



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0034912

(51)^{2020.01} G01N 21/65; C25D 3/46; B82B 3/00; (13) B
B82Y 40/00

(21) 1-2020-02365

(22) 27/04/2020

(45) 27/03/2023 420

(43) 25/08/2020 389ASC

(73) Viện Khoa học Vật liệu (VN)

Số 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Đào Trần Cao (VN); Lương Trúc Quỳnh Ngân (VN); Cao Tuấn Anh (VN).

(54) QUY TRÌNH CHẾ TẠO ĐỂ TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT (SERS)
HOA NANO BẠC TRÊN BỀ MẶT SILIC

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình chế tạo để tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) hoa nano bạc trên bề mặt silic. Quy trình này bao gồm các bước: làm sạch và tạo liên kết Si-H trên bề mặt mảnh silic; lắng đọng các hoa nano bạc lên trên bề mặt mảnh silic đã làm sạch bằng lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi trong dung dịch lắng đọng chứa axit flohydric và bạc nitrat với sự có mặt của các chất ổn định bề mặt, ví dụ, axit ascorbic và polyvinylpyrrolidon, trong etanol; rửa để silic với các hoa nano bạc trên bề mặt thu được ở bước trên trong nước khử ion, để khô tự nhiên và bảo quản ở nhiệt độ phòng, thu được để SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic. Để SERS thu được theo quy trình theo sáng chế có độ ổn định cao và cấu trúc có trật tự và có thể điều khiển được, thể hiện độ nhạy cao trong việc phân tích để phát hiện các chất hữu cơ độc hại bằng kỹ thuật SERS.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình chế tạo để tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) hoa nano bạc trên bề mặt silic. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến quy trình chế tạo để tán xạ Raman tăng cường bề mặt hoa nano bạc trên bề mặt silic ứng dụng trong các phép phân tích SERS để phát hiện các chất hữu cơ độc hại.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Tán xạ Raman là hiệu ứng tán xạ ánh sáng từ một nguồn sáng đơn sắc, thường là laze mà trong đó ánh sáng chiếu lên các phân tử của vật liệu đang được phân tích (sau đây gọi là chất phân tích) và kích thích các phân tử này dao động. Ánh sáng ban đầu, sau khi va chạm với phân tử chất phân tích, bị chuyển hướng kèm theo thay đổi cả về tần số (hoặc bước sóng) do một phần năng lượng của nó đã bị mất đi để kích thích dao động của phân tử - đây chính là ánh sáng tán xạ Raman. Độ dịch chuyển về tần số của ánh sáng ban đầu hoàn toàn do tần số dao động của phân tử chất phân tích quyết định nên thường được dùng như một chỉ dấu để nhận ra chất phân tích. Tuy vậy, thông thường hiệu ứng tán xạ Raman có xác suất xảy ra rất thấp, do đó không thể sử dụng nó như là một công cụ phân tích để phát hiện các chất ở nồng độ thấp.

Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (Surface-enhanced Raman scattering: SERS) hoặc cũng còn được gọi là quang phổ Raman tăng cường bề mặt (Surface-enhanced Raman spectroscopy: SERS) là một kỹ thuật phân tích bề mặt khắc phục được hạn chế về cường độ của tín hiệu tán xạ Raman. Trong kỹ thuật phân tích này chất phân tích được hấp phụ (hoặc nói đơn giản là phủ) lên trên bề mặt một cấu trúc kim loại có độ gồ ghề ở cấp độ nano thường được gọi là đế SERS, nhờ đó tín hiệu tán xạ Raman của chất phân tích được tăng cường lên nhiều bậc. Sự tăng cường tín hiệu Raman trong SERS được giải thích thông qua hai cơ chế tăng cường chính, đó là tăng cường trường điện từ định xứ do cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ trên bề mặt các cấu trúc nano kim loại và tăng cường hóa học do sự tương tác giữa chất hấp phụ và bề mặt kim loại, trong đó sự tăng cường điện từ trường là cơ chế đóng góp chính. Hệ số tăng cường tín hiệu Raman của chất phân tích của SERS có thể đạt từ 10^6 đến 10^{15} và trong

trường hợp tốt nhất phương pháp này có thể phát hiện đến các đơn phân tử. Nhờ kỹ thuật SERS có thể phát hiện các chất phân tích ở nồng độ rất thấp (hay còn gọi là nồng độ vết) mà không cần phải thực hiện khâu chuẩn bị mẫu phức tạp. Ngoài ra, do mỗi một chất đều có bộ vạch (đỉnh) Raman đặc trưng của riêng nó (hay còn gọi là “dấu vân tay”), nên SERS có thể cung cấp thông tin chính xác về chất cần phân tích. Kỹ thuật SERS được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như y-sinh học nhằm phát hiện các DNA, protein, virus, vi khuẩn v.v.; an toàn thực phẩm nhằm phát hiện các chất độc trong thực phẩm như rhodamin b, melamin, xanh malachit, tinh thể tím v.v.; và môi trường nhằm phát hiện các chất gây ô nhiễm môi trường như xyanua, thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ v.v..

Trong kỹ thuật SERS, các kim loại được sử dụng để chế tạo các đế SERS thường là các kim loại quý như vàng, bạc, bạch kim trong đó vàng và bạc là hai kim loại được sử dụng nhiều nhất và bạc là kim loại cho sự tăng cường tín hiệu SERS mạnh nhất.

Cho đến nay trong lĩnh vực chế tạo đế SERS đã có nhiều giải pháp kỹ thuật khác nhau được đề xuất để làm tăng cường độ nhạy của đế SERS.

VN 1-2017-04105 đề cập đến quy trình chế tạo đế giấy- bạc dùng để tăng cường tín hiệu tán xạ Raman. Các đế này được chế tạo bằng phương pháp khử trực tiếp các ion bạc trên giấy lọc có sử dụng chitosan để tạo ra các đế SERS linh hoạt có tuổi thọ cao.

CN102330080A mô tả quy trình chế tạo màng hoa nano bạc bao gồm các bước sau: (i) phân tán các hạt nano vàng trên bề mặt một đế silic, tấm thủy tinh hoặc tấm kim loại, (ii) khử các ion bạc trên bề mặt của các hạt nano vàng dưới sự xúc tác của các hạt vàng, (iii) mọc từ từ các hạt nano bạc bị khử để tạo thành một cấu trúc nano dạng lá mỏng, tiếp tục khử các ion bạc và sắp xếp các cấu trúc nano bạc lá mỏng để tạo thành cấu trúc giống như hoa nano bạc. Đế SERS màng hoa nano bạc này cho phép phát hiện nhiều phân tử như phân tử melamin, phân tử trinitrotoluen (TNT) ở nồng độ vết. Tuy vậy, quy trình chế tạo trên cần phải có sự xúc tác của các hạt nano vàng, do đó cần phải thực hiện chế tạo các hạt nano vàng trước hoặc phải đặt mua thương mại, sau đó phải phân tán các hạt nano vàng này lên các đế nền để làm xúc tác cho sự mọc các hạt nano bạc. Điều này khiến cho việc chế tạo đế SERS tốn nhiều thời gian, phức tạp và giá thành cao.

CN103386482A mô tả quy trình tổng hợp thủy nhiệt để tạo ra các hoa bạc ba chiều với các bước như sau: trộn polyvinylpyrrolidon (PVP, K30) và bạc nitrat (AgNO_3) làm nguồn bạc, sau đó thêm axit ascorbic (L-AA) vào hỗn hợp, sau khi các nguyên liệu được trộn đều chuyển dung dịch vào bình phản ứng, đặt bình phản ứng thép không gỉ vào lò, ủ nhiệt ở nhiệt độ 120-180°C trong 5-15 giờ và sau đó làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, thực hiện ly tâm, rửa và sấy khô để thu được các hoa bạc ba chiều. Quy trình chế tạo này tốn khá nhiều thời gian do phải thực hiện bước ủ nhiệt trong nhiều giờ.

CN105136757A mô tả việc chế tạo các hoa nano bạc để làm để tăng cường huỳnh quang. Các hoa nano bạc được chế tạo bằng cách trộn bạc nitrat, polyvinylpyrrolidon (PVP) và axit ascorbic (L-AA) trong 5 phút để xảy ra phản ứng khử và tạo thành hoa nano bạc, sau đó rung siêu âm để phân tán các hoa nano và ly tâm để có được một dung dịch keo các hoa nano bạc phân tán trong ethanol. Phương pháp này khá đơn giản và không tốn nhiều thời gian. Tuy nhiên, để sử dụng các hoa nano trong dung dịch keo này làm đế SERS, các hoa nano phải được phân tán lên một đế nền nào đó chẳng hạn như silic hoặc thủy tinh, do đó rất khó để đảm bảo được độ đồng đều của các hoa nano bạc trên đế nền cũng như rất khó để đảm bảo được độ lặp lại của việc phân tán các hoa nano lên các đế nền sao cho các lần phân tán khác nhau phải gần giống như nhau.

CN107838435 (A) mô tả một phương pháp chế tạo hoa nano bạc có hiệu ứng Raman tăng cường bề mặt. Phương pháp này bao gồm các bước: hòa tan PVP trong dung dịch FeCl_3 etylen glycol; cho thêm AgNO_3 vào và ủ 2,5 giờ trong lò sấy và để nguội đến nhiệt độ phòng; thực hiện ly tâm và phân tán trong nước khử ion để thu được dung dịch hoa nano bạc; tiếp theo dung dịch hoa nano bạc nhỏ trên một tấm silic và sấy khô để thu được hoa nano bạc với hiệu ứng Raman tăng cường bề mặt. Phương pháp này có ưu điểm là các bước chuẩn bị đơn giản nhưng lại tốn nhiều thời gian do phải ủ trong lò sấy 2,5 giờ. Mặt khác, cũng tương tự như trường hợp sáng chế CN105136757A, các hoa nano bạc được chế tạo theo quy trình của sáng chế này thu được dưới dạng phân tán trong nước và sau đó mới được nhỏ giọt lên trên tấm silic và vì vậy độ đồng đều và độ lặp lại của đế SERS hoa nano này là không được đảm bảo.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là nhằm khắc phục các nhược điểm của các giải pháp đã biết và đề xuất quy trình chế tạo đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic bằng lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi để lắng đọng trực tiếp các hoa nano bạc lên trên bề mặt silic ứng dụng trong các phép phân tích SERS để phát hiện các chất hữu cơ độc hại với các bước chế tạo đơn giản, không cần đến các thiết bị đắt tiền nên giá thành thấp, thời gian chế tạo ngắn và có thể điều khiển được quá trình chế tạo.

Với việc sử dụng lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi để lắng đọng trực tiếp các hoa nano bạc lên trên bề mặt silic, quy trình chế tạo đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic theo sáng chế có thể tạo ra một lớp các hoa nano bạc với mật độ dày và trải đồng đều trên toàn bộ bề mặt silic. Nhờ vậy, đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic sẽ cho khả năng tăng cường tín hiệu tán xạ Raman cao và có độ ổn định, độ lặp lại tốt.

Theo đó, sáng chế đề xuất quy trình chế tạo đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic bao gồm các bước:

i) làm sạch bề mặt các mảnh silic bằng cách ngâm lần lượt trong các dung môi axeton, etanol để loại bỏ các chất hữu cơ trên bề mặt và sau đó ngâm lần lượt trong dung dịch axit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1/1), dung dịch axit flohydric 5% (theo thể tích) và rửa bằng nước khử ion để loại bỏ lớp silic oxit, tạo ra các mảnh silic sạch với liên kết Si-H trên bề mặt mảnh silic để giúp cho sự hình thành của các cấu trúc nano bạc trong bước lắng đọng tiếp theo;

ii) lắng đọng trực tiếp các hoa nano bạc lên trên bề mặt mảnh silic đã được làm sạch ở bước nêu trên bằng lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi trong dung dịch lắng đọng chứa axit flohydric (HF) và bạc nitrat (AgNO_3) với sự có mặt của các chất ổn định bề mặt là axit ascorbic (L-AA) và polyvinylpyrrolidon (PVP) trong etanol để tạo ra đế silic với các hoa nano bạc trên bề mặt, trong đó:

nồng độ bạc nitrat trong dung dịch lắng đọng nằm trong khoảng 0,01 đến 1,0 mmol/L và nồng độ axit flohydric là 0,14 mol/L,

phạm vi của dòng điện sử dụng trong bước lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi nằm trong khoảng 0,1 đến 10 mA/cm²,

thời gian lắng đọng nằm trong khoảng 1 đến 20 phút và nồng độ của các chất ổn định bề mặt nêu trên nằm trong khoảng 0,1 đến 10 mmol/L;

iii) rửa đế silic với các hoa nano bạc trên bề mặt thu được ở bước ii) nêu trên trong nước khử ion và để khô tự nhiên trong không khí và bảo quản ở nhiệt độ phòng, thu được đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là hình vẽ thể hiện sơ đồ quy trình chế tạo đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic bằng lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi;

Hình 2 là ảnh kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope: SEM) thể hiện cấu trúc, phân bố, hình dạng và kích thước của các hoa nano bạc trên bề mặt silic đã được lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi trong dung dịch lắng đọng chứa HF với nồng độ là 0,14 mol/L và AgNO_3 với nồng độ là 0,1 mmol/L với sự có mặt của các chất ổn định bề mặt là L-AA và PVP với nồng độ là 1 mmol/L trong etanol, trong đó dòng điện sử dụng có mật độ là 2 mA/cm^2 và thời gian lắng đọng là 12 phút;

Hình 3 là ảnh SEM thể hiện cấu trúc, phân bố, hình dạng và kích thước của các hoa nano bạc trên bề mặt silic đã được lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi trong dung dịch lắng đọng chứa HF và AgNO_3 với sự có mặt của các chất ổn định bề mặt là L-AA và PVP trong etanol, trong đó các thông số về nồng độ của L-AA và PVP, mật độ dòng điện và thời gian lắng đọng là giống như các thông số được nêu trên hình 2 và nồng độ AgNO_3 thay đổi lần lượt là 0,05 (a) và 1 mmol/L (b);

Hình 4 là ảnh SEM thể hiện cấu trúc, phân bố, hình dạng và kích thước của các hoa nano bạc trên bề mặt silic đã được lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi trong dung dịch lắng đọng chứa HF và AgNO_3 với sự có mặt của các chất ổn định bề mặt là L-AA và PVP trong etanol, trong đó các thông số về nồng độ của AgNO_3 , L-AA, PVP và thời gian lắng đọng là giống như các thông số được nêu trên hình 2 và mật độ dòng điện thay đổi lần lượt là 0,1 (a) và 10 mA/cm^2 (b);

Hình 5 là ảnh SEM thể hiện cấu trúc, phân bố, hình dạng và kích thước của các hoa nano bạc trên bề mặt silic đã được lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi trong dung dịch lắng đọng chứa HF và AgNO_3 với sự có

mặt của các chất ổn định bề mặt là L-AA và PVP trong etanol, trong đó các thông số về nồng độ của AgNO_3 , L-AA, PVP và mật độ dòng điện là giống như các thông số được nêu trên hình 2 và thời gian lắng đọng thay đổi lần lượt là 1 (a) và 20 phút (b);

Hình 6 là ảnh SEM thể hiện cấu trúc, phân bố, hình dạng và kích thước của các hoa nano bạc trên bề mặt silic đã được lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi trong dung dịch lắng đọng chứa HF và AgNO_3 với sự có mặt của các chất ổn định bề mặt là L-AA và PVP trong etanol, trong đó các thông số về nồng độ của AgNO_3 , mật độ dòng điện và thời gian lắng đọng giống là như các thông số được nêu trên hình 2 và nồng độ của L-AA và PVP thay đổi lần lượt là 0,1 (a) và 10 mmol/L (b);

Hình 7 là đồ thị thể hiện kết quả phép phân tích trong ví dụ sử dụng để SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic trong phép phân tích SERS để phát hiện thuốc trừ sâu carbendazim;

Hình 8 là đồ thị thể hiện kết quả phép phân tích trong ví dụ sử dụng để SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic trong phép phân tích SERS để phát hiện tinh thể tím;

Hình 9 là đồ thị khảo sát độ đồng đều của đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong bản mô tả này, các từ viết tắt sử dụng có nghĩa như được xác định sau đây:

SERS: tán xạ Raman tăng cường bề mặt;

RSD: độ lệch chuẩn tương đối;

a.u.: đơn vị tùy ý.

Các nghiên cứu chế tạo các cấu trúc nano kim loại cho SERS đã và đang được phát triển rất mạnh mẽ. Các thực nghiệm về SERS hiện nay tập trung chủ yếu theo hướng nghiên cứu chế tạo các đế SERS có sự tăng cường điện từ trường lớn và có độ đồng đều cao dùng cho các phép phân tích SERS. Các điểm có sự tăng cường điện từ trường mạnh nhất được gọi là các “điểm nóng” và các điểm nóng này thường được tạo ra bởi sự gồ ghề ở cấp độ nano của các cấu trúc kim loại. Với hình dạng giống như những bông hoa nên các hoa nano bạc sẽ có

nhiều khu vực có điểm cong hoặc điểm nhọn và do đó cấu trúc này sẽ có nhiều điểm nóng. Chính vì vậy, các hệ các hoa nano bạc được sắp xếp có trật tự sẽ tạo ra một loại đế SERS hoa nano bạc có độ nhạy tốt và độ đồng đều cao.

Các đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được tạo ra bởi quy trình theo sáng chế nhờ lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi trong dung dịch lắng đọng chứa AgNO_3 , HF với sự có mặt của các chất ổn định bề mặt như L-AA và PVP trong etanol. Nhờ sử dụng lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi, quá trình lắng đọng các hoa nano bạc trên bề mặt silic được ổn định, từ đó tạo ra được các hoa nano bạc với kích thước nhỏ (khoảng 100 - 200 nm), mật độ dày và sắp xếp đồng đều trên toàn bộ bề mặt silic. Do đó, đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic sẽ có khả năng tăng cường tín hiệu tán xạ Raman cao và có độ ổn định, độ lặp lại tốt, thích hợp để ứng dụng trong các phép phân tích SERS để phát hiện các chất ở nồng độ vết.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “đế SERS hoa nano bạc” dùng để chỉ đế tán xạ Raman tăng cường bề mặt với các hoa nano bạc phủ trên bề mặt silic.

Quy trình chế tạo đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic bằng lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi ứng dụng trong các phép phân tích SERS để phát hiện các chất hữu cơ độc hại được mô tả chi tiết dưới đây cùng với hình vẽ và ảnh minh họa. Các hình vẽ và ảnh minh họa này giúp làm rõ các bước thực hiện quy trình theo sáng chế mà không làm giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Như được thể hiện trên Hình 1, quy trình chế tạo đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic bằng lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi được thực hiện như sau:

Đế silic, định hướng (100), điện trở suất 0,1 đến 100 Ohm.cm, mặt sau (mặt nhám) được phủ một lớp nhôm, được cắt thành các mảnh vuông có kích thước $0,6 \times 0,6 \text{ cm}^2$. Các mảnh silic này được làm sạch bằng cách ngâm lần lượt trong các dung môi axeton, etanol để loại bỏ các chất hữu cơ trên bề mặt. Tiếp theo, mảnh silic này lần lượt được ngâm trong dung dịch axit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1/1), dung dịch axit HF 5% (theo thể tích) và rửa bằng nước khử ion 2 đến 3 lần để loại bỏ lớp silic oxit và tạo ra mảnh silic sạch với các liên kết Si-H trên bề mặt

mảnh silic giúp cho sự hình thành của các cấu trúc nano bạc trong bước lắng đọng tiếp theo.

Mảnh silic đã được làm sạch thu được ở bước nêu trên được đưa vào hệ lắng đọng điện bao gồm bình lắng đọng dung tích 250 ml chứa 200 ml dung dịch lắng đọng và hai điện cực được đặt song song và cách nhau 2 cm, một hệ máy cấp dòng điện không đổi (hay còn được gọi là nguồn ổn dòng) và máy tính xách tay. Mảnh silic được dùng làm điện cực âm (catôt) và lưới platin (Pt) làm điện cực dương (anôt) được nhúng vào bình lắng đọng nêu trên. Dung dịch lắng đọng chứa AgNO_3 với nồng độ nằm trong khoảng 0,01 đến 1,0 mmol/L, HF với nồng độ 0,14 mol/L và các chất ổn định bề mặt, ví dụ, L-AA và PVP, với nồng độ nằm trong khoảng 0,1 đến 10 mmol/L. Điện cực dương Pt sẽ được nối với cực dương của nguồn ổn dòng, điện cực âm silic sẽ được nối với cực âm của nguồn này. Máy tính xách tay được kết nối với nguồn ổn dòng để điều khiển và ghi lại các thông số hoạt động của nguồn.

Sau khi thiết lập được hệ lắng đọng điện, bật máy cấp dòng điện cho hệ lắng đọng điện (dòng điện được cấp là cố định và không thay đổi trong suốt quá trình lắng đọng và nằm trong khoảng 0,1 đến 10 mA/cm^2) để tiến hành lắng đọng điện các hoa nano bạc lên bề mặt của điện cực âm silic. Thời gian lắng đọng nằm trong khoảng 1 đến 20 phút. Sau quá trình lắng đọng sẽ nhận được đế silic với các hoa nano bạc trên bề mặt. Sau đó, lấy đế silic với các hoa nano bạc trên bề mặt đã chế tạo ra khỏi hệ lắng đọng điện.

Rửa sạch đế silic với các hoa nano bạc trên bề mặt thu được ở trên trong nước khử ion 2 đến 3 lần để loại bỏ hết các phân tử bạc tự do và các chất có trong dung dịch lắng đọng, để khô tự nhiên trong không khí và bảo quản ở nhiệt độ phòng, thu được đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic.

Sau khi hoàn thành các bước chế tạo trên đây, việc đánh giá độ nhạy SERS của đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được thực hiện thông qua việc phát hiện các phân tử của các chất phân tích ở nồng độ rất thấp, ví dụ, thuốc bảo vệ thực vật carbendazim và thuốc diệt nấm tinh thể tím.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được minh họa chi tiết hơn dưới đây thông qua các ví dụ thực hiện sáng chế. Các ví dụ này chỉ nhằm minh họa sáng chế và không giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Ví dụ 1

Mảnh silic, kích thước $0,6 \times 0,6 \text{ cm}^2$, định hướng (100), điện trở suất 0,1 đến 100 Ohm.cm, mặt sau (mặt nhám) được phủ một lớp nhôm lần lượt được làm sạch bằng cách ngâm trong 100 mL axeton trong 5 phút và 100 mL etanol trong 5 phút để loại bỏ các chất hữu cơ trên bề mặt. Tiếp theo, mảnh silic này lần lượt được ngâm trong 100 mL dung dịch axit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1/1) trong 10 phút, 100 mL dung dịch axit HF 5% (theo thể tích) trong 5 phút, sau đó rửa bằng 200 mL nước khử ion 2 đến 3 lần để loại bỏ lớp silic oxit và tạo ra mảnh silic sạch với các liên kết Si-H trên bề mặt. Tiếp theo, mảnh silic đã được làm sạch được đưa vào hệ lắng đọng điện để tiến hành lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi như đã nêu trong phần mô tả ở trên trong 200 ml dung dịch lắng đọng chứa HF với nồng độ là 0,14 mol/L và AgNO_3 với nồng độ là 0,1 mmol/L với sự có mặt của các chất ổn định bề mặt là L-AA và PVP với nồng độ là 1 mmol/L trong etanol, trong đó dòng điện sử dụng có mật độ là 2 mA/cm^2 , thời gian lắng đọng là 12 phút, thu được đế silic với các hoa nano bạc trên bề mặt. Tiếp theo, rửa đế silic với các hoa nano bạc trên bề mặt đã thu được bằng 200 mL nước khử ion 2 đến 3 lần để loại bỏ hết các phân tử bạc tự do và các chất trong dung dịch lắng đọng và thu được đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic như được thể hiện trên hình 2. Các hạt nano bạc có kích thước khoảng 100 đến 120 nm có hình dạng giống như bông hoa được hình thành với mật độ dày nằm bao phủ đều lên toàn bộ bề mặt silic. Mỗi hoa nano bạc này gồm nhiều các cánh hoa nhỏ. Khoảng cách giữa hai hoa lân cận là khoảng 10 đến 40 nm.

Ví dụ 2

Quy trình chế tạo đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic với các điều kiện lắng đọng của ví dụ 1 được lặp lại, chỉ khác ở chỗ, nồng độ AgNO_3 được thay đổi lần lượt là 0,05 và 1 mmol/L, thu được các đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic như được thể hiện trên hình 3. Các hạt nano bạc có kích thước khoảng 70 đến 200 nm có hình dạng giống như bông hoa được hình thành và trải đều trên bề mặt của silic. Mỗi hoa nano bạc này gồm nhiều các cánh hoa nhỏ. Nồng độ AgNO_3 trong dung dịch lắng đọng khác nhau sẽ tạo ra được các hoa nano bạc với mật độ và kích thước khác nhau trên bề mặt silic. Nồng độ AgNO_3 trong dung dịch lắng đọng là 0,05 mmol/L sẽ cho các hoa với kích thước khoảng 70 đến 120 nm, khoảng cách giữa các hoa lân cận khoảng 50 đến

100 nm, và có những vị trí cách nhau khá xa (khoảng hơn 200 nm). Nồng độ AgNO_3 trong dung dịch lắng đọng là 1 mmol/L sẽ cho các hoa với kích thước khoảng 150 đến 200 nm, khoảng cách giữa các hoa lân cận là dưới 10 nm.

Ví dụ 3

Quy trình chế tạo để SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic với các điều kiện lắng đọng của ví dụ 1 được lặp lại, chỉ khác ở chỗ, dòng điện sử dụng có mật độ được thay đổi lần lượt là 0,1 và 10 mA/cm^2 , thu được các đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic như được thể hiện trên hình 4. Mật độ dòng điện lắng đọng khác nhau sẽ tạo ra được các hoa nano bạc với mật độ và kích thước khác nhau trên bề mặt silic. Mật độ dòng điện là 0,1 mA/cm^2 sẽ cho các hoa với kích thước khoảng 80 đến 100 nm, khoảng cách giữa các hoa lân cận khoảng 58 đến 100 nm. Mật độ dòng điện là 10 mA/cm^2 sẽ cho các hoa với kích thước khoảng 100 đến 150 nm, khoảng cách giữa các hoa lân cận là dưới 10 nm.

Ví dụ 4

Quy trình chế tạo để SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic với các điều kiện lắng đọng của ví dụ 1 được lặp lại, chỉ khác ở chỗ, thời gian lắng đọng là 1 và 20 phút, thu được các đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic như được thể hiện trên hình 5. Thời gian lắng đọng khác nhau sẽ tạo ra được các hoa nano bạc với mật độ và kích thước khác nhau trên bề mặt silic. Thời gian lắng đọng là 1 phút sẽ cho các hoa với kích thước khoảng 50 đến 100 nm. Các hoa nano bạc này nằm trải rải rác trên toàn bộ bề mặt của mảnh silic (mật độ các hoa nano bạc là thưa). Thời gian lắng đọng là 20 phút sẽ cho các hoa với kích thước khoảng 150 đến 200 nm, khoảng cách giữa các hoa lân cận là dưới 10 nm. Các hoa nano bạc này nằm trải đều và bao phủ trên toàn bộ bề mặt của mảnh silic với mật độ rất dày.

Ví dụ 5

Quy trình chế tạo để SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic với các điều kiện lắng đọng của ví dụ 1 được lặp lại, chỉ khác ở chỗ, nồng độ của các chất ổn định bề mặt L-AA và PVP là 0,1 và 10 mmol/L, thu được các đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic như được thể hiện trên hình 6. Nồng độ của các chất ổn định bề mặt khác nhau sẽ tạo ra được các hoa nano bạc với hình dạng và kích thước khác nhau trên bề mặt silic. Nồng độ của các chất ổn định bề mặt là 0,1 mmol/L sẽ cho các hoa với kích thước khoảng 100 đến 150 nm khoảng cách

giữa các hoa lân cận khoảng 10 đến 20 nm. Các hoa nano bạc này có hình dạng giống các quả cầu gai tròn. Nồng độ của các chất ổn định bề mặt là 10 mmol/L sẽ cho các hoa với kích thước khoảng 200 đến 250 nm khoảng cách giữa các hoa lân cận là rất nhỏ (khoảng một vài nm). Các hoa nano bạc này có hình dạng giống như những bông hoa với nhiều cánh hoa nhỏ.

Để đánh giá về độ nhạy trong phép phân tích sử dụng SERS, để SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được chế tạo theo quy trình của sáng chế được thử nghiệm để phát hiện thuốc bảo vệ thực vật carbendazim và thuốc diệt nấm tinh thể tím trong nước. Để tiến hành thử nghiệm, 25 μL của dung dịch thuốc bảo vệ thực vật carbendazim hoặc thuốc diệt nấm tinh thể tím trong nước với các nồng độ khác nhau được nhỏ lên trên bề mặt để SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic đã chế tạo được, sau đó để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Các phép ghi phổ Raman được thực hiện trên hệ thiết bị phổ kế Raman xách tay i-RamanPro (model BWS485-785H do hãng B & W Tek, Inc., Hoa Kỳ sản xuất, trong đó laser kích thích có bước sóng 785 nm). Các kết quả phân tích cụ thể được thể hiện trong các ví dụ 6, 7 và 8 dưới đây.

Ví dụ 6

Các kết quả phân tích để phát hiện phân tử thuốc bảo vệ thực vật carbendazim ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$) ở các nồng độ khác nhau bằng để SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được chế tạo theo quy trình của sáng chế được thể hiện trên hình 7. Carbendazim là một loại hoạt chất được khuyến cáo sử dụng để phòng trị bệnh rụng lá phấn trắng. Một số nghiên cứu cho thấy, carbendazim có khả năng gây ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người, vật nuôi, hệ sinh thái và môi trường. Do đó, một số nước như Mỹ, Úc, EU, v.v., đã ban hành lệnh cấm sử dụng và tiến hành kiểm tra nghiêm ngặt dư lượng carbendazim trong các sản phẩm nhập khẩu. Hình 7 cho thấy rằng để SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được chế tạo theo quy trình của sáng chế có thể đáp ứng rất tốt cho việc phát hiện carbendazim ở nồng độ thấp. Cụ thể, nhờ việc sử dụng để SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được chế tạo theo quy trình của sáng chế, phổ SERS của carbendazim ở nồng độ rất thấp (10^{-4} mol/L đến 10^{-7} mol/L) với các đỉnh Raman đặc trưng tại 628, 1007, 1224, 1270, 1460 và 1510 cm^{-1} được quan sát thấy rõ ràng. Cường độ của các đỉnh Raman đặc trưng này giảm đi khi nồng độ carbendazim giảm đi. Khi nồng độ của carbendazim giảm xuống 10^{-7} mol/L, thì các đỉnh Raman đặc trưng của carbendazim vẫn còn được quan sát thấy khá rõ.

Như vậy, để SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được chế tạo theo quy trình của sáng chế có thể phát hiện được carbendazim với giới hạn phát hiện dưới là thấp hơn 10^{-7} mol/L.

Ví dụ 7

Hình 8 cho thấy phổ SERS của thuốc diệt nấm tinh thể tím ($C_{25}H_{30}N_3Cl$) với nồng độ từ 10^{-5} M đến 10^{-9} mol/L được nhỏ lên trên bề mặt đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được chế tạo theo quy trình của sáng chế. Tinh thể tím là một chất màu được sử dụng khá phổ biến trong công nghiệp giấy, in và dệt. Ngoài ra, tinh thể tím cũng được sử dụng rộng rãi làm chất chống nấm và khử trùng trong nuôi trồng thủy sản, sử dụng làm thuốc thú y, phụ gia trong thức ăn gia cầm để ức chế sự lan truyền các vi khuẩn có hại, phụ gia thực phẩm và chất khử trùng trong y tế. Tuy nhiên, việc sử dụng tinh thể tím cũng gây ra nhiều lo ngại. Các kết quả nghiên cứu cho thấy tinh thể tím có thể gây ra ung thư, đột biến gen, giòn xương và độc tính hô hấp cho những người bị phơi nhiễm. Theo quy định của các thị trường EU, Mỹ và Bắc Mỹ thì tinh thể tím và xanh malachit là hai hoạt chất không được phép có trong sản phẩm thủy sản. Hai hoạt chất này cũng nằm trong danh mục hóa chất, kháng sinh cấm sử dụng trong sản xuất kinh doanh thủy sản (Thông tư số 08/VBHN-BNNPTNT, ngày 25 tháng 2 năm 2014 của Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn). Hình 8 cho thấy phổ SERS của tinh thể tím với các đỉnh Raman đặc trưng được hiển thị rõ ràng. Cường độ của các đỉnh chính của tinh thể tím giảm xuống đều khi nồng độ của tinh thể tím trong dung dịch phân tích giảm xuống. Khi nồng độ tinh thể tím trong dung dịch phân tích giảm xuống đến 10^{-9} mol/L, thì các đỉnh đặc trưng của tinh thể tím vẫn quan sát được rõ trên phổ SERS. Như vậy, để SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được chế tạo theo quy trình của sáng chế có thể phát hiện được các phân tử tinh thể tím với giới hạn phát hiện dưới là nhỏ hơn 10^{-9} mol/L.

Ví dụ 8

Hình 9 cho thấy độ đồng đều rất tốt của đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được chế tạo theo quy trình của sáng chế. Hình 9(a) cho thấy các phổ SERS của tinh thể tím với nồng độ 10^{-9} mol/L được nhỏ lên trên bề mặt đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được chế tạo theo quy trình của sáng chế thu được tại 10 điểm ngẫu nhiên trên bề mặt đế này có độ chồng chập rất tốt. Để đánh giá được độ đồng đều của đế SERS cũng như độ lặp lại của phép phân

tích, giá trị độ lệch chuẩn tương đối (Relative Standard Deviation: RSD) của cường độ tín hiệu Raman thường được sử dụng. Nếu đế SERS có giá trị RSD nhỏ hơn 20% trên diện tích cỡ micro mét thì đế SERS này được cho là có độ lặp lại và độ đồng đều tốt. RSD được tính theo công thức sau:

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}}}{\bar{I}}$$

trong đó, $\bar{I}$ là cường độ trung bình của tín hiệu Raman, n ($= 10$) là số phổ SERS đã đo, I_i là cường độ tín hiệu Raman của mỗi phổ tại cùng một vị trí đỉnh. Hình 9(b) cho thấy được sự thay đổi của cường độ tại 10 điểm của hai đỉnh Raman đặc trưng của tinh thể tím tại 1171 cm^{-1} và 1621 cm^{-1} (hai đỉnh có cường độ mạnh nhất trong phổ SERS của tinh thể tím) với RSD lần lượt là 4 % và 3,1 % chứng minh rằng độ đồng đều và độ lặp lại của phép phân tích trên đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được chế tạo theo quy trình của sáng chế là rất tốt.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Việc sử dụng lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi đã giúp ổn định quá trình lắng đọng các hoa nano bạc trên bề mặt silic, từ đó giúp tạo ra được các hoa nano bạc với kích thước nhỏ (đường kính khoảng 100 đến 200 nm), mật độ dày và sắp xếp đồng đều trên toàn bộ bề mặt silic. Quy trình chế tạo đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic theo sáng chế được thực hiện một cách đơn giản, không tốn thời gian và không đòi hỏi phải có các thiết bị đắt tiền, do đó hạ được giá thành sản phẩm. Đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được tạo ra theo quy trình của sáng chế sẽ cho khả năng tăng cường tín hiệu tán xạ Raman cao và có độ ổn định, độ lặp lại tốt.

Đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được chế tạo theo quy trình của sáng chế có khả năng phát hiện các chất hữu cơ độc hại như thuốc bảo vệ thực vật (carbendazim) và thuốc diệt nấm (tinh thể tím) ở nồng độ rất thấp và có độ đồng đều rất tốt. Vì vậy, các đế SERS này hoàn toàn đáp ứng được cho các ứng dụng phân tích trên thực tế trong các lĩnh vực an toàn thực phẩm và bảo vệ môi trường.

Các kết quả SERS thu được từ các chất phân tích được nêu lên trên đế SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được chế tạo theo quy trình của sáng chế

đều được thực hiện trên hệ thiết bị phổ kế Raman xách tay, do đó để SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic được chế tạo theo quy trình của sáng chế hoàn toàn có thể đáp ứng được việc phân tích nhanh và tại chỗ ở ngoài hiện trường.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình chế tạo để tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) hoa nano bạc trên bề mặt silic bao gồm các bước:

i) làm sạch bề mặt các mảnh silic bằng cách ngâm lần lượt trong các dung môi axeton, etanol để loại bỏ các chất hữu cơ trên bề mặt và sau đó ngâm lần lượt trong dung dịch axit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1/1) dung dịch axit flohydric 5% (theo thể tích) và rửa trong nước khử ion để loại bỏ lớp silic oxit, tạo ra các mảnh silic sạch với liên kết Si-H trên bề mặt mảnh silic để giúp cho sự hình thành của các cấu trúc nano bạc trong bước lắng đọng tiếp theo;

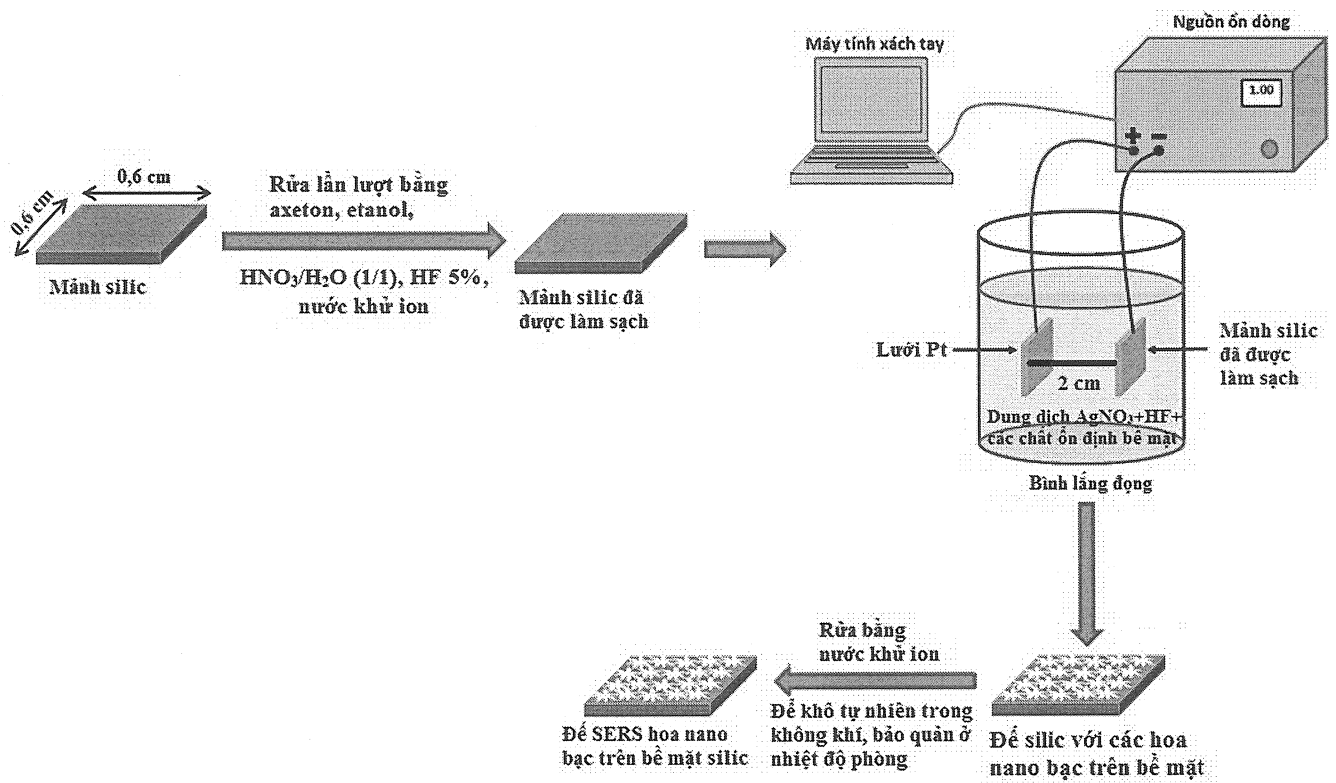
ii) lắng đọng trực tiếp các hoa nano bạc lên trên bề mặt mảnh silic đã được làm sạch bằng lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi trong hệ lắng đọng điện bao gồm bình lắng đọng dung tích 250 ml chứa 200 ml dung dịch lắng đọng và hai điện cực được đặt song song và cách nhau 2 cm, một hệ máy cấp dòng điện không đổi (hay còn được gọi là nguồn ổn dòng) và máy tính xách tay, mảnh silic được dùng làm điện cực âm (catôt) và lưới platin (Pt) làm điện cực dương (anôt) được nhúng vào bình lắng đọng nêu trên, dung dịch lắng đọng chứa axit flohydric và bạc nitrat với sự có mặt của các chất ổn định bề mặt là axit ascorbic và polyvinylpyrrolidon trong etanol để tạo ra bề mặt silic với các hoa nano bạc trên bề mặt, trong đó:

nồng độ bạc nitrat trong dung dịch lắng đọng là 0,1 mmol/L, nồng độ axit flohydric là 0,14 mol/L,

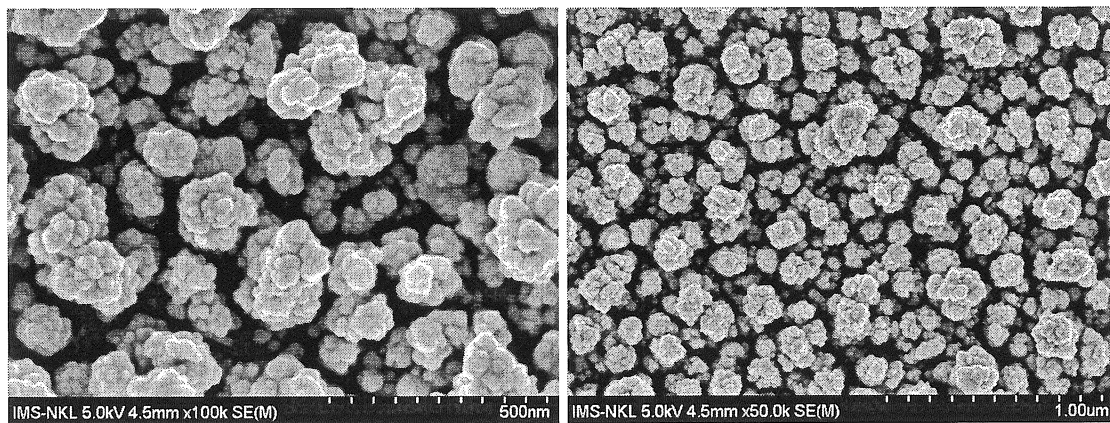
dòng điện sử dụng trong bước lắng đọng điện sử dụng chế độ dòng điện không đổi là 2 mA/cm^2 ,

thời gian lắng đọng là 12 phút và nồng độ của các chất ổn định bề mặt nêu trên là 1 mmol/L;

iii) rửa bề mặt silic với các hoa nano bạc trên bề mặt thu được ở bước ii) nêu trên trong nước khử ion và để khô tự nhiên trong không khí và bảo quản ở nhiệt độ phòng, thu được bề mặt SERS hoa nano bạc trên bề mặt silic.

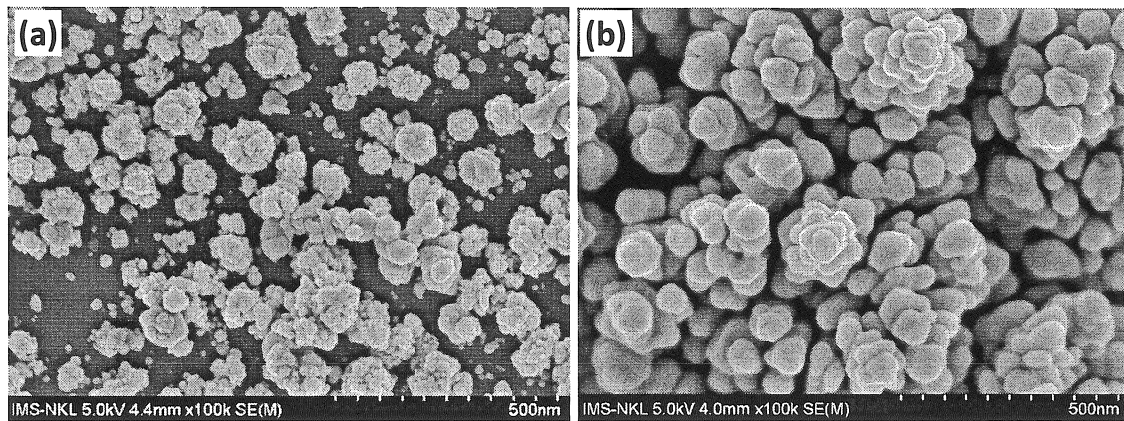


Hình 1

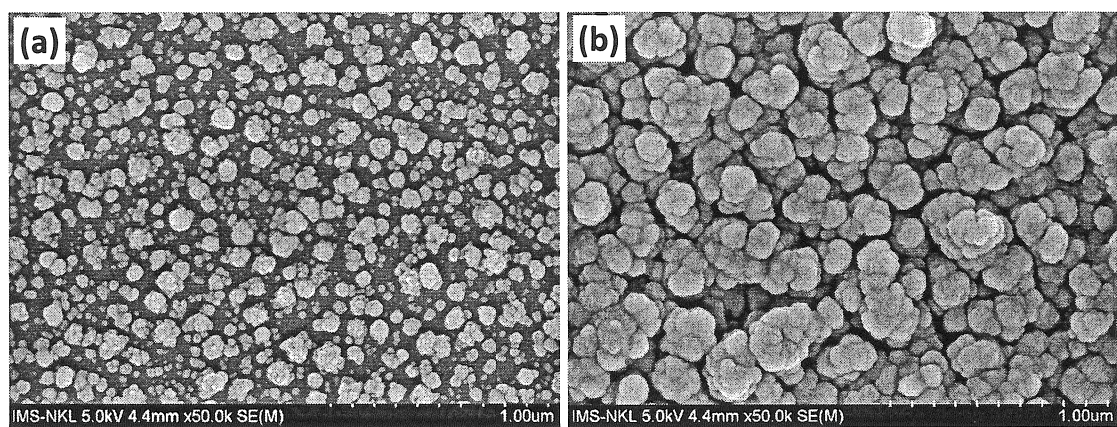


Hình 2

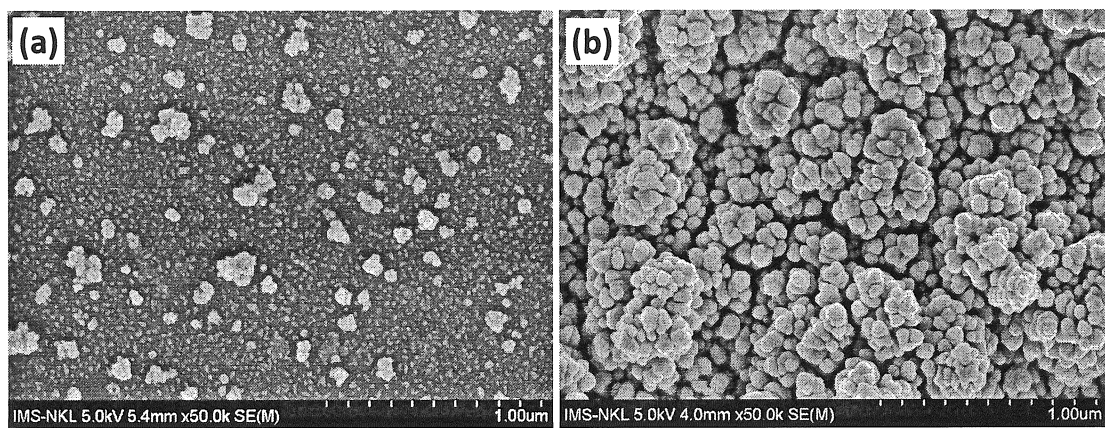
2/5



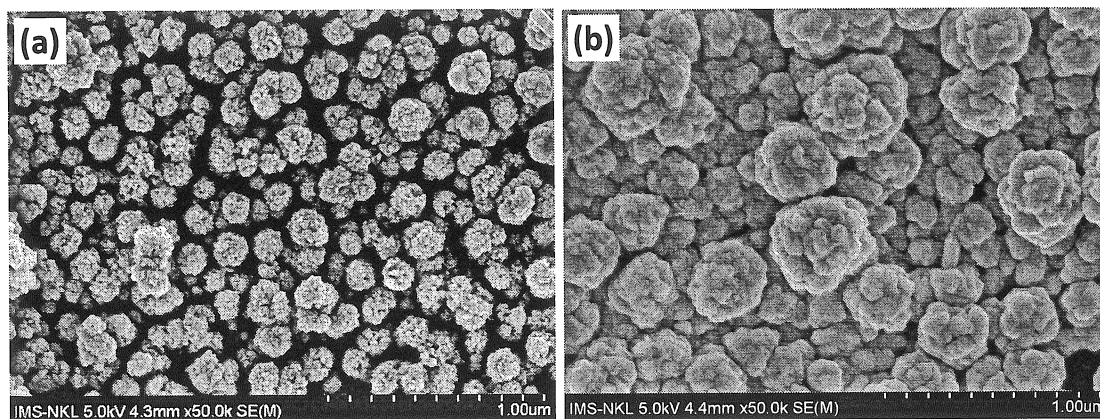
Hình 3



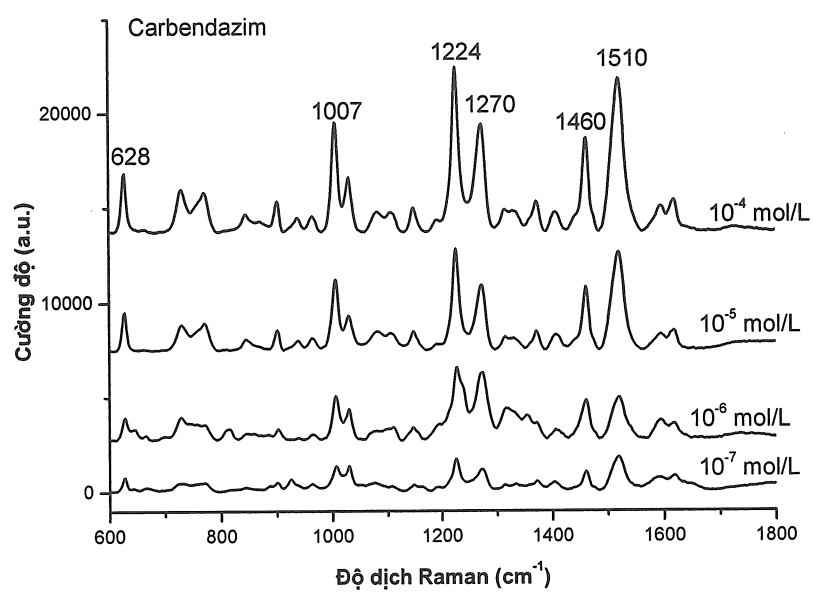
Hình 4



Hình 5

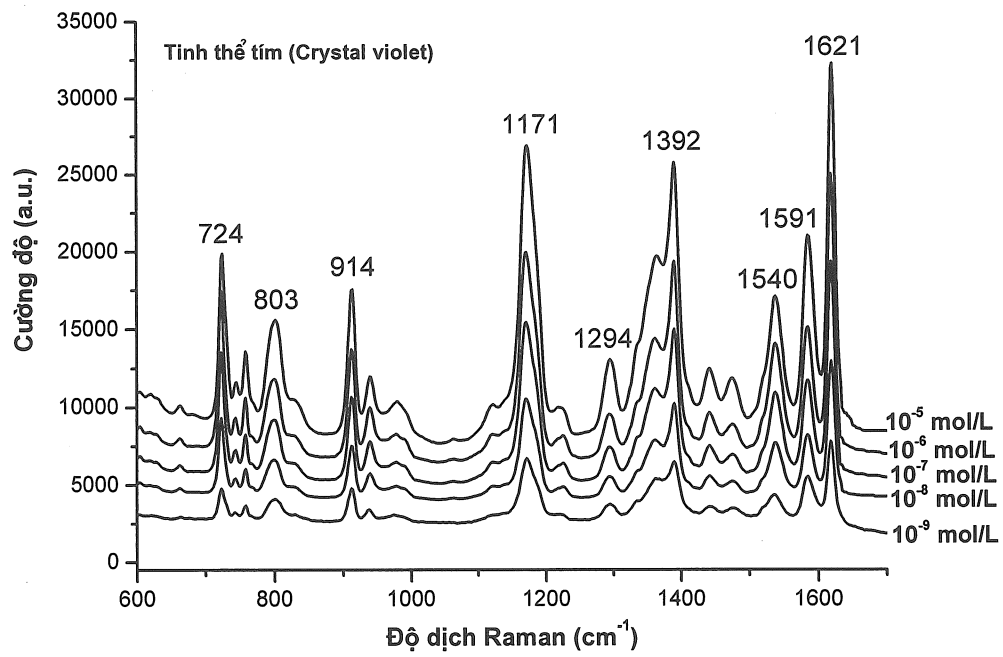


Hình 6



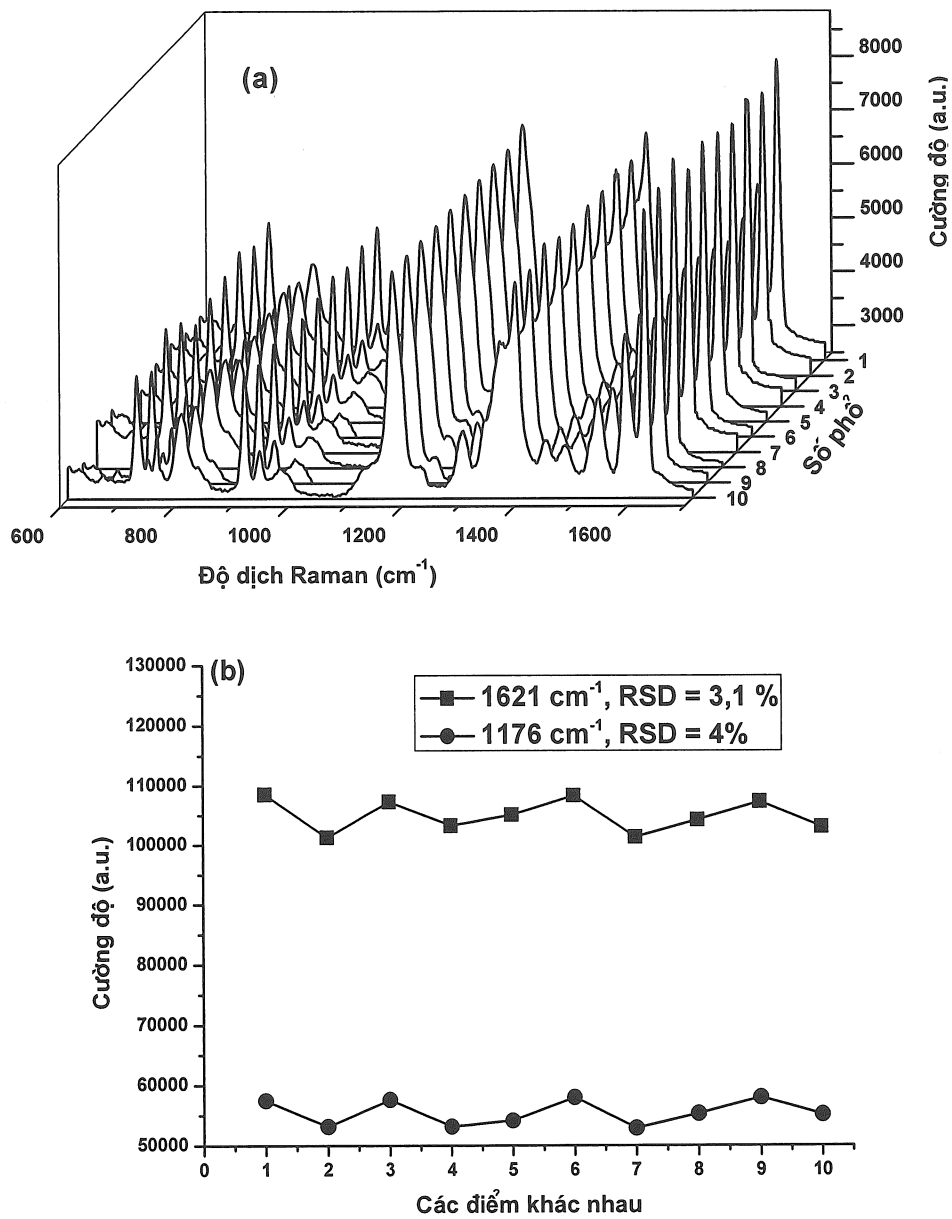
Hình 7

4/5



Hình 8

5/5



Hình 9