

## FABRICATION OF Ag/Au ALLOY NANOSTRUCTURE FOR METHYLENE BLUE DETECTION BY SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING

Vu Xuan Hoa

TNU - University of Sciences

| ARTICLE INFO                                                                                          | ABSTRACT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Received:</b> 24/3/2021</p> <p><b>Revised:</b> 18/5/2021</p> <p><b>Published:</b> 24/5/2021</p> | <p>In this study, the author presents new results on the fabrication of silver/gold alloy nanostructures (AgAu alloy) to detect methylene blue by surface-enhanced Raman scattering (SERS) method. The silver/gold alloy nanoparticles are fabricated by the simultaneous reduction of AgNO<sub>3</sub> and HAuCl<sub>4</sub> by trisodium citrate (TSC). The obtained products are investigated on some properties: the morphology of the alloy NPs are examined using transmission electron microscopy (TEM). The lattice constants of samples and the formation of homogeneous Ag/Au alloy nanocrystals were confirmed by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) technique. The optical property (plasmon absorption) was analyzed by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy; the experiment for methylene blue (MB) detection by the surface enhanced Raman scattering spectroscopy. The results show that AgAu alloy nanoparticles with molar component ratio 1:2 have a spherical shape, the size in the range of 40-50 nm, and the plasmon absorption peak at 523 nm. Interestingly, the highest SERS activity achieved at AgAu alloy sample with limit of detection (LOD) equals 10<sup>-8</sup> M and the linear dependence was found between the logarithmic concentration of MB and the intensities of the 1624 cm<sup>-1</sup> peak as shown in equation <math>\text{Log}I = 0,33 \cdot \text{Log}C + 5,54</math>, <math>R^2 = 0,997</math>. This result is particularly interesting for making the high-sensitivity chemical sensors for quantitative analysis of harmful pigments in food safety.</p> |
| KEYWORDS                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <p>Nano alloy</p> <p>Plasmon absorption</p> <p>SERS</p> <p>Methylene blue</p> <p>TEM</p>              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |

## CHẾ TẠO CÁC NANO HỢP KIM Ag/Au ĐỂ PHÁT HIỆN XANH METHYLENE BẰNG TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT

Vũ Xuân Hòa

Trường Đại học Khoa học - ĐHTH Thái Nguyên

| THÔNG TIN BÀI BÁO                                                                                                  | TÓM TẮT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Ngày nhận bài:</b> 24/3/2021</p> <p><b>Ngày hoàn thiện:</b> 18/5/2021</p> <p><b>Ngày đăng:</b> 24/5/2021</p> | <p>Trong nghiên cứu này tác giả trình bày kết quả mới về chế tạo nano hợp kim bạc/vàng nhằm phát hiện xanh methylene bằng phương pháp tán xạ Raman tăng cường bề mặt. Các nano hợp kim bạc/vàng (AgAu alloy) được chế tạo bằng phương pháp khử hóa học đồng thời AgNO<sub>3</sub> và HAuCl<sub>4</sub> bởi trisodium citrate (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>). Sản phẩm sau chế tạo được khảo sát các tính chất: tính chất quang bằng phổ hấp thụ plasmon; hình thái và kích thước bằng hiển vi điện tử truyền qua; cấu trúc tinh thể và thành phần nguyên tố bằng hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao và phổ tán sắc năng lượng; thí nghiệm phát hiện xanh methylene bằng phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt. Kết quả nghiên cứu cho thấy, các nano AgAu với tỷ lệ mol 1:2 có dạng cầu, kích thước từ 40 ÷ 50 nm, đỉnh hấp thụ plasmon ở 523 nm. Chất màu xanh methylene được phát hiện ở nồng độ rất thấp (10<sup>-8</sup>M) và cường độ tín hiệu Raman phụ thuộc tuyến tính theo logarit của nồng độ chất phân tích theo quy luật <math>\text{Log}I = 0,33 \cdot \text{Log}C + 5,54</math>, <math>R^2 = 0,997</math>. Kết quả này đặc biệt thú vị trong hướng nghiên cứu tạo ra các cảm biến hóa học có độ nhạy cao nhằm ứng dụng phân tích định lượng các chất màu độc hại trong an toàn vệ sinh thực phẩm.</p> |
| TỪ KHÓA                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <p>Nano hợp kim</p> <p>Hấp thụ plasmon</p> <p>SERS</p> <p>Xanh methylene</p> <p>TEM</p>                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.4206>

Email: hoavx@tnus.edu.vn

<http://jst.tnu.edu.vn>

128

Email: jst@tnu.edu.vn

## 1. Mở đầu

Trong những năm gần đây các cấu trúc nano lưỡng kim đang trở nên đặc biệt được thu hút bởi các đặc tính quang lý thú vị của nó, như tính chất điện và quang xúc tác [1]–[3]. Trong số các nano lưỡng kim, điển hình là các nano Ag/Au có cấu trúc lõi vỏ, hợp kim bởi chúng có nhiều lợi thế như dễ dàng điều khiển cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR) trong vùng nhìn thấy và hồng ngoại gần bằng cách điều khiển tỷ lệ thành phần giữa 2 nguyên tố kim loại Ag và Au tương ứng [4]–[6]. Hơn nữa, nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng các nano lưỡng kim Ag/Au có độ bền hóa và ổn định hơn nano bạc thuần (do nano bạc dễ bị oxy hóa) và khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực cũng cao hơn nano vàng thuần tương ứng [7]. Một trong các ứng dụng tiêu biểu kể đến là tính kháng khuẩn, hiện ảnh sinh học [8], [9], xúc tác [10], dẫn thuốc [11], quang tử, phát hiện các phân tử hay làm các cảm biến hóa học và sinh học [12].

Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) là một phương pháp quang phổ rất mạnh và không phá hủy mẫu trong việc phân tích các chất hữu cơ ở nồng độ vết (ppm) khi chúng được hấp phụ trên bề mặt của các vật liệu có cấu trúc nano thích hợp [13]. Tín hiệu SERS được tăng cường mạnh mẽ so với khi không dùng các đế kim loại ở kích thước nano. Nhờ vào các dao động đặc trưng của phổ tán xạ Raman (dấu vân tay) mà có thể xác định được các chất định danh cần phân tích. Đây là hệ quả của sự tương tác của trường điện từ (EM) với các nano kim loại dẫn đến dao động cộng hưởng của các electron trên bề mặt nano tạo ra một trường điện từ cục bộ tăng cường, gọi là các điểm nóng (hot spots). Đối với các kim loại quý như bạc, vàng là các ứng viên sáng giá cho các lựa chọn về nghiên cứu tạo ra các đế SERS [3], [14].

Trong bài báo này, các nano hợp kim bạc/vàng (Ag/Au) được chế tạo bằng phương pháp hóa khử đồng thời các ion  $\text{Ag}^+$  và  $\text{Au}^{3+}$  bởi trisodium citrate (TSC) với sự có mặt của polyvinyl pyrrolidone (PVP) như là tác nhân ổn định. Đây là phương pháp tổng hợp khá đơn giản đã được một số nhóm nghiên cứu trước đó [15], [16]. Tuy nhiên, các nghiên cứu đó chưa đầy đủ và không hướng đến mục tiêu ứng dụng trong việc phát hiện các phân tử chất màu hữu cơ ở nồng độ thấp. Do đó, bài báo này sẽ tập trung vào trình bày nội dung chế tạo các nano hợp kim (Ag/Au) cho phát hiện xanh methylene trong nước ở nồng độ vết.

## 2. Phương pháp thực nghiệm

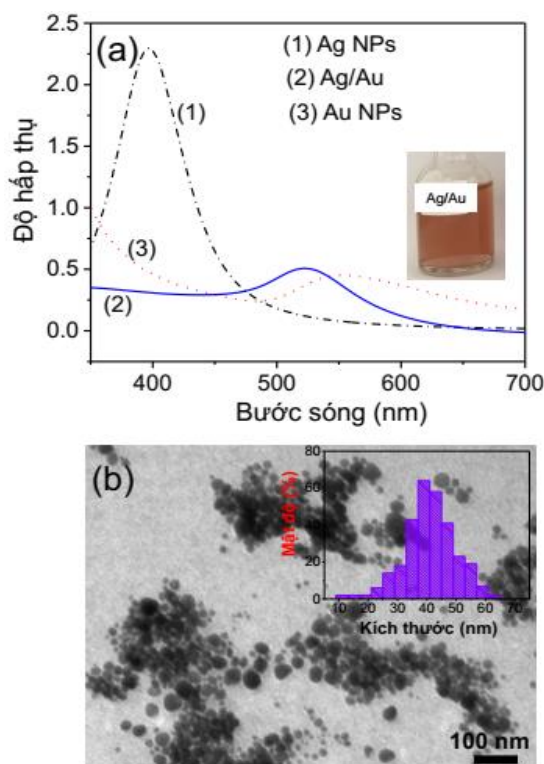
Bạc nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ), chlorauric acid ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%), trisodium citrate (TSC,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), xanh methylene (MB,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ ) của Sigma-Aldrich Chemical Co. (Mỹ), polyvinyl pyrrolidone (PVP, 29.000 g/mol) của Merck (Đức). Các dung dịch được chuẩn bị bằng cách sử dụng nước cất (hoặc nước khử ion). Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không có sự điều chế thêm nào khác.

Các hạt nano vàng (AuNPs) được tạo thành khi thêm từng giọt của 100  $\mu\text{l}$ , TSC 2% vào bình đựng 50 ml nước cất có chứa 50  $\mu\text{l}$   $\text{HAuCl}_4$  0,02 M đã đun sôi và khuấy từ mạnh. Sau khi thêm TSC tiếp tục khuấy mạnh trong 1 giờ để phản ứng xảy ra hoàn toàn và đảm bảo các ion  $\text{Au}^{3+}$  đã được khử hoàn toàn thành  $\text{Au}^0$ . Các hạt AuNPs được hình thành khi quan sát màu dung dịch có sự biến đổi từ vàng nhạt sang đỏ, rồi đến đỏ đậm. Bình sản phẩm sau khi chế tạo được để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Đối với các nano bạc (AgNPs) cũng được chế tạo tương tự như quy trình ở trên với các tham số thí nghiệm là 50  $\mu\text{l}$   $\text{AgNO}_3$  0,02 M, 100  $\mu\text{l}$  ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -TSC) 2%. Dung dịch có màu chuyển từ trong suốt sang vàng nhạt, đó là kết quả của sự hấp thụ plasmon bề mặt của các hạt nano bạc được tạo thành có kích thước nhỏ [9].

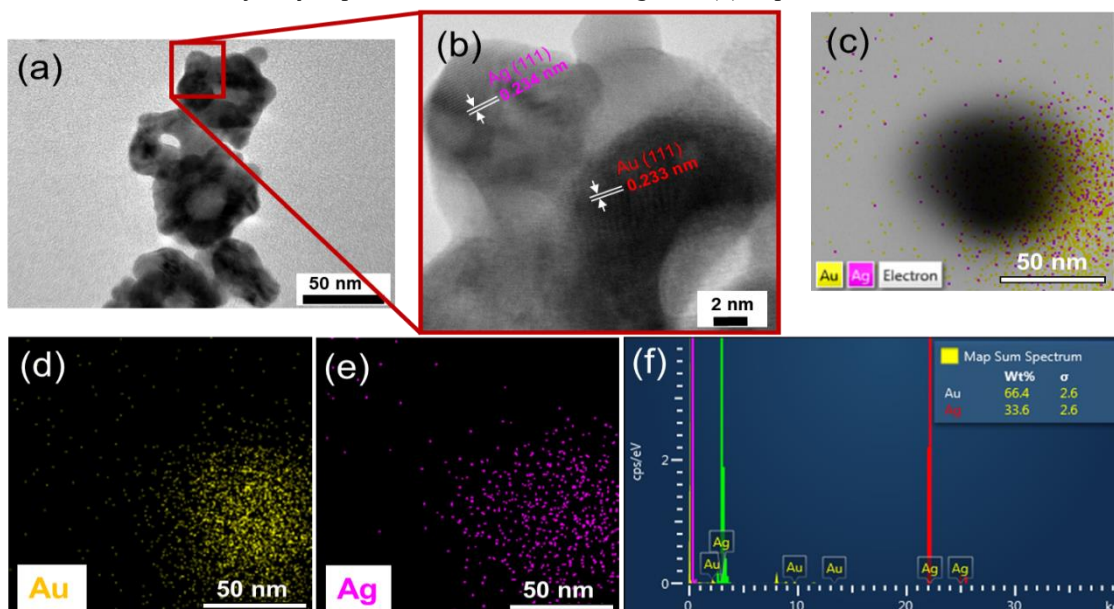
Quá trình thí nghiệm điển hình chế tạo nano hợp kim Ag/Au như sau: các muối bạc (50  $\mu\text{l}$   $\text{AgNO}_3$  0,03 M), chlorauric acid (50  $\mu\text{l}$   $\text{HAuCl}_4$  0,06 M) và 2 ml PVP 0,0067 M được thêm đồng thời vào bình đựng 100 ml nước ở pH = 7,2, gia nhiệt 100°C và khuấy từ mạnh (1000 vòng/phút). Tiếp theo thêm chậm 250  $\mu\text{l}$  TSC (2%) để khử đồng thời các ion  $\text{Ag}^+$  và  $\text{Au}^{3+}$  trong hai tiền chất trên. Hỗn hợp được duy trì ở nhiệt độ này trong 2 giờ để phản ứng xảy ra hoàn toàn và nhằm tạo các hạt nano đồng đều nhất, sau đó để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm cuối cùng được bảo quản trong tủ lạnh ở 4°C và được sử dụng vào các thí nghiệm tiếp theo.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Phổ hấp thụ plasmon và hình thái kích thước hạt



**Hình 1.** Biểu diễn tính chất quang của các AgAu alloy. (a) Phổ hấp thụ plasmon và (b) ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua, phần biểu đồ thêm vào trong hình (b) là phân bố kích thước hạt



**Hình 2.** (a) Ảnh TEM của AgAu alloy; (b) Ảnh HRTEM có độ phân giải cao của một phần hạt nano hợp kim tương ứng; (c) Ảnh bản đồ màu EDS trộn lẫn về sự có mặt của Ag, Au trong cùng 1 hạt nano hợp kim và (d,e) là ảnh riêng biệt cho từng nguyên tố Ag, Au tương ứng; (f) là phổ EDS thể hiện phân bố tỷ lệ phần trăm của Ag và Au trong nano hợp kim từ hình c

Các AgNPs, AuNPs và AgAu alloy được khảo sát tính chất quang bằng phổ hấp thụ plasmon từ máy UV-Vis (Jasco V770, Nhật). Kết quả được chỉ ra rằng, các hạt keo AgNPs, AuNPs và AgAu alloy chỉ có một cực đại hấp thụ duy nhất nằm trong vùng nhìn thấy như trên hình 1a, chứng tỏ chúng có dạng cầu theo lý thuyết Mie [17].

Cũng theo lý thuyết Mie, cực đại hấp thụ plasmon của các AgNPs ở 396 nm chứng tỏ hạt có kích thước nhỏ (~6 nm). Đối với các AuNPs có cực đại về phía sóng dài hơn ở 552 nm, trong khi các AgAu alloy có đỉnh ở 524 nm và màu sắc dung dịch như trong ảnh được thêm vào trong hình 1a. Điều này cho thấy các AgAu alloy là các nano hợp kim, phù hợp với một số công bố trước [18]. Hình 1b cho thấy hình dạng và kích thước của các nano hợp kim AgAu alloy dạng cầu, kích thước khá đồng đều và chủ yếu tập trung ở khoảng 40 nm.

### 3.2. Cấu trúc tinh thể và thành phần hóa học

Để khảo sát về cấu trúc và thành phần các nguyên tố đóng góp vào cấu trúc nano AgAu alloy, kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (JEOL JEM-1010 hoạt động ở 200 kV) được sử dụng. Hình 2a là ảnh TEM của các AgAu alloy có độ phóng đại cao cho thấy rõ các vùng sáng và tối trộn lẫn nhau thể hiện các sự có mặt của các nguyên tử bạc và vàng tương ứng. Hình 2b cho thấy hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua có độ phân giải cao (HRTEM) của một phần hạt nano hợp kim trong hình 2a. Khoảng cách mạng tinh thể hướng [111] của Au đơn tinh thể đo được là  $d_{111(\text{Au})} = 0,233$  nm,  $d_{111(\text{Ag})} = 0,234$  nm xác minh sự có mặt của Au và Ag. Các hằng số mạng (a) được tính theo khoảng cách  $d_{hkl}$  của các mặt phẳng  $\{111\}$  dưới dạng phương trình sau:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

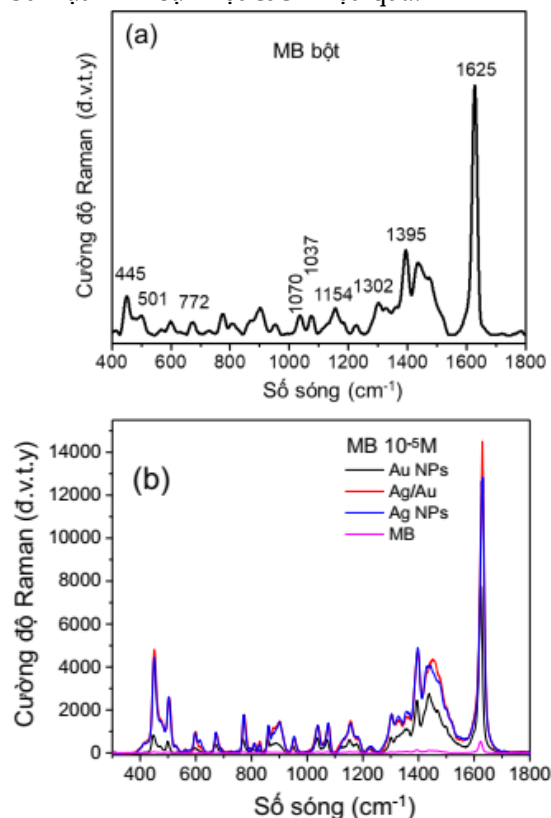
Do đó, hằng số mạng của tinh thể Au và Ag lần lượt được tính bằng 0,40357 nm và 0,4053 nm, gần với báo cáo trước đó [19], [20]. Để thấy rõ hơn cấu trúc hợp kim của một hạt nano AgAu alloy, kỹ thuật phổ tán sắc năng lượng EDS mapping đã được sử dụng. Do Ag và Au đều có cấu trúc lập phương tâm mặt và có hằng số mạng rất giống nhau nên chúng rất dễ di chuyển trong quá trình hình thành nano để trộn lẫn vào nhau. Hình 2(c-e) mô tả lần lượt ảnh EDS mapping của sự xen phủ phân bố nguyên tố Ag và Au đồng thời có mặt trong cùng 1 hạt nano duy nhất AgAu alloy và bản đồ màu của Ag và Au riêng rẽ, tương ứng. Hình 2f là phổ EDS thể hiện phần trăm nguyên tố Ag và Au chiếm trong một hạt nano AgAu hợp kim tương ứng của hình 2c, trong đó nguyên tố Ag chiếm 33,6 % và Au chiếm 66,4%. Kết quả này một lần nữa khẳng định nano hợp kim bạc/vàng đã được chế tạo thành công.

### 3.3. Phát hiện xanh methylene bằng SERS

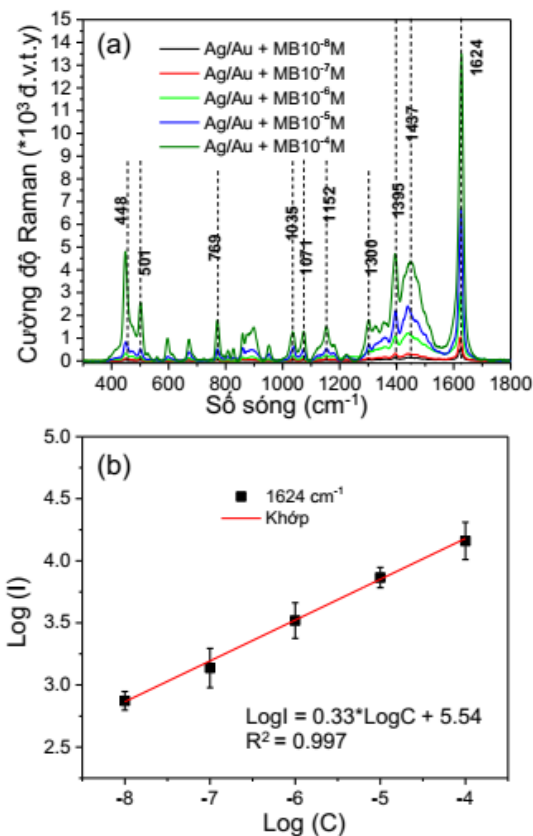
Để khảo sát khả năng hoạt động SERS của các cấu trúc nano sau khi chế tạo, máy quang phổ tán xạ Raman (Xplora Plus, Raman microscope, Pháp) được sử dụng với nguồn kích là laser 532 nm và vật kính 100x. Hình 3a biểu diễn phổ Raman của xanh methylene (MB) bột. Một số dải nổi bật tại các số sóng  $445\text{ cm}^{-1}$ ,  $501\text{ cm}^{-1}$ ,  $772\text{ cm}^{-1}$ ,  $1037\text{ cm}^{-1}$ ,  $1070\text{ cm}^{-1}$ ,  $1154\text{ cm}^{-1}$ ,  $1302\text{ cm}^{-1}$ ,  $1395\text{ cm}^{-1}$  và  $1625\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với đỉnh đặc trưng của phân tử MB [21]. Các đỉnh đặc trưng ở  $445\text{ cm}^{-1}$  và  $501\text{ cm}^{-1}$  là do dao động biến dạng xương C-N-C. Các đỉnh ở  $772\text{ cm}^{-1}$ ,  $1037\text{ cm}^{-1}$ ,  $1070\text{ cm}^{-1}$ ,  $1154\text{ cm}^{-1}$  được gán cho mặt phẳng dao động uốn của nhóm C-H. Đỉnh ở  $1302\text{ cm}^{-1}$  là nguyên nhân gây ra mode biến dạng vòng trong mặt phẳng dao động của C-H.

Các đỉnh đặc trưng (dấu vân tay) này cũng được tìm thấy trong trường hợp phân tử MB hấp phụ trên đế nano như trong hình 3b. Tuy nhiên, điều thú vị là cường độ SERS của MB khi có nano Ag, Au và AgAu alloy làm đế đã tăng rất mạnh so với riêng MB. Điều đó chứng tỏ dưới trường điện từ tới đã tạo ra được nhiều điểm nóng trên bề mặt các cấu trúc nano. Điện tích đã truyền giữa các nguyên tử Au và Ag trong các nano tạo ra các vùng tích điện dương trong nguyên tử Ag và các vùng tích điện âm trong nguyên tử Au, điều này dẫn đến sự gắn các phân tử chất phân tích trên vật liệu nano dễ dàng hơn. Ngoài ra, trên hình 3b còn cho thấy ở cùng một nồng độ MB ( $10^{-5}\text{M}$ ), các AgAu alloy cho cường độ SERS mạnh nhất, tiếp đến là AgNPs và cuối cùng là

AuNPs. Điều đó chứng tỏ nano hợp kim AgAu đã tạo ra nhiều điểm nóng nhất dẫn đến hoạt động SERS lớn [22]. Tín hiệu SERS mạnh sẽ chỉ thu được nếu các phân tử thuốc nhuộm hấp thụ vào bề mặt kim loại một cách hiệu quả.



**Hình 3.** (a) Phổ Raman của xanh methylene (MB). (b) Phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt của riêng MB và hỗn hợp MB ( $10^{-5}M$ ) với các nano AgNPs, AuNPs và AgAu alloy



**Hình 4.** (a) Phổ SERS của các nồng độ MB khác nhau (từ  $10^{-8}M$  đến  $10^{-4}M$ ) hấp phụ trên các nano hợp kim AgAu alloy. (b) Sự phụ thuộc tuyến tính của logarit cường độ tại  $1624\text{ cm}^{-1}$  vào logarit nồng độ MB tương ứng

Trên cơ sở đánh giá hoạt động SERS đối với MB ở  $10^{-5}M$  đối với cả 3 loại AgNPs, AuNPs và AgAu alloy thì nano hợp kim có kết quả tốt nhất, vậy nên tác giả đã tập trung khảo sát sâu hơn đối với các nồng độ MB khác nhau, để từ đó đánh giá giới hạn phát hiện (LOD) của nó. Các nồng độ MB được chuẩn bị lần lượt từ  $10^{-8}M$  đến  $10^{-4}M$  được phủ lên các nano hợp kim sau khi chế tạo. Quan sát các phổ SERS được thể hiện trên hình 4a. Kết quả chỉ ra rằng, đại đa số các vạch đặc trưng của MB được quan sát thấy trên các nồng độ này, trong đó vạch ở  $1625\text{ cm}^{-1}$  tán xạ mạnh nhất. Đây cũng là vạch thường được dùng để phát hiện MB ở nồng độ vết. Tuy nhiên, có một số các dao động đặc trưng có sự sai lệch nhỏ so với phổ chuẩn trong hình 3a. Điển hình như một số vạch chính ở số sóng  $445\text{ cm}^{-1}$ ,  $1302\text{ cm}^{-1}$ ,  $1625\text{ cm}^{-1}$  dịch tương ứng đến  $448\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{ cm}^{-1}$  và  $1624\text{ cm}^{-1}$ . Sự lệch không đáng kể này có thể đến từ sự tương tác giữa phân tử chất màu và các điện tử dao động trên bề mặt của kim loại [23]. Hình 4a cho thấy cường độ SERS tại  $1624\text{ cm}^{-1}$  tăng khi tăng dần nồng độ MB.

Tín hiệu SERS mạnh này có thể đến từ độ nhám hoặc khuyết tật của bề mặt của nano. Quan sát hình 4a cho thấy, vạch đặc trưng của MB ở  $1624\text{ cm}^{-1}$  có thể được xác định ở nồng độ thấp tới  $10^{-8}M$  với đế AgAu alloy. Đây là bằng chứng về giới hạn phát hiện trong trường hợp này là  $10^{-8}M$ . Kết quả này cho thấy, các nano hợp kim bạc/vàng dạng cầu cho hoạt động SERS của MB có độ nhạy cao hơn so với tấm nano hợp kim Ag/Au mà chúng tôi đã công bố trước đây [20]. Hơn

nữa, cường độ đỉnh chính của SERS tại  $1624\text{ cm}^{-1}$  ở mỗi nồng độ MB được sử dụng để xác định mối quan hệ tuyến tính giữa nồng độ MB và cường độ của đỉnh đặc trưng này. Hình 4b thể hiện mối quan hệ tuyến tính giữa cường độ logarit ( $\log I$ ) và nồng độ logarit ( $\log C$ ) của đỉnh đặc trưng ở  $1624\text{ cm}^{-1}$  trong phạm vi nồng độ từ  $10^{-8}\text{ M}$  đến  $10^{-4}\text{ M}$ . Mối quan hệ tuyến tính này biểu diễn trên biểu đồ log-log cho phép hiệu chuẩn và xác định nồng độ của dung dịch MB bằng mối liên hệ:

$$\log I = 3,3 \cdot \log C + 5,54 \quad (2)$$

Kết quả chỉ ra rằng, các hạt nano hợp kim Ag/Au có thể dùng làm cảm biến hóa học để định lượng nồng độ xanh methylene trong nước.

#### 4. Kết luận

Nano hợp kim bạc/vàng có kích thước  $\sim 40\text{ nm}$  được chế tạo thành công cho hoạt động SERS để phát hiện xanh methylene có độ nhạy cao so với các nano vàng và nano bạc riêng biệt. Giới hạn phát hiện phân tử MB đạt đến  $10^{-8}\text{ M}$ . Điều thú vị là tìm ra sự phụ thuộc tuyến tính của logarit cường độ tại  $1624\text{ cm}^{-1}$  và nồng độ chất phân tích MB. Kết quả này có thể sử dụng các cấu trúc nano hợp kim như là các cảm biến hóa học nhằm phân tích và xác định một cách định lượng nồng độ MB trong nước và tiến tới trong các môi trường về vệ sinh an toàn thực phẩm.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] L. Feng *et al.*, "Optical properties and catalytic activity of bimetallic gold-silver nanoparticles," *Nano Biomed. Eng.*, vol. 2, no. 4, pp. 258-267, 2010.
- [2] Y. Yang, Q. Zhang, Z. W. Fu, and D. Qin, "Transformation of Ag nanocubes into Ag-Au hollow nanostructures with enriched Ag contents to improve SERS activity and chemical stability," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 5, pp. 3750-3757, 2014.
- [3] M. R. Langille, M. L. Personick, and C. A. Mirkin, "Plasmon-mediated syntheses of metallic nanostructures," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 52, pp. 13910-13940, 2013.
- [4] X. Guo, Z. Guo, Y. Jin, Z. Liu, W. Zhang, and D. Huang, "Silver-gold core-shell nanoparticles containing methylene blue as SERS labels for probing and imaging of live cells," *Microchim. Acta*, vol. 178, no. 1-2, pp. 229-236, 2012.
- [5] W. Xu, J. Niu, H. Shang, H. Shen, L. Ma, and L. S. Li, "Facile synthesis of AgAu alloy and core/shell nanocrystals by using Ag nanocrystals as seeds," *Gold Bull.*, vol. 46, no. 1, pp. 19-23, 2013.
- [6] I. Shmarakov, I. Mukha, N. Vityuk, V. Borschovetska, N. Zhyshchynska, G. Grodzyuk, A. Eremenko, "Antitumor Activity of Alloy and Core-Shell-Type Bimetallic AgAu Nanoparticles," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, pp. 2536-2545, 2017.
- [7] J. R. G. Navarro and M. H. V. Werts, "Resonant light scattering spectroscopy of gold, silver and gold-silver alloy nanoparticles and optical detection in microfluidic channels," *Analyst*, vol. 138, no. 2, pp. 583-592, 2013.
- [8] V. Vilas, D. Philip, and J. Mathew, "Biosynthesis of Au and Au/Ag alloy nanoparticles using *Coleus aromaticus* essential oil and evaluation of their catalytic, antibacterial and antiradical activities," *J. Mol. Liq.*, vol. 221, pp. 179-189, 2016.
- [9] X. H. Vu, T. Thanh, T. Duong, T. Thu, H. Pham, and D. K. Trinh, "Synthesis and study of silver nanoparticles for antibacterial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 1-7, 2018.
- [10] H. T. Nasrabadi, E. Abbasi, S. Davaran, M. Kouhi, and A. Akbarzadeh, "Bimetallic nanoparticles: Preparation, properties, and biomedical applications," *Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.*, vol. 44, no. 1, pp. 376-380, 2016.
- [11] E. al din Haratifar *et al.*, "Semi-Biosynthesis of Magnetite-Gold Composite Nanoparticles Using an Ethanol Extract of *Eucalyptus camaldulensis* and Study of the Surface Chemistry," *J. Nanomater.*, vol. 2009, no. 5, pp. 1-5, 2010.
- [12] A. V. Girão, P. C. Pinheiro, M. Ferro, and T. Trindade, "Tailoring gold and silver colloidal bimetallic nanoalloys towards SERS detection of rhodamine 6G," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 26, pp. 15944-15951, 2017.
- [13] H. Jia, W. Xu, J. An, D. Li, and B. Zhao, "A simple method to synthesize triangular silver nanoparticles by light irradiation," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 64, no. 4, pp. 956-960, 2006.

- 
- [14] K. Kim, K. L. Kim, and S. J. Lee, "Surface enrichment of Ag atoms in Au/Ag alloy nanoparticles revealed by surface enhanced Raman scattering spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 403, no. 1, pp. 77-82, 2005.
- [15] A. G. M. Da Silva, T. S. Rodrigues, S. J. Haigh, and P. H. C. Camargo, "Galvanic replacement reaction: Recent developments for engineering metal nanostructures towards catalytic applications," *Chem. Commun.*, vol. 53, no. 53, pp. 7135-7148, 2017.
- [16] V. D. Chinh and N. Q. Trung, "Synthesis and optical properties of colloidal Au-Ag alloy nanoparticles," *Int. J. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 5, pp. 515-524, 2015.
- [17] V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, and O. M. Maragò, "Maria Antonia Iatì Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 29, 2017, Art. no. 203002.
- [18] W. Norsyuhada, W. M. Shukri, N. Bidin, S. Islam, and G. Krishnan, "Synthesis of Au-Ag Alloy Nanoparticles in Deionized Water by Pulsed Laser Ablation Technique," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, no. 7, pp. 4841-4851, 2017.
- [19] H. Mao, J. Feng, X. Ma, C. Wu, and X. Zhao, "One-dimensional silver nanowires synthesized by self-seeding polyol process," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, no. 6, pp. 1245-2561, 2012.
- [20] T. T. Ha Pham *et al.*, "The structural transition of bimetallic Ag-Au from core/shell to alloy and SERS application," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 41, pp. 24577-24594, 2020.
- [21] C. Li, Y. Huang, K. Lai, B. A. Rasco, and Y. Fan, "Analysis of trace methylene blue in fish muscles using ultra-sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy," *Food Control*, vol. 65, pp. 99-105, 2016.
- [22] X. H. Vu, D. Dien, T. Ha, and T. Trang, "The sensitive detection of methylene blue using silver nanodecahedra prepared through a photochemical route," *RSC. Adv.*, vol. 10, no. 64, pp. 38974-38988, 2020.
- [23] T. T. H. Pham *et al.*, "Synthesis and In-Depth Study of the Mechanism of Silver Nanoplate and Nanodecahedra Growth by LED Irradiation for SERS Application," *J. Electron. Mater.*, vol. 49, no. 8, pp. 5009-5027, 2020.