

TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT TRÊN CƠ SỞ NANODENDRITES Ag: MỘT CÔNG CỤ PHÂN TÍCH HOÁ HỌC ĐỘ NHẠY CAO

Nguyễn Việt Tuyên¹, Trần Văn Tân¹, Phạm Nguyên Hải¹, Nguyễn Cảnh Việt¹, Trần Thị Ngọc Anh¹, Sái Công Doanh¹, Nguyễn Quang Hoà¹, Nguyễn Trọng Tâm², Phạm Thị Hồng¹, Lê Thị Hải Yến¹, Lê Minh Phương¹, Ngọc An Bang¹, Trần Thị Hà^{3*}

¹Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Cơ sở - Cơ bản, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam, 484 Lạch Tray, Phường Lê Chân, Hải Phòng, Việt Nam

³Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, 18 Phố Viên, Phường Đông Ngạc, Hà Nội, Việt Nam

*Email: tranthiha@humn.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày một phương pháp chế tạo cảm biến tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) dựa trên cấu trúc nanodendrites bạc (Ag) bằng phương pháp khử hóa học đơn giản, nhanh chóng và tiết kiệm chi phí. Phương pháp này cho phép hình thành các cấu trúc nanodendrites Ag có hình thái và diện tích bề mặt lớn phù hợp cho khả năng tăng cường tín hiệu Raman. Kết quả thực nghiệm chứng minh rằng để SERS nanodendrites Ag thể hiện độ nhạy cực cao, thể hiện bằng giới hạn phát hiện methylene blue (MB) xuống đến mức femtomolar. Hơn nữa, một mối tương quan logarit giữa nồng độ MB và cường độ Raman đã được thiết lập, với hệ số tuyến tính là 0,98, cho thấy độ chính xác cao của phương pháp này. Với ưu điểm quy trình đơn giản, thiết bị yêu cầu không phức tạp và khả năng tạo ra để SERS đồng đều, phương pháp này hứa hẹn khả năng ứng dụng rộng rãi trong phát hiện nhanh các chất phân tích ở nồng độ thấp. Đặc biệt, cấu trúc nanodendrites Ag có tiềm năng lớn trong các lĩnh vực như giám sát môi trường, phân tích sinh học và kiểm soát an toàn thực phẩm, nơi yêu cầu độ nhạy cao và tính ổn định trong đo đạc.

Từ khóa: Nanodendrites Ag; Tán xạ Raman tăng cường bề mặt; Khử hóa học;

GIỚI THIỆU

Trong vài thập niên trở lại đây, nhu cầu cao phát hiện các phân tử đặc trưng với độ nhạy và độ chọn lọc cao, đồng thời không phá hủy mẫu, đã trở thành một vấn đề đầy thách thức [1–3]. Điều này đặc biệt cấp thiết trong các lĩnh vực như chẩn đoán y sinh, giám sát môi trường và kiểm soát an toàn thực phẩm, nơi việc xác định giới hạn phát hiện là yếu tố quyết định để nhận diện các hợp chất độc hại hoặc dấu vết sinh học. Khả năng nhận biết và định lượng các chất ở nồng độ cực nhỏ không chỉ mở ra cơ hội chẩn đoán bệnh từ giai đoạn sớm mà còn đóng vai trò trọng yếu trong việc kiểm soát và truy vết các tác nhân nguy hiểm.

Trong bối cảnh đó, tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) đã nhận được biết đến như một công cụ phân tích mạnh mẽ, được ứng dụng rộng rãi trong giám sát môi trường [4,5], y học và nghiên cứu sinh học [6–8]. Khả năng cung cấp thông tin đặc trưng của phân tử mà không phá hủy

mẫu khiến SERS trở thành phương pháp không thể thiếu trong các nghiên cứu yêu cầu độ nhạy và độ chính xác cao.

Cùng với sự gia tăng nhu cầu thực tế, phát triển để SERS xu hướng sản xuất quy mô lớn, chi phí hợp lý nhưng vẫn đảm bảo hiệu suất cao và tính đồng nhất. Điều này đòi hỏi không chỉ cần phương pháp chế tạo đơn giản mà cần tối ưu hóa các quy trình chế tạo nhằm bảo đảm tính tái lập, ổn định và tương thích với điều kiện thương mại hóa. Trong sản xuất công nghiệp, yếu tố bền vững, hiệu quả và giá thành luôn là những tiêu chí then chốt.

Nhiều phương pháp chế tạo đã được khai thác nhằm đạt cấu trúc nano tối ưu cho hiệu suất SERS, bao gồm tổng hợp hóa học [9], quang khắc [10,11], lắng đọng hơi hóa học [12,13] và kỹ thuật phun phủ [14]. Các phương pháp quang khắc và lắng đọng hơi vật lý cho phép kiểm soát chính xác hình thái, kích thước và sắp xếp cấu trúc nano, tạo ra các bề mặt có độ trật tự cao. Tuy nhiên, chúng thường yêu cầu quy trình phức tạp, nhiều bước,

cần môi trường phòng sạch và hệ thống thiết bị đất đỏ, khiến khả năng mở rộng và ứng dụng đại trà bị hạn chế.

Ngược lại, các kỹ thuật hóa học, đặc biệt là khử hóa học mang đến một hướng tiếp cận đơn giản, dễ mở rộng và chi phí thấp. Dù khả năng kiểm soát trật tự tầm xa còn hạn chế, chúng lại ưu việt trong việc tạo ra các cấu trúc nano phân nhánh, tiêu biểu là nanodendrites bạc, vốn có diện tích bề mặt lớn và tập trung dày đặc các “điểm nóng” điện từ. Những đặc trưng này làm gia tăng đáng kể khả năng khuếch đại tín hiệu Raman, biến chúng thành lựa chọn lý tưởng cho các ứng dụng của SERS trong thực tiễn.

Tuy nhiên, việc chế tạo nanodendrites bạc vẫn đối mặt với thách thức trong việc duy trì đồng thời độ nhạy cao, độ đồng nhất và sự ổn định, nhất là cho các ứng dụng yêu cầu giới hạn phát hiện cực thấp. Bên cạnh đó, cơ chế tăng cường tín hiệu trong SERS của cấu trúc này vẫn chưa được giải thích trọn vẹn do tính phức tạp hình thái.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất phương pháp khử hóa học đơn giản để chế tạo SERS nanodendrites Ag có hiệu suất tăng cường hiệu quả, đạt giới hạn phát hiện ở mức femtomolar. Phương pháp này với quy trình đơn giản tạo ra hình thái nanodendrites phân bố đồng đều, diện tích bề mặt cao và chi phí thấp. Các kết quả đạt được không chỉ khẳng định tiềm năng của nanodendrites Ag cho các ứng dụng đòi hỏi độ nhạy và ổn định cao, mà còn mở ra triển vọng chế tạo hàng loạt để SERS thông qua một quy trình đơn giản, khả thi và hiệu quả.

THỰC NGHIỆM

Ban đầu, sợi đồng (Cu) dài 5 cm, đường kính 0,025 cm được làm sạch bằng dung dịch HCl loãng 10% kết hợp xử lý siêu âm nhằm loại bỏ lớp oxit và tạp chất bề mặt. Sau đó, mẫu được rửa tuần tự bằng acetone, ethanol và nước cất, rồi sấy khô bằng dòng khí nitơ. Sợi đồng sạch được ngâm trong dung dịch AgNO_3 ở nồng độ 6 mM trong các khoảng thời gian khác nhau từ 10 phút đến 30 phút để hình thành cấu trúc Ag có hình thái nanodendrites. Cuối cùng để thu được tiếp tục được rửa bằng nước cất trước khi tiến hành phân tích.

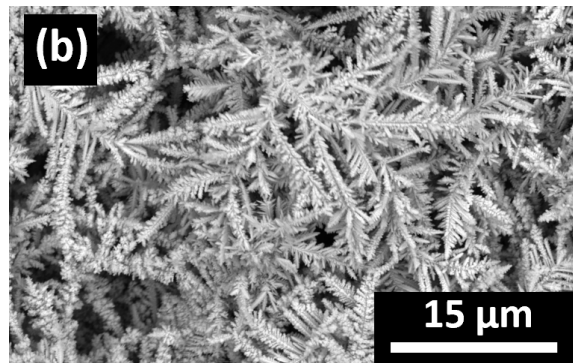
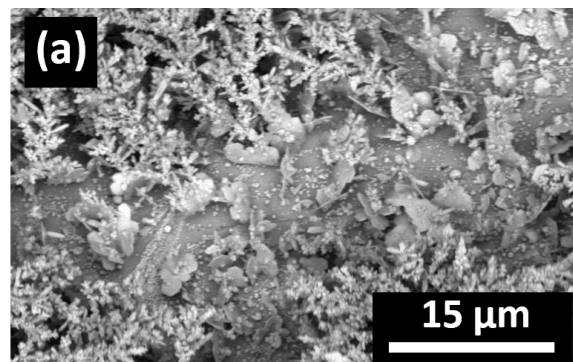
Hiệu suất của các đế SERS được đánh giá với methylene blue (MB) làm phân tử dò ở các nồng độ khác nhau. Trong mỗi phép đo, 20 μL dung dịch MB được nhỏ lên bề mặt đế SERS nanodendrites Ag. Tín hiệu SERS được khảo sát bằng hệ quang phổ Raman LabRAM HR 800 (Horiba Jobin Yvon) với nguồn laser He-Ne bước

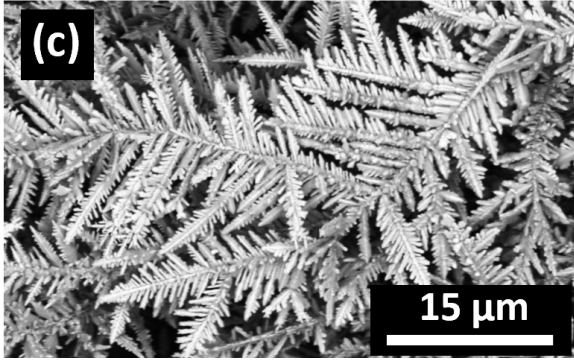
sóng 632,8 nm và thấu kính phóng đại 50x. Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) Thermo Scientific Phenom XL G2 Desktop tích hợp hệ EDS.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

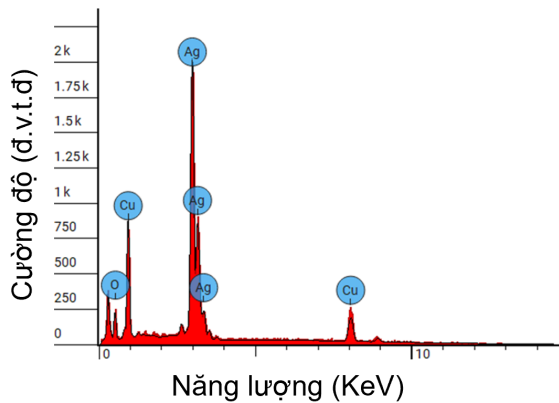
Hình 1 biểu diễn ảnh SEM của các mẫu Ag nanodendrites tổng hợp ở các thời gian khác nhau. Ở thời gian 10 phút (Hình 1a), cấu trúc nanodendrites Ag mới ở giai đoạn hình thành ban đầu với mật độ thấp, các nhánh sơ cấp ngắn và ít phân nhánh thứ cấp. Sau 20 phút (Hình 1b), các nhánh sơ cấp phát triển dài hơn và xuất hiện nhiều nhánh thứ cấp hơn. Sự gia tăng về độ phức tạp cấu trúc được cho là bắt nguồn từ quá trình hấp thụ và gắn kết liên tục của các ion Ag^+ , tạo ra cấu trúc phân nhánh rõ rệt hơn.

Tại 30 phút (Hình 1c), chiều dài nhánh phát triển dài hơn nữa, với mật độ nhánh thứ cấp tăng cao, hình thành hình thái nanodendrites với mật độ cao và phức tạp.



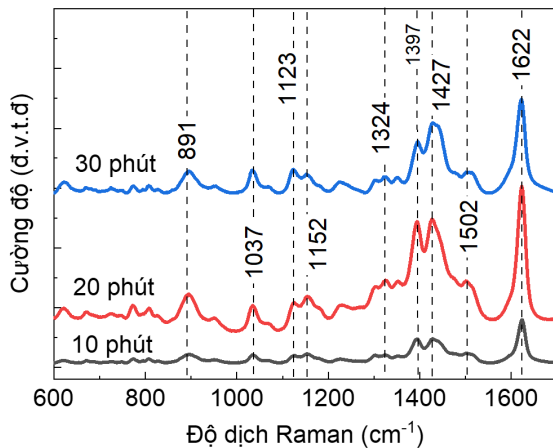


Hình 1: Ảnh SEM của các cấu trúc nanodendrites Ag được tổng hợp tại các thời gian tổng hợp khác nhau: (a) 10 phút, (b) 20 phút, và (c) 30 phút.



Hình 2: Phổ EDS của cấu trúc nanodendrites Ag với thời gian tổng hợp 20 phút

Phổ EDS được biểu diễn ở Hình 2 cho thấy các đỉnh Ag chiếm ưu thế, chứng tỏ cấu trúc nanodendrites có độ sạch cao, tín hiệu Cu xuất hiện do nền dây đồng.

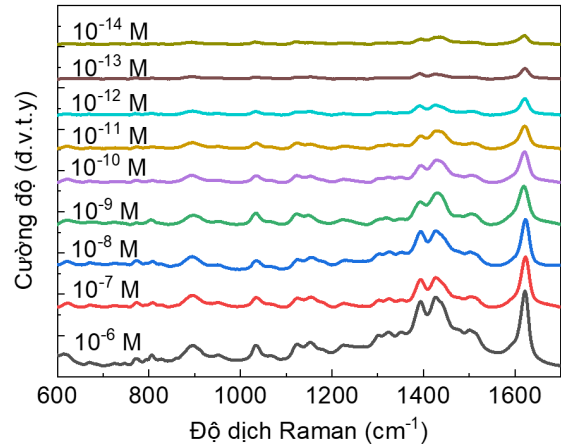


Hình 3: Phổ Raman của MB với nồng độ 10^{-8} M đã được khảo sát trên các đế nanodendrites Ag tổng hợp trong thời gian từ 10 phút đến 30 phút.

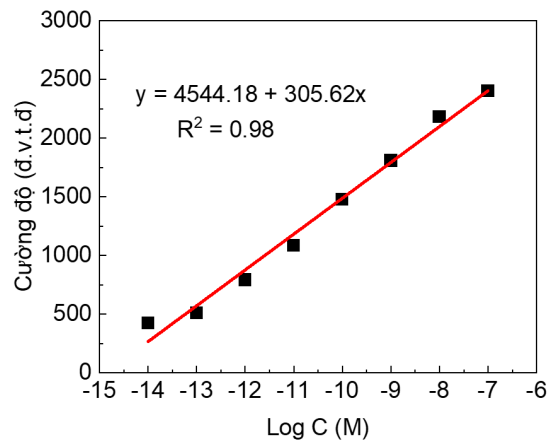
Hình 3 trình bày phổ Raman của MB ở 10^{-8} M trên các đế SERS nanodendrites Ag tổng hợp tại

các thời gian khác nhau. Các đỉnh đặc trưng của MB xuất hiện rõ ràng phù hợp với các công bố trước đây[15,16].

Cường độ Raman đạt cực đại với mẫu tổng hợp ở thời gian 20 phút, bắt đầu suy giảm khi tăng thời gian tổng hợp đến 30 và thấp nhất ở 10 phút. Điều này có thể được giải thích ở thời gian 20 phút cho hình thái và kích thước nanodendrites tối ưu, tạo mật độ “điểm nóng” cao nhất. Ở thời gian ngắn dẫn đến cấu trúc nanodendrites chưa phát triển hoàn thiện, trong khi quá dài khiến hình thái nanodendrites phát triển quá lớn, giảm diện tích bề mặt hiệu quả. Do đó để SERS nanodendrites Ag tổng hợp ở thời gian 20 phút.



Hình 4: Phổ Raman của xanh Methylene được khảo sát ở các nồng độ khác nhau



Hình 5: Đồ thị mô tả sự phụ thuộc của cường độ SERS và logarit nồng độ MB tại đỉnh 1622 cm^{-1}

Hình 4 biểu diễn phổ Raman của methylene blue ở các nồng độ từ 10^{-6} đến 10^{-14} M, thu được trên đế SERS cấu trúc nanodendrites Ag được chế tạo với thời gian tổng hợp tối ưu là 20 phút. Các đỉnh Raman đặc trưng của MB vẫn được nhận diện rõ ràng ngay cả tại nồng độ thấp nhất 10^{-14} M, cho thấy khả năng tăng cường tín hiệu Raman

vượt trội của đề SERS này. Giới hạn phát hiện của đề SERS nanodendrites Ag đạt được ở mức femtomolar.

Hình 5 thể hiện mối quan hệ tuyến tính cao ($R^2 = 0,98$) giữa cường độ SERS và logarit nồng độ MB, cho thấy độ tin cậy và khả năng định lượng của hệ đo. Đường hồi quy tuyến tính này khẳng định hiệu suất tái tạo tốt của đề SERS nanodendrites Ag, đồng thời chứng minh vật liệu không chỉ phù hợp cho phát hiện có độ nhạy cao mà còn tiềm năng trong phân tích định lượng ở nồng độ thấp, đặc biệt trong các ứng dụng sinh học và môi trường.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã đề xuất một phương pháp chế tạo đơn giản và hiệu quả cao để chế tạo đề SERS trên cơ sở cấu trúc nanodendrites Ag, với quy trình khử hóa học tiết kiệm chi phí. Các đề SERS thu được có độ nhạy cao, đảm bảo hiệu suất ổn định và đáng tin cậy trong nhiều ứng dụng phân tích. Với giới hạn phát hiện cực thấp, các đề SERS này cho phép phát hiện các phân tử ở nồng độ vết, mở ra tiềm năng lớn trong chẩn đoán sớm bệnh, giám sát môi trường và kiểm soát an toàn thực phẩm.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2023.100

Tài liệu tham khảo

- [1] K. Kant, R. Beeram, Y. Cao, P.S.S. dos Santos, L. González-Cabaleiro, D. García-Lojo, H. Guo, Y. Joung, S. Kothadiya, M. Lafuente, Y.X. Leong, Y. Liu, Y. Liu, S.S.B. Moram, S. Mahasivam, S. Maniappan, D. Quesada-González, D. Raj, P. Weerathunge, X. Xia, Q. Yu, S. Abalde-Cela, R.A. Alvarez-Puebla, R. Bardhan, V. Bansal, J. Choo, L.C.C. Coelho, J.M.M.M. de Almeida, S. Gómez-Graña, M. Grzelczak, P. Herves, J. Kumar, T. Lohmueller, A. Merkoçi, J.L. Montañó-Priede, X.Y. Ling, R. Mallada, J. Pérez-Juste, M.P. Pina, S. Singamaneni, V.R. Soma, M. Sun, L. Tian, J. Wang, L. Polavarapu, I.P. Santos, *Nanoscale Horiz* 9 (2024) 2085–2166.
- [2] S. Menon, M.R. Mathew, S. Sam, K. Keerthi, K.G. Kumar, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 878 (2020) 114596.
- [3] C. Zhu, G. Yang, H. Li, D. Du, Y. Lin, *Anal Chem* 87 (2015) 230–249.
- [4] T.T.X. Ong, E.W. Blanch, O.A.H. Jones, *Science of The Total Environment* 720 (2020) 137601.
- [5] L.R. Terry, S. Sanders, R.H. Potoff, J.W. Kruel, M. Jain, H. Guo, *Analytical Science Advances* 3 (2022) 113–145.
- [6] W. Xie, S. Schlücker, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 5329–5344.
- [7] X.S. Zheng, I.J. Jahn, K. Weber, D. Cialla-May, J. Popp, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 197 (2018) 56–77.
- [8] H. Chang, W. Hur, H. Kang, B.H. Jun, *Light: Science & Applications* 2025 14:1 14 (2025) 1–24.
- [9] S. Qin, Z. Li, Y. Zhang, J. Pan, J. Cao, C. Li, J. Wang, *Opt Mater (Amst)* 159 (2025) 116548.
- [10] K. Srivastava, H. Le-The, J.J.A. Lozeman, A. van den Berg, W. van der Stam, M. Odijk, *Micro and Nano Engineering* 23 (2024) 100267.
- [11] V. Suresh, L. Ding, A.B. Chew, F.L. Yap, *ACS Appl Nano Mater* 1 (2018) 886–893.
- [12] C.G. Farling, M.C. Stackaruk, C.C. Pye, C.L. Brosseau, *Physical Chemistry Chemical Physics* 23 (2021) 20065–20072.
- [13] L. Chin-Heng, T. Chun-Hung, L. Ding-Zheng, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 306 (2024) 123563.
- [14] J. Cailletaud, C. De Bleye, E. Dumont, P.Y. Sacré, Y. Gut, L. Bultel, Y.M. Ginot, P. Hubert, E. Ziemons, *Talanta* 188 (2018) 584–592.
- [15] V.T. Tran, M.P. Le, N.H. Pham, T.H.Y. Le, V.T. Nguyen, T.H. Pham, T.S. Nguyen, Q.H. Nguyen, V.T. Pham, T.T. Nguyen, C.T. Nguyen, A.B. Ngac, O. Martínez Sacristán, T.H. Tran, *Appl Surf Sci* 657 (2024) 159785.
- [16] C. Awada, C. Dab, M.G. Grimaldi, A. Alshoaibi, F. Ruffino, *Sci Rep* 11 (2021) 1–13.