl_4$, > 99%), (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES, 99%), Rhodamine B (rhB, $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, > 95%), sodium citrate tribasic dihydrate ($HOC(COONa)(CH_2COONa)_2.2H_2O$, 99%), được cung cấp bởi Sigma Aldrich. Sodium hydroxide (NaOH, 96%), ethanol (EtOH, C_2H_5OH, 99,8%) được mua tại Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Ltd. (Trung Quốc). Indium tin oxide (ITO) được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron DC.

2.2 Chế tạo đế lớp phủ ITO trên đế thủy tinh bằng phương pháp phún xạ

Màng ITO được chế tạo bằng phương pháp phún xạ Magnetron Univex 450 DC thông qua 2 bước chính:

Bước 1: đế thủy tinh được tẩy rửa bằng phóng điện trong buồng chân không với khí argon áp suất $p = 10^{-2}$ torr, dòng I = 10 mA, thế V = 2.000 V trong thời gian t = 24 phút.

Bước 2: màng được tạo ra trong môi trường argon (độ tinh khiết 99,999%) với lưu lượng khí được giữ cố định là 25 sccm. Khoảng cách giữa bia và đế là 5 cm, áp suất nền 4×10^{-6} torr, áp suất khí làm việc 3×10^{-4} torr, công suất phún xạ 50 W, nhiệt độ đế được kiểm soát là 350 °C.

2.3 Chế tạo lớp phủ Au NPs bằng phương pháp điện hóa

Lớp phủ Au NPs được chế tạo bằng phương pháp điện hóa bằng hệ điện hóa Gamry (Mĩ), sử dụng flow cell bằng Teflon với thể tích chứa dung dịch 500 µL. Màng Au được chế tạo thông qua quy trình như sau: ban đầu điện thế tạo mầm thứ nhất là 0,7 V trong 2 giây được thực hiện với biên độ cao để hình thành các hạt tinh thể trên đế ITO. Sau đó, điện thế thứ hai phát triển các tinh thể Au ở −0,2 V với thời gian 500 giây.

2.4 Chế tạo dung dịch hạt nano vàng và lớp phủ nano vàng trên đế thủy tinh

Dung dịch nano vàng được chế tạo bằng phương pháp khử hóa học thông qua 2 bước:

Bước 1: quá trình tạo hạt mầm nano vàng được thực hiện bằng cách sử dụng natri citrate làm chất khử để tạo các mầm nano vàng từ muối $HAuCl_4.3H_2O$. Cụ thể, một bình cầu có chứa 100 mL $HAuCl_4$ 1 mM và 200 µL NaOH 1M được làm nóng đến 100 °C. Sau đó, 10 mL natri citrate 38,8 mM đư c thêm nhanh vào bình cầu. Sau 1-2 phút, phản ứng màu của dung dịch chuyển sang màu đỏ rượu vang, phản ứng được giữ ổn định thêm 15 phút trước khi được làm nguội đến nhiệt độ phòng (RT).

Bước 2: phát triển dung dịch Au NPs từ hạt mầm bằng cách thêm 277 µL $HAuCl_4$ 1 mM vào bình chứa bao gồm: 10 mL natri citrate 38,8 mM, 3,377 mL hạt mầm nano Au và 36,22 mL nước khử ion ở nhiệt độ phòng. Sau đó, dung dịch đư c đặt trong bể siêu âm trong 40 phút để phát triển các mầm nano vàng thành các hạt nano vàng.

Trước đó, các hạt nano vàng sau đó được phủ lên lam kính thủy tinh đã được biến tính bề mặt với nhóm NH_2

bằng qui trình cụ thể như sau: đầu tiên, tạo nhóm hydroxyl bằng máy plasma oxi (CUTE-1MPR, Femto Science Inc.) trong 2 phút. Sau đó, bề mặt thủy tinh đã biến tính hydroxyl được ngâm trong dung dịch APTES 3% trong 2 giờ để tạo ra nhóm NH_2. Cuối cùng đế thủy tinh này được ngâm trong dung dịch Au NPs trong 16 giờ để tạo lớp phủ các hạt nano vàng. Toàn bộ qui trình chế tạo các hạt nano vàng và lớp phủ hạt nano vàng trên đế thủy tinh đã đư c báo cáo trong công bố trước đó [5].

2.5 Đánh giá khả năng tăng cường tín hiệu Raman của chất nền ITO/Au NPs

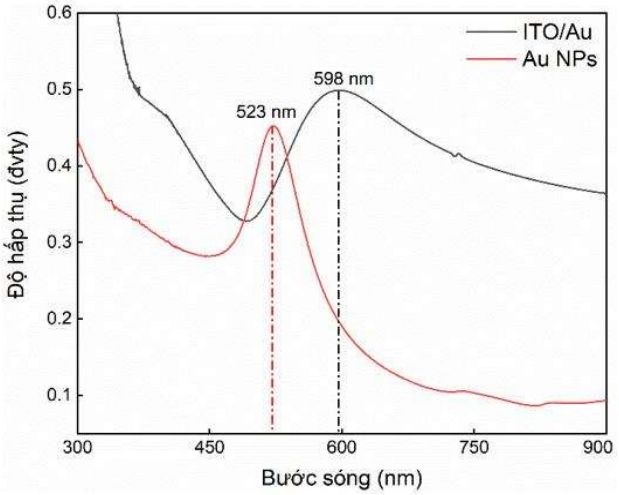
Dung dịch rhB ban đầu với nồng độ 10^{-3} M được pha từ bột rhB có độ tinh khiết > 95 % trong nước khử ion. Sau đó, nước khử ion tiếp tục được sử dụng để pha loãng các dung dịch rhB có nồng độ 10^{-3} M thành các dung dịch rhB có nồng độ 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, và 10^{-7} M. Phổ Raman của rhB được thu thập bằng cách sử dụng micro pipet nhỏ 20 µL chất phân tích với các nồng độ khác nhau từ 10^{-4} – 10^{-7} M lên bề mặt chất nền ITO/Au NPs đã được chuẩn bị. Phép phân tích Raman được triển khai ngay khi mẫu khô. Tín hiệu phổ Raman được ghi nhận tại nhiều vị trí khác nhau trên toàn bộ bề mặt chất nền diện tích 1 cm^2 nhằm mục đích đánh giá độ ổn định tín hiệu của chất nền và độ bao phủ của lớp phủ Au NPs.

2.6 Các phương pháp phân tích vật liệu

Máy quang phổ tử ngoại - khả kiến (UV-vis) NIR V-730 (JASCO, Tokyo, Japan) đã được sử dụng để xác định bước sóng hấp thụ cực đại của các vật liệu trong dải bước sóng từ 300 nm đến 900 nm. Nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện để xác định cấu trúc tinh thể và độ tinh khiết của vật liệu bằng máy đo nhiễu xạ Bruker D8 Advance với bức xạ Cu Kα (λ=1,54178 Å) được lọc Ni hoạt động ở 40 kV, 40 mA (1.600 W) trong khoảng góc nhiễu xạ 20 – 80 độ. Hình thái bề mặt của lớp phủ vật liệu ITO/Au NPs và thủy tinh/Au NPs được thực hiện bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (Hitachi S-4800, Japan) ở điện áp 5 kV. Một hệ thống Raman HORIBA XploRA One (HORIBA Science, HORIBA Ltd., HORIBA Europe GmbH) đã được sử dụng để ghi lại tín hiệu Raman của RhB được tăng cường trên đế ITO/Au NPs và thủy tinh/Au NPs với nguồn sáng kích thích có bước sóng 532 nm được sử cho tất cả các mẫu.

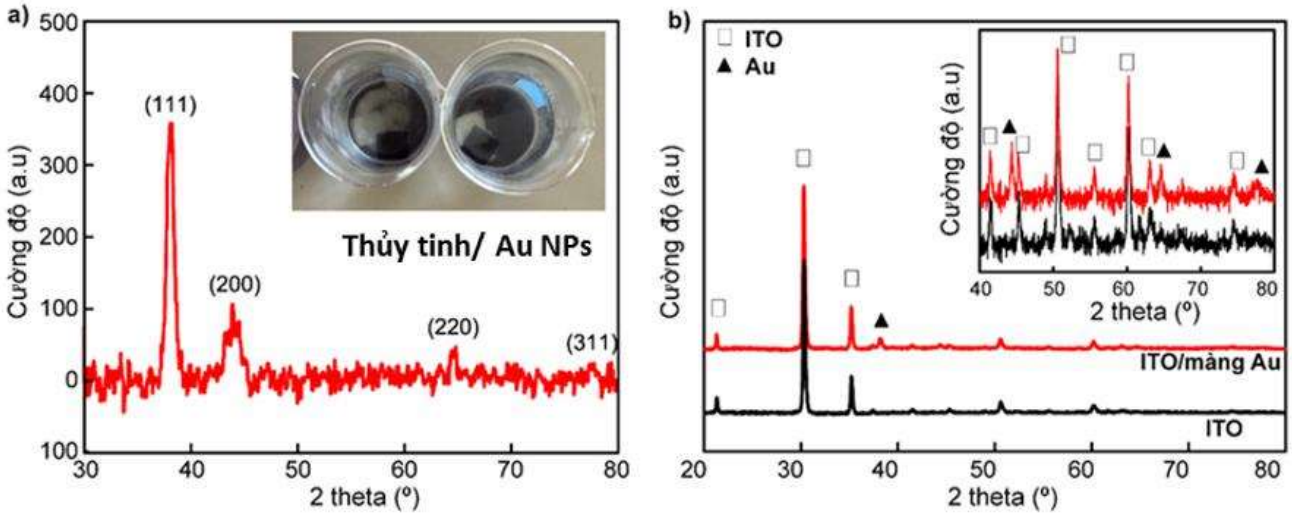
3 Kết quả và thảo luận

3.1 Tính chất của các lớp phủ Au NPs bằng phương pháp điện hóa trên đế ITO



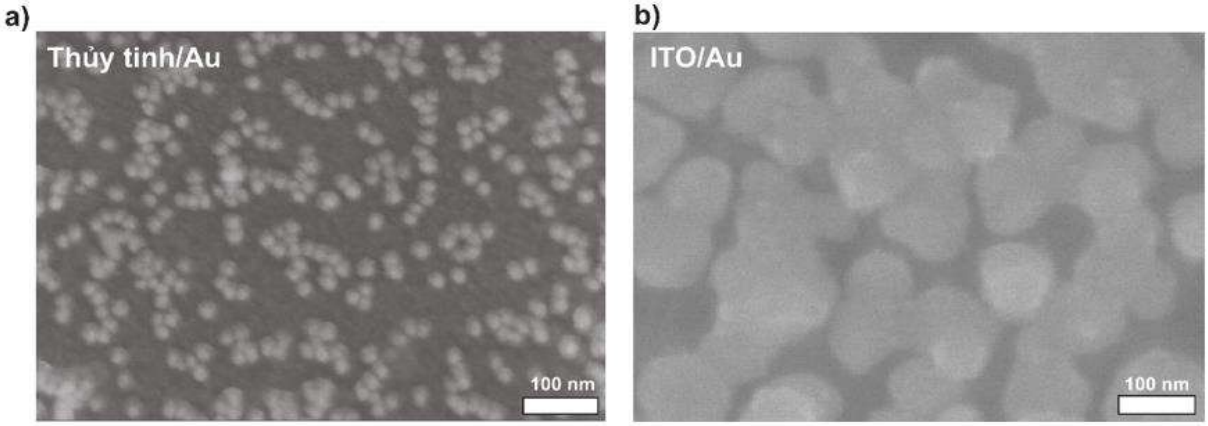
Hình 1 Phổ UV-vis của lớp phủ Au NPs chế tạo bằng phương pháp điện hóa và dung dịch Au NPs chế tạo bằng phương pháp khử hóa học.

Phép phân tích quang phổ UV-vis (Hình 1) được triển khai như một công cụ để gián tiếp đánh giá độ đồng đều của các Au NPs thông qua tính chất quang của chúng. Phổ UV-vis của lớp phủ Au NPs được chế tạo bằng phương pháp điện hóa trên đế ITO (đường màu đen) đư c ghi nhận và so sánh với Phổ UV-vis của dung dịch Au NPs được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học (đường màu đỏ), qui trình tổng hợp Au NPs này đã được báo cáo cụ thể trong nghiên cứu trước đó của nhóm nghiên cứu [5]. Quan sát từ phổ Hình 1, dung dịch Au NPs được chế tạo bằng phương pháp khử hóa học có đỉnh hấp thụ plasmon tại bước sóng 523 nm với đỉnh phổ hấp thụ tương đối hẹp và cân đối. Điều này cho thấy sự đồng nhất về kích thước và hình dạng các hạt tồn tại bên trong dung dịch [7]. Trong khi đó, đỉnh hấp thụ của lớp phủ nano vàng đạt cực đại tại 598 nm với đỉnh phổ tương đối rộng. Độ bao phủ của đỉnh hấp thụ trải dài từ khoảng 480 nm đến khoảng 750 nm. Vùng bước sóng hấp thụ rộng cho thấy các chế độ plasmon của các ITO/Au NPs có thể được kích thích bởi các nguồn sáng với nhiều bước sóng khác nhau. Điều này giúp cho các tính hiệu Raman được tăng cường tốt hơn. [8]



Hình 2 Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của a) lớp phủ Au NPs trên đế thủy tinh và b) lớp phủ Au NPs bằng phương pháp điện hóa trên đế ITO.

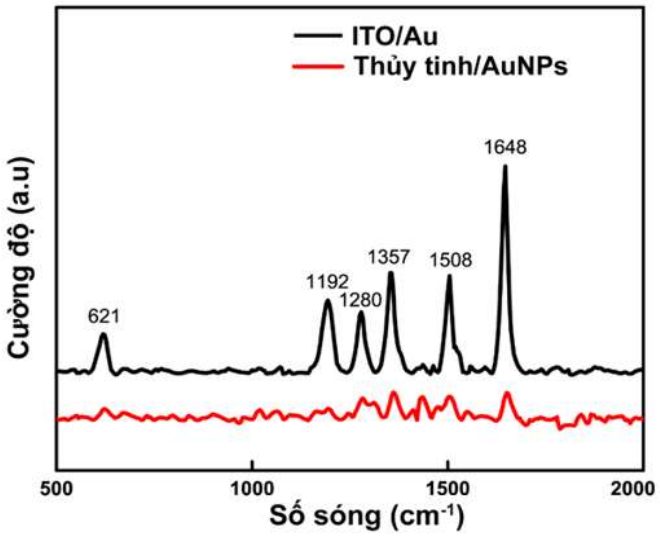
Trong nghiên cứu này, phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để phân tích cấu trúc tinh thể của lớp phủ Au NPs trên đế thuỷ tinh và ITO. Giản đồ XRD của đế thủy tinh/Au (Hình 2a) cho thấy 4 đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vàng tại các góc 2 theta lần lượt 38°, 44°, 65°, 79° tương ứng với các mặt tinh thể định hướng (111), (200), (220), (311) [9]. Ngoài ra, tín hiệu của các đỉnh nhiễu xạ khác (ngoài 4 đỉnh nhiễu xạ trên) không được ghi nhận trên giản đồ XRD. Các kết quả thể hiện rõ rệt độ tinh khiết cao về pha tinh thể của lớp phủ. Hình 2b cho thấy giản đồ XRD của đế ITO và đế ITO/Au NPs, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của lớp màng ITO tại các vị trí góc 2 theta lần lượt 21,47°; 30,52°; 37,67°; 45,6°; 49,22°; 50,94°; 55,92°, 60,57°; 63,68° và 75,02° được kí hiệu trên hình đã được thể hiện rất rõ trong giản đồ [10]. Trong đó, định hướng tinh thể (222) tại góc 2 theta 30,52° phát triển mạnh nhất. Đối với mẫu ITO/Au NPs, lớp màng Au đã được tạo thành công trên đế ITO bằng phương pháp điện hóa. Kết quả này được chứng minh bởi sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng của Au theo các định hướng (111), (200), (220), (311) [9], trong đó, tinh thể phát triển chủ yếu theo hướng (111) (Hình 2b).



Hình 3 Ảnh FESEM của a) lớp phủ AuNPs trên đế thủy tinh và (b) lớp phủ Au NPs bằng phương pháp điện hóa trên đế ITO.

Phương pháp phân tích hình ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) được triển khai trên các mẫu màng Au NPs nhằm cung cấp sâu hơn các thông tin về hình thái bề mặt của màng. Ảnh chụp bề mặt của đế thủy tinh/Au NPs và đế ITO/Au từ kính hiển vi FESEM được trình bày trong Hình 3. Từ các kết quả này, có thể quan sát thấy mẫu thủy tinh/Au NPs với các hạt Au NPs có hình cầu với kích thước khoảng 20 nm phân bố không đều và không bao phủ hết toàn bộ trên bề mặt đế thủy tinh mặc dù thời gian ngâm trong dung dịch kéo dài trong 16 giờ. Trong khi đó, bề mặt lớp phủ Au NPs được chế tạo bằng phương pháp điện hóa với

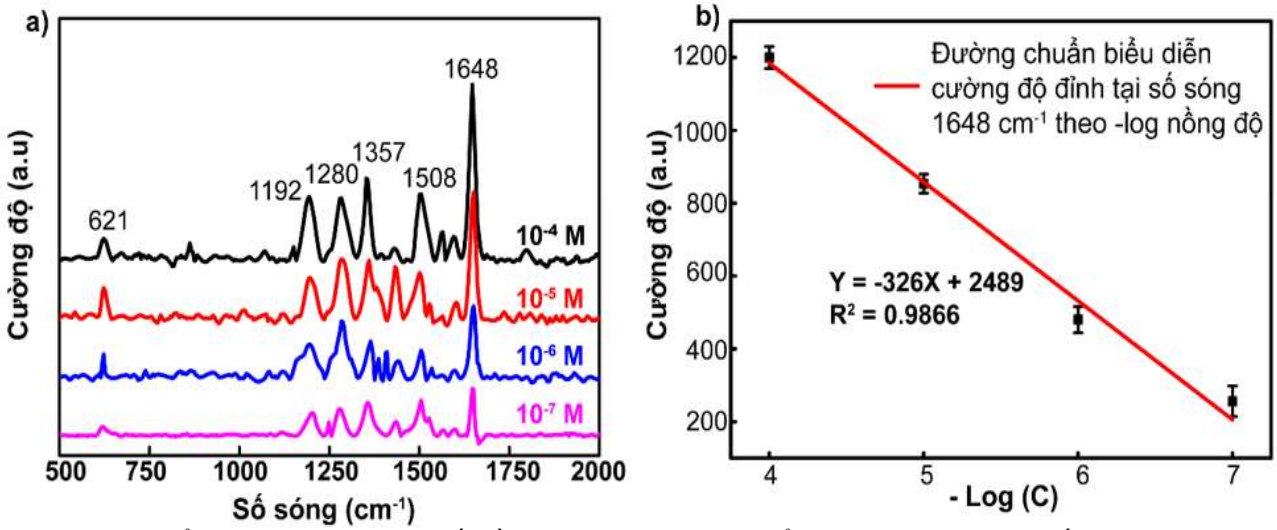
kích thước khoảng 90 nm có sự phân bố tương đối đồng đều, bao phủ gần như toàn bộ bề mặt đế. Việc các hạt Au NPs được phủ đều trên bề mặt của đế giúp đảm bảo khả năng tăng cường tín hiệu Raman đồng đều tại các vị trí khác nhau trên đế. Mặt khác, các Au NPs có mật độ cao trên bề mặt đế giúp tạo ra các điểm nóng (hot spot) giúp tăng cường tín hiệu Raman hiệu quả hơn [11].



Hình 4 Phổ tăng cường tín hiệu Raman (SERS) của rhB trên đế thủy tinh/Au NPs tạo từ phương pháp khử và đế ITO/Au được tạo từ phương pháp điện hóa.

Khả năng ứng dụng của màng Au NPs trong SERS được khảo sát chi tiết bằng phương pháp phổ Raman. Dung dịch rhB ở nồng độ 10^{-5} M đã được sử dụng để kiểm tra khả năng tăng cường của đế thủy tinh/Au NPs và đế ITO/Au, kết quả được biểu diễn trong Hình 4. Phổ Raman của 2 loại đế đều thể hiện rõ ràng các đỉnh Raman đặc trưng của rhB lần lượt ở các số sóng (621, 1192, 1280, 1357, 1508, và 1648) cm^{-1}. Trong đó, đỉnh Raman của rhB tại số sóng 1648 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dãn của liên kết C-C của vòng xanthene có cường độ dao động cao nhất [12]. Bên cạnh đó, sự tương phản nổi bật giữa cường độ tính hiệu rhB trên đế thủy tinh/Au NPs và đế ITO/Au cũng được thể hiện rõ thông qua phổ Raman. Cụ thể, cường độ của rhB trên đế thủy tinh/Au NPs thấp hơn so với cường độ rhB trên đế ITO/Au. Kết quả này được giải thích dựa trên việc hình thành của các hạt Au NPs trên bề mặt đế thủy tinh với mật độ khá thưa so với mật độ của các hạt Au NPs trên đế ITO (Hình 3). Kích thước và mật độ của các hạt Au NPs trên đế thủy tinh là một trong những nguyên nhân làm giảm hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt, dẫn đến việc suy giảm hiệu suất SERS [13]. Đây cũng là một thách thức trong việc tạo lớp phủ các hạt nano vàng do việc kiểm soát và duy trì độ đồng đều khắp bề mặt đế là rất khó, nên độ ổn định về tín hiệu không đư c đảm bảo. Ngoài ra, các nhóm chất hữu cơ được sử dụng trong quá trình tạo liên kết các hạt nano vàng với đế thủy tinh (như APTES) và chất ổn định trong quá trình tổng hợp các hạt nano vàng bằng phương pháp hóa học (citrate) cũng gây ra các tín hiệu nhiễu đáng kể cho tín hiệu rhB. Do đó, phương pháp điện hóa là một giải pháp giúp tăng cường tín hiệu Raman của rhB và hạn chế các tín hiệu nhiễu gây ra. Bên cạnh đó, phương pháp điện hóa còn tạo ra lớp phủ Au có độ tinh khiết, ổn định và đồng đều cao. Vì vậy đế SERS với ITO/Au đã được lựa chọn để thực hiện các bước khảo sát tiếp theo.

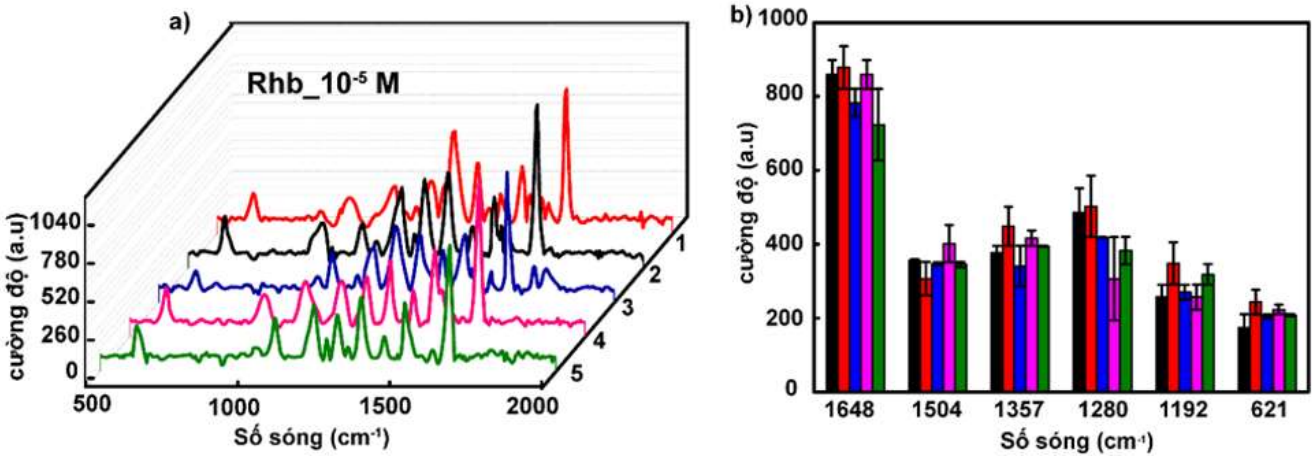
3.2 Khả năng phát hiện tín hiệu rhB của chất đế ITO/Au



Hình 5 a) Phổ Raman của rhB trên chất nền ITO/Au, b) Đường chuẩn tại cường độ đỉnh tại số sóng 1648 cm^{-1} của rhB từ nồng độ 10^{-4} – 10^{-7} M.

Phổ Raman của dung dịch rhB từ nồng độ 10^{-4} đến 10^{-7} M trên đế ITO/Au được trình bày trong Hình 5a. Cường độ Raman của các dao động đặc trưng cho rhB giảm tương ứng với sự giảm nồng độ rhB. Tại nồng độ khảo sát thấp nhất là 10^{-7} M các dao động đặc trưng của rhB vẫn còn được quan sát rõ trên phổ Raman. Các đỉnh Raman tại số sóng (621, 1.192, 1.280, 1.357, 1.508 và 1.648) cm^{-1} đặc trưng cho các dao động của các liên kết trong các nhóm chức của rhB [12]. Cụ thể hơn, đỉnh Raman ở số sóng 621 cm^{-1} được gán là dao động uốn cong của C–H trong mặt phẳng, đỉnh tại 1.192 cm^{-1} và 1.355 cm^{-1} là dao động kéo giãn khung C–C trong vòng carbon thơm. Tại các số 1.280 cm^{-1}, 1.507 cm^{-1} là dao động kéo giãn của liên kết C-H trong vòng carbon thơm. Và cuối cùng, dao động kéo mạnh của nhóm C–C trong vòng xanthene được ghi lại ở 1.648 cm^{-1} [14]. Đỉnh có cường độ mạnh nhất và ổn định tại số sóng 1.648 cm^{-1} từ kết quả SERS (Hình 5a) được chọn để vẽ đường chuẩn giữa −logarit nồng độ rhB và cường độ đỉnh phổ Raman. Hình 5b cho thấy, sự phụ thuộc của cường độ đỉnh ở 1.648 cm^{-1} theo −logarit nồng độ rhB được xác định theo hàm $y = -326x + 2.489$ (y: chiều cao đỉnh ở 1.648 cm^{-1}, x: −logarit của nồng độ rhB) ứng với giá trị độ tin cậy (R^2) đạt 0,9866. Hệ số tăng cường (EF) được tính toán từ phổ trên là $3,5 \times 10^7$. Tuy nhiên, giá trị LOD trong nghiên cứu này (LOD = 10^{-7} M) vẫn còn những hạn chế nhất định so với các nghiên cứu trong cùng lĩnh vực. Ví dụ như nghiên của Ashok Kumar và các cộng sự [15] về khả năng phát hiện rhB trên đế SERS sử dụng các Au NPs được cố định lên các hạt Cu_2O dạng cầu kích thước micro với giá trị LOD đạt được $2,36 \times 10^{-13}$ M hoặc nghiên cứu của Sihan Mao và các cộng sự [16] đã chế tạo đế SERS bao gồm các hạt nano bạc được bọc bởi SiO_2 sau đó được đính thêm các hạt vàng kích thước nhỏ trên bề mặt đạt được giá trị LOD đối với rhB là 5×10^{-9} M. Tuy nhiên, các rào cản về sự phức tạp của chất nền và khó kiểm soát các yếu tố trong quá trình tổng hợp vẫn là một điểm hạn chế lớn của các nghiên cứu này. Do đó, giải pháp chế tạo đế SERS đơn giản bằng phương pháp điện hóa được đề xuất trong nghiên cứu của chúng tôi vẫn chiếm ưu thế về khía cạnh tổng hợp vật liệu dựa trên các tiêu chí đơn giản, tiết kiệm thời gian và chi phí thấp.

3.3 Độ ổn định tín hiệu của chất nền ITO/Au



Hình 6 a) Phổ Raman của rhB tại nồng độ 10^{-5} M và b) Độ lệch chuẩn của cường độ đỉnh tại số sóng 1648 cm^{-1} tại 5 vị trí khác nhau.

Bên cạnh việc khảo sát độ nhạy của màng ITO/Au, tính tái lập của đế SERS ITO/Au cũng là một yếu tố quan trọng trong các ứng dụng thực tế - điều đáng quan tâm trong nghiên cứu này. Hình 6 cho thấy phổ Raman của dung dịch rhB tại nồng độ là 10^{-5} M trên đế SERS ITO/Au, phương pháp phân tích Raman được tiến hành ngẫu nhiên tại 5 điểm trên đế SERS ITO/Au có hình tròn đường kính 1 cm để so sánh trực tiếp sự phân bố cường độ của các dao động tại các đỉnh (621, 1.192, 1.280, 1.355, 1.504 và 1.648) cm^{-1} của phân tử rhB.

Biểu đồ Hình 6b thể hiện sự so sánh rõ ràng hơn về cường độ của các đỉnh (621, 1.192, 1.280, 1.355, 1.508 và 1.648) cm^{-1} của rhB tại 5 vị trí được chọn ngẫu nhiên trên đế ITO/Au. Kết quả này cho thấy cường độ của các đỉnh gần đạt các giá trị tương đồng. Các đỉnh Raman tăng cường tại số sóng (621, 1.192, 1.280, 1.355, 1.508 và 1.648) cm^{-1} có độ lệch tương đối (RSD) lần lượt là

(11,9; 13,7; 18,8; 10,1; 9,4 và 7,9)% thấp hơn nhiều so với báo cáo của Natan trên tiêu chuẩn khoa học (20%) cấu trúc nano liên kết [17]. Kết quả này là minh chứng thuyết phục rằng, lớp phủ Au bằng phương pháp điện hóa trên đế ITO có khả năng tái lặp tín hiệu cao, làm tăng độ tin cậy của các thiết bị cảm biến.

4 Kết luận

Nghiên cứu này đã chế tạo thành công lớp phủ Au NPs trên đế ITO bằng phương pháp điện hóa với thời gian phủ màng là 500 giây từ dung dịch $HAuCl_4$ 1 mM nhằm phục vụ cho ứng dụng SERS trong việc phát hiện các thuốc nhuộm phổ biến là rhB cho các ứng dụng môi trường, thực phẩm. Đế SERS với cấu trúc ITO/Au phủ bằng phương pháp điện hóa đã được chứng minh có cấu trúc tinh thể ổn định, độ tinh khiết cao và độ bao phủ bề mặt tốt thông qua các phép phân tích XRD, FESEM. Khả năng ứng dụng trong SERS cũng đã được chứng minh thông qua chất nhuộm là rhB với giới hạn phát hiện là 10^{-7} M, tương ứng với hệ số tăng cường là 3×10^7. Đồng thời độ ổn định về tín hiệu Raman tại các vị trí khác nhau trên bề mặt lớp phủ Au cũng đã được chứng minh khi độ lệch chuẩn tương đối RSD tại 1.648 cm^{-1} tại 5 vị trí phân tích phổ Raman ngẫu nhiên của dung dịch rhB nồng độ 10^{-5} M là 7,9 %. Đồng thời, việc tạo hạt Au NPs trên đế ITO đã cho thấy được sự ưu việt hơn về tính chất của màng (độ đồng đều, mật độ phân bố hạt Au NPs) so với việc tạo hạt Au NPs trên đế thủy tinh thông qua nhóm chức $–NH_2$ trong APTES. Hơn nữa, thời gian chế tạo Au NPs bằng phương pháp điện hóa được rút ngắn hơn rất nhiều so với tạo lớp phủ các hạt nano Au bằng phương pháp hóa học.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ - Trường Trường Đại học Nguyễn Tất Thành, mã đề tài 2023.01.28/HĐ-KHCN.

Tài liệu tham khảo

1. Padmanabhan, P., Kumar, A., Kumar, S., Chaudhary, R. K., & Gulyás, B. (2016). Nanoparticles in practice for molecular-imaging applications: An overview. *Acta Biomater, 41*, 1-16, DOI: 10.1016/J.ACTBIO.2016.06.003.

2. Amanda J.H., Paige, W.H., Chang, L., William, L.K., Richard, P., Duyne, V. (2004). A Localized Surface Plasmon Resonance Biosensor: First Steps toward an Assay for Alzheimer's Disease. *Nano Letters, 4(6),* 1029-1034, DOI: 10.1021/NL049670J.

3. Yang, Z., Chen, S., Fang, P., Ren, B., Girault, H.H., & Tian, Z. (2013). LSPR properties of metal nanoparticles adsorbed at a liquid–liquid interface. *Physical Chemistry Chemical Physics, 15(15),* 5374-5378, DOI: 10.1039/C3CP44101F.

4. Zeng, S., Yong, K.T., Roy, I., Dinh, X.Q., Yu, X., and Luan, F. (2011). A Review on Functionalized Gold Nanoparticles for Biosensing Applications. *Plasmon, 63*, 491-506, DOI: 10.1007/S11468-011-9228-1.

5. Phuong, Q. T. D., Huong, V.T., Phuong, N.T.T., Hiep, N.T., Hanh, T.T.K., Heongkyu, J., Thang, P.B., Duc, P.V., Loan, T.K.T., Hoa, T.T.N. (2020). The highly sensitive determination of serotonin by using gold nanoparticles (Au NPs) with a localized surface plasmon resonance (LSPR) absorption wavelength in the visible region. *RSC Advances, 10*, 30858-30869, DOI: doi.org/10.1039/D0RA05271J.

6. Sridhar, K., Inbaraj, B.S., & Chen, B.H., (2022). An improved surface enhanced Raman spectroscopic method using a paper-based grape skin-gold nanoparticles/graphene oxide substrate for detection of rhodamine 6G in water and food. *Chemosphere, 301*, 134702, DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134702.

7. Mukherji, S., Bharti, S., Shukla, G., and Mukherji, S. (2019). Synthesis and characterization of size- And shape-controlled silver nanoparticles. *Physical Sciences Reviews, 4, (1)*, 1-73. DOI: 10.1515/psr-2017-0082.

8. Luong, H. N., Nguyen, N. M., Nguyen, L. N. T., Tran, C. K., Nguyen, T. T., Duy, L. T., Nguyen, N. P., Huynh, T. M. H., Tran, T. T., Phan, B. T., Thi, T. V. T., & Dang, V. Q. (2022). Detection of carbendazim by utilizing multi-shaped Ag NPs decorated ZnO NRs on patterned stretchable substrate through surface-enhanced Raman scattering effect. *Sensors and Actuators A: Physical, 346*, 113816. DOI: doi.org/10.1016/j.sna.2022.113816.

9. Krishnamurthy, S., Esterle, A., Sharma, N.C., Sahi, S.V. (2014) Yucca-derived synthesis of gold nanomaterial and their catalytic potential. *Nanoscale Research Letters, 9,* 627. DOI: doi.org/10.1186/1556-276X-9-627.

10. Thirumoorthi, M., & Thomas, J.J.P. (2016) Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique. *Journal of Asian Ceramic Societies, 4(1)*, 124-132, DOI: 10.1016/j.jascer.2016.01.001.
11. Chen, H.Y., Lin, M.H., Wang, C.Y., Chang, Y.M., & Gwo, S. (2015). Large-scale hot spot engineering for quantitative sers at the single-molecule scale, *Journal of the American Chemical Society*, *137(42)*, 13698-13705, DOI: 10.1021/JACS.5B09111.
12. Tran Truc Phuong, N., Xoan Hoang, T., La Ngoc Tran, N., Gia Phuc, L., Phung, V., Kieu Thi Ta, H., Ngoc Bach, T., Hoa Thi Tran, N., & The Loan Trinh, K. (2021). Rapid and sensitive detection of Rhodamine B in food using the plasmonic silver nanocube-based sensor as SERS active substrate, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 263*, 120179, doi.org/10.1016/j.saa.2021.120179.
13. Pal, P., Bonyár, A., Veres, M., Himics, L., Balázs, L., Juhász, L., & Csarnovics, I. (2020). A generalized exponential relationship between the surface-enhanced Raman scattering (SERS) efficiency of gold/silver nanoisland arrangements and their non-dimensional interparticle distance/particle diameter ratio, *Sensors and Actuators A: Physical, 314*, 112225, doi.org/10.1016/j.sna.2020.112225.
14. Liang, F., Jin, D., Ma, P., Wang, D., Yang, Q., Song, D., and Wang, X. (2015). Rapid Determination of Rhodamine B in Chili Powder by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Analytical Letters, 48(12)*, 1918-1929, DOI: 10.1080/00032719.2014.1003428.
15. Kumar, E.A., Wang, T.J., & Chang, I.H. (2022). Ultrasensitive SERS substrates based on Au nanoparticles photo-decorated on Cu_2O microspheres for the detection of rhodamine B and methylene blue, *Applied Surface Science, 585*, 152696, DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.152696.
16. Mao, S., Pei, F., Feng, S., Hao, Q., Zhang, P., Tong, Z., Mu, X., Lei, W., & Liu, B. (2023). Detection of trace Rhodamine B using stable, uniformity, and reusable SERS substrate based on Ag@SiO_2-Au nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 657*, 130595, DOI:10.1016/j.colsurfa.2022.130595.
17. Chen, S. N., Li, X., Han, S., Liu, J. H., and Zhao, Y. Y. (2015). Synthesis of surface-imprinted Ag nanoplates for detecting organic pollutants in water environments based on surface enhanced Raman scattering, *RSC Advances., 5*, 99914-99919, DOI: 10.1039/C5RA19528D.

Fabrication of gold nanoparticles by electrochemical method applied in surface-enhanced Raman scattering (SERS) for rhodamine B detection

Nguyen Tran Truc Phuong, Nguyen The Duy, Dinh Duc Anh
Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University
nttphuong@ntt.edu.vn

Abstract Development of solutions to help quickly detect prohibited substances in food are one of the goals of many recent studies. In this study, gold nano-coatings as substrates in surface-enhanced Raman scattering was applied for rapid detection of rhodamine B in aqueous media at low concentrations in aqueous media. The electrochemical method was used in this study to directly synthesize gold nano-coating on the ITO substrate surface directly from $HAuCl_4$ without undergoing through intermediate stages. The enhancement of signalling enhancement ability of the as-synthesized gold nanoparticles coating indicates the potential applications for detecting rhodamine B. The detection limit for rhodamine B in this study is 10^{-7} M corresponding to the enhancement factor reaching 3.5×10^7 times. At the same time, the signal reproducibility is also demonstrated by the relative standard deviation of the signal at different positions on the coating not exceeding 20 %. The results from this study provide the foundation for applying surface-enhanced Raman scattering in the research of sensor products in many fields such as food and environment.

Keywords Surface – enhanced Raman scattering, gold nano, Electrochemistry, Rhodamine B, LSPR