



Chế tạo vật liệu poly(1,8-diaminonaphthalene) in dấu phân tử rhodamine trên điện cực ITO/Au và ứng dụng phân tích bằng phổ Raman tăng cường bề mặt (SERS)

Preparation of poly(1,8-diaminonaphthalene)-based molecularly imprinted polymers for rhodamine onto ITO/Au electrodes and analytical application by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)

Nguyễn Thị Tuyết Mai\*, Giáp Văn Hưng, Nguyễn Lê Huy

Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội

\*Email: [mai.nguyenthituyet1@hust.edu.vn](mailto:mai.nguyenthituyet1@hust.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 15/01/2023

Accepted: 28/03/2023

Published: 30/6/2023

Keywords:

SERS; MIP; poly(1,8-diaminonaphthalene); rhodamine; Raman; nano Au

#### ABSTRACT

In this report, poly(1,8-diaminonaphthalene) as a molecularly imprinted polymer (MIP) coated on gold nanoparticles (nano Au) dispersed on ITO electrode was prepared. While nano Au strongly enhance the Raman signal of the analyte, MIP layer allows to selective trap and enrich the analyte molecules close to the Au surface. In fact, by building a polymer matrix around target molecules, in this case is rhodamine B and then extraction of the imprinted molecules, we can create the specific cavities in the MIP shell with a 3D structure complementary to the template molecule in shape and chemical functionality. The rhodamine molecules on ITO/Au/MIP substrate were detected using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) with an enhancement factor of  $10^6$ . The SERS peak intensity at 611 and 771  $\text{cm}^{-1}$  was found to be proportional to the Rhodamine concentration with correlation coefficients of 0.993 and 0.935, respectively. These results open up prospects for development of poly(1,8-diaminonaphthalene) as a molecularly imprinted polymer for applications in plasmonic sensing.

#### Giới thiệu chung

Hiện tượng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) được báo cáo lần đầu vào năm 1974 được coi là dấu mốc quan trọng trong ứng dụng phổ tán xạ Raman vào hóa học phân tích định lượng các hợp chất hữu cơ [1,2]. Các nghiên cứu trong nhiều năm qua đã cho thấy sự kích thích plasmon trên bề mặt kim loại vàng (Au) hay bạc (Ag) ở kích thước nano/micro giúp tăng cường tín hiệu Raman của chất hữu cơ cần phân tích lên từ  $10^6$  tới  $10^{10}$  lần [2,3].

Tuy nhiên, bên cạnh sự tăng cường mạnh tín hiệu Raman giúp cải thiện độ nhạy thì nhìn chung phổ Raman thu được có độ chọn lọc thấp đặc biệt khi phân tích trên các mẫu có điều kiện nền phức tạp. Do đó, để ứng dụng hiệu ứng SERS vào phân tích định lượng thì ngoài việc phát triển các dạng vật liệu plasmonic có hiệu suất tăng cường tán xạ Raman và độ đồng nhất cao thì việc giải quyết bài toán về độ chọn lọc cho phép đo là một yêu cầu quan trọng.

Một trong những giải pháp đã được đề cập đến trong thời gian gần đây đó là kết hợp vật liệu nano-plasmonic

với công nghệ polyme in dấu phân tử (Molecularly Imprinted Polymer, MIP) [4]. Theo đó, một lớp màng mỏng polyme được in dấu (khuôn) các phân tử đích có thể hấp thu đặc hiệu và kéo các phân tử đích tới sát bề mặt vật liệu plasmonic. Nhờ vậy, kỹ thuật này giúp tăng độ chọn lọc, hạ giới hạn phát hiện của kỹ thuật đo và rút ngắn thời gian phân tích. Sự kết hợp hai kỹ thuật MIP và SERS trong phân tích định lượng được gọi dưới tên chung là cảm biến MIP-SERS. Cảm biến MIP-SERS là sự kết hợp giữa các cấu trúc có khả năng tăng cường plasmon bề mặt với vật liệu phức hợp bao gồm chất cần phân tích làm khuôn mẫu (template), các monomer chức năng (functional monomer), chất liên kết chéo (cross-linker) và chất khơi mào (initiator). Trong quá trình chế tạo này, sự đồng đều của lớp vật liệu và hiệu quả của quá trình loại bỏ các phân tử chất cần phân tích ra khỏi màng polyme để tạo thành các khuôn (dấu ấn) phân tử đặc thù được coi là yếu tố chính giúp phép đo có độ chọn lọc, độ nhạy và lặp lại cao [5]. Các vật liệu polyme liên hợp và có nhiều nhóm chức thường được lựa chọn khi sử dụng làm vật liệu nền trong chế tạo MIP [5,6]. Trong số các polyme đó, poly(1,8-diaminonaphthalene), P(1,8DAN), với cấu trúc gồm nhiều nhóm amin trong phân tử cùng khả năng dẫn điện tốt được coi là vật liệu tiềm năng trong chế tạo màng mỏng in dấu phân tử bằng phương pháp điện hóa. Thêm vào đó sự đồng nhất của màng mỏng P(1,8DAN) được kiểm soát khá dễ dàng thông qua các thông số điện hóa [7-10].

Do các nguồn laser thường được sử dụng có bước sóng nằm trong miền bức xạ nhìn thấy nên kỹ thuật SERS đặc biệt có hiệu quả trên đối tượng là các hợp chất hữu cơ có màu [11]. Trong các hợp chất hữu cơ có màu đó, rhodamine B (Rho) là một phẩm màu hữu cơ công nghiệp thường được sử dụng trong công nghiệp nhuộm vải và không có trong danh mục phụ gia thực phẩm và không được phép sử dụng. Tuy nhiên, chất tạo màu đỏ cam này đôi khi lại được sử dụng trái phép để nhuộm màu thức ăn như hạt dưa, tương ớt, gà quay...do Rho rẻ tiền, đều màu và có ánh huỳnh quang bắt mắt. Rho có thể xâm nhập qua đường tiêu hóa làm ảnh hưởng tới gan, thận và nằm trong danh sách các chất có khả năng gây ung thư theo cơ quan nghiên cứu ung thư quốc tế IARC [12,13].

Trong báo cáo này, màng MIP trên cơ sở poly(1,8-diaminonaphthalene) được tổng hợp bằng phương pháp đồng trùng hợp điện hóa với sự có mặt của phân tử chất cần phân tích là chất màu rhodamin B (Rho) trên điện cực ITO biến tính bởi nano Au (Au). Khi Rho được loại bỏ khỏi cấu trúc màng polyme, để MIP sẽ hình thành các khuôn phân tử có cấu trúc và tính chất

cho phép bắt giữ đặc hiệu các phân tử Rho. Nhờ vậy, để SERS trên cơ sở vật liệu MIP này được kỳ vọng sẽ cho phép phân tích Rho với độ nhạy và độ chọn lọc cao.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất và thiết bị

Vàng (III) chloride trihydrate ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 99,9%), chất chuẩn rhodamine B (Rho), 1,8-diaminonaphthalene, lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ , 99,9%) được cung cấp bởi Sigma-Aldrich. Perchloric acid ( $\text{HClO}_4$ ), acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), phiến kính phủ indium tin oxide (ITO) kích thước 1x2cm có điện trở nhỏ hơn 18  $\Omega$  có xuất xứ từ Trung Quốc. Các hóa chất và thuốc thử khác đều ở dạng tinh khiết phân tích và được chuẩn bị bằng nước cất hai lần.

Tổng hợp vật liệu và nghiên cứu tính chất điện hóa được thực hiện trên máy điện hóa đa năng Autolab 320N (Hà Lan) với hệ ba điện cực gồm điện cực làm việc là điện cực ITO hoặc ITO biến tính, điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl có chứa muối KCl bão hòa và điện cực đối là điện cực thanh bạch kim. Các nghiên cứu hình thái học được thực hiện trên máy hiển vi điện tử quét (SEM) Hitachi S-4800, phổ tán xạ Raman được đo trên máy LabRam HR Evolution sử dụng nguồn laser 532 nm.

### Chế tạo điện cực ITO/Au/MIP

Đầu tiên, Au được tổng hợp bằng kỹ thuật Vôn-Ampe quét thể tuyến tính (LSV) trong dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M có chứa  $\text{HAuCl}_4$  3 mM trong khoảng điện thế từ +1,0V tới -0,5V, tốc độ quét 50 mV/s với số lần quét là 10 lần [14]. Sau khi rửa sạch bằng nước cất sẽ thu được điện cực ITO biến tính bởi Au ký hiệu là ITO/Au. Tiếp theo, điện cực ITO/Au được đưa trở lại hệ điện hóa để tiến hành trùng hợp màng polyme bằng kỹ thuật Vôn-Ampe vòng (CV) trong dung dịch hỗn hợp gồm có 1,8-diaminonaphthalene 3 mM,  $\text{HClO}_4$  1 M,  $\text{LiClO}_4$  1 M và Rho 0,01 mM. Điều kiện trùng hợp: khoảng điện thế quét từ 0 tới +1,7V, tốc độ quét 50 mV/s, số vòng quét là 5 vòng. Sau khi trùng hợp điện hóa sẽ thu được điện cực composite ký hiệu là ITO/Au/P(1,8DAN)-Rho. Cuối cùng, để tạo điện cực MIP, Rho được loại bỏ khỏi màng composite bằng cách ngâm trong dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1 M trong 30 phút. Điện cực sau đó được rửa kỹ bằng ethanol và nước cất để thu được màng poly(1,8-diaminonaphthalene) in dấu phân tử rhodamine ký hiệu là ITO/Au/MIP. Điện cực không in dấu phân tử Rho (NIP) được chế tạo theo quy trình

tương tự như trên nhưng trong quá trình trùng hợp điện hóa không có mặt Rho ký hiệu là ITO/Au/NIP cũng được thực hiện để so sánh.

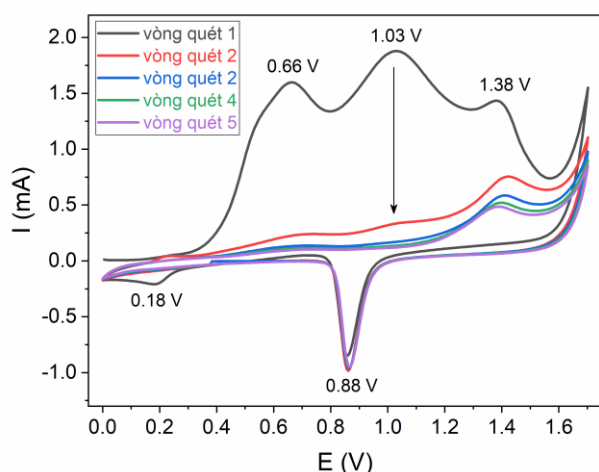
#### Phân tích Rho bằng điện cực ITO/Au/MIP

Điện cực ITO/Au/MIP được ngâm trong dung dịch Rho với nồng độ xác định tại nhiệt độ phòng trong 10 phút. Khi này các phân tử Rho sẽ được bắt giữ tại các khuôn in phân tử ký hiệu là ITO/Au/MIP-Rho. Sau khi được rửa sạch bằng nước cất, các điện cực được để khô tại nhiệt độ phòng và đem đo phổ tán xạ Raman.

## Kết quả và thảo luận

### Trùng hợp điện hóa màng P(1,8DAN)-Rho trên điện cực ITO/Au

Đường phân cực CV quá trình trùng hợp điện hóa màng P(1,8DAN)-Rho trên điện cực ITO/Au (hình 1) cho thấy xuất hiện khá rõ nét các pic oxy hóa tại 0,66V; 1,03V; 1,38V và các pic khử tại 0,88V; 0,18V ngay vòng quét đầu tiên. Nếu như hai pic oxy hóa tại 1,03V và 1,38V, cùng một pic khử tại 0,88V là đặc trưng điện hóa cho vật liệu Au định hướng (111) trong môi trường HClO<sub>4</sub> [15], thì cặp pic oxy hóa khử 0,66/0,18V là đặc trưng cho quá trình oxy hóa monomer 1,8-diaminonaphthalene tạo gốc tự do cho quá trình hình thành và phát triển mạch P(1,8DAN) trong môi trường nước [8].



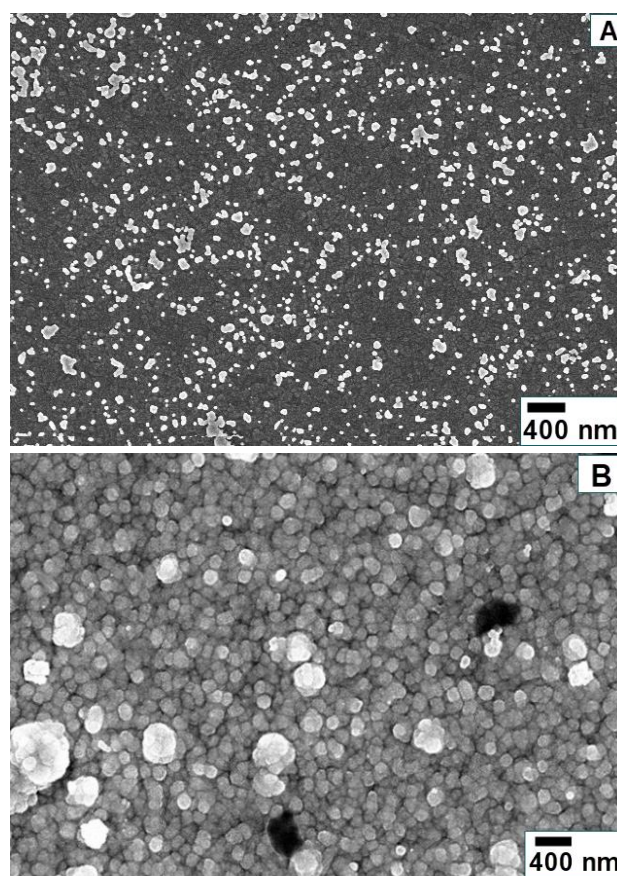
Hình 1: Đường phân cực CV quá trình trùng hợp màng P(1,8DAN)-Rho trên điện cực ITO/Au

Ở quét thứ hai cường độ dòng điện giảm mạnh và có xu hướng giảm dần từ vòng quét thứ ba trở đi. Điều này là do xảy ra hiện tượng quá oxy hóa màng polyme P(1,8DAN) ở điện thế lớn hơn +1,2V. Màng P(1,8DAN) quá oxy hóa có tính dẫn điện kém khiến quá trình phát triển mạch bị giảm nhanh và điện lượng tải qua màng bị suy giảm. Kết quả là sau 5 vòng quét, các đường CV có cường độ dòng điện hầu như không thay đổi cho thấy

lớp màng polyme tổng hợp được mỏng và bền trong môi trường axit. Như vậy với việc tổng hợp được màng P(1,8DAN) mỏng trên các hạt nano Au sẽ là yếu tố thuận lợi trong việc giúp tăng cường các tín hiệu phổ tán xạ Raman của phân tử Rho trong khuôn in thông qua hiệu ứng SERS.

#### Đặc trưng hình thái học vật liệu

Đặc trưng hình thái học của điện cực ITO/Au và ITO/Au/P(1,8DAN)-Rho bằng phép đo SEM được trình bày tại hình 2.



Hình 2: Ảnh SEM của điện cực (A) ITO/Au và (B) ITO/Au/P(1,8DAN)-Rho chế tạo bằng phương pháp điện hóa

Có thể thấy tại hình 2A, nano Au đã hình thành ở dạng hạt với kích thước vào khoảng 70-80nm và được phân bố khá đồng đều trên bề mặt điện cực ITO. Sau quá trình trùng hợp màng composite P(1,8DAN)-Rho, hình thái học của điện cực có sự thay đổi đáng kể (hình 2B). Các cấu trúc xếp, dạng hạt có kích thước khoảng 130-180nm phủ kín bề mặt điện cực ITO/Au. Các cấu trúc dạng đám, xếp bao bọc hoàn toàn các hạt nano Au và phủ kín bề mặt điện cực. Khi so sánh giữa các mẫu điện cực ITO/Au/P(1,8DAN)-Rho chế tạo được, về mặt hình thái thấy có độ ổn định và đồng nhất cao. Đây chính là lợi thế của phương pháp điện hóa và là yếu tố

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.021>

then chốt giúp phép đo phổ tán xạ Raman có độ tái lập với hệ số tăng cường tín hiệu cao.

### Đặc trưng tán xạ Raman

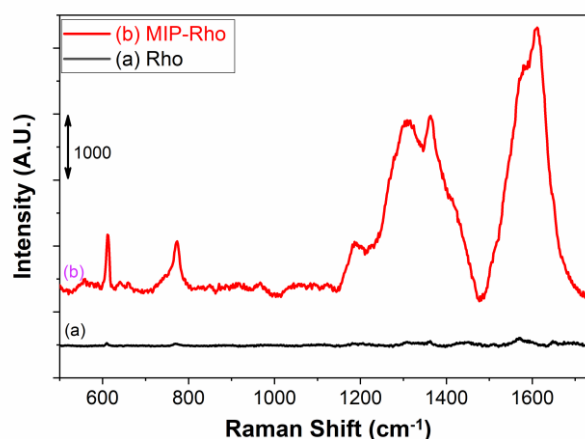
Để đánh giá khả năng tăng cường tín hiệu tán xạ Raman của Rho trên vật liệu ITO/Au/MIP, dung dịch Rho nồng độ  $1 \times 10^{-5}$  M được nhỏ phủ lên trên điện cực sau đó tráng bằng nước cất. Mẫu đối chứng là Rho nồng độ 0,5 M được nhỏ lên đế ITO. Kết quả tại hình 3 cho thấy khi không có mặt nano Au trên điện cực ITO, phổ Raman của Rho có cường độ rất thấp mặc dù nồng độ Rho ở đây khá cao. Khi có mặt nano Au, mặc dù nồng độ Rho thấp hơn 20.000 lần nhưng phổ Raman thu được có các đỉnh pic rõ nét với cường độ cao. Để đánh giá định lượng khả năng tăng cường tín hiệu phổ Raman của các chất nền, người ta đưa ra thông số "chỉ số tăng cường" (Enhancement Factor – EF) được tính toán theo công thức sau [16]:

$$EF = \frac{I_{SERS} \times C_{bulk}}{I_{Raman} \times C_{ads}}$$

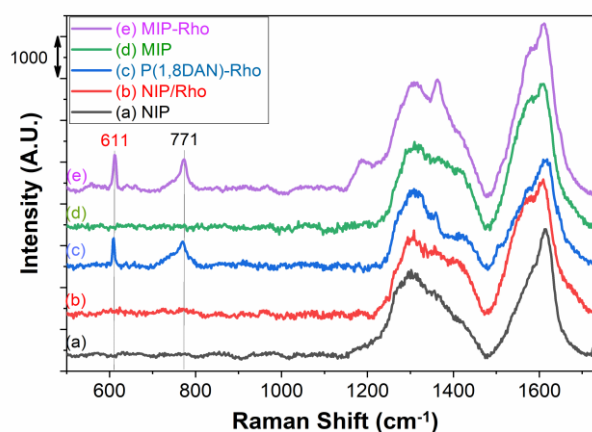
trong đó:  $C_{bulk}$  là nồng độ chất phân tích trong trường hợp không được tăng cường (sử dụng đế Si),  $C_{ads}$  là nồng độ chất phân tích khi được hấp phụ lên chất nền có hoạt tính SERS (trong công trình này là đế ITO/Au/MIP),  $I_{SERS}$  là cường độ đỉnh của phổ SERS (khi sử dụng đế ITO/Au/MIP) và  $I_{Raman}$  là cường độ đỉnh ở cùng số sóng của phổ Raman (đo trên đế Si).

Hệ số tăng cường của điện cực ITO/Au chế tạo được đối với Rho được xác định là  $10^6$  lần đối với đỉnh  $611 \text{ cm}^{-1}$  và  $1,2 \times 10^6$  lần đối với đỉnh  $771 \text{ cm}^{-1}$ .

Các kết quả đo phổ Raman của điện cực polyme/composit trên đế ITO/Au được trình bày tại hình 4. Tại đường phổ c trong hình 4, phổ Raman của điện cực ITO/Au/P(1,8DAN)-Rho cho thấy bên cạnh các vân phổ trong dải số sóng từ 1200 tới  $1600 \text{ cm}^{-1}$  là đặc trưng của P(1,8DAN) đã được báo cáo tại tài liệu [8] thì có sự xuất hiện của hai pic mới tại  $611$  và  $771 \text{ cm}^{-1}$ . Đây chính là các pic đặc trưng của Rho đã có bị "bẫy" trong màng polyme sau quá trình trùng hợp điện hóa. Kết quả này được khẳng định qua phổ Raman của điện cực NIP, khi này trên điện cực ITO/Au chỉ có màng P(1,8DAN) thuần, khi tại hình 4 đường a không thấy có bất cứ tín hiệu pic nào tại vị trí  $611$  và  $771 \text{ cm}^{-1}$ . Sau khi ngâm, rửa điện cực ITO/Au/P(1,8DAN)-Rho trong dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , phổ Raman, hình 4 đường d, cho thấy không còn các pic tại  $611$  và  $771 \text{ cm}^{-1}$ , nhưng các vân phổ đặc trưng của P(1,8DAN) vẫn tồn tại đầy đủ cho thấy Rho đã được loại bỏ khỏi màng P(1,8DAN) và hình thành điện cực MIP.



Hình 3: Phổ Raman của Rho (0,5M) trên đế ITO (đường a) và phổ SERS của Rho ( $10^{-5}$  M) trên đế ITO/Au/MIP (đường b)



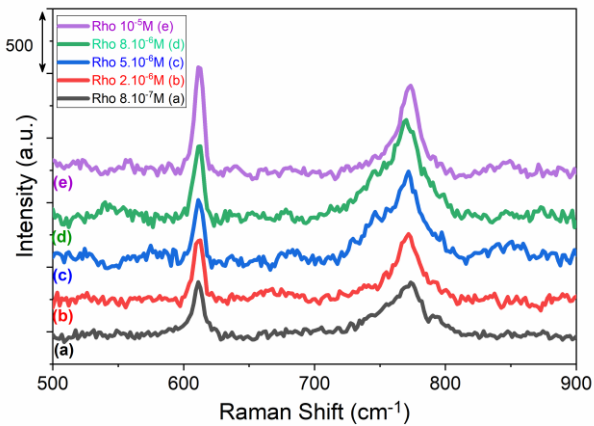
Hình 4: Phổ Raman của điện cực (a) ITO/Au/NIP; (b) ITO/Au/NIP/Rho; (c) ITO/Au/P(1,8DAN)-Rho; (d) ITO/Au/MIP và (e) ITO/Au/MIP-Rho

Tại hình 4, đường e, sau khi đế MIP được ngâm trong dung dịch Rho nồng độ  $1 \times 10^{-5}$  M, tín hiệu Raman tại  $611$  và  $771 \text{ cm}^{-1}$  đã xuất hiện rõ nét trở lại cho thấy vật liệu MIP trên cơ sở P(1,8DAN) đã "bắt-nhả" hiệu quả các phân tử Rho vào trong các khuôn phân tử có sẵn và cho tín hiệu SERS tốt. So sánh với vật liệu NIP sau khi ngâm trong dung dịch Rho (hình 4, đường b), các pic tại  $611$  và  $771 \text{ cm}^{-1}$  chỉ xuất hiện với cường độ rất nhỏ do sự hấp phụ vật lý của Rho trên bề mặt. Các kết quả này chứng tỏ vật liệu MIP trên đế nano Au đã được chế tạo thành công.

### Sự phụ thuộc tín hiệu SERS vào nồng độ Rho

Đánh giá khả năng phân tích định lượng Rho bằng vật liệu MIP thông qua phổ SERS được thực hiện bằng cách ngâm các đế ITO/Au/MIP trong các dung dịch Rho có nồng độ xác định trong khoảng từ  $8.10^{-7}$  tới  $1.10^{-5}$  M. Kết quả đo phổ SERS được trình bày tại hình 5.





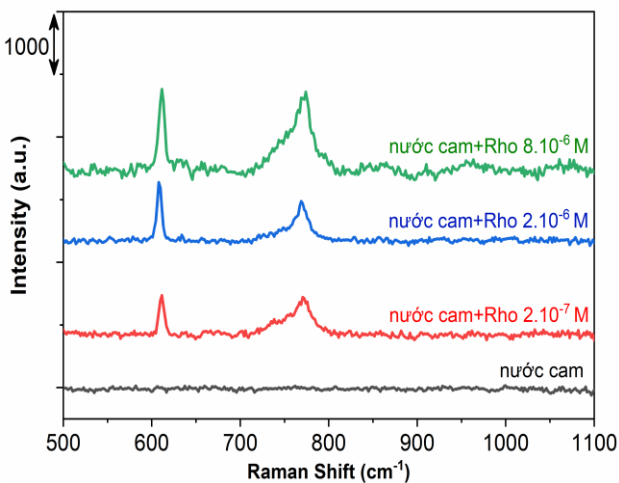
Hình 5: Phổ SERS của Rho tại các nồng độ khác nhau trên đế ITO/Au/MIP

Kết quả cho thấy cường độ pic tại cả hai số sóng 611 và 771  $\text{cm}^{-1}$  tăng tỷ lệ thuận với nồng độ Rho (bảng 1). Phương trình hồi quy tuyến tính tại 611  $\text{cm}^{-1}$  là  $I = 3,6.10^7 \times C + 341,5$  và 771  $\text{cm}^{-1}$  là  $I = 3,7.10^7 \times C + 412,4$  với bình phương hệ số tương quan là 0,993 và 0,935 tương ứng (I là chiều cao pic, C là nồng độ Rho tính theo M).

Bảng 1: Sự phụ thuộc tín hiệu SERS vào nồng độ Rho tại số sóng 611 và 771  $\text{cm}^{-1}$

Nồng độ Rho (M)	Chiều cao pic (I)	
	611 $\text{cm}^{-1}$	771 $\text{cm}^{-1}$
$8 \times 10^{-7}$	365,1	394,7
$2 \times 10^{-6}$	430,1	500,6
$5 \times 10^{-6}$	506,3	659,0
$8 \times 10^{-6}$	632,0	727,1
$1 \times 10^{-5}$	707,9	744,8

Phân tích Rho trong mẫu thật



Hình 6: Phổ SERS của Rho ở các nồng độ khác nhau trong nền mẫu nước cam trên đế ITO/Au/MIP

Để đánh giá khả năng phân tích Rho trên nền mẫu thật, đế ITO/Au/MIP được ngâm trong mẫu nước cam đóng chai được thêm những lượng Rho xác định. Sau khi rửa sạch bằng nước cất để loại bỏ các thành phần không tương tác, đế MIP được đem đo phổ SERS (hình 6) và tính nồng độ theo phương trình đường chuẩn tại 611  $\text{cm}^{-1}$ . Kết quả được tổng hợp tại bảng 2 cho thấy độ đáp ứng tín hiệu của cảm biến đối với Rho trong mẫu nước cam đạt được trong khoảng từ 95,5 tới 104% là khá tốt. Điều này khẳng định đế SERS-MIP chế tạo được có thể ứng dụng trong phân tích Rho với độ tin cậy cao trong nền mẫu thật.

Bảng 2: Độ đáp ứng tín hiệu của cảm biến đối với Rho trong mẫu nước cam

Rho được thêm vào mẫu nước cam (M)	Rho tính được từ đường chuẩn (M)	Độ đáp ứng tín hiệu của cảm biến (%)
0	Không phát hiện	--
$2,00.10^{-7}$	$1,91.10^{-7}$	95,5
$2,00.10^{-6}$	$2,08.10^{-6}$	104,0
$8,00.10^{-6}$	$8,20.10^{-6}$	102,5

Kết luận

Trong nghiên cứu này, đã chế tạo thành công vật liệu polyme poly(1,8-diaminonaphthalene) in dấu phân tử thuốc nhuộm rhodamine B trên đế ITO biến tính bởi nano Au bằng phương pháp điện hóa. Đế ITO/Au có khả năng tăng cường tín hiệu tán xạ Raman nhờ hiệu ứng plasmon bề mặt của nano Au với hệ số tăng cường cho Rho lên tới  $10^6$  lần. Kết hợp với kỹ thuật polyme in dấu phân tử trên cơ sở vật liệu poly(1,8-diaminonaphthalene) đã làm tăng độ chọn lọc cho phép đo đặc biệt trên các đối tượng mẫu có nền phức tạp. Kết quả này là tiền đề để phát triển vật liệu composite nano Au/poly(1,8-diaminonaphthalene) làm cảm biến MIP-SERS cho các phân tử chất hữu cơ khác nhau.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2021-BKA-17.

Tài liệu tham khảo

1. M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, Chem. Phys. Lett. 26 (1974) 163-166. [https://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1)
2. S. Fornasaro, F. Alsamad, M. Baia, L.A.E. Batista de Carvalho, C. Beleites, H.J. Byrne, A. Chiadò, M. Chis,

- M. Chisanga, A. Daniel, J. Dybas, G. Eppe, G. Goodacre, D. Graham, P. La Manna, S. Laing, L. Litti, F.M. Lyng, K. Malek, C. Malherbe, M.P.M. Marques, M. Meneghetti, E. Mitri, V. Mohaček-Grošev, C. Morasso, H. Muhamadali, P. Musto, C. Novara, M. Pannico, G. Penel, O. Piot, T. Rindzevicius, E.A. Rusu, M.S. Schmidt, V. Sergio, G.D. Sockalingum, V. Untereiner, R. Vanna, E. Wiercigroch, A. Bonifacio, *Analytical Chemistry* 92 (2020) 4053-4064. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05658>
4. A.J. McQuillan, *Notes and Records of the Royal Society* 63 (2009) 105-109. <https://10.1098/rsnr.2008.0032>
5. Y. Kou, T. Wu, H. Zheng, N.R. Kadasala, S. Yang, C. Guo, L. Chen, Y. Liu, J. Yang, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8 (2020) 14549-14556. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05065>
6. X. Guo, J. Li, M. Arabi, X. Wang, Y. Wang, L. Chen, *ACS Sensors* 5 (2020) 601-619. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b02039>
7. C.C. Villa, L.T. Sánchez, G.A. Valencia, S. Ahmed, T.J. Gutiérrez, *Trends in Food Science & Technology* 111 (2021) 642-669. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.03.003>
8. B.T. Hong Van, D.T. Thuy, N.L. Huy, N.T.T. Mai, T.D. Lam, N.T. Dung, *Vietnam Journal of Science and Technology* 60 (2022) 1056-1066. <https://doi.org/10.15625/2525-2518/16658>
9. T.V. Vu, M.T.T. Nguyen, T.T. Do, H.L. Nguyen, V.-A. Nguyen, D.T. Nguyen, *Electroanalysis* 34 (2022) Falgayrac, K. Faulds, H. Gebavi, F. Giorgis, R. 1478-1486. <https://doi.org/10.1002/elan.202100643>
10. D.T. Nguyen, L.D. Tran, H. Le Nguyen, B.H. Nguyen, N. Van Hieu, *Talanta* 85 (2011) 2445-2450. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.07.094>
11. H.G. Van, H.N. Le, V.B.T. Hong, D.N. Tuan, M.N.T. Tuyet, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption* 9 (2020) 111-115. <https://doi.org/10.51316/jca.2020.018>
12. M.R. Gonçalves, F. Enderle, O. Marti, *Journal of Nanotechnology* 2012 (2012) 173273. <https://10.1155/2012/173273>
13. S. Lin, W.-L.-J. Hasi, X. Lin, S.-q.-g.-w. Han, X.-T. Lou, F. Yang, D.-Y. Lin, Z.-W. Lu, *Analytical Methods* 7 (2015) 5289-5294. <https://doi.org/10.1039/C5AY00028A>
14. V. Moreno, K. Murtada, M. Zougagh, Á. Ríos, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 223 (2019) 117302. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117302>
15. K. Zhang, J. Wei, H. Zhu, F. Ma, S. Wang, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 1338-1341. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.029>
16. C.-C. Chang, S.-L. Yau, J.-W. Tu, J.-S. Yang, *Surface Science* 523 (2003) 59-67. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)02352-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)02352-X)
17. L. Thi Dang, H. Le Nguyen, H. Van Pham, M.T.T. Nguyen, *Nanotechnology* 33 (2021) 075704. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac201a>