Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ – Khoa học Tự nhiên, 5(3):1401-1409

Open Access Full Text Article

Bài nghiên cứu

Nghiên cứu và chế tạo đế SERS Al/Al_2O_3/Ag bằng phương pháp ăn mòn nhằm phát hiện dược chất ketoprofen

Lê Thị Minh Huyền[1,2,*], Nguyễn Hoàng Việt[1], Trần Thị Lụa[1], Nguyễn Thành Phúc[1], Phan Văn Hồ Nam[2], Lê Vũ Tuấn Hùng[1]

Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu phát triển đế SERS (tán xạ Raman tăng cường bề mặt) trên nền vật liệu Al/Al_2O_3/Ag nhằm phát hiện dược chất ketoprofen ở nồng độ thấp. Các hạt nano Ag được biến tính trên đế Al/Al_2O_3 từ phản ứng chuyển vị của Ag trên phôi nhôm. Bằng cách thay đổi tỉ lệ thể tích giữa dung dịch hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) và dung dịch $AgNO_3$ và thay đổi nhiệt độ ủ, nhằm chế tạo đế SERS Al/Al_2O_3/Ag có diện tích bề mặt hiệu dụng lớn và mật độ "hot-spots" cao trong thời gian ngắn. Cấu trúc và hình thái bề mặt của đế SERS được khảo sát thông qua các phép đo: ảnh bề mặt được ghi bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X tại một điểm (EDS pointing), nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả thực nghiệm cho thấy ở điều kiện chế tạo với tỉ lệ thể tích giữa dung dịch CTAB 0,01M và dung dịch $AgNO_3$ 0,02M là 1:1, thời gian thực hiện phản ứng chuyển vị 30 phút, mẫu được ủ ở 100 ^oC trong 2 giờ đã tạo nên đế SERS Al/Al_2O_3/Ag có bề mặt như những chiếc lá có kích thước nano. Các hạt nano Ag có kích thước từ 10 nm đến 50 nm phân bố khắp bề mặt mẫu. Kết quả đo tín hiệu khuếch đại Raman cho thấy đế SERS Al/Al_2O_3/Ag đã phát hiện thuốc thử rhodamine 6G (R6G) ở nồng độ thấp 10^{-11} M, với hệ số tăng cường (EF) ~ $8x10^8$. Từ đó, đế SERS này được sử dụng để phát hiện dược chất ketoprofen ở nồng độ thấp 10 ppm với hệ số khuếch đại EF ~ $1,5x10^6$.

Từ khoá: SERS, ketoprofen, rhodamine 6G, CTAB, hệ số tăng cường (EF)

[1]*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG - HCM, Việt Nam*

[2]*Đại học Y Dược Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam*

Liên hệ

Lê Thị Minh Huyền, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG - HCM, Việt Nam

Đại học Y Dược Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: lethiminhhuyen@ump.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 16-11-2020
- Ngày chấp nhận: 02-7-2021
- Ngày đăng: 10-8-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i3.975

Check for updates

Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.

VNU-HCM Press

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, phương pháp nghiên cứu hiệu ứng SERS phát triển ngày càng nhanh chóng và thu hút sự chú ý của các nhà khoa học vì tiềm năng to lớn trong ứng dụng làm đầu dò y sinh và hóa học với độ nhạy cao, cho kết quả nhanh chóng và chính xác. Phương pháp này có thể xác định dư lượng hóa chất có trong thuốc bảo vệ thực vật với nồng độ rất nhỏ. Các thông số để đánh giá chất lượng của đế SERS là độ nhạy cao và độ lặp lại tốt. Người ta chứng minh được rằng hiệu ứng SERS hoạt động dựa trên cơ chế tăng cường điện từ (electromagnetic mechanism - EM) và cơ chế tăng cường hóa học (chemical enhancement mechanism - CE). Trong khi cơ chế tăng cường điện từ liên quan đến cấu trúc nano của kim loại quý và là nguyên nhân chính cho tín hiệu Raman cao, cơ chế tăng cường hóa học gắn với quá trình chuyển điện tích giữa đế SERS và các phân tử hợp chất hữu cơ được hấp thụ trên đế. Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng các kim loại quý như Pt, Pd, Au, Ag, kể cả Cu và Al, có cấu trúc liên kết ở khoảng cách đặc biệt gọi là "hot – spot" khoảng 10 nm gắn trên cạnh nhọn, gồ ghề cho tín hiệu Raman rất tốt. Với lý do này, hình thái bề mặt của chất nền SERS, thí dụ các hạt nano (nanoparticles); các dây nano (nanowires); các tấm nano (nanosheets); các hoa nano (nanoflowers); các thanh nano (nanorods) và các dạng bề mặt gồ ghề khác nhau được nghiên cứu rộng rãi [1,2].

Mặt khác, nhiều nghiên cứu cho thấy cấu trúc của chất nền SERS được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường tín hiệu của các kim loại quý làm chất nền đế SERS. Các hợp chất bán dẫn là vật liệu thích hợp nhất để làm chất nền SERS. Chất nền bán dẫn không những hỗ trợ cho quá trình chuyển điện tích giữa đế SERS và các phân tử hợp chất hữu cơ, mà còn định hướng hình thái cấu trúc nano cho kim loại quý gắn lên đó. Do đó, chất nền SERS kết hợp giữa các kim loại quý và hợp chất bán dẫn có cấu trúc nano có độ nhạy cao, ví dụ như ZnO [3,4], TiO_2 [5], Al_2O_3 [6–8], Cu_2ZnSnS_4 [9], Fe_3O_4 [10],...

Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng vật liệu nhôm và oxide nhôm (Al_2O_3). Trong khi Al_2O_3 được sử dụng như hợp chất bán dẫn có cấu trúc nano của đế SERS, phôi Al được chọn để tạo ra chất nền của đế SERS do giá thành thấp, thời gian chế tạo mẫu ngắn và đặc biệt, bản thân Al cũng có tính năng hỗ trợ tăng cường tín hiệu dựa trên cơ chế điện từ. Đế SERS được chế tạo

Trích dẫn bài báo này: Huyền L T M, Việt N H, Lụa T T, Phúc N T, Nam P V H, Hùng L V T. **Nghiên cứu và chế tạo đế SERS Al/Al_2O_3/Ag bằng phương pháp ăn mòn nhằm phát hiện dược chất ketoprofen**. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.;* 5(3):1401-1409.

bằng phương pháp ăn mòn phôi Al có diện tích bề mặt hiệu dụng lớn, tín hiệu Raman tăng lên rất nhiều lần. Ngoài ra, quá trình ủ nhiệt trong không khí cũng ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc và hình thái bề mặt của mẫu. Cụ thể, kích thước của các hạt nano kim loại sẽ co lại, tạo thành cấu trúc bền vững hơn, từ đó hỗ trợ cho sự khuếch đại tín hiệu Raman bề mặt của các phân tử hữu cơ. Đồng thời việc ủ nhiệt trong không khí góp phần gia tăng hàm lượng oxygen và hình thành các khuyết tật trong mẫu. Các mức năng lượng bẫy từ khuyết tật này sẽ hỗ trợ cho quá trình trình chuyển điện tích giữa các phân tử chất hữu cơ và chất bán dẫn. Chất thử được chọn để đánh giá độ nhạy của đế SERS là rhodamine 6G (R6G). Sau đó, mẫu được chế tạo ở điều kiện tối ưu sẽ được sử dụng để nhận biết hợp chất ketoprofen (công thức phân tử $C_{16}H_{14}O_3$). Ketoprofen là thuốc chống viêm không steroid (NSAID) thuộc nhóm thay thế 2-phenylpropionic acid. Thuốc hiện đang được bán trên toàn thế giới dưới các hình thức: viên nang, dung dịch tiêm, gel bôi, viên nén. Ketoprofen có hiệu quả trong điều trị viêm khớp dạng thấp và viêm xương khớp [11].

Cấu trúc và hình thái bề mặt của mẫu đế SERS được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét SEM (Hitachi 4700), phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) (Bruker D8 Advance). Tín hiệu Raman của các mẫu được ghi bằng máy quang phổ kế Raman (Micro-Raman) với laser kích thích có bước sóng 532 nm.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Hóa chất và vật liệu

Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB, 99,00−101,00%, HiMedia Laboratories Pvt. Ltd. Ấn Độ), dung dịch bạc nitrate ($AgNO_3$, 0,1 N, CEMACO, Việt Nam), thuốc nhuộm rhodamine 6G (R6G, $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), chuẩn ketoprofen ($C_{16}H_{14}O_3$), 99,5%, Việt Nam), sodium hydroxide (NaOH, 96.0%, Xilong Scientific Co.,Ltd, Trung Quốc), dung dịch ethanol (C_2H_5OH, 99,7%, Quangdong Guanghua Sci-Tech Co.,Ttd), dung dịch acetone ($(CH_3)_2CO$, 99,5 %, Xilong Scientific Co.,Ltd). Nước cất (DI) để pha các dung dịch và rửa sạch phôi nhôm. Phôi nhôm (Aluminium foil; 99,99%; Trung Quốc) được sử dụng để làm vật liệu nền của đế SERS.

Phôi Al có bề dày 1 mm được đánh siêu âm để làm sạch bề mặt, đầu tiên với acetone trong 30 phút, sau đó với ethanol trong 30 phút, cuối cùng đánh siêu âm với nước cất trong 30 phút và sấy khô.

Chuẩn bị hỗn hợp các dung dịch CTAB 0,01 M và $AgNO_3$ 0,02 M theo tỉ lệ thể tích 1:2, 1:1 và 2:1, hỗn hợp các dung dịch được khuấy từ liên tục trong 15 phút. Phôi Al được làm sạch với dung dịch NaOH (10%) trong 2 phút để loại bỏ lớp tạp chất phủ bên ngoài, rửa lại với nước cất và sấy khô. Sau đó, các phôi Al được nhúng vào hỗn hợp dung dịch trên với các tỉ lệ thể tích khác nhau trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Tất cả các lọ đựng mẫu được giữ cố định trong suốt quá trình thực nghiệm.

Mẫu được chế tạo theo các tỉ lệ thể tích CTAB và $AgNO_3$ khác nhau được dùng để kiểm tra tín hiệu SERS của thuốc thử R6G. Mẫu cho tín hiệu Raman tốt nhất sẽ được sử dụng để khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian ủ nhiệt lên hình thái bề mặt và cấu trúc của đế SERS. Các mẫu được ủ ở các nhiệt độ khác nhau 80 ^oC, 100 ^oC, 200 ^oC và 300 ^oC trong 2 giờ. Độ nhạy tín hiệu của đế SERS sau khi ủ được tiếp tục đánh giá thông qua thuốc thử R6G.

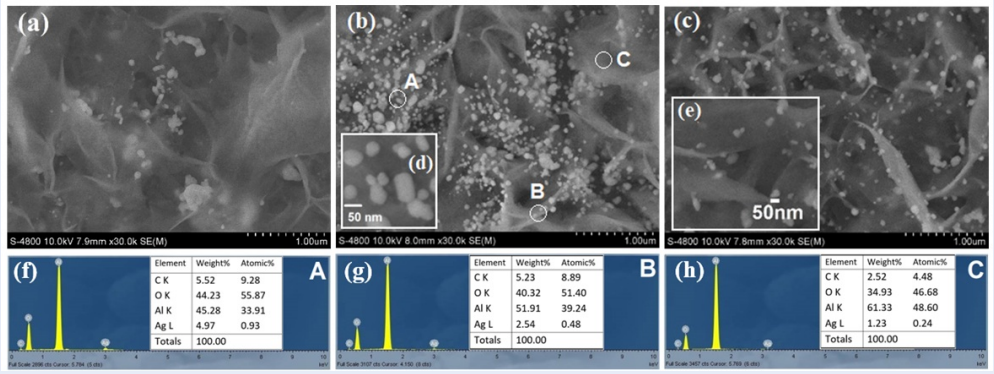
Chuẩn bị mẫu đo Raman

Sử dụng nguồn laser có bước sóng 532 nm để đo tín hiệu Raman. Nhỏ một lượng 5 mL dung dịch R6G với các nồng độ khác nhau (từ 10^{-5} M đến 10^{-9} M) lên các đế SERS có kích thước 1x1 cm^2, đợi mẫu khô và đo phổ Raman. Đế SERS được chế tạo ở điều kiện cho độ nhạy tốt nhất được sử dụng để nhận biết các dung dịch ketoprofen có nồng độ giảm dần từ 1000 ppm đến 10 ppm.

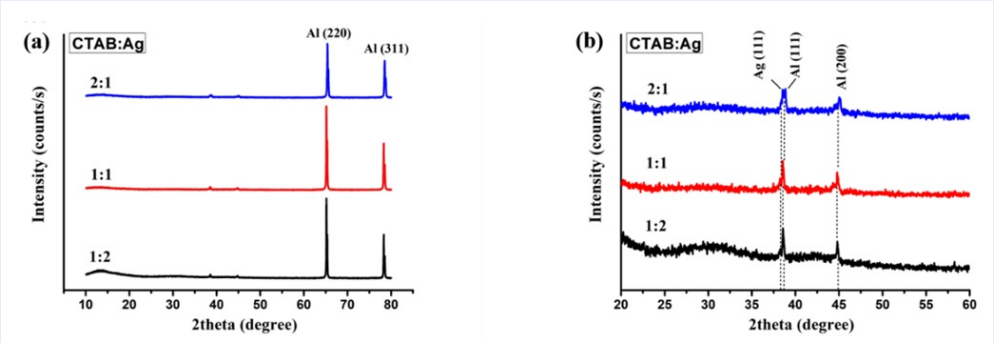
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khảo sát sự ảnh hưởng của tỉ lệ CTAB và $AgNO_3$ lên sự tăng cường tín hiệu SERS

Hình 1a-c là ảnh SEM của các đế SERS được chế tạo bởi phương pháp ăn mòn tương ứng với các tỉ lệ thể tích giữa dung dịch CTAB và $AgNO_3$ tương ứng là 2:1, 1:1 và 1:2. Kết quả cho thấy khi giảm tỉ lệ CTAB (hay gia tăng tỉ lệ $AgNO_3$) thì sự ăn mòn của phôi Al gia tăng, với tỉ lệ 1:2 bề mặt phôi Al bị ăn mòn khá lớn, tạo thành các lớp nanosheet có hình dạng như những chiếc lá có cấu trúc nano rất mỏng, các hạt nano Ag phân bố đều khắp bề mặt của phôi Al (Hình 1c). Đối với tỉ lệ 1:1 thì bề mặt phôi Al bị ăn mòn có hình dạng những chiếc lá dày hơn; kích thước hiệu dụng bề mặt do đó cũng tăng lên đáng kể; đặc biệt các hạt nano Ag phân bố thành từng cụm có kích thước từ 20 – 80 nm, khoảng cách giữa các hạt nano Ag khá sát nhau để tạo nên những điểm khuếch đại vùng "hot spot" tín hiệu Raman. Phổ tán sắc năng lượng tia X tại một điểm (EDS pointing) được sử dụng để đánh giá mật độ phân bố của các nguyên tố tại các vùng khác nhau được lựa chọn dựa vào ảnh SEM của mẫu 1:1 (Hình 1b): vùng có nhiều hạt nano kết đám (A), vùng có góc cạnh của chiếc lá nano (B) và vùng có bề mặt trơn (C). Kết quả ảnh EDS pointing (Hình 1f-h) cho thấy nguyên tố Ag ở vùng A chiếm tỉ lệ cao gấp đôi ở B và gần gấp bốn lần ở vùng C.



Hình 1: Ảnh SEM của đế SERS Al/Al_2O_3/Ag được chế tạo ở các tỉ lệ thể tích giữa CTAB và $AgNO_3$ 2:1 (a), 1:1 (b, d) và 1:2 (c, e). Ảnh EDS pointing của Al/Al_2O_3/Ag ứng với tỉ lệ thể tích 1:1 của CTAB và $AgNO_3$ tại các vùng A (f), B (g) và C (h) tương ứng trên ảnh SEM (b)



Hình 2: Giản đồ XRD của đế SERS Al/Al_2O_3/Ag được chế tạo ở các tỉ lệ thể tích giữa CTAB và $AgNO_3$ 2:1, 1:1 và 1:2 ứng với góc nhiễu xạ 2θ từ 10^0 đến 80^0 (a) và từ 20^0 đến 60^0 (b)

Hình 2a là giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) các mẫu được chế tạo bởi phương pháp ăn mòn tương ứng với các tỉ lệ thể tích giữa dung dịch CTAB và $AgNO_3$ tương ứng là 2:1, 1:1 và 1:2 ứng với góc nhiễu xạ từ 10^0 đến 80^0. Tất cả các mẫu đều có các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (111) và (200) đặc trưng của Al (số mã JCPDS là 01-089-2769). Ngoài ra, giản đồ XRD của các mẫu ứng với góc nhiễu xạ từ 20^0 đến 60^0 (Hình 2b) cho thấy rất rõ đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt mạng (111) của Ag và đỉnh này có cường độ tăng dần theo tỉ lệ thể tích của $AgNO_3$ so với CTAB. Các đỉnh nhiễu xạ của Al có cường độ lớn hơn rất nhiều lần cường độ của Ag. Điều này chứng tỏ tỉ lệ hạt Ag trên phôi Al được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn tương đối thấp. Ảnh XRD không thể hiện rõ sự hiện diện của cấu trúc Al_2O_3. Tuy nhiên, phổ EDS pointing của mẫu ứng với tỉ lệ 1:1 cho thấy có sự hiện diện của Al_2O_3 dựa vào các thành phần nguyên tố Al, O và Ag (Hình 1f-h). Điều đó chứng tỏ rằng, trong quá trình thực hiện phản ứng chuyển vị, đã hình thành một lớp rất mỏng Al_2O_3 trên bề mặt Al, cụ thể là tạo thành các hạt nano Ag trên các chiếc lá có kích thước nano Al/Al_2O_3.

Phản ứng chuyển vị giữa phôi Al và dung dịch $AgNO_3$ dưới sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt CTAB đã tạo thành các hạt nano Ag, có thể giải thích dựa vào phản ứng:

$$Al + 3AgNO_3 = 3Ag + Al(NO_3)_3 \quad (1)$$

Vì Al có tính khử mạnh hơn Ag nên dễ dàng đẩy Ag ra khỏi dung dịch $AgNO_3$ để tạo thành các hạt nano Ag.

Độ nhạy của đế SERS Al/Al_2O_3/Ag được chế tạo ở các tỉ lệ thể tích giữa CTAB và $AgNO_3$ khác nhau được đánh giá thông qua phổ Raman của thuốc thử rhodamin 6G (R6G). Kết quả đo phổ Raman đối với dung dịch R6G được nhỏ trên các mẫu đế SERS Al/Al_2O_3/Ag (với nồng độ 10^{-5} M) và trên đế Al (với nồng độ 10^{-1} M) được biểu diễn ở Hình 3a. Tỉ lệ tín hiệu/ nhiễu (S/N ratio) được sử dụng để so sánh độ

nhạy của các đế SERS được chế tạo ở các điều kiện khác nhau. Bảng 1 cho thấy đế SERS $Al/Al_2O_3/Ag$ được chế tạo ở tỉ lệ thể tích giữa CTAB và $AgNO_3$ 1:1 cho tín hiệu SERS mạnh nhất và tỉ lệ tín hiệu/nhiễu lớn nhất ở đỉnh phổ 609 cm^{-1}. Kết quả này phù hợp với kết quả SEM và EDS pointing đã được phân tích ở trên. Đế SERS được chế tạo ở tỉ lệ thể tích 1:1 có hình thái bề mặt tốt, đáp ứng yêu cầu của một đế SERS.

Để giải thích cơ chế tăng cường hóa học của đế SERS $Al/Al_2O_3/Ag$ lên các phân tử R6G, chúng tôi đề xuất mô hình chuyển điện tích như Hình 3b. Sau khi nhận năng lượng kích thích từ chùm laser 532 nm có năng lượng 2,33 eV, các electron ở vùng HOMO (-5,7 eV) của phân tử R6G khó chuyển trực tiếp lên vùng LUMO (-3,4 eV) do khoảng cách hai vùng cách xa nhau. Tuy nhiên, các electron ở vùng HOMO của R6G có thể dễ dàng chuyển sang mức E_F của Ag (-4,7eV) hoặc Al (-4,26 eV), rồi từ đó lên vùng LUMO của R6G. Như vậy đế SERS $Al/Al_2O_3/Ag$ đã hỗ trợ cho quá trình chuyển điện tích của electron từ vùng HOMO lên vùng LUMO diễn ra dễ dàng hơn, từ đó làm tăng cường tín hiệu Raman.

Khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ ủ lên sự tăng cường tín hiệu SERS

Để khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên cấu trúc và hình thái bề mặt của đế SERS $Al/Al_2O_3/Ag$ được chế tạo ở tỉ lệ thể tích 1:1 giữa CTAB và $AgNO_3$, chúng tôi tiến hành ủ nhiệt đế SERS ở các nhiệt độ 80 ^oC, 100 ^oC, 200 ^oC và 300 ^oC trong 2 giờ. Kết quả ảnh SEM cho thấy khi ủ mẫu ở nhiệt độ 80 ^oC thì bề mặt mẫu hầu như không thay đổi cả về hình thái bề mặt các nanosheet, lẫn kích thước của các hạt nano Ag (Hình 4a). Ở 100 ^oC, các nanosheet Al/Al_2O_3 có dạng chiếc lá trở nên dày hơn, các hạt nano Ag co lại thành cụm và phân bố khắp bề mặt mẫu, kích thước của nano Ag từ 10 nm đến 50 nm (Hình 4b). Khi tăng nhiệt độ ủ mẫu từ 200 ^oC đến 300 ^oC thì bề mặt mẫu co lại càng nhiều, các lá nanosheet Al/Al_2O_3 gần như nứt gãy, hạt nano Ag giảm kích thước đáng kể và chỉ xuất hiện rải rác ở một số trên bề mặt mẫu (Hình 4c,d).

Độ nhạy của các đế SERS sau khi ủ ở 80 ^oC, 100 ^oC, 200 ^oC và 300 ^oC trong 2 giờ được đánh giá với thuốc thử R6G ở nồng độ 10^{-5} M. Kết quả Raman ở Hình 4e cho thấy đế SERS được ủ ở nhiệt độ 100 ^oC trong 2 giờ đã khuếch đại tín hiệu Raman của các phân tử chất hữu cơ R6G lên mạnh nhất. Kết quả này phù hợp với cấu trúc hình thái bề mặt của đế SERS thu được từ kết quả chụp ảnh SEM.

Phổ Raman của dung dịch R6G được đo trên các đế SERS trước và sau khi ủ nhiệt (Hình 4f,g) cho thấy: đế SERS trước khi ủ nhiệt chỉ có khả năng phát hiện R6G ở nồng độ 10^{-9} M, trong khi mẫu được ủ ở nhiệt độ 100 ^oC trong 2 giờ có khả năng phát hiện được dung dịch R6G có nồng độ lên đến 10^{-11} M. Ở tất cả các nồng độ từ 10^{-5} M đến 10^{-9} M, cường độ phổ Raman của R6G hấp thụ trên đế được ủ nhiệt ở 100 ^oC trong 2 giờ đều cao hơn trên đế không ủ nhiệt. Điều đó chứng tỏ rằng, cấu trúc và hình thái bề mặt của đế SERS sau khi ủ nhiệt đã giúp tăng cường tín hiệu SERS của đế $Al/Al_2O_3/Ag$.

Hệ số tăng cường tín hiệu Raman của đế SERS (EF – Enhancement Factor) được xác định theo công thức:

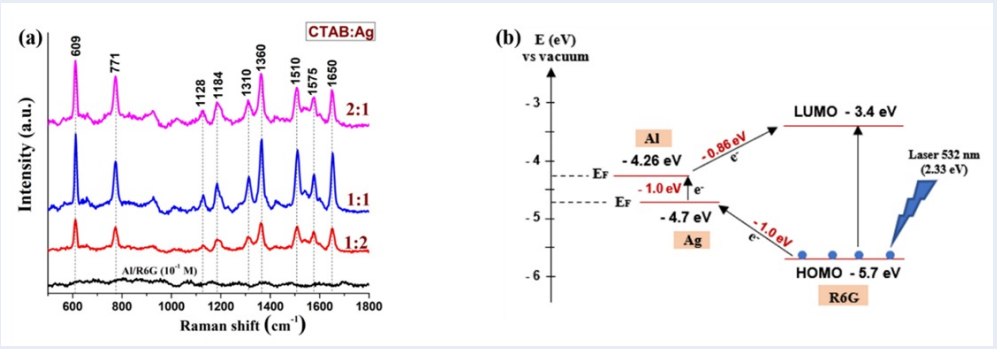
$$EF = \frac{I_{SERS}}{C_{SERS}} \times \frac{C_{BARE}}{I_{BARE}} \quad (2)$$

Trong đó, I_{SERS} và I_{BARE} lần lượt là cường độ Raman của một đỉnh tín hiệu của phân tử hữu cơ hấp thụ trên đế SERS và trên phôi Al (không phải đế SERS), C_{SERS} và C_{BARE} tương ứng là nồng độ của chất hữu cơ hấp thụ trên đế SERS và trên phôi Al. Trong trường hợp này, chọn đỉnh ở 609 cm^{-1} của phân tử R6G để tính EF. Kết quả tính toán cho thấy, đối với đế SERS trước khi ủ nhiệt, hệ số $EF_1 \sim 2\times10^7$ và đế được ủ nhiệt ở 100 ^oC trong 2 giờ có $EF_2 \sim 8\times10^8$. Như vậy, đế SERS $Al/Al_2O_3/Ag$ sau khi ủ nhiệt ở 100 ^oC trong 2 giờ có khả năng khuếch đại tín hiệu Raman của R6G lên gấp 40 lần so với đế không được ủ nhiệt.

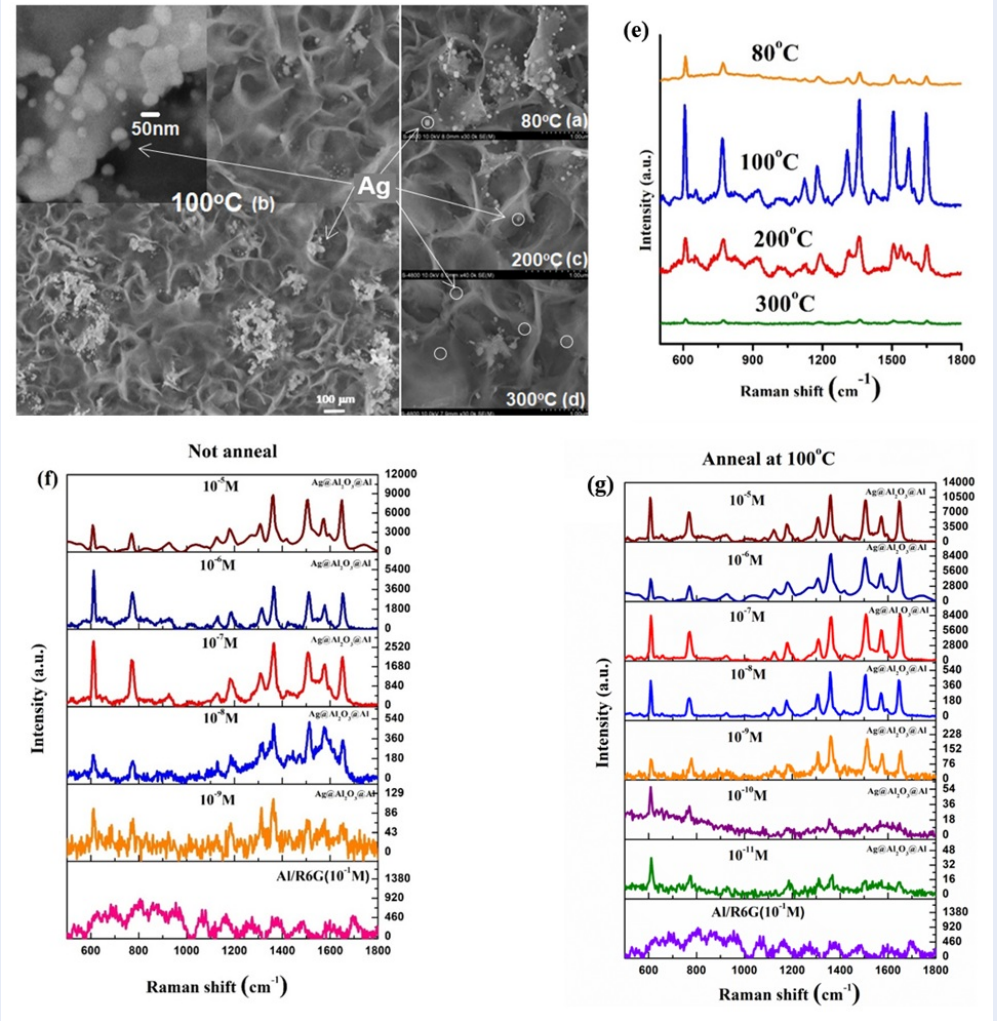
Nhận biết dung dịch ketoprofen bằng đế SERS $Al/Al_2O_3/Ag$ được chế tạo ở tỉ lệ thể tích 1:1 giữa CTAB và $AgNO_3$ được ủ ở nhiệt độ 100 ^oC trong 2 giờ.

Nhỏ một lượng 5 mL dung dịch ketoprofen lên đế SERS có diện tích 1 cm × 1 cm, sử dụng laser có bước sóng 532 nm để kích thích cho các phân tử ketoprofen dao động. Phổ Raman của dung dịch ketoprofen ở các nồng độ từ 1000 ppm đến 10 ppm được biểu diễn ở Hình 5a.

Các đỉnh phổ đặc trưng của dung dịch ketoprofen (có công thức phân tử $C_{16}H_{14}O_3$) ở các số sóng 436, 562, 803, 914, 1182, 1386, 1440, 1584, 1615 cm^{-1}. Các đỉnh phổ này trùng khớp với phổ DFT – Raman của ketoprofen được công bố bởi nhóm của M.L.Vueba[12]. Trong đó, các đỉnh phổ phát xạ này tương ứng với các dịch chuyển năng lượng dao động của các liên kết trong phân tử. Cụ thể, dịch chuyển 439 cm^{-1} tương ứng với dao động biến dạng (bending) của nhóm ≡C-C-OH; 562 cm^{-1} tương ứng với biến dạng ngoài mặt phẳng của nhóm ≡C-OH; 803 cm^{-1} tương ứng với dao động rocking của nhóm -CH_3; 914 cm^{-1} tương ứng dịch chuyển của nhóm ≡CH ra khỏi mặt phẳng biến dạng (17a, 17b); đỉnh 1182 cm^{-1} tương ứng với biến dạng mạch vòng; đỉnh 1386 cm^{-1} tương ứng với sự biến dạng đối xứng của nhóm -CH_3); 1440



Hình 3: Phổ Raman (a) và sơ đồ chuyển điện tích giữa R6G và đế SERS (b)



Hình 4: Ảnh SEM bề mặt của đế SERS Al/Al_2O_3/Ag được ủ ở nhiệt độ 80 ^oC (a), 100 ^oC (b), 200 ^oC (c), 300 ^oC (d) trong 2 giờ, phổ Raman của dung dịch R6G (10^{-5} M) hấp thụ trên các mẫu (e), phổ Raman của R6G ứng với các nồng độ khác nhau (b,c) trên đế SERS Al/Al_2O_3/Ag được chế tạo ở tỉ lệ thể tích 1:1 giữa CTAB và $AgNO_3$ trước khi ủ nhiệt (f) và sau khi ủ nhiệt ở 100 ^oC trong 2 giờ (g)

Bảng 1: So sánh tỉ lệ tín hiệu/nhiễu (S/N ratio) tại đỉnh phổ 605 cm^{-1} của dung dịch rhodamin 6G trên các đế SERS và trên đế nền Al

	(V_{CTAB}/V_{AgNO3})	I (a.u.)	S/N ratio
$Al/Al_2O_3/Ag$	2:1	7605,29	15,23
	1:1	8905,08	17,83
	1:2	3712,98	7,43
Al		499,31	1

cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị (stretching) ≡C – C≡ (19b); 1584 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị ≡C – C≡ (8b); đỉnh 1615 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị ≡C – C≡ (8a).

Hình 5c cho thấy giản đồ XRD của đế SERS $Al/Al_2O_3/Ag$ được chế tạo ở tỉ lệ thể tích 1:1 giữa CTAB và $AgNO_3$ trước và sau khi ủ nhiệt ở 100 ^oC, trong 2 giờ, ở môi trường không khí. Đế SERS sau khi ủ ở nhiệt độ 100 ^oC đã xuất hiện thêm các đỉnh mới tương ứng với mặt mạng (400) và (221) của θ - Al_2O_3 [13]. Điều này có thể được giải thích là khi ủ mẫu ở nhiệt độ 100 ^oC, nhờ có sự đóng góp của oxyen trong không khí nên đã tăng cường quá trình oxy hóa trên bề mặt mẫu, từ đó xuất hiện các đỉnh phổ của θ - Al_2O_3 trong ảnh XRD. Để giải thích cho vai trò của θ - Al_2O_3, Al và Ag trong việc hỗ trợ quá trình chuyển điện tích của các phân tử ketoprofen được hấp thụ trên đế SERS $Al/Al_2O_3/Ag$, chúng tôi đề xuất sơ đồ chuyển điện tích như Hình 5d. Năng lượng của laser 532 nm (2,33 eV) không đủ lớn để chuyển các electron từ vùng HOMO lên vùng LUMO của ketoprofen, nhưng các electron tự do của Ag khi hấp thụ năng lượng kích thích đã dễ dàng chuyển từ mức E_F (- 4,7 eV) lên mức E_F của Al (- 4,26 eV). Ở sâu trong vùng cấm của θ - Al_2O_3 có mức năng lượng bẫy được hình thành từ các khuyết tật mạng do lỗ trống oxygen gây nên. Mức năng lượng lỗ trống oxygen (-2,7 eV) đóng vai trò quan trọng trong việc hỗ trợ cho các electron dễ dàng chuyển lên vùng dẫn của θ - Al_2O_3 để lên vùng LUMO của ketoprofen.

Tương tự như việc xác định hệ số EF của đế SERS $Al/Al_2O_3/Ag$ đối với R6G, hệ số EF của đế SERS $Al/Al_2O_3/Ag$ đối với dung dịch ketoprofen được xác định bằng cách nhỏ 5 mL dung dịch ketoprofen có nồng độ 10^6 ppm lên đế Al sau khi đã được xử lý bề mặt và 5 mL dung dịch ketoprofen 10 ppm lên đế SERS. Kết quả Raman đo được ở Hình 5b. Hệ số EF được tính tại đỉnh phổ 1615 của dung dịch ketoprofen có giá trị gần bằng $1,5\times10^6$.

Như vậy, đế SERS $Al/Al_2O_3/Ag$ được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn với tỉ lệ thể tích 1:1 giữa CTAB và $AgNO_3$, ủ nhiệt ở 100 ^oC trong 2 giờ đã phát hiện được ketoprofen ở nồng độ thấp, bước đầu góp phần định hướng nghiên cứu trong việc chế tạo đế SERS nhằm phát hiện các dược chất có nồng độ thấp.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công đế SERS $Al/Al_2O_3/Ag$ bằng phương pháp ăn mòn hóa học nhằm phát hiện dược chất ketoprofen có nồng độ thấp. Bề mặt của đế SERS có dạng như những chiếc lá nanosheet Al_2O_3 trên nền Al, các nano Ag có kích thước nhỏ có mật độ và khoảng cách thích hợp, tạo nên những vùng "hot spot" hỗ trợ khuếch đại tín hiệu Raman. Độ khuếch đại tín hiệu Raman EF của phân tử R6G là 2×10^7 lần. Ở điều kiện ủ nhiệt đế SERS ở 100 ^oC trong 2 giờ cho tín hiệu Raman của R6G tốt nhất, hệ số EF trên R6G đạt được lên đến 8×10^8. Khi xác định dược chất ketoprofen, đế SERS có thể phát hiện ở nồng độ thấp hơn 10ppm, hệ số EF ~ $1,5\times10^6$.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu chân thành cảm ơn sự tài trợ của đề tài Khoa học và Công nghệ Độc lập cấp Quốc gia 2019, mã số: ĐTĐL.CN-04/19.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering): tán xạ tăng cường bề mặt.

XRD (X-Ray Diffraction): Nhiễu xạ tia X.

EF (Enhancement factor): Hệ số tăng cường.

NPs (Nanoparticles): Các hạt nano

CTAB: Hexadecyltrimethylammonium bromide.

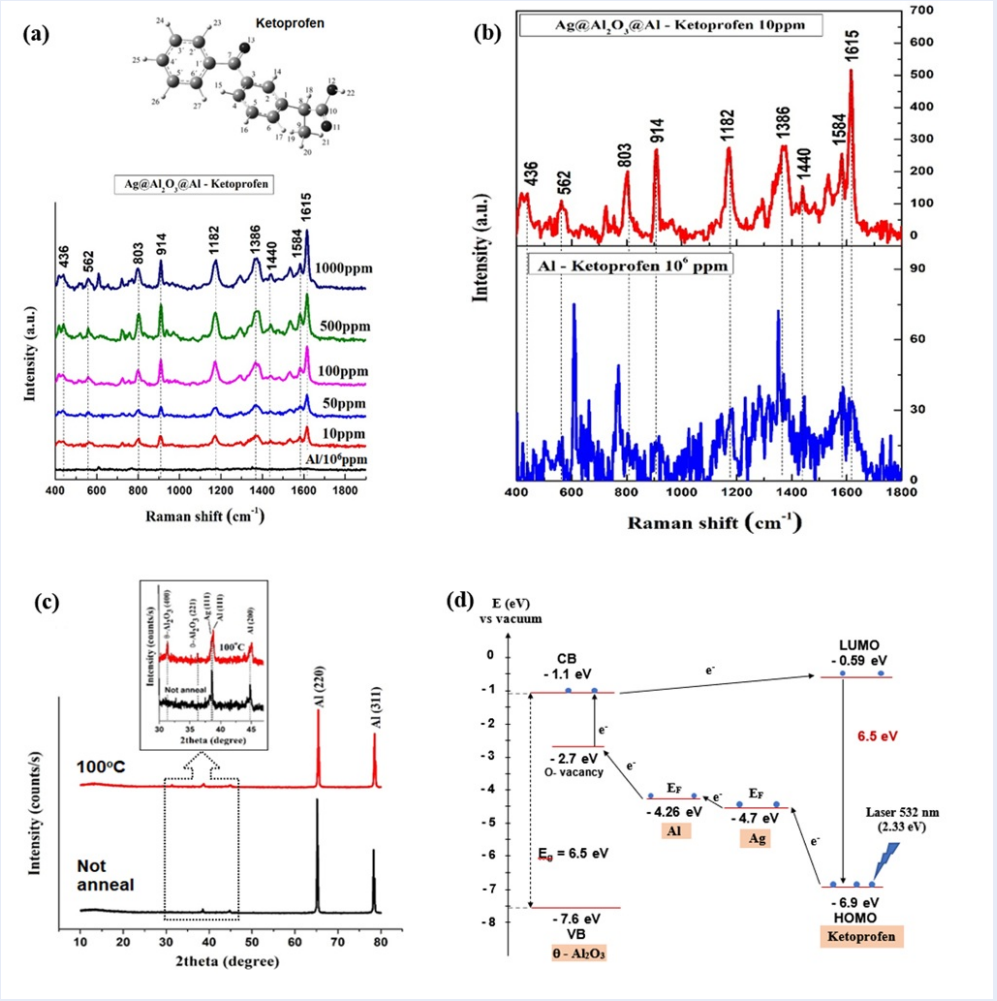
R6G: rhodamine 6G.

EM (electromagnetic mechanism): Cơ chế tăng cường điện từ.

CE (chemical enhancement mechanism): Cơ chế tăng cường hóa học.

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không mâu thuẫn quyền lợi và nghĩa vụ của các thành viên.



Hình 5: Phổ Raman của dung dịch ketoprofen ở các nồng độ khác nhau hấp thụ trên đế SERS Al/Al_2O_3/Ag (a), phổ Raman của dung dịch ketoprofen dùng để tính hệ số tăng cường tín hiệu EF (b), ảnh XRD của Al/Al_2O_3/Ag trước và sau khi ủ nhiệt (c) và sơ đồ chuyển điện tích giữa ketoprofen và đế SERS sau khi ủ nhiệt ở 100 ^oC trong 2 giờ (d).

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Lê Vũ Tuấn Hùng: Hướng dẫn, đánh giá kết quả, sửa bài báo.

Lê Thị Minh Huyền lên ý tưởng nghiên cứu, tổng hợp, phân tích và viết bài báo.

Phan Văn Hồ Nam: Tư vấn lựa chọn dược chất ketoprofen để nhận biết bằng đế SERS.

Nguyễn Hoàng Việt, Trần Thị Lụa, Nguyễn Thành Phúc: Tiến hành thực nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Pilot R, et al. Review on Surface-Enhanced Raman Scattering. Biosensors. 2019;9(2). PMID: 30999661. Available from: https://doi.org/10.3390/bios9020057.
2. Pang S, Yang T, He L. Review of surface-enhanced Raman spectroscopic (SERS) detection of synthetic chemical pesticides. Trends in Analytical Chemistry. 2016;85:73–82. Available from: https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.06.017.
3. Yang J, Qiu Y, Yang S. Studies of electrochemical synthesis of ultrathin ZnO nanorod/ nanobelt arrays on Zn substrates in alkaline solutions of amine-alcohol mixtures. Crystal Growth & Design. 2007;7(12):2562–2567. Available from: https://doi.org/10.1021/cg070513i.
4. Xue X, et al. Surface-enhanced Raman scattering of molecules adsorbed on Co-doped ZnO nanoparticles. J.Raman Spectrosc. 2012;p. 61–64. Available from: https://doi.org/10.1002/jrs.2988.
5. Li X, et al. Ordered array of gold semishells on TiO2 spheres: An ultrasensitive and recyclable SERS substrate. ACS Appl Mater Interfaces. 2012;p. 2180–2185. PMID: 22471731. Available from: https://doi.org/10.1021/am300189n.
6. Nielsen P, Hassing S, Albrektsen O, Foghmoes S, Morgen P. Fabrication of large-area self-organizing gold nanostructures with sub-10 nm gaps on a porous Al2O3 template for application as a SERS-substrate. J.Phys. Chem. C. 2009;p. 14165–14171. Available from: https://doi.org/10.1021/jp9039012.
7. Malek K, Brzózka A, et al. SERS imaging of silver-coated nanostructured Al and Al2O3 substrates. The effect of nanostructure, Journal of Raman Spectroscopy. 2014;Available from:

https://doi.org/10.1002/jrs.4452.

8. Wu J, Fang J, et al. Controllable fabrication of large-scale hierarchical silver nanostructures for long-term stable and ultrasensitive SERS substrates. Appl. Phys. A. 2016;p. 122–844. Available from: https://doi.org/10.1007/s00339-016-0311-5.
9. Jain S, et al. Time-controlled synthesis mechanism analysis of kesterite-phased Cu2ZnSnS4 nanorods via colloidal route," Applied Nanoscience. 2018;Available from: https://doi.org/10.1007/s13204-018-0781-1.
10. Hu Y, Sun Y. Stable magnetic hot spots for simultaneous concentration and ultrasensitive surface-enhanced raman scattering detection of solution analytes. J. Phys. Chem. C. 2012;p. 13329–13335. Available from: https://doi.org/10.1021/jp303775m.
11. Thomas G, Kantor M. Ketoprofen: A review of its pharmacologic and clinical properties. Pharmacotherapy. 1986;6(3):93–102. PMID: 3526298. Available from: https://doi.org/10.1002/j.1875-9114.1986.tb03459.x.
12. Vueba M, et al. Conformational study of ketoprofen by combined DFT calculations and Raman spectroscopy. International Journal of Pharmaceutics. 2006;307:56–65. PMID: 16274946. Available from: https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2005.09.019.
13. Gangwar J, Gupta BK, et al. Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al2O3 nanostructures with different morphogenesis. Nanoscale. 2015;7:13313–13344. PMID: 26214602. Available from: https://doi.org/10.1039/C5NR02369F.

Science & Technology Development Journal – Natural Sciences, 5(3):1401-1409

Open Access Full Text Article

Research article

Fabrication of $Al/Al_2O_3/Ag$ SERS substrate by the corrosion method to detect ketoprofen

Le Thi Minh Huyen[1,2,*], Nguyen Hoang Viet[1], Tran Thi Lua[1], Nguyen Thanh Phuc[1], Phan Van Ho Nam[2], Le Vu Tuan Hung[1]

Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

In this work, we studied and fabricated SERS (surface-enhanced Raman scattering) substrates based on $Al/Al_2O_3/Ag$ to detect ketoprofen solution at low concentrations. Silver nanoparticles were decorated on Al_2O_3/Al substrate due to a displacement reaction. By changing the volume ratios of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) to $AgNO_3$ and annealing temperature, the SERS substrates were fabricated with the large effective surface area, high density of ``hot-spots. The structure and surface morphology of these SERS substrates were investigated by measurements such as surface image recorded with scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion X-ray spectroscopy at a point (EDS pointing), and X-ray diffraction analysis (XRD). The results showed that in the experimental condition of the ratio volume 1:1 between CTAB 0.01M and $AgNO_3$ 0.02M solutions, and the displacement reaction time of 30 minutes, annealed samples at 100^{o}C in 2 hours were formed $Al/Al_2O_3/Ag$ SERS platforms with nanostructure leaf-shaped. The Ag NPs with sizes of 10 - 50 nm were distributed homogeneously on the surface. The Raman signal of the sample showed that $Al/Al_2O_3/Ag$ SERS substrates could detect rhodamine 6G (R6G) at a very low concentration at 10^{-11}M, analytical enhancement factor (EF) of ~ $8x10^8$. From that, this SERS substrate could be used to detect a ketoprofen solution at a concentration as low as 10 ppm with the enhancement factor of ~ $1.5x10^6$.

Key words: SERS, ketoprofen, rhodamine 6G, CTAB, enhancement factor (EF)

[1]*University of Science, VNU-HCM, Vietnam*

[2]*University of Medicine and Pharmacy at Ho Chi Minh City*

Correspondence

Le Thi Minh Huyen, University of Science, VNU-HCM, Vietnam

University of Medicine and Pharmacy at Ho Chi Minh City

Email: lethiminhhuyen@ump.edu.vn

History

- Received: 16-11-2020
- Accepted: 02-7-2021
- Published: 10-8-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i3.975

Check for updates

Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.

VNU-HCM Press

Cite this article : Huyen L T M, Viet N H, Lua T T, Phuc N T, Nam P V H, Hung L V T. **Fabrication of $Al/Al_2O_3/Ag$ SERS substrate by the corrosion method to detect ketoprofen**. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.;* 5(3):1401-1409.