

P-ISSN 1859-4794 * E-ISSN 2615-9929

TẬP 65, SỐ 11, THÁNG 11 NĂM 2023
VOLUME 65, NUMBER 11, NOVEMBER 2023

TẠP CHÍ **KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ** Việt Nam Journal of Science and Technology - MOST VIỆT NAM

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Tập 65 - Số 11 - Tháng 11 năm 2023



HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Châu Văn Minh - Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam
Nguyễn Việt Anh - Trường Đại học Xây dựng
Bùi Chí Bửu - Viện Khoa học Kỹ thuật Nông nghiệp miền Nam
Vũ Dũng - Hội Tâm lý học Việt Nam
Trần Thọ Đạt - Trường Đại học Kinh tế Quốc dân
Nguyễn Đình Đức - Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội
Vũ Minh Giang - Đại học Quốc gia Hà Nội
Trương Nam Hải - Viện Công nghệ Sinh học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam
Trần Thanh Hải - Trường Đại học Mở - Địa chất
Phạm Huy Khang - Trường Đại học Giao thông Vận tải
Phạm Gia Khánh - Hội Ghép tạng Việt Nam
Hồ Đắc Lộc - Trường Đại học Công nghệ TP Hồ Chí Minh
Nguyễn Thị Mỹ Lộc - Trường Đại học Giáo dục, Đại học Quốc gia Hà Nội
Bành Tiến Long - Đại học Bách khoa Hà Nội
Lê Quan Nghiệm - Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh
Mai Trọng Nhuận - Đại học Quốc gia Hà Nội
Trần Hữu Phúc - Hội đồng Giáo sư Nhà nước
Nguyễn Thanh Phương - Trường Đại học Cần Thơ
Nguyễn Thanh Thủy - Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội
Phạm Hùng Việt - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

TỔNG BIÊN TẬP

Nguyễn Thị Hương Giang

TRƯỞNG BAN THƯ KÝ - BIÊN TẬP

Phạm Thị Minh Nguyệt

TRƯỞNG BAN TẠP CHÍ ĐIỆN TỬ

Vũ Văn Hưng

TRƯỞNG BAN TRỊ SỰ - PHÁT HÀNH

Lương Ngọc Quang Hưng

TRÌNH BÀY

Đinh Thị Luan

EDITORIAL COUNCIL

Chau Van Minh - Vietnam Academy of Science and Technology
Nguyen Viet Anh - National University of Civil Engineering
Bui Chi Bui - Institute of Agricultural Science for Southern Vietnam
Vu Dung - Vietnam Association of Social Psychology
Tran Tho Dat - National Economics University
Nguyen Dinh Duc - University of Engineering and Technology, VNU, Hanoi
Vu Minh Giang - VNU, Hanoi
Truong Nam Hai - Institute of Biotechnology, Vietnam Academy of Science and Technology
Tran Thanh Hai - Hanoi University of Mining and Geology
Pham Huy Khang - University of Transport and Communications
Pham Gia Khanh - Vietnam Society of Organ Transplantation
Ho Dac Loc - Ho Chi Minh City University of Technology
Nguyen Thi My Loc - University of Education, VNU, Hanoi
Banh Tien Long - Hanoi University of Science and Technology
Le Quan Nghiem - University of Medicine and Pharmacy at Ho Chi Minh City
Mai Trong Nhuan - VNU, Hanoi
Tran Huu Phuc - The State Council for Professorship
Nguyen Thanh Phuong - Can Tho University
Nguyen Thanh Thuy - University of Engineering and Technology, VNU, Hanoi
Pham Hung Viet - University of Science, VNU, Hanoi

EDITOR-IN-CHIEF

Nguyen Thi Huong Giang

HEAD OF EDITORIAL - SECRETARY BOARD

Pham Thi Minh Nguyet

HEAD OF E-JOURNAL BOARD

Vu Van Hung

HEAD OF ADMINISTRATION - DISTRIBUTION BOARD

Luong Ngoc Quang Hung

ART DIRECTOR

Đinh Thị Luan

TÒA SOẠN

113 Trần Duy Hưng - Cầu Giấy - Hà Nội
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khoahocvacongnghevietnam@most.gov.vn
Tạp chí điện tử: b.vjst.vn

EDITORIAL OFFICE

113 Tran Duy Hung Str. - Cau Giay Dist. - Hanoi
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khoahocvacongnghevietnam@most.gov.vn
E-journal: b.vjst.vn

GIẤY PHÉP XUẤT BẢN

Số 459/GP-BTTTT ngày 20/7/2021
Số 50/GP-BTTTT ngày 01/02/2023
Giá: 18000đ

PUBLICATION LICENCE

No. 459/GP-BTTTT 20th July 2021
No. 50/GP-BTTTT 1st February 2023

Phát triển bộ khuếch đại laser tử ngoại, băng hẹp điều chỉnh bước sóng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF định hướng nghiên cứu môi trường

Nguyễn Văn Điệp¹, Nguyễn Xuân Tú¹, Phạm Văn Dương¹, Nguyễn Thị Khánh Vân¹,
Nguyễn Văn Minh¹, Vũ Văn Thú², Phạm Hồng Minh^{1*}

¹Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 10 Đào Tấn, phường Cống Vị, quận Ba Đình, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Công đoàn, 169 Tây Sơn, phường Quang Trung, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 28/2/2023; ngày chuyển phản biện 3/3/2023; ngày nhận phản biện 23/3/2023; ngày chấp nhận đăng 27/3/2023

Tóm tắt:

Trong bài báo này, các kết quả nghiên cứu cho cả hệ phát và hệ khuếch đại laser tử ngoại (UV) đơn sắc, có khả năng điều chỉnh liên tục bước sóng sử dụng tinh thể Lithium calcium aluminum fluoride pha tạp ion Cerium (Ce:LiCAF) được trình bày. Cấu hình buồng cộng hưởng (BCH) Littrow sử dụng cách tử làm gương cuối phát bức xạ laser có thể được điều chỉnh trong khoảng 285-296 nm với công suất lớn nhất là 8 mW ở bước sóng 288,5 nm. Hệ khuếch đại 4 lần truyền qua cho UV Ce:LiCAF cũng đã được nghiên cứu và phát triển. Laser tín hiệu với công suất 7 mW, độ rộng xung 3,6 ns ở bước sóng 288,5 nm, sau 4 lần khuếch đại công suất laser đạt được là 49,0 mW, tương ứng với hệ số khuếch đại là 7. Động học khuếch đại sử dụng phương trình Franz-Nodvik mở rộng khảo sát sự phụ thuộc của năng lượng laser lối ra vào số lần khuếch đại cũng đã được thực hiện. Hơn nữa, UV Ce:LiCAF công suất cao, điều chỉnh bước sóng bước đầu đã được ứng dụng cho việc đánh giá cường độ tán xạ theo góc của một số hạt sol khí phổ biến như carbon đen, carbon nâu và nước ô nhiễm.

Từ khóa: kỹ thuật LiDAR, laser băng hẹp, laser công suất cao, sol khí, tinh thể Ce:LiCAF.

Chỉ số phân loại: 1.3

1. Đặt vấn đề

Laser nói chung và UV nói riêng đóng vai trò quan trọng trong khoa học, công nghệ và đời sống, nhờ được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: gia công vật liệu, vi cơ khí, kỹ thuật viễn thám, y học, sinh học, quang phổ và nghiên cứu môi trường. Theo các nghiên cứu gần đây tại một số thành phố lớn ở châu Á, các hạt có kích thước nhỏ hơn 2,5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) chiếm tỷ lệ hơn 98% tổng số hạt sol khí [1-3]. Trong đó, các hạt carbon đen, carbon nâu, nước ô nhiễm đóng góp lớn vào thành phần sol khí $\text{PM}_{2.5}$. Nguồn gốc của nước ô nhiễm là từ quá trình bay hơi của sông, hồ..., trong khi đó nguồn gốc của carbon đen là từ quá trình đốt cháy nhiệt độ cao (động cơ diesel, khu công nghiệp...), carbon nâu có nguồn gốc từ quá trình đốt cháy chất hữu cơ. Hơn nữa, do một số chất khí có phổ hấp thụ nằm trong vùng bước sóng tử ngoại như O_3 (300÷330 nm), SO_2 (320÷340 nm), CS_2 (320÷340 nm), Cl_2 (260÷300 nm) [4] nên việc phát triển các nguồn UV đơn sắc có khả năng điều chỉnh bước sóng cho các ứng dụng môi trường là cần thiết. Đến nay, việc tích hợp laser vào các trang thiết bị và kỹ thuật nghiên cứu khí quyển đã trở nên phổ biến với máy đếm và đo kích thước hạt, máy phân tích sol khí, máy quang phổ Raman và các kỹ thuật viễn thám tiên tiến như Laser doppler velocimetry (LDV) và Light detection and ranging (LIDAR) [5, 6]. Các nguồn UV thông thường thu được bằng việc nhân tần số từ các laser phát bước sóng dài hơn hoặc phát trực tiếp từ các laser khí excimer như KrF (248 nm), XeCl (308 nm)... Tuy nhiên, nhược điểm chính của các laser nhân tần số là hiệu suất chuyển đổi laser

thấp và phụ thuộc vào tinh thể nhân tần, trong khi đó các nguồn laser excimer không có khả năng điều chỉnh bước sóng [7, 8].

Môi trường tinh thể Ce:LiCAF đã được chứng minh là môi trường vật liệu ưu việt cho việc phát triển các nguồn laser rắn tử ngoại. Phát xạ của môi trường dựa trên dịch chuyển 5d - 4f của ion Cerium trong nền tinh thể có độ rộng vùng cấm lớn [9, 10]. Mặt khác, do sự tương tác mạnh giữa lớp điện tử 5d và cấu trúc mạng dẫn đến sự mở rộng phổ huỳnh quang, cho phép môi trường laser này có khả năng phát trực tiếp bức xạ UV và điều chỉnh trên một dải phổ rộng 280-320 nm [11]. Môi trường này có đỉnh phổ hấp thụ tại bước sóng 266 nm phù hợp với bơm quang bằng họa ba bậc bốn của laser Neodymium, tiết diện phát xạ laser lớn ($7,5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$), mật độ năng lượng bơm bão hòa cao (115 mJ/cm^2), ngưỡng phá hủy lớn (5 J/cm^2) [12, 13]. Tất cả các ưu điểm này thuận lợi cho việc phát triển các UV toàn rắn, băng hẹp, điều chỉnh bước sóng và công suất cao.

Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng, tinh thể Ce:LiCAF có hiệu suất chuyển đổi lên đến 46% khi được bơm bằng họa ba bậc bốn của laser Nd:YAG (266 nm) hoặc laser Nd:YLF (262 nm) [14]. Bằng việc sử dụng các tấm etalon, hệ UV Ce:LiCAF phát các bức xạ băng hẹp xuống tới 14 pm và có thể điều chỉnh trên dải phổ rộng 14 nm, từ 284 đến 298 nm [15].

Tại Việt Nam, việc phát triển UV ứng dụng cho nghiên cứu môi trường đã được thực hiện. Bằng việc biến đổi tần số từ laser màu kết hợp với bộ khuếch đại nhiều lần truyền qua, bức xạ UV ở bước sóng 287,5 nm với năng lượng laser cỡ vài chục micro Jun đã được phát triển. Tuy nhiên, năng lượng laser này

*Tác giả liên hệ: Email: phminh@iop.vast.vn

Development of a tunable, narrow, and ultraviolet Ce:LiCAF crystal multipass laser amplifier for environmental application

Van Diep Nguyen¹, Xuan Tu Nguyen¹, Van Duong Pham¹,
Thi Khanh Van Nguyen¹, Van Minh Nguyen¹,
Van Thu Vu², Hong Minh Pham^{1*}

¹Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology,
10 Dao Tan Street, Cong Vi Ward, Ba Dinh District, Hanoi, Vietnam

²Trade Union University,

169 Tay Son Street, Quang Trung Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

Received 28 February 2023; revised 23 March 2023; accepted 27 March 2023

Abstract:

In this paper, the authors present results on the development of both an oscillator and a 4-pass amplifier of ultraviolet and narrow linewidth pulses using a Ce:LiCAF crystal. By using a grating at one end of the laser cavity, the output laser wavelength of the laser can be tuned from 285 nm to 296 nm with a maximum output power of 8 mW at 288.5 nm. Moreover, amplification in a 4-pass amplifier of the Ce:LiCAF laser was investigated theoretically and experimentally. From the results, 49.0 mW amplified pulses can be obtained using a 4-pass amplifier with 7.0 mW power and 3.6 ns pulse duration at 288.5 nm injection, corresponding to an amplifier gain of 7. Furthermore, the angular scattering intensity of some common single-particle aerosols such as black carbon, brown carbon, and polluted water has been studied using the Ce:LiCAF laser. This result can serve as the basis for the multipass laser amplifier's environmental application, particularly in identifying atmospheric particles.

Keywords: aerosol, Ce:LiCAF crystals, high power laser, LiDAR technique, narrowband laser.

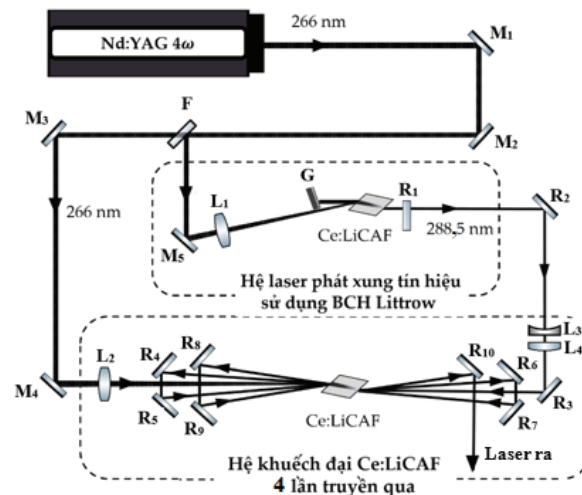
Classification number: 1.3

còn dưới ngưỡng của nhiều ứng dụng [16]. Việc nghiên cứu và phát triển các nguồn laser phát tiếp bức xạ từ ngoại sử dụng tinh thể Ce:LiCAF cũng đã được báo cáo. Với cấu hình BCH gồm 2 gương phẳng phát bức xạ laser băng rộng, hiệu suất laser đạt được lên đến 33% và năng lượng laser lồi ra lớn nhất ghi nhận được là 3,4 mJ. Hơn nữa bằng cấu hình BCH Littrow, bức xạ laser có độ rộng phổ 0,2 nm, điều chỉnh được trên một dải phổ từ 281 đến 299 nm với năng lượng lớn nhất là 0,8 mJ đã được ghi nhận [17]. Mặc dù hệ UV phát băng hẹp, điều chỉnh bước sóng Ce:LiCAF đã được phát triển thành công, tuy nhiên năng lượng laser lồi ra còn thấp. Để mở rộng ứng dụng của nguồn laser này thì việc khuếch đại năng lượng là cần thiết.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày việc phát triển một hệ khuếch đại 4 lần truyền qua cho các xung UV, bằng hợp sử dụng tinh thể Ce:LiCAF. Bằng việc sử dụng phương trình Franz-Nodvik mở rộng, động học khuếch đại các xung laser này cũng đã được nghiên cứu tường minh. Kết quả nghiên cứu cho thấy sự phù hợp tốt giữa lý thuyết và thực nghiệm. Hơn nữa, việc đánh giá cường độ tán xạ góc của một số đơn hạt phổ biến trong khí quyển bằng UV Ce:LiCAF cũng đã được thực hiện, làm cơ sở cho việc nhận biết các chất khí này trong khí quyển.

2. Cấu hình hệ thực nghiệm

Cấu hình hệ phát và hệ khuếch đại UV sử dụng tinh thể Ce:LiCAF được chỉ ra ở hình 1. Trong cấu hình này, hợp ba bậc bốn của laser Nd:YAG (Lotis II) tại bước sóng 266 nm, độ ổn định $\pm 2\%$, độ rộng xung 7 ns với năng lượng cực đại 120 mJ được sử dụng làm nguồn laser bơm. Sử dụng tấm chia chùm F, laser bơm được chia thành hai phần, một phần năng lượng cho hệ phát và phần còn lại cho hệ khuếch đại. Các gương từ M_1 đến M_5 là điện môi, có hệ số phản xạ cao ở bước sóng 266 nm được sử dụng làm gương dẫn chùm laser bơm.



Hình 1. Hệ khuếch đại các xung UV bằng hợp 4 lần truyền qua sử dụng tinh thể Ce:LiCAF.

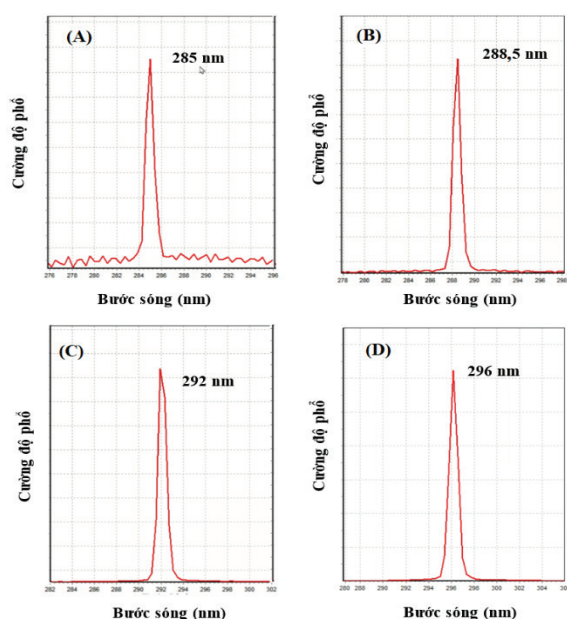
Với hệ laser phát, tinh thể Ce:LiCAF được cắt góc Brewster với kích thước 20x10x10 mm, nồng độ pha tạp 1% mol được sử dụng làm môi trường hoạt chất. Thấu kính hội tụ L_1 ($f=30$ cm) được sử dụng để hội tụ chùm laser bơm, sao cho đường kính chùm laser bơm trên mặt tinh thể là 2 mm. Góc giữa chùm laser bơm và trục BCH được hiệu chỉnh nhỏ nhất nhằm tăng hiệu suất chuyển đổi laser. BCH laser có chiều dài 7 cm, gồm một cách tử G (2.400 vạch/mm) của Hãng Thorlab được đặt trên giá vi chỉnh góc và gương ra R_1 có hệ số phản xạ 30% tại bước sóng laser. Với việc quay góc cách tử so với trục BCH ta có thể thay đổi được bước sóng của laser lồi ra. Chùm laser sau khi ra khỏi BCH, được chuẩn trực bằng 2 thấu kính L_3 (-10 cm) và L_4 (10 cm) trước khi đưa vào bộ khuếch đại (chùm laser tín hiệu).

Hệ khuếch đại các xung UV bằng hợp 4 lần truyền qua được cấu tạo từ 8 gương phẳng (R_3 đến R_{10}) có hệ số phản xạ trên 90%, trong vùng bước sóng 280 đến 300 nm ở góc 45° của Hãng Thorlab (Hoa Kỳ). Tinh thể Ce:LiCAF cắt góc Brewster, với kích thước 5x5x8 mm, nồng độ pha tạp 1% mol được sử dụng làm môi trường khuếch đại. Một phần chùm laser bơm (266 nm) sau khi phản xạ trên các gương dẫn M_3 và M_4 được hội tụ vào tinh thể khuếch đại Ce:LiCAF nhờ thấu kính L_2 ($f=40$ cm). Hiệu suất khuếch đại phụ thuộc vào sự chồng chập giữa chùm laser bơm và chùm laser tín hiệu. Do đó, góc lệch giữa chùm laser bơm và chùm laser tín hiệu được hiệu chỉnh nhỏ nhất ở mỗi lần khuếch đại.

Để khảo sát công suất laser, chúng tôi sử dụng đầu đo năng lượng Coherent với dải công suất đo 1 đến 30 W, độ phân giải 1 mW, ngưỡng phá hủy 6 KW/cm² (1,75 J/cm²). Photodiode Hamamatsu S9055 có thời gian đáp ứng 250 ps kết hợp với dao động ký số 5 GHz (Lecrosy) được sử dụng để đánh giá độ rộng xung laser. Các đặc trưng về phổ laser được khảo sát bằng máy quang phổ Avaspec với dải phổ hoạt động từ 200 đến 1160 nm, độ phân giải 0,6 nm.

3. Kết quả và bàn luận

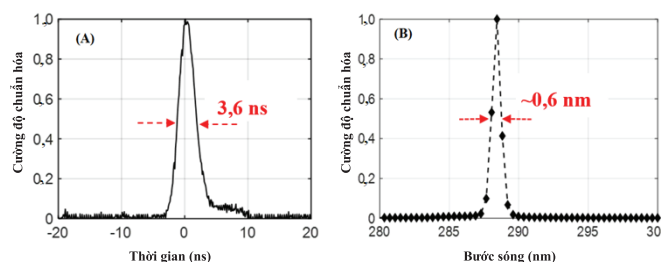
Để khảo sát khả năng điều chỉnh bước sóng của hệ laser Ce:LiCAF cấu hình BCH Littrow, góc giữa cách tử và trục BCH được thay đổi từ 19° đến 23° , công suất laser bơm được điều chỉnh dưới ngưỡng phá hủy tinh thể. Kết quả khảo sát được ở hình 2 cho thấy, vùng điều chỉnh bước sóng laser thu được trong khoảng 285-296 nm với độ rộng phổ 0,6 nm (bằng giới hạn của thiết bị đo). Hiệu suất laser thu được là 8,5% tại



Hình 2. Bước xạ thu được trong vùng điều chỉnh bước sóng của cấu hình BCH Littrow. (A) Bước sóng ngắn nhất trong dải điều chỉnh 285 nm; (B) Bước sóng tại đỉnh phát xạ 288,5 nm; (C) Bước sóng 292 nm; (D) Bước sóng dài nhất trong dải điều chỉnh 296 nm.

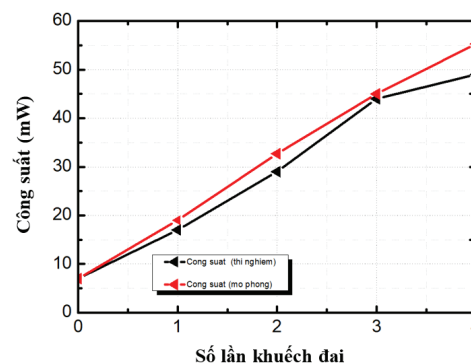
bước sóng 288,5 nm, với công suất lớn nhất là 8 mW ở công suất laser bơm 120 mW.

Để đánh giá hiệu suất của bộ khuếch đại 4 lần qua sử dụng tinh thể Ce:LiCAF, chùm laser tín hiệu ở bước sóng 288,5 nm với công suất 7 mW, độ rộng xung 3,6 ns và độ rộng phổ 0,6 nm được đưa vào bộ khuếch đại (hình 3). Sau khi chuẩn trực, đường kính chùm laser tín hiệu là 1 mm, tương ứng với mật độ năng lượng là 20 mJ/cm², nhỏ hơn nhiều so với mật độ năng lượng bão hòa.



Hình 3. Độ rộng xung (A) và độ rộng phổ laser tín hiệu (B).

Công suất laser bơm (266 nm) cho hệ khuếch đại là 190 mW, tương ứng mật độ năng lượng là 0,6 J/cm², nhỏ hơn nhiều so với ngưỡng phá hủy tinh thể. Trong trường hợp này, hệ khuếch đại hoạt động ở chế độ tuyến tính. Với cấu hình khuếch đại này, công suất laser lối ra sau mỗi lần khuếch đại lần lượt là 17, 29, 44 và 49 mW, tương ứng với hệ số khuếch đại lần lượt là 2,3, 1,7, 1,3 và 1,2. Như vậy, với công suất laser tín hiệu trước khi vào bộ khuếch đại là 7 mW, công suất laser thu được sau 4 lần khuếch đại là 49 mW, tương ứng với hệ số khuếch đại là 7 (hình 4). Thông số chi tiết của xung laser tín hiệu và xung laser sau khuếch đại được thể hiện ở bảng 1.



Hình 4. Công suất laser lối ra sau mỗi lần khuếch đại.

Bảng 1. Thông số xung laser tín hiệu và xung laser sau khuếch đại (hệ khuếch đại các xung UV bằng hợp).

Thông tin	Laser tín hiệu	Laser sau khuếch đại
Công suất (mW)	7	49
Bước sóng (nm)	288,5	288,5
Độ rộng phổ (nm)	0,6	0,6
Độ rộng xung (ns)	3,6	3,6

Bằng việc sử dụng phương trình Franz-Nodvik mở rộng [18], sự phụ thuộc của công suất laser sau khuếch đại vào công suất laser tín hiệu cũng đã được thực hiện:

$$J_i(\lambda) = J_{\text{sat}}(\lambda)T(\lambda)\ln\left[1 + G_{i-1}\left(\exp\left(\frac{J_{i-1}(\lambda)}{J_{\text{sat}}(\lambda)}\right) - 1\right)\right] \quad (1)$$

trong đó: J_i là thông lượng xung laser ra; λ là bước sóng laser kích thích; J_{sat} là thông lượng bão hòa; J_{i-1} là thông lượng ban đầu; T là hệ số truyền qua của chùm laser tín hiệu; G_{i-1} là hệ số khuếch đại ban đầu.

Bằng việc sử dụng phần mềm Matlab để giải phương trình 1, sự phụ thuộc của công suất laser lối ra vào công suất laser tín hiệu sau mỗi lần khuếch đại cũng được chỉ ra ở hình 4. Kết quả nghiên cứu thực nghiệm và mô phỏng cho thấy sự phù hợp tốt trong 3 lần khuếch đại đầu tiên. Tuy nhiên, công suất laser theo mô phỏng tại lần khuếch đại thứ tư là 57 mW, cao hơn 15% so với các kết quả thực nghiệm. Nguyên nhân trong thực nghiệm sự chênh lệch giữa chùm laser bơm và laser tín hiệu trong tinh thể laser Ce:LiCAF chưa cao.

Để đánh giá đặc trưng tán xạ của các hạt sol khí, chúng tôi sử dụng chương trình mô phỏng dựa trên lý thuyết tán xạ Mie [19, 20]. 2 bức xạ laser kích thích tại bước sóng 532 và 288,5 nm, bước sóng 532 nm là phát họa ba bậc hai của laser Neodymium, trong khi đó bước sóng 288,5 nm thu được từ hệ laser Ce:LiCAF đã được phát triển. Trong bảng 2 là chiết suất phức của nước ô nhiễm, carbon nâu và carbon đen đối với hai bức xạ laser kích thích [21, 22].

Bảng 2. Chiết suất phức của nước ô nhiễm, carbon nâu và carbon đen đối với 2 bức xạ laser kích thích 532 và 288,5 nm [21, 22].

Đối tượng nghiên cứu	Chiết suất tại các bước sóng laser	
	532 nm	288,5 nm
Nước lẫn tạp chất	1,54+0,015i	1,54+0,015i
Carbon đen	1,77+0,631i	1,70+0,641i
Carbon nâu	1,52+0,182i	1,57+0,031i

Với đường kính trung bình khi phát tán trong khí quyển từ 0,1 đến 1,2 μm , hệ số kích thước (x) của các hạt sol khí carbon nâu, nước ô nhiễm và carbon đen được tính theo công thức (2) và được chỉ ra trong bảng 2.

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda} \quad (2)$$

trong đó: r là bán kính hạt sol khí; λ là bước sóng laser kích thích.

Lý thuyết tán xạ Mie được sử dụng cho các hạt có hệ số kích thước nằm trong khoảng 0,2÷2000. Như vậy, với hệ số kích thước hạt nằm trong khoảng từ 1,2 đến 14,2 μm khi kích thích bằng bước sóng 532 nm; nằm trong khoảng từ 2,2 đến 26,1 μm khi kích thích bằng bước sóng 288,5 nm (bảng 3) là phù hợp với lý thuyết tán xạ Mie [21, 22].

Bảng 3. Hệ số kích thước hạt được xác định theo bước sóng.

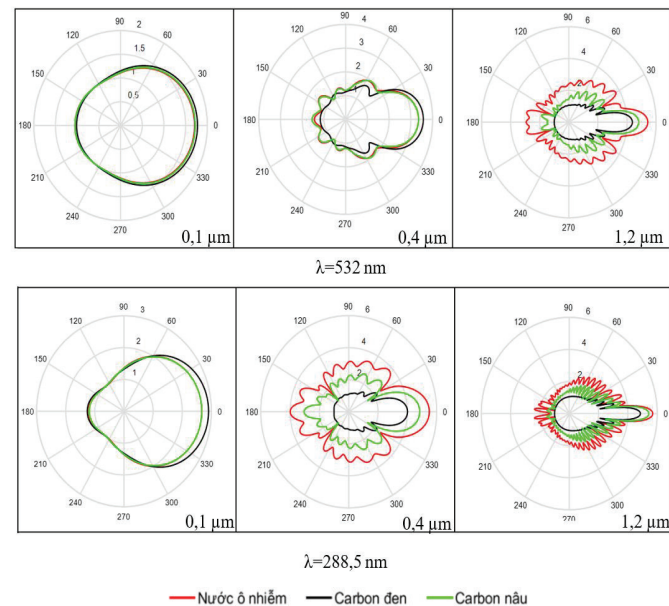
r (μm) \ λ (nm)	532 nm	288,5 nm
0,1	1,2	2,2
0,4	4,7	8,7
1,2	14,2	26,1

Để đánh giá ảnh hưởng của bước sóng kích thích đến tán xạ góc của các hạt, 2 bức xạ laser tại bước sóng 532 và 288,5 nm lần lượt kích thích vào hỗn hợp được trộn các hạt sol khí carbon đen, carbon nâu và nước ô nhiễm có bán kính lần lượt là 0,1, 0,4 và 1,2 μm . Kết quả mô phỏng được chỉ ra ở hình 5 cho thấy:

Hạt có bán kính 0,1 μm : Cường độ tán xạ theo phương thuận (góc 0°) lớn hơn so với cường độ tán xạ ngược (góc 180°). Tuy nhiên, cường độ tán xạ góc của 3 loại hạt này không có nhiều sự khác biệt, dẫn tới không thể nhận biết được các hạt này bằng tán xạ góc với bước sóng kích thích là 288,5 và 532 nm. Nguyên nhân do bán kính hạt nhỏ hơn bước sóng kích thích dẫn tới tán xạ góc thể hiện không rõ rệt.

Hạt có bán kính 0,4 μm : Cường độ tán xạ của mỗi hạt đã thể hiện rõ sự thay đổi theo góc khi kích thích bằng bước sóng 532 nm. Tuy nhiên, việc phân biệt 3 loại hạt sol khí này khó đạt được do cường độ tán xạ theo góc của 3 loại hạt này khá tương đồng. Trong khi đó, cường độ tán xạ theo góc của các hạt này thể hiện sự khác biệt lớn khi được kích thích bằng bước sóng 288,5 nm. Do vậy, việc nhận biết 3 loại hạt carbon nâu, nước ô nhiễm và carbon đen trong một hỗn hợp các hạt cùng kích thước là có thể thực hiện được.

Hạt có bán kính 1,2 μm : Cường độ tán xạ thay đổi nhanh theo góc khi được kích thích bằng bước sóng 532 hoặc



Hình 5. Cường độ tán xạ theo góc của các hạt carbon đen, carbon nâu và nước ô nhiễm.

288,5 nm. Do đó, việc phân biệt các loại hạt này có thể thực hiện được. Tuy nhiên, để xác định được đặc trưng tán xạ theo góc của các hạt đòi hỏi phải sử dụng nhiều cảm biến đặt trên mặt phẳng tán xạ.

4. Kết luận

Hệ khuếch đại các xung UV bằng hợp 4 lần truyền qua sử dụng tinh thể Ce:LiCAF đã được phát triển. Xung laser tín hiệu bằng hợp tại bước sóng 288,5 nm có công suất 7 mW, độ rộng phổ 0,6 nm sau 4 lần khuếch đại có công suất là 49 mW, tương ứng với hệ số khuếch đại 7. Các kết quả nghiên cứu lý thuyết cho thấy sự phù hợp cao với các kết quả thực nghiệm.

Bằng việc sử dụng lý thuyết tán xạ Mie, đặc trưng tán xạ theo góc của một số hạt sol khí phổ biến trong khí quyển là carbon đen, carbon nâu và nước ô nhiễm đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, hiệu quả của việc sử dụng bước sóng 288,5 nm so với bước sóng dài hơn 532 nm trong nghiên cứu tán xạ của các hạt. Các kết quả đạt được có thể mở rộng cho ứng dụng xác định các hạt sol khí, cũng như xác định kích thước hạt trong thực nghiệm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được hỗ trợ bởi đề tài Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia, mã số 103.03-2019.365. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Y. Yu, S.P. Zhao, D.S. Xia, et al. (2011), "Characteristics of aerosol particle size distributions in urban Lanzhou, north-western China", *WIT Transactions on Ecology and The Environment*, **147**, pp.307-318, DOI: 10.2495/AIR110291.
- [2] Y. Zhang, J. Lang, S. Cheng, et al. (2018), "Chemical composition and sources of PM₁ and PM_{2.5} in Beijing in autumn", *Science of The Total Environment*, **630**, pp.72-82, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.151.
- [3] J. Lang, Y. Zhang, Y. Zhou, et al. (2017), "Trends of PM_{2.5} and chemical composition in Beijing, 2000-2015", *Aerosol Air Qual. Res.*, **17**(2), pp.412-425, DOI: 10.4209/aaqr.2016.07.0307.
- [4] P. Dong, Q. Chen (2018), *LiDAR Remote Sensing and Applications*, CRC Press, 1st Edition, 200pp.
- [5] F. Beyrau, J. Bood, P. Hsu, et al. (2021), "Laser applications to chemical, security, and environmental analysis: Introduction to the feature issue", *Applied Optics*, **60**(15), pp.LAC1-LAC3, DOI: 10.1364/AO.431506.
- [6] R.D. Young, W.A. Carrion, R. Ganoe, et al. (2017), "Langley mobile ozone LiDAR: Ozone and aerosol atmospheric profiling for air quality research", *Applied Optics*, **56**(3), pp.721-730, DOI: 10.1364/AO.56.000721.
- [7] K.F. Renk (2017), *Basics of Laser Physics for Students of Science and Engineering*, Springer, 622pp.
- [8] W. Koechner (2006), *Solid-State Laser Engineering*, Springer, 750pp.
- [9] M.H. Pham, M. Cadatal-Raduban, M.V. Luong, et al. (2014), "Numerical simulation of ultraviolet picosecond Ce:LiCAF laser emission by optimized resonator transients", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**(6), DOI: 10.7567/JJAP.53.062701.
- [10] M. Cadatal-Raduban, M.H. Pham, D.V. Pham, et al. (2018), "Total internal reflection-based side-pumping configuration for terawatt ultraviolet amplifier and laser oscillator development", *Appl. Phys. B*, **124**, DOI: 10.1007/s00340-018-6995-9.
- [11] C.D. Marshall, J.A. Speth, S.A. Payne, et al. (1994), "Ultraviolet laser emission properties of Ce³⁺-doped LiSrAlF₆ and LiCaAlF₆", *Journal of The Optical Society of America B*, **11**(10), pp.2054-2065, DOI: 10.1364/JOSAB.11.002054.
- [12] M.V. Luong, M.J.F. Empizo, M. Cadatal-Raduban, et al. (2017), "First-principles calculations of electronic and optical properties of LiCaAlF₆ and LiSrAlF₆ crystals as VUV to UV solid-state laser materials", *Optical Materials*, **65**, pp.15-20, DOI: 10.1016/j.optmat.2016.09.062.
- [13] A. Sharp, O. Kitzler, A. Fuerbach, et al. (2021), "Generation of sub-100fs ultraviolet pulses from a Kerr-lens mode-locked Ce:LiCAF laser", *Applied Optics*, **60**(27), pp.8316-8320, DOI: 10.1364/AO.434823.
- [14] E. Granados, D.W. Coutts, D.J. Spence (2009), "Mode-locked deep ultraviolet Ce:LiCAF laser", *Optics Letters*, **34**(11), pp.1660-1662, DOI: 10.1364/OL.34.001660.
- [15] B. Wellmann, O. Kitzler, D.J. Spence, et al. (2015), "Linewidth narrowing of a tunable mode-locked pumped continuous-wave Ce:LiCAF laser", *Optics Letters*, **40**(13), pp.3065-3068, DOI: 10.1364/OL.40.003065.
- [16] T.P. Minh, H.B. Van, T.D. Tien, et al. (2017), "Development of UV laser source based on distributed feedback dye lasers for use in measurement of ozone in the lower atmosphere", *Communications in Physics*, **27**(4), pp.345-355, DOI: 10.15625/0868-3166/27/4/10798.
- [17] M.H. Pham, M. Cadatal-Raduban, D.V. Pham, et al. (2018), "Tunable narrow linewidth picosecond pulses from a single grating gain-switched Ce:LiCAF laser", *Laser Phys.*, **28**(8), DOI: 10.1088/1555-6611/aac369.
- [18] P. Kroetz, A. Ruehl, G. Chatterjee, et al. (2016), "High energetic and highly stable pulses from a Ho:YLF regenerative amplifier", *Proc. SPIE 9726, Solid State Lasers XXV: Technology and Devices*, DOI: 10.1117/12.2212236.
- [19] C. Mobley (2021), *Mie Theory Overview*, Level 2, Ocean Optics Web Book, 11pp.
- [20] C. Mätzler (2002), *MATLAB Functions for Mie Scattering and Absorption*, Institute for Applied Physics, Research Report No. 2002-08, Switzerland, 19pp.
- [21] L.V. Mui, T.N. Hung, K. Shinohara, et al. (2023), "Elastic scattering time-gated multi-static LiDAR scheme for mapping and identifying contaminated atmospheric droplets", *Appl. Sci.*, **13**(1), DOI: 10.3390/app13010172.
- [22] Y.W. Heinson, B.J. Sumlin, N. Shetty, et al. (2018), "UV-Vis-IR spectral complex refractive indices and optical properties of brown carbon aerosol from biomass burning", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **206**, pp.392-39, DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.12.009.

Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến tốc độ cháy cao của vật liệu mang năng lượng trên nền cao su butadiene acrylonitrile có nhóm cacboxyl cuối mạch

Nguyễn Đức Long, Nguyễn Văn Hùng, Trần Hữu Thành*, Đoàn Văn Điệp, Hoàng Văn Hùng

Viện Thuốc phóng Thuốc nổ, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng, 192 Đức Giang, phường Thượng Thanh, quận Long Biên, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 15/6/2023; ngày chuyển phản biện 19/6/2023; ngày nhận phản biện 12/7/2023; ngày chấp nhận đăng 14/7/2023

Tóm tắt:

Vật liệu mang năng lượng dị thể (VLMNLDT) sở hữu những ưu thế vượt trội so với các vật liệu mang năng lượng khác. Chính vì vậy, việc nghiên cứu, phát triển loại vật liệu này để tạo lực đẩy cho vật thể bay là xu hướng tất yếu trong lĩnh vực khoa học quân sự và vũ trụ. Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến tính chất công nghệ và tốc độ cháy của VLMNLDT trên nền cao su butadiene acrylonitrile CKH-10KTP và ammonium perchlorate (AP). Kết quả cho thấy, quy luật cháy phụ thuộc vào áp suất của VLMNLDT trên nền CKH-10KTP và AP siêu mịn (diện tích bề mặt riêng $2,61 \div 3,85 \text{ m}^2/\text{g}$), sử dụng xúc tác cháy dẫn xuất ferrocene. Nghiên cứu cũng xác định được hàm lượng chất xúc tác cháy - chất hóa dẻo tối ưu là $3,5 \div 3,8\%$. Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học vững chắc để tối ưu các thông số xạ thuật, năng lượng mác vật liệu mang năng lượng, bổ sung vào nguồn dữ liệu quốc gia về thiết kế động cơ vật thể bay.

Từ khóa: ammonium perchlorate siêu mịn, cao su butadiene acrylonitrile CKH-10KTP, dẫn xuất ferrocene, vật liệu mang năng lượng dị thể.

Chỉ số phân loại: 1.3

1. Mở đầu

VLMNLDT sở hữu những ưu thế vượt trội so với các vật liệu mang năng lượng khác, chính vì vậy, việc nghiên cứu, phát triển loại vật liệu này để tạo lực đẩy cho vật thể bay là xu hướng tất yếu trong lĩnh vực khoa học quân sự và vũ trụ. VLMNLDT là hệ polyme composite dị thể có thành phần gồm: chất cháy - kết dính; chất oxy hóa; các chất cháy kim loại, các chất nổ mạnh (như hexogen, octogen); các chất hóa dẻo, phụ gia tốc độ cháy, phụ gia công nghệ và các loại phụ gia khác [1-4]. Thành phần cơ bản của VLMNLDT bao gồm:

Chất oxy hoá ($60 \div 80\%$, theo khối lượng): Là chất trong quá trình phân hủy giải phóng ra lượng oxy tự do cần thiết để oxy hoá các thành phần khác trong VLMNLDT. Một số loại chất oxy hóa thường được sử dụng là: NH_4ClO_4 , NH_4NO_3 , KNO_3 , LiNO_3 , KClO_3 , NClO_4 , NO_2ClO_4 , $\text{N}_2\text{H}_4\text{HClO}_4$, NH_3OCIO_4 ...

Chất cháy - chất kết dính ($10 \div 15\%$, theo khối lượng): Chất cháy kết dính dùng trong VLMNLDT chủ yếu là các cao su dạng lỏng (các cao su có phân tử khối thấp - oligome) hoặc nhựa nhiệt dẻo. Hiện nay, trên thế giới thường sử dụng chủ yếu cao su butadiene acrylonitrile có nhóm cacboxyl cuối mạch như: CKH-10KTP, CKH-18KTP và hydroxyl terminated polybutadien (HTPB).

Chất cháy kim loại ($5 \div 18\%$, theo khối lượng): Chất cháy năng lượng cao đang được dùng phổ biến trong VLMNLDT là các bột kim loại, khi cháy tỏa ra một lượng lớn nhiệt. Các kim loại thông dụng nhất là Al, B, Be, Zr. Các chất cháy năng lượng thường sử dụng với tổng hàm lượng không vượt quá 25% .

Chất hóa dẻo và các phụ gia khác ($2 \div 7\%$, theo khối lượng):

i) Chất hóa dẻo: Sự có mặt của chất hoá dẻo trong thành phần VLMNLDT làm cho một số tính chất hoá lý của vật liệu thay đổi, giúp giảm độ nhớt, tăng độ dẻo và linh động, giảm nhiệt độ thủy tinh hoá. Một số chất hóa dẻo còn đóng vai trò chất phụ gia tốc độ cháy. Các chất hóa dẻo thường được dùng là: dioctyl sebacate, dibutyl phthalate.

ii) Chất phụ gia tốc độ cháy: Là thành phần được đưa vào VLMNLDT nhằm mục đích điều chỉnh tốc độ cháy (tăng hoặc giảm tốc độ cháy).

iii) Các phụ gia khác: Đây là các chất lỏng hoặc rắn được thêm vào với khối lượng chỉ khoảng một vài phần trăm, thực hiện chức năng điều chỉnh đặc tính của VLMNLDT để cải tiến chúng (độ bám dính, khả năng đóng rắn...), các thành phần phụ gia này cơ bản không tăng giá trị xung lượng riêng của VLMNLDT. Ngoài ra, trong thành phần của một số VLMNLDT hiện đại có thể bổ sung thêm các loại thuốc nổ mạnh như hexogen, octogen để tăng các đặc trưng năng lượng cho vật liệu.

Đã có những công bố liên quan đến ảnh hưởng của một số yếu tố đến tốc độ cháy của VLMNL [5-8]. Các phương án điều chỉnh tốc độ cháy VLMNLDT chủ yếu bao gồm: đưa vào thành phần nhiên liệu xúc tác cháy, thay một phần hoặc toàn bộ AP bằng chất oxy hóa khác, thay đổi kích thước của

*Tác giả liên hệ: Email: huuthanh.IPE@gmail.com

Study on the influence of some factors on the high burning rate of energy-carrying materials based on acrylonitrile butadiene rubber with end-chain carboxyl group

Duc Long Nguyen, Van Hung Nguyen,
Huu Thanh Tran*, Van Diep Doan, Van Hung Hoang

*Institute of Propellants and Explosives, General Department of Defense Industry,
192 Duc Giang Street, Thuong Thanh Ward, Long Bien District, Hanoi, Vietnam*

Received 15 June 2023; revised 12 July 2023; accepted 14 July 2023

Abstract:

Heterogeneous energy-carrying materials possess outstanding advantages compared to other energy-carrying materials, therefore, research and development of this type of material to create propulsion for flying objects is an inevitable trend in the field of military science and space. This paper presents the results of research on the influence of a number of factors on the technological properties and combustion rate of heterogeneous energy-carrying materials based on acrylonitrile butadiene rubber CKH-10KTP and ammonium perchlorate (AP). The research results show that the combustion law depends on the pressure of heterogeneous energy-carrying materials based on CKH-10KTP and ultra-fine AP (specific surface area $2.61 \div 3.85 \text{ m}^2/\text{g}$), using a combustion catalyst ferrocene derivative. The study also determined the optimal content of combustion catalyst - plasticiser to be $3.5 \div 3.8\%$. The research results are a solid scientific basis for optimally determining the parameters of radioactivity, energy of energy-carrying materials, supplementing the national data source in the design of aircraft engines, meeting requirements in the new context.

Keywords: acrylonitrile butadiene rubber CKH-10KTP, ferrocene derivative, heterogeneous energy carriers, ultrafine ammonium perchlorate.

Classification number: 1.3

chất cháy và oxy hóa, tăng tỷ lệ chất oxy hóa trong thành phần, sử dụng chất cháy - chất kết dính và chất oxy hóa hoạt động mang năng lượng cao.

V.A. Arkhipov và cs (2011) [9] nghiên cứu ảnh hưởng của bột nhôm đã xúc tác cháy đến tốc độ cháy thuốc phóng hỗn hợp, sử dụng mạt nhôm Alex (diện tích bề mặt riêng $13,9 \text{ m}^2/\text{g}$) làm tăng tốc độ cháy của thuốc phóng dị thể $1,2 \div 2,4$ lần so với chỉ sử dụng nhôm mạt ACD-4 (diện tích bề mặt riêng $0,51 \text{ m}^2/\text{g}$). Tuy nhiên, phương án sử dụng mạt nhôm có tính chất tương đương Alex với số lượng lớn để đáp ứng quy mô công nghiệp liên quan đến yếu tố công nghệ, giá thành sản phẩm, khả năng đảm bảo vật tư còn khó khăn, do đó nhóm nghiên cứu không lựa chọn.

Việc nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến tốc độ cháy của vật liệu mang năng lượng đặt ra bài toán hết sức phức tạp, đó là xây dựng cơ sở để ổn định tính chất xạ thuật và thiết kế động cơ vật thể bay. Tính chất cháy của VLMNLDT được các nước có công nghệ tên lửa phát triển nghiên cứu từ lâu. Tuy vậy, đối với các nghiên cứu liên quan đến lĩnh vực quân sự, đến nay chưa có nhiều công bố về ảnh hưởng của kích thước hạt AP, thành phần xúc tác cháy đến các đặc trưng xạ thuật và yếu tố công nghệ chế tạo VLMNLDT cho động cơ trên nền cao su CKH-10KTP.

Mặc VLMNLDT trên nền CKH-10KTP phục vụ chế tạo động cơ xuất phát đòi hỏi có tốc độ cháy cao ($35-40 \text{ mm/s}$ ở áp suất 80 at), cháy ổn định, nhiệt lượng lớn. Chính vì vậy, có thể làm chủ thành phần mạt VLMNLDT là mục tiêu lớn nhất của nghiên cứu này.

Tại Việt Nam, Viện Thuốc phóng Thuốc nổ là đơn vị tiên phong trong nghiên cứu VLMNLDT. Một số nghiên cứu về loại vật liệu này của Viện đã được áp dụng vào thực tiễn, góp phần quan trọng trong nâng cao tiềm lực quân sự nước nhà. Viện Thuốc phóng Thuốc nổ đã nghiên cứu được các mạt vật liệu hoạt động tin cậy ở các điều kiện khác nhau từ -50 đến $+50^\circ\text{C}$, có chất lượng tương đương với các sản phẩm cùng loại trên thế giới. Các vật liệu trước đây tùy theo yêu cầu có tốc độ cháy từ $1,0-13,5 \text{ mm/s}$. Tuy nhiên, trước yêu cầu mới về phát triển các mạt VLMNLDT mới, việc nắm rõ quy luật cháy của loại vật liệu mới này đặt ra nhiều thách thức cho các nhà khoa học. Bài báo này trình bày ảnh hưởng của một số yếu tố (hàm lượng xúc tác cháy, chất oxy hóa) đến tốc độ cháy của VLMNLDT trên nền cao su phân tử khối thấp (oligomer) butadiene acrylonitrile chứa nhóm cacboxyl cuối mạch CKH-10KTP và AP.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thành phần vật liệu mang năng lượng

Thành phần chính của VLMNLDT trong nội dung nghiên cứu bao gồm:

Cao su phân tử khối thấp butadiene acrylonitrile chứa nhóm cacboxyl cuối mạch CKH-10KTP. Độ nhớt động học ở 50°C $7,5 \div 11,0 \text{ Pa.s}$, hàm lượng nhóm cacboxyl $2,8 \div 3,0\%$, hàm lượng tạp chất không tan trong chloroform $\leq 0,15\%$, hàm ẩm $\leq 0,2\%$, xuất xứ châu Âu. Đây là chất cháy - chất kết dính có chứa nitơ trong thành phần, trong phân tử có CKH-10KTP phân bố không gian của các nhóm cacboxyl đồng đều. Chất kết dính dạng butadiene acrylonitrile được đặc trưng bởi độ ổn định cơ lý, độ nhạy thấp và có thời gian sử dụng lâu dài.

Chất oxy hóa AP: hàm lượng chất chính $\geq 99,5\%$, xuất xứ Viện Thuốc phóng Thuốc nổ. Để đánh giá ảnh hưởng của kích thước hạt AP đến tốc độ cháy VLMNLDT, hạt AP được gia công bằng công nghệ nghiền khí động theo các chế độ khác nhau để đạt các giá trị diện tích bề mặt riêng.

Epoxy ED-20: hàm lượng nhóm epoxy $20-22,5\%$, hàm lượng ion $\text{Cl} \leq 0,5$, xuất xứ châu Âu.

Diethyl sebacate (DOS): chất lỏng không màu, không có tạp chất cơ học, hệ số axit $\leq 0,12$ mg KOH/g chất chính, nhiệt độ bùng cháy không lớn hơn 215°C , hàm lượng chất dễ bay hơi, không lớn hơn 0,1%, mật độ ở 20°C là $0,913-0,919$ g/cm³, xuất xứ châu Âu.

Chì II oxit (PbO): dạng ngoài, bột màu vàng, hàm lượng chất chính $\geq 99,0\%$, xuất xứ Mỹ.

Aerosil: hàm lượng ẩm $\leq 1,5\%$, kích thước hạt trung bình 5-15 nm, xuất xứ Mỹ.

Diethylferrocene: chất lỏng màu nâu đỏ, hàm lượng sắt 22-24%, hàm lượng ẩm không lớn hơn 0,05%, nhiệt độ bốc cháy $125-140^{\circ}\text{C}$, đóng vai trò chất xúc tác cháy trong thành phần VLMNLDT, xuất xứ Việt Nam.

Bột nhôm: bột dạng cầu, hàm lượng chất chính $\geq 99,7\%$ nhôm, diện tích bề mặt riêng $0,51$ m²/g, xuất xứ châu Âu.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Đo diện tích bề mặt riêng Brunauer-Emmett-Teller (BET): Kích thước của AP được phân tích thông qua diện tích bề mặt riêng trên thiết bị Micro Active for TriStar II plus 2.03 (Mỹ), các mẫu AP được sấy khô ở 100°C trong 6 giờ trước khi tiến hành phân tích.

Các mẫu VLMNLDT được chế tạo trong thiết bị trộn chân không: nhiệt độ trộn $25\div 75^{\circ}\text{C}$, tốc độ cánh khuấy $10\div 20$ vòng/phút, tốc độ trục khuấy $5\div 10$ vòng/phút, thời gian trộn 5 giờ. Hồ nhiên liệu được ép (có hút chân không) vào khuôn tạo mẫu đo tốc độ cháy. Hóa rắn mẫu theo chu trình 70°C : 12 giờ, 80°C : 12 giờ và 90°C : 120 giờ. Tổng thời gian hóa rắn $150\div 160$ giờ (tính cả thời gian tăng, hạ nhiệt). Các mẫu nhiên liệu ($\Phi 8 \times 80$) sau khi hóa rắn được tháo khỏi khuôn phục vụ đo tốc độ cháy ở áp suất không đổi (hình 1).



Hình 1. Mẫu thử nhiên liệu sau hóa rắn phục vụ kiểm tra tốc độ cháy.

Độ xuyên kim được đánh giá trên thiết bị K19500 (Mỹ) theo quy trình kiểm tra được Viện Thuốc phóng Thuốc nổ phê duyệt. Mẫu hồ nhiên liệu được lấy từ trong thiết bị trộn ngay sau khi trộn có gia nhiệt xong. Thời gian kiểm tra 30 s. Giá trị độ xuyên kim được lấy trên giá trị thang đo. Độ đàn trái Kp là thông số

công nghệ chỉ sự thay đổi tương đối của đường kính ban đầu (30 mm) của mẫu cao 30 mm trong thời gian 30 phút, dưới tác dụng của lực trọng trường. Tốc độ cháy được xác định ở áp suất không đổi 80 at bằng thiết bị kiểm tra tốc độ cháy - bơm áp suất không đổi tại Viện Thuốc phóng Thuốc nổ (TCVN/QS 888:2019).

Để đánh giá khả năng làm việc ổn định của nhiên liệu sau khi Viện Thuốc phóng Thuốc nổ đã nghiên cứu, thiết kế (động cơ nhiên liệu rắn hỗn hợp có bề dày cháy 125 mm), tiến hành đốt thử nghiệm ở các nhiệt độ bảo ôn 0, 20 và 50°C .

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của kích thước hạt AP đến tốc độ cháy của nhiên liệu

Để đánh giá ảnh hưởng của kích thước hạt AP đến tốc độ cháy VLMNLDT, nhóm nghiên cứu đã tiến hành tạo mẫu trong phòng thí nghiệm, sử dụng 4 loại AP kích thước nhỏ: AP M1, AP M2, AP M3 và AP M4 (hình 2). Thành phần aerosil (0,06% theo khối lượng AP) được đưa vào trong thành phần AP nhằm hạn chế sự dính các hạt AP với nhau. Aerosil trong một số trường hợp mang hiệu ứng chất xúc tác cháy và làm giảm sản phẩm pha rắn trong quá trình cháy trong động cơ của vật liệu này [9, 10].

(A)



(B)



Hình 2. Chuẩn bị mẫu thí nghiệm. (A) Mẫu AP mức siêu mịn để kiểm tra diện tích bề mặt riêng; (B) Thiết bị trộn mẫu chân không mini.

Thành phần và tính chất của các mẫu AP này được mô tả ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần và tính chất của mẫu AP mức siêu mịn.

Thứ tự	Thông số	Mẫu AP M1	Mẫu AP M2	Mẫu AP M3	Mẫu AP M4
1	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	0,72	2,61	3,85	5,70
2	Kích thước hạt trung bình (μm)	9-10	5,3	4,2	3,5

Kích thước hạt AP ảnh hưởng nhiều đến tốc độ cháy của nhiên liệu, tuy nhiên để tạo hình được mẫu nhiên liệu theo công nghệ đúc rót tự do đòi hỏi đảm bảo yếu tố công nghệ rất cao [1, 2, 9-11, 12]. Độ đàn trái không nhỏ hơn 0,3 và độ xuyên kim không nhỏ hơn 280 đơn vị. Kết quả kiểm tra tốc độ cháy (hàm lượng xúc tác cháy là 3,6%) được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của kích thước AP đến tính chất công nghệ và tốc độ cháy VLMNLDT (*).

Thứ tự	Tên chỉ tiêu	Mẫu thí nghiệm					
		Mẫu AP M1	Mẫu AP M2	Mẫu AP M3	Mẫu AP M4		
1	Tỷ lệ trộn AP mức siêu mịn/AP mức mịn (% theo khối lượng)	36/64	36/64	32/68	36/64	36/64	30/70
2	Độ đàn trái (Kp)	0,8	0,7	0,6	0,5	0,2	0,3
3	Độ xuyên kim (đơn vị)	340	320	315	300	268	275
4	Tốc độ cháy ở áp suất 80 tại U_{80} (mm/s)	23,2	36,5	38,0	38,0	41,0	40,0

(*): thành phần mức VLMNLDT: AP 66%, nhôm 18%, xúc tác cháy 3,6%, cao su và các phụ gia khác 12,4%.

Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu lựa chọn tỷ lệ khối lượng AP hạt siêu mịn/hạt to lần lượt là 30/70, 32/68 và 36/64. Đây là những tỷ lệ nằm trong dải AP hạt nhỏ/lớn 30/70÷40/60 nhằm đạt được tính chất lưu biến và mật độ tốt nhất [13].

Kết quả thử nghiệm các mức AP cho thấy, theo chiều giảm của kích thước hạt AP, tốc độ cháy của VLMNLDT tăng lên. Sử dụng AP M1 (kích thước tương đương mức PA7), đảm bảo tốt yếu tố công nghệ để chế tạo nhiên liệu (độ đàn trái $K_p=0,8$, độ xuyên kim 340 đơn vị), tuy nhiên giá trị tốc độ cháy thấp hơn theo yêu cầu $U_{80}=23,2$ mm/s. Việc giảm kích thước AP cho kết quả rõ rệt (mẫu AP M2), đáp ứng được yêu cầu đặt ra trong việc nghiên cứu mẫu VLMNLDT có tốc độ cháy cao 36,5-38,0 mm/s. Điều này có thể được giải thích rằng, khi giảm kích thước, tốc độ phân hủy của các hạt AP siêu mịn tăng lên, ngoài ra có thể hạn chế hình thành liên kết Al-N giữa phản ứng của Al+AP và Al+CKH-10KTP trong VLMNLDT [11].

Việc tiếp tục giảm kích thước hạt AP không thay đổi nhiều đến tốc độ cháy của VLMNLDT (38÷41 mm/s). Điều này có thể do khi trộn mẫu ở quy mô phòng thí nghiệm các hạt AP siêu mịn có xu hướng kết dính lại. Mặt khác, đối với mẫu AP có diện tích bề mặt riêng lớn (mẫu AP M4), yếu tố công nghệ ($K_p=0,2÷0,3$, độ xuyên kim 268÷275 đơn vị) không đáp ứng để chế tạo mẫu nhiên liệu theo công nghệ đúc rót tự do. Theo P.D. Nhan (2010) [4], AP có kích thước càng nhỏ càng có độ nhạy va đập cao, là nguy cơ mất an toàn trong quá trình gia công hạt. Do đó, giá trị diện tích bề mặt riêng tối ưu của mức AP siêu mịn được nhóm nghiên cứu lựa chọn là $2,61÷3,85$ m²/g (kích thước hạt trung bình $4,2÷5,3$ μ m). Giá trị này được sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo về ảnh hưởng của xúc tác cháy đến tốc độ cháy của VLMNLDT.

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của dẫn xuất ferrocene đến tốc độ cháy VLMNLDT

Sử dụng xúc tác cháy là phương án hiệu quả để thay đổi tốc độ của VLMNLDT. Trong một nghiên cứu về ảnh hưởng của diethylferrocene đối với nhiên liệu rắn hỗn hợp có tỷ lệ AP thấp (30÷35%), diethyl ferrocene (trong vai trò là một hợp chất hữu cơ chứa sắt) là một trong những phương án hiệu quả nhất để tăng tốc độ cháy của VLMNLDT trên nền AP [11]. Ngoài ra, diethylferrocene là chất lỏng dễ dàng hòa tan trong nhiều cao su tổng hợp nên ngoài xúc tác cháy hiệu quả, nó còn đóng vai trò chất

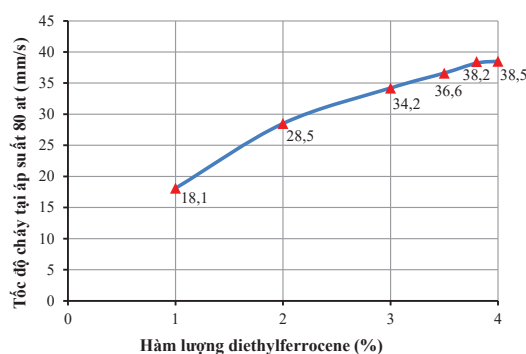
hóa dẻo, phụ gia công nghệ trong chế tạo VLMNLDT theo phương pháp đúc rót tự do. Sử dụng hỗn hợp dẫn xuất ferrocene 10% có thể tăng tốc độ cháy lên đến 55 mm/s ở áp suất 100 at [11].

Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi nghiên cứu mức VLMNLDT có tỷ lệ AP cao (66%), tốc độ cháy 35÷40 mm/s và chế tạo bằng công nghệ đúc rót tự do. Tỷ lệ thành phần dẫn xuất ferrocene được lựa chọn để nghiên cứu là 1,0÷4,0%.

Kết quả thử nghiệm kiểm tra mẫu thí nghiệm và thông số cháy ở áp suất 80 at được trình bày ở bảng 3 và hình 3. Kết quả cho thấy, khi cho thành phần diethylferrocene vào, độ xuyên kim và đàn trái tăng lên, điều này giải thích vai trò hóa dẻo của nó đối với vật liệu trên nền cao su CKH-10KTP. Hai thông số công nghệ này tăng khi tăng hàm lượng diethylferrocene tăng, các giá trị này đảm bảo yêu cầu theo phương pháp đúc rót tự do khi hàm lượng đạt giá trị >2% (bảng 3).

Bảng 3. Ảnh hưởng của diethylferrocene đến tính chất công nghệ VLMNLDT.

Thứ tự	Tên chỉ tiêu	Thành phần diethylferrocene (%)					
		1,0	2,0	3,0	3,5	3,8	4,0
1	Độ đàn trái (Kp)	0,2	0,3	0,5	0,6	0,6	0,7
2	Độ xuyên kim (đơn vị)	250	265	290	300	315	330

**Hình 3. Ảnh hưởng của diethylferrocene đến tốc độ cháy VLMNLDT.**

Nghiên cứu ảnh hưởng của diethylferrocene đến tính chất cháy của VLMNLDT (hình 3) cho thấy, diethylferrocene với vai trò là chất xúc tác cháy làm tăng tốc độ cháy của nhiên liệu 18,1÷40,1 mm/s khi tăng hàm lượng xúc tác cháy 1,0÷4,0%. Đặc biệt khi tăng hàm lượng 1,0÷3,0%, tốc độ cháy tăng đến 89%. Việc tăng xúc tác 3,0÷4,0%, tốc độ cháy tăng chậm 12,6%. Điều này có thể được giải thích do khi tăng tỷ lệ diethylferrocene nhiệt lượng sinh ra giảm, từ đó làm giảm hiệu ứng xúc tác. Điều này phù hợp với kết quả của một số nghiên cứu trước đây [3, 4, 11, 12, 14].

3.3. Thử nghiệm đốt trên động cơ

Mức VLMNLDT nghiên cứu thành công trong phòng thí nghiệm được triển khai bằng công nghệ đúc rót tự do vào động cơ trên hệ thiết bị trộn đúc quy mô pilot của Viện Thuốc phóng Thuốc nổ. Kết quả thử nghiệm đốt cho thấy, động cơ hoạt động

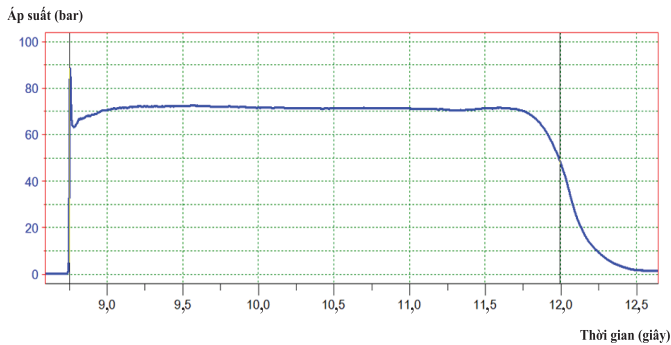
ổn định theo tính toán, đạt yêu cầu các chỉ tiêu về áp suất, lực đẩy, thời gian làm việc của động cơ theo thiết kế (hình 4). Đây là cơ sở quan trọng để nhóm nghiên cứu thực hiện các nghiên cứu sâu hơn.



(A) Hình ảnh tổng lắp động cơ.



(B) Hình ảnh đốt thử nghiệm động cơ mẫu.



(C) Kết quả đốt thử nghiệm động cơ mẫu.

Hình 4. Tổng lắp và đốt thử nghiệm động cơ mẫu.

4. Kết luận

Trên cơ sở khoa học và thực nghiệm, nhóm tác giả đã nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến tốc độ cháy cao của VLMNLDT, từ đó xây dựng cơ sở xác lập thành công thành phần ứng dụng trong vật thể bay. Đây là lần đầu tiên nghiên cứu về quy luật ảnh hưởng của diện tích bề mặt riêng AP (0,72-5,70 m²/g) và thành phần diethylferrocene (1,0-4,0% theo khối lượng) với vai trò là chất xúc tác cháy đến quy luật tốc độ cháy của VLMNLDT trên nền cao su CKH-10KTP được tiến hành. Đặc biệt, sử dụng công

nghệ trong nước để chế tạo thành công mác VLMNLDT đạt tốc độ cháy trên 35 mm/s. Kết quả nghiên cứu là căn cứ để xác lập tỷ lệ xúc tác cháy tối ưu trong việc lựa chọn thành phần VLMNLDT có tốc độ cháy ổn định và yếu tố công nghệ đáp ứng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] V.K. Marin, N.M. Boklasov, B.G. Romanenko, et al. (2005), *Production and Exploitation of Propellants And Explosives*, Penza Artillery University, 350pp (in Russian).
- [2] Mendelev Russian University of Chemistry and Technology (2001), *Solid Rocket Fuel and Propellant Chemistry and Technology Foundation*, Moscow, 316pp (in Russian).
- [3] N.D. Long (2022), *Textbook on Combustion Processes of Solid Fuels in Rocket Engines*, People's Army Publishing House, 200pp (in Vietnamese).
- [4] P.D. Nhan (2010), *Mixed Solid Rocket Fuel Technology Facility*, People's Army Publishing House, 198pp (in Vietnamese).
- [5] B.P. Jukov (2000), *Energy Condensation System*, Concise Encyclopedia, Janus-K, Moscow, 596pp (in Russian).
- [6] A.Z. Chulkov, I.D. Skvortsov, M.S. Shur (1974), *Fuel Combustion Process in Solid Fuel Rocket Engines. Scientific and Technical Results*, Rocket and Aircraft Engines Series, Viniti An SSSR, Moscow, 1, 218pp (in Russian).
- [7] N.N. Bakhman, A.F. Belyaev (1967), *Combustion Process of Heterogeneous Condensation System*, Science Publishing House, Moscow, 226pp (in Russian).
- [8] A.P. Glazkova (1976), *Catalyzes The Combustion of Explosive Materials*, Science Publishing House, Moscow, 253pp (in Russian).
- [9] V.A. Arkhipov, T.I. Gorbenko, A.S. Zhukov (2011), "Effect of catalyst on the combustion process of heterogeneous condensation system", *Butlerov Lecture Magazine*, **28**(17), pp.34-41 (in Russian).
- [10] P.F. Pokhil, A.F. Belyaev, Y.V. Frolov (1972), *Burning Process of Metal Powder in Operating Environment*, Science Publishing House, Moscow, 294pp (in Russian).
- [11] A.N. Chernui, S.A. Sokolov, V.P. Sinditsky (2011), "Burning rules for fuel components with low oxidant content and high ferrocene content", *Journal of Achievements in Chemistry and Chemical Technology*, **25**(28), pp.104-110 (in Russian).
- [12] N.D. Tuan (2021), *Research on The Rules and Combustion Mechanisms of Energy-Carrying Systems Based on Nitrates of Different Metals*, Doctoral thesis, Mendelev Russian Federal University of Chemical Technology, Moscow, 152pp (in Russian).
- [13] I.A. Lavugina (2003), *Practical Basis of Rheology and Rheological Theory*, KolosS, Moscow, 312pp (in Russian).
- [14] A.P. Denhisyk, Z.N. Aung, Y.G. Shepelev (2021), "Energetic materials combustion catalysis: Necessary conditions for implementation", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **46**(1), pp.90-98, DOI: 10.1002/prep.202000170.

Nghiên cứu *in silico* và *in vitro* về tác động lên quá trình chết theo chương trình của Markhacanasin A trên dòng tế bào ung thư vú MCF-7 thông qua cơ chế kích hoạt caspase-3

Nguyễn Quốc Trung^{1*}, Nguyễn Khánh Hưng¹, Ngô Trọng Nghĩa^{2*}, Nguyễn Tấn Phát³

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, phường 4, quận 5, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Khoa Tài nguyên - Môi trường, Trường Đại học Kiên Giang, 320A quốc lộ 61, thị trấn Minh Lương, huyện Châu Thành, tỉnh Kiên Giang, Việt Nam

³Viện Công nghệ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 1A, TL29, phường Thạnh Lộc, quận 12, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 17/2/2023; ngày chuyển phản biện 20/2/2023; ngày nhận phản biện 13/3/2023; ngày chấp nhận đăng 16/3/2023

Tóm tắt:

Markhacanasin A (MA) là một cycloartane triterpenoid được phân lập từ lá cây Thiết đỉnh Cà Ná (*Markhamia stipulata* var. *canaense* V.S. Dang) thu thập tại tỉnh Ninh Thuận, Việt Nam. Nghiên cứu cho thấy, MA thể hiện hoạt tính gây độc mạnh trên dòng tế bào ung thư vú MCF-7 với $IC_{50} = 16,51 \pm 0,22 \mu M$. Tuy nhiên, cơ chế MA kích hoạt quá trình chết của tế bào theo chương trình (apoptosis) trong tế bào ung thư vú MCF-7 vẫn chưa được khám phá. Trong nghiên cứu này, các tác giả đánh giá tác động của MA lên quá trình apoptosis trên dòng tế bào ung thư vú MCF-7 bằng phương pháp phân tích tế bào theo dòng chảy, kết hợp phân tích mô hình docking phân tử trên caspase-3, caspase-8, caspase-9, Apaf-1 và survivin. Kết quả cho thấy, MA có tác dụng hoạt hoá quá trình chết của tế bào ung thư vú MCF-7 theo chương trình, thông qua cảm ứng caspase-3 *in vitro* và *in silico*, qua đó chứng minh tính kháng tế bào ung thư vú MCF-7 của phân tử này. Nghiên cứu cũng cung cấp những hiểu biết mới về cơ chế hoạt động của MA, đồng thời cho thấy tiềm năng của MA như một lựa chọn điều trị đầy hứa hẹn cho bệnh ung thư vú.

Từ khóa: caspase-3, Markhacanasin A, quá trình chết của tế bào theo chương trình, Thiết đỉnh Cà Ná.

Chỉ số phân loại: 1.4, 1.6

1. Đặt vấn đề

Thiết đỉnh Cà Ná thuộc chi *Makhamia*, họ Quao (*Bignoniaceae*) là loài thực vật mới được phát hiện tại xã Cà Ná, huyện Thuận Nam, tỉnh Ninh Thuận bởi V.S. Dang (2015) [1].

Theo thống kê hiện có khoảng 7 loài thuộc chi *Markhamia* đã được nghiên cứu về thành phần hóa học, chủ yếu là các dẫn xuất phenol, flavonoid, triterpenoid, anthraquinone, naphthoquinone... Trong một nghiên cứu trước đây, chúng tôi đã phân lập và đánh giá hoạt tính trên các dòng tế bào ung thư (HeLa, HepG2, MCF-7, Jurkat, NCI-H460) của 2 hợp chất là $1\alpha,3\beta,7\beta$ -trihydroxycycloart-24-en-28-oic acid (MA) và $1\alpha,3\beta,22$ -trihydroxycycloart-24-en-28-oic acid (Markhacanasin B) từ cao chiết ethyl acetate lá cây Thiết đỉnh Cà Ná. Thông qua phương pháp nhuộm Sulforhodamine B cho thấy, hợp chất MA gây độc đối với tất cả các dòng tế bào thử nghiệm. Trong số đó, MA thể hiện độc tính mạnh trên dòng tế bào MCF-7 với giá trị IC_{50} là $16,51 \pm 0,22 \mu M$ [2]. Một số nghiên cứu khác về dược lý của chi *Makhamia* cho thấy, các hợp chất cycloartane là musambin A, B, C và dẫn xuất musambioside A, B, C từ lá cây *M. lutea* được cô lập bởi D. Lacroix và cs (2009) [3] có khả năng ức chế dòng tế bào ung thư biểu mô. Nghiên cứu của D.M. El-Kersh và cs (2016) [4] cho thấy, dịch chiết cồn từ lá của *M. zanzibarica* có khả năng ức chế tế bào ung thư cổ tử cung với giá trị IC_{50} là $9,68 \mu g/ml$. Ngoài ra, kết quả nghiên cứu của M.B. Ibrahim và cs (2018) [5] cho thấy, mollic acid cô lập từ lá *M. tomentosa* có khả năng ức chế dòng ung thư cổ tử cung [5].

Apoptosis là một kiểu chết tế bào theo chương trình thông qua sự kích hoạt các protease tế bào là các caspase có vai trò phân cắt protein làm mất cấu trúc và chức năng của tế bào [6, 7]. Caspase-3 là protease

liên quan đến giai đoạn đầu của quá trình chết theo chương trình. Cụ thể, caspase này xúc tác cho sự phân cắt nhiều protein quan trọng của tế bào, đóng vai trò quan trọng trong quá trình ngưng tụ chất nhiễm sắc apoptotic và phân mảnh DNA [8-10]. Do đó, caspase-3 được xem là enzyme chủ chốt gây ra quá trình chết theo chương trình.

Các caspase liên quan đến quá trình apoptosis được chia thành 2 nhóm chính là caspase khơi mào (caspase-8, caspase-9) và caspase tác động (caspase-3 hoặc caspase-7) [11]. Do đó, quá trình kích hoạt caspase-8, caspase-9 hay kích hoạt trực tiếp caspase-3 sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình apoptosis của tế bào. Trong các nghiên cứu gần đây, quá trình kích hoạt caspase-3 thông qua caspase-9 có thể được thực hiện thông qua quá trình ức chế survivin, một protein thuộc họ IAPs, có tác dụng chống lại quá trình chết tế bào thông qua liên kết với procaspase-9, cytochrome C, Apaf-1 và ngăn chặn sự hình thành caspase-3 [12-14]. Survivin chỉ được biểu hiện quá mức đối với tế bào ung thư mà không được phát hiện ở tế bào thường [15, 16], cụ thể với dòng tế bào ung thư vú, survivin biểu hiện protein ở mức 70,7-90,2%. Trong nghiên cứu của S.I. Wanandi và cs (2020) [17], việc ức chế survivin đã được chứng minh là có liên quan đến quá trình kích hoạt caspase-3. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành xây dựng mô hình docking phân tử của hợp chất MA với caspase-3, caspase-8, caspase-9, Apaf-1 và survivin để chứng minh hoạt tính kháng ung thư mạnh trên dòng tế bào MCF-7 của MA thông qua cơ chế kích hoạt caspase-3.

Hiện chưa có nghiên cứu nào đánh giá cơ chế cảm ứng quá trình apoptosis lên tế bào ung thư vú MCF-7 của MA. Chính vì thế, nghiên cứu này được tiến hành nhằm xác định phần trăm tế bào ung thư vú MCF-7 dương tính caspase-3 sau khi xử lý với hoạt chất trên. Ngoài

*Tác giả liên hệ: Email: quoctrunghmd@gmail.com, ntngia@vnkgu.edu.vn

In silico and in vitro study on apoptosis in MCF-7 human breast cancer cells lines via caspase-3 activation of Markhacanasin A

Quoc Trung Nguyen^{1*}, Khanh Hung Nguyen¹,
Trong Nghia Ngo^{2*}, Tan Phat Nguyen³

¹Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University - Ho Chi Minh City,
227 Nguyen Van Cu Street, Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Faculty of Environment and Natural Resources, Kien Giang University,
320A Highway 61, Minh Luong Town, Chau Thanh District, Kien Giang Province, Vietnam

³Institute of Chemical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,
1A, TL29 Street, Thanh Loc Ward, District 12, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 17 February 2023; revised 13 March 2023; accepted 16 March 2023

Abstract:

Markhacanasin A (MA), a cycloartane-type triterpenoid was isolated from the leaves of *Markhamia stipulata* var. *canaense* V.S. Dang, collected in Ninh Thuan province, Vietnam. In our previous study, it was found that MA possessed potential cytotoxicity against MCF-7 human breast cancer cell lines, with an $IC_{50}=16.51\pm0.22$ μ M. However, the mechanism by which MA triggers apoptosis in the MCF-7 cells has not been explored yet. Therefore, this study has been conducted to investigate the mechanism of apoptosis induction in the MCF-7 cell lines by MA. The study utilised the flow cytometry method and molecular docking patterns analysis of caspase-3, caspase-8, caspase-9, Apaf-1, and survivin. Interestingly, the results have demonstrated that MA induces apoptosis in the MCF-7 cell line by activating the caspase-3 enzyme, both *in vitro* and *in silico*, which suggests that MA may have therapeutic potential as a breast cancer treatment agent. This study provides new insights into the mechanism of action of MA and highlights its potential as a promising therapeutic option for breast cancer.

Keywords: apoptosis, caspase-3, Markhacanasin A, *Markhamia stipulata* var. *canaense* V.S. Dang.

Classification numbers: 1.4, 1.6

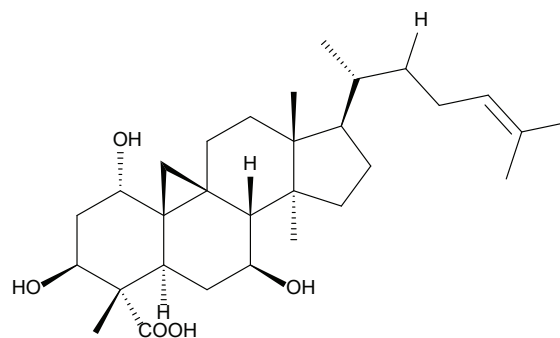
ra, mô hình docking phân tử của các protein liên quan đến con đường cascade như caspase-3, caspase-8, caspase-9, Apaf-1 và survivin cũng được xây dựng nhằm đánh giá khả năng liên kết của MA với các protein để xác nhận khả năng cảm ứng kích hoạt caspase-3.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Dòng tế bào ung thư vú (MCF-7) sử dụng trong nghiên cứu này được cung cấp bởi Viện Tế bào gốc, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.

MA được phân lập từ cao ethyl acetate của lá cây Thiết đỉnh Cà Ná với độ tinh khiết >99%. Cấu trúc hóa học của hợp chất (hình 1) được xác định dựa trên dữ liệu phổ IR, UV, HR-ESI-MS, 1D, 2D-NMR [2].



Hình 1. Cấu trúc của MA.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Nghiên cứu khả năng cảm ứng quá trình apoptosis của MA in vitro

Nuôi cấy tế bào và xử lý tế bào với MA: Phân tích apoptosis của tế bào ung thư vú MCF-7 được thực hiện theo phương pháp của H.S. Bagheri và cs (2020) [18] có hiệu chỉnh. Theo đó, tế bào được cấy vào đĩa 6 giếng với mật độ 100.000 tế bào trên 1 giếng. Tế bào sau đó được nuôi cấy trong môi trường DMEM-F12 bổ sung huyết thanh bò (FBS) ở nồng độ 10%, nhiệt độ 37°C, CO₂ 5% (v/v) trong 24 giờ. Sau 24 giờ nuôi cấy, tế bào được xử lý với MA ở các nồng độ 5, 10, 20 và 40 μ M trong 24 giờ tiếp theo. Đối chứng âm được xử lý với DMSO ở nồng độ 0,1%. Sau khi hoàn thành xử lý MA trong 24 giờ.

Nhuộm kháng thể: Sau 24 giờ xử lý MA ở các nồng độ nêu trên, tế bào được tách lên khỏi bề mặt nuôi cấy bằng dung dịch tách tế bào Detachment (Viện Tế bào gốc, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh). Nồng độ tế bào trong mỗi mẫu khoảng 2×10^5 và 1×10^7 tế bào/ml. Mẫu tế bào sau đó được đem đi nhuộm kháng thể để phát hiện sự hoạt động của caspase-3 bằng bộ kit PE Active Caspase-3 Apoptosis (Cat 550914, BD Bioscience, Úc) theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Rửa tế bào 2 lần bằng dung dịch PBS 1X, sau đó tái huyền phù tế bào trong dung dịch BD Cytofix/Cytoperm ở nồng độ 1×10^6 tế bào/0,5 ml. Ủ dung dịch chứa tế bào trong 20 phút ở nhiệt độ 4°C. Sau đó, ly tâm để tách bỏ dung dịch BD Cytofix/Cytoperm, thu cặn tế bào, rửa tế bào 2 lần trong dung dịch BD Perm/Wash 1X ở nhiệt độ phòng. Tái huyền phù tế bào trong dung dịch BD Perm/Wash 1X cùng với 10 μ l kháng thể và ủ ở nhiệt độ phòng trong 30 phút. Sau đó rửa mẫu trong 1 ml dung dịch BD Perm/Wash 1X và tái huyền phù trong 0,5 ml dung dịch BD Perm/Wash 1X rồi đem đi phân tích bằng máy FCM FACSJazz (BD Bioscience, Úc).

Xử lý số liệu: Phân tích kết quả được thực hiện bằng phần mềm FlowJo (ver.10.5.3). Các thí nghiệm được thực hiện 3 lần và kết quả được biểu thị bằng trung bình $\pm$ SD.

2.2.2. Nghiên cứu docking phân tử

Chuẩn bị ligand: Hợp chất MA được phác thảo bằng phần mềm Chemdraw Professional 16.0, sau đó được tối ưu hóa cấu trúc 3 chiều trên phần mềm MOE.2022 và năng lượng được giảm thiểu tối đa 0,0001 gradient.

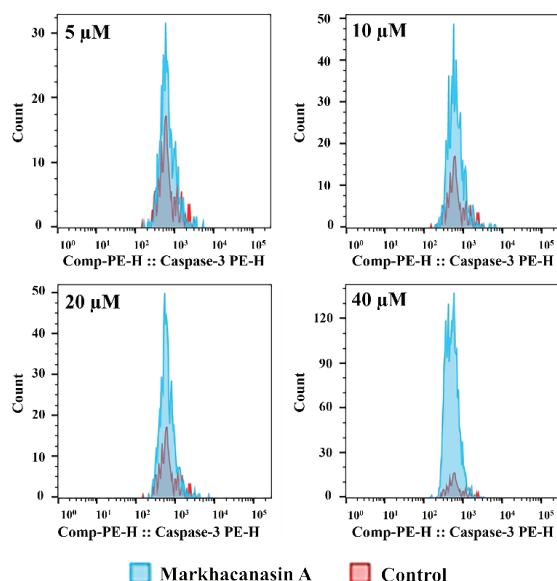
Chuẩn bị protein: Cấu trúc tinh thể của các protein caspase-3 (PDB ID: 2XYG), caspase-8 (PDB ID: 2C2Z), caspase-9 (PDB ID: 1NW9), survivin (PDB ID: 2RAW) và Apaf-1 (PDB ID: 1Z6T) thu được từ ngân hàng cơ sở dữ liệu protein RCSB (<http://www.rcsb.org>). Tất cả các phân tử nhỏ, nước và các phối tử đồng kết tinh được loại bỏ, chỉ giữ lại phân tử chất ức chế. Cấu trúc protein sau đó được cố định điện tích, hydrogen và được solvate trong pha khí sử dụng trường lực AMBER10:EHT. Cấu trúc protein sau đó được tối ưu hóa và xác định vùng tâm hoạt tính bằng công cụ Site Finder trên phần mềm MOE.

Quy trình docking phân tử: Quá trình docking phân tử được thực hiện trên phần mềm MOE.2022. Các thông số docking đã được điều chỉnh để các vùng dummy được chọn làm vùng docking. Phương pháp sắp xếp là triangle matcher, phương pháp tính điểm là London dG. Ngoài ra, phương pháp sàng lọc được chọn là induced receptors và GBVI/WSA, đây là phương pháp chấm điểm để lựa chọn 5 trong số 30 cấu trúc docking tốt nhất của ligand. Các cấu trúc thu được phải có điểm docking tốt nhất (docking score, DS) và giá trị rmsd_refined không cao hơn 3Å.

3. Kết quả và bản luận

3.1. Khả năng cảm ứng quá trình apoptosis in vitro

Tác động của MA từ cây Thiết đình Cà Nà lên quá trình apoptosis của tế bào ung thư vú MCF-7 được phân tích bằng kỹ thuật đếm tế bào dòng chảy ở các nồng độ MA trong môi trường nuôi cấy là 5, 10, 20 và 40 μM . Kết quả xác định tỷ lệ tế bào dương tính caspase-3 sau khi xử lý mẫu thử được trình bày ở hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của hoạt chất MA lên apoptosis của tế bào ung thư vú MCF-7.

Kết quả hình 2 cho thấy, tỷ lệ tế bào apoptosis tăng khi được xử lý với MA. Sau 24 giờ, tỷ lệ tế bào dương tính caspase-3 tăng lên $4,5 \pm 0,6\%$ ở nồng độ 5 μM MA, $6,6 \pm 0,4\%$ ở nồng độ 10 μM MA, $6,9 \pm 0,6\%$ ở nồng độ 20 μM MA và tăng đáng kể lên $19,4 \pm 0,9\%$ khi ở nồng độ 40 μM MA so với đối chứng khoảng $4,0 \pm 0,2\%$. Ở nồng độ xử lý 5 μM , không có sự khác biệt về tỷ lệ tế bào dương tính caspase-3

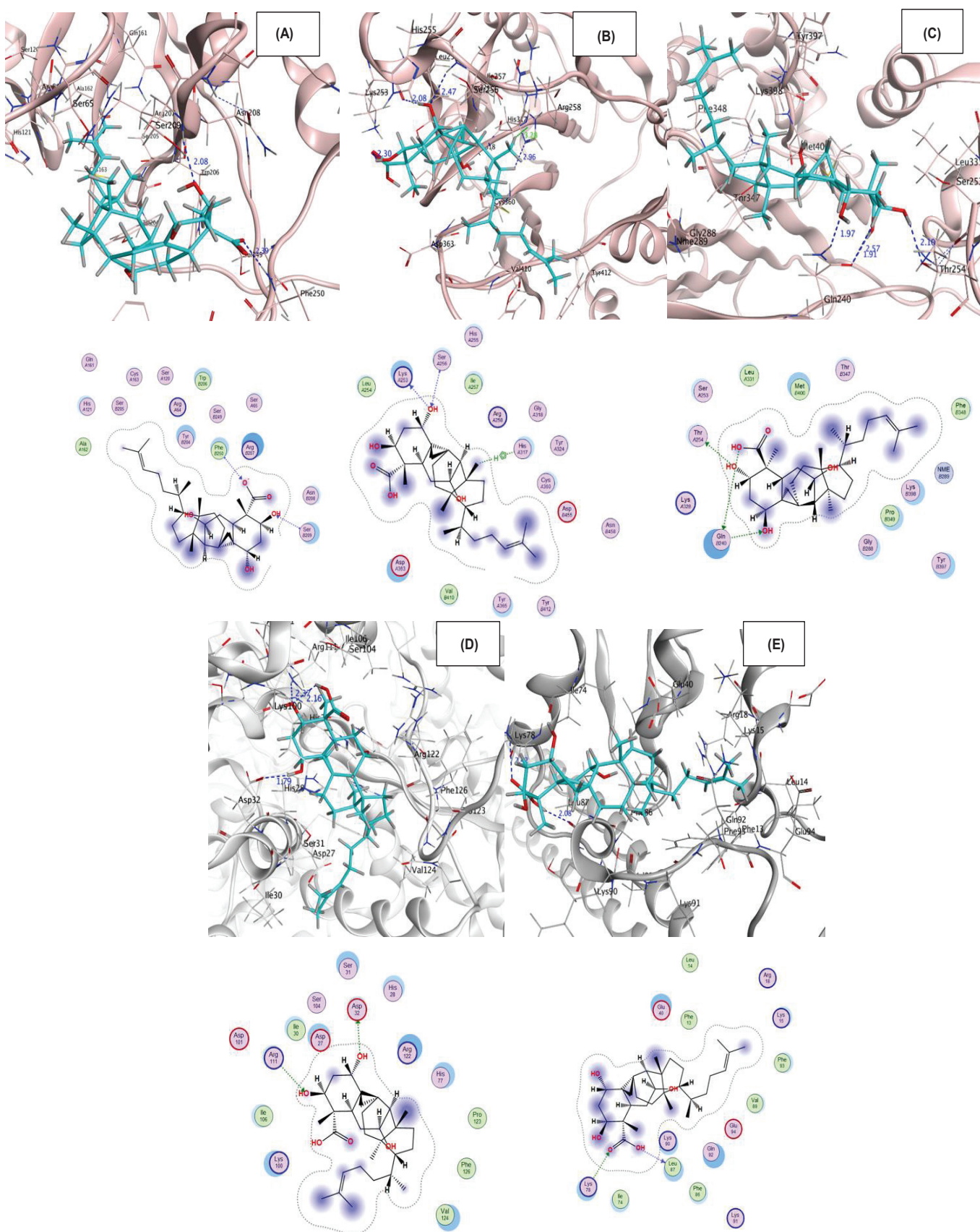
so với đối chứng. Có thể kết luận rằng, MA là một hợp chất có khả năng cảm ứng sự chết tế bào theo chương trình. Nghiên cứu trước đây của B. Ibrahim và cs (2013) [19] đã cho thấy dịch chiết ethanol của *M. tomentosa* có khả năng gây apoptosis trên tế bào ung thư cổ tử cung. Cụ thể, ở nồng độ 189 $\mu\text{g/ml}$, dịch chiết đã làm tăng tỷ lệ tế bào apoptosis sớm lên 25,9% so với đối chứng là 0,4% sau 24 giờ xử lý.

3.2. Khả năng liên kết với caspase của MA in silico

Mô hình docking phân tử của MA với các protein liên quan đến quá trình apoptosis trên dòng tế bào ung thư vú MCF-7 cho thấy, phân tử MA tương tác với nhiều amino acid tại trung tâm hoạt động của protein thông qua các liên kết hydrogen mạnh. Dựa trên con đường cascade kích hoạt caspase-3 để quá trình apoptosis diễn ra mạnh mẽ hơn, việc kích hoạt tốt hay khả năng tạo phức hợp caspase - hợp chất đích càng tốt và survivin bị ức chế càng mạnh thì hoạt tính gây chết tế bào ung thư càng cao [20]. Dựa trên kết quả thu được ở bảng 1 và mô hình tương tác 2D, 3D của MA với các protein, chúng tôi có thể chứng minh được khả năng kích hoạt caspase-3 của MA thông qua cơ chế kích hoạt trực tiếp caspase-3 hoặc gián tiếp dựa trên kích hoạt caspase-8, caspase-9 hay Apaf-1. MA có thể tạo liên kết hydrogen mạnh với Ser209 và Phe250 với giá trị năng lượng liên kết cao là 6,9606 Kcal/mol, giá trị này chỉ thấp hơn chất ức chế TQ8 (N-[(2S)-4-chloro-3-oxo-1-phenyl-butan-2-yl]-4-methyl-benzenesulfonamide) của caspase-3 và gần như tương đồng với 2 loại thuốc đang được sử dụng để điều trị ung thư vú ở người là Doxorubicin ($\text{IC}_{50}=4,39 \mu\text{M}$) [21] và Raxoflofen ($\text{IC}_{50}=10 \mu\text{M}$) [22]. Trong nghiên cứu của X. Ma và cs (2017) [23], một triterpenoid có khung tương tự với MA là ursolic acid (UA), nhóm carboxylic của UA hình thành liên kết hydrogen với Ser và Arg trên protein caspase-3 (PDB ID: 5I4C). Quá trình tương tác này cũng được quan sát trên mô hình 2D nhóm carboxylic của MA, có hình thành liên kết hydrogen với Phe và tương tác với Arg, ngoài ra còn có liên kết hydrogen với Ser (hình 3). Với những bằng chứng thu được từ mô hình docking phân tử, MA hình thành phức hợp tốt với caspase-3 và kích hoạt quá trình apoptosis, chứng minh tính kháng tế bào ung thư vú MCF-7 của phân tử này.

Bảng 1. Kết quả docking phân tử của MA, Native ligand (NL), chất đối chứng (Doxorubicin, Raxoflofen) với protein kích hoạt caspase.

Protein	Docking score (Kcal/mol)				Loại liên kết	AAs liên kết
	MA	NL	Doxorubicin	Raxoflofen		
Apaf-1 (PDB ID: 1Z6T)	-8,4969	-9,0508	-	-	H-donor	Asp32
					H-acceptor	Arg111
Caspase-3 (PDB ID: 2XYG)	-6,9606	-7,1375	-7,0313	-7,1838	H-acceptor	Ser209
					H-acceptor	Phe250
Caspase-8 (PDB ID: 2C2Z)	-6,8253	-8,4308	-7,5334	-7,6949	H-donor	Lys253
					H-acceptor	Ser256
					H-pi	His317
					H-donor	Thr254
Caspase-9 (PDB ID: 1NW9)	-6,4453	-	-7,3119	-7,9543	H-donor	Gln240
					H-acceptor	Gln240
Survivin (PDB ID: 2RAW)	-6,5513	-	-6,8293	-7,6180	H-donor	Leu87
					H-acceptor	Lys78



Hình 3. Mô hình docking phân tử 2D và 3D của MA với caspase-3 (A), caspase-8 (B), caspase-9 (C), Apaf-1 (D) và survivin (E).

Bên cạnh đó, MA cũng cho thấy kết quả tương tác tốt với Apaf-1, một protein khi kết hợp với cytochrome C sẽ tạo thành phức hợp apoptosome, tiền chất trong tổng hợp caspase-3; tương tác khá tốt với caspase-8 và caspase-9, các protein khởi mào cho quá trình apoptosis [24]. Đáng chú ý, trong quá trình nghiên cứu quá trình docking phân tử, MA cũng cho thấy khả năng ức chế khi tạo thành phức hợp với survivin, một protein ức chế quá trình apoptosis [20]. Nhìn chung, với kết quả thu được từ thử nghiệm *in silico*, MA cho thấy khả năng tương tác tốt với protein caspase, kích hoạt quá trình apoptosis thông qua cảm ứng caspase-3.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi nhận thấy hoạt chất MA có hoạt tính gây độc tế bào ung thư vú MCF-7 bằng cách gây ra quá trình chết tế bào theo chương trình. Phân tích docking phân tử đã cho thấy, MA có khả năng tương tác tốt với các protein caspase, kích hoạt quá trình apoptosis thông qua cảm ứng caspase-3. Kết quả của nghiên cứu này đã cho thấy MA được phân lập từ cây Thiết đỉnh Cà Nà tại tỉnh Ninh Thuận có tiềm năng phát triển như một loại thuốc chống ung thư. Tuy nhiên, để có kết luận chính xác hơn về con đường ức chế, cũng như vị trí cảm ứng của MA, các thử nghiệm về biểu hiện protein cần được thực hiện nhiều hơn, cũng như các nghiên cứu docking về tương tác của protein-protein, protein-protein-ligand cần được thực hiện thêm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] V.S. Dang (2015), "A new variety of *Markhamia stipulata* (Bignoniaceae) from Southern Vietnam", *Taiwania*, **60**(3), pp.129-132, DOI: 10.6165/tai.2015.60.129.
- [2] T.N. Ngo, N.M. Phan, T.D. Bui, et al. (2017), "Cytotoxic cycloartane triterpenoids from the leaves of *Markhamia stipulata* var. *canaense*", *Phytochemistry Letters*, **22**, pp.251-254, DOI: 10.1016/j.phytol.2017.10.020.
- [3] D. Lacroix, S. Prado, A. Deville, et al. (2009), "Hydroperoxy-cycloartane triterpenoids from the leaves of *Markhamia lutea*, a plant ingested by wild chimpanzees", *Phytochemistry*, **70**(10), pp.1239-1245, DOI: 10.1016/j.phytochem.2009.06.020.
- [4] D.M. El-Kersh, R.S. El Dine, D.R. Abou-Hussein, et al. (2016), "Cytotoxicity and chemical investigation of the aerial parts of *Markhamia zanzibarica* (Bojer Ex Dc.) K. Schum. (Bignoniaceae)", *Live Science Journal*, **13**(2), pp.22-26.
- [5] M. Ibrahim, A. Sowemimo, L. Venables, et al. (2018), "Biological evaluation of phytoconstituents from *Markhamia tomentosa* ethanolic leaf extract", *South African Journal of Botany*, **115**, pp.31-36, DOI: 10.1016/j.sajb.2017.12.014.
- [6] M.C. Maiuri, E. Zalcvar, A. Kimchi, et al. (2007), "Self-eating and self-killing: Crosstalk between autophagy and apoptosis", *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, **8**(9), pp.741-752, DOI: 10.1038/nrm2239.
- [7] T.N. Aung, Z. Qu, R.D. Kortschak, et al. (2017), "Understanding the effectiveness of natural compound mixtures in cancer through their molecular mode of action", *International Journal of Molecular Sciences*, **18**(3), DOI: 10.3390/ijms18030656.
- [8] J.C. Reed (2000), "Mechanisms of apoptosis", *The American Journal of Pathology*, **157**(5), pp.1415-1430, DOI: 10.1016/S0002-9440(10)64779-7.

- [9] A.G. Porter, R.U. Jänicke, (1999), "Emerging roles of caspase-3 in apoptosis", *Cell Death & Differentiation*, **6**(2), pp.99-104, DOI: 10.1038/sj.cdd.4400476.
- [10] H.Y. Chang, X. Yang, (2000), "Proteases for cell suicide: Functions and regulation of caspases", *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, **64**(4), pp.821-846, DOI: 10.1128/MMBR.64.4.821-846.2000.
- [11] Y. Shi (2004), "Caspase activation, inhibition, and reactivation: A mechanistic view", *Protein Science*, **13**(8), pp.1979-1987, DOI: 10.1110/ps.04789804.
- [12] M. Xiao, W. Li (2015), "Recent advances on small-molecule survivin inhibitors", *Current Medicinal Chemistry*, **22**(9), pp.1136-1146, DOI: 10.2174/0929867322666150114102146.
- [13] P.A. Quispe, M.J. Lavecchia, I.E. Leon (2019), "On the discovery of a potential survivin inhibitor combining computational tools and cytotoxicity studies", *Heliyon*, **5**(8), DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02238.
- [14] M.A. Martínez-Sifuentes, S. Bassol-Mayagoitia, M.P. Nava-Hernández, et al. (2022), "Survivin in breast cancer: A review", *Genetic Testing and Molecular Biomarkers*, **26**(9), pp.411-421, DOI: 10.1089/gtmb.2021.0286.
- [15] C.H.A. Cheung, C.C. Huang, F.Y. Tsai, et al. (2013), "Survivin-biology and potential as a therapeutic target in oncology", *Onco Targets and Therapy*, **6**, pp.1453-1462, DOI: 10.2147/OTT.S33374.
- [16] P.K. Jaiswal, A. Goel, R.D. Mittal (2015), "Survivin: A molecular biomarker in cancer", *The Indian Journal of Medical Research*, **141**(4), pp.389-397, DOI: 10.4103/0971-5916.159250.
- [17] S.I. Wanandi, A. Limanto, E. Yunita, et al. (2020), "In silico and in vitro studies on the anti-cancer activity of andrographolide targeting survivin in human breast cancer stem cells", *PLOS ONE*, **15**(11), DOI: 10.1371/journal.pone.0240020.
- [18] H.S. Bagheri, S.H. Rasta, S.M. Mohammadi, et al. (2020), "Low-level laser irradiation modulated viability of normal and tumor human lymphocytes in vitro", *Journal of Lasers in Medical Sciences*, **11**(2), pp.174-180, DOI: 10.34172/jlms.2020.29.
- [19] B. Ibrahim, A. Sowemimo, L. Spies, et al. (2013), "Antiproliferative and apoptosis inducing activity of *Markhamia tomentosa* leaf extract on HeLa cells", *Journal of Ethnopharmacology*, **149**(3), pp.745-749, DOI: 10.1016/j.jep.2013.07.040.
- [20] N. Albadari, W. Li, (2023), "Survivin small molecules inhibitors: Recent advances and challenges", *Molecules*, **28**(3), DOI: 10.3390/molecules28031376.
- [21] S. Peter, S. Alven, R.B. Maseko, et al. (2022), "Doxorubicin-based hybrid compounds as potential anticancer agents: A review", *Molecules*, **27**(14), DOI: 10.3390/molecules27144478.
- [22] D.E. Kim, Y. Kim, D.H. Cho, et al. (2015), "Raloxifene induces autophagy-dependent cell death in breast cancer cells via the activation of AMP-activated protein kinase", *Molecules And Cells*, **38**(2), pp.138-144, DOI: 10.14348/molcells.2015.2193.
- [23] X. Ma, Y. Zhang, Z. Wang, et al. (2017), "Ursolic acid, a natural nutraceutical agent, targets caspase3 and alleviates inflammation-associated downstream signal transduction", *Molecular Nutrition & Food Research*, **61**(12), DOI: 10.1002/mnfr.201700332.
- [24] F.S. Yu, A.C. Huang, J.S. Yang, et al. (2012), "Safrole induces cell death in human tongue squamous cancer SCC-4 cells through mitochondria-dependent caspase activation cascade apoptotic signaling pathways", *Environmental Toxicology*, **27**(7), pp.433-444, DOI: 10.1002/tox.20658.

Ảnh hưởng của bốc hơi nước ngầm đến nguồn bổ cập tự nhiên cho các thấu kính nước nhạt thuộc dải cồn cát ven biển khu vực Nam Trung Bộ

Nguyễn Thành Công¹, Nguyễn Huy Vương^{1*}, Vũ Đình Hùng¹, Phan Việt Dũng¹, Phạm Tuấn¹, Vũ Bá Thao¹, Trần Thị Lựu²

¹Viện Thủy Công, số 3, ngõ 95, phố Chùa Bộc, phường Trung Liệt, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 29/8/2023; ngày chuyển phản biện 31/8/2023; ngày nhận phản biện 12/9/2023; ngày chấp nhận đăng 15/9/2023

Tóm tắt:

Dải cồn cát ven biển Nam Trung Bộ là khu vực có mực nước ngầm nằm nông, thành phần thạch học của đới thông khí chủ yếu là cát hạt mịn đến hạt vừa, có kích thước lỗ rỗng lớn. Tại các dải cồn cát này, thảm phủ thực vật thưa thớt, số giờ nắng trong năm lớn, nhiệt độ không khí và lượng bốc hơi bề mặt cao, các điều kiện trên thuận lợi cho quá trình bốc hơi từ bề mặt nước ngầm. Nghiên cứu này sử dụng phương pháp đo bốc hơi trực tiếp bằng Lysimeter (LS) theo nguyên lý cân bằng nước. Các trạm đo LS được đặt tại Đà Nẵng, Phú Yên và Bình Thuận để quan trắc lượng nước ngầm mất đi do bốc hơi trong điều kiện thực tế với mực nước ngầm được mô phỏng ở độ sâu 0,9 m. Kết quả quan trắc cho thấy, tổng lượng bốc hơi nước ngầm năm 2022 tại trạm Đà Nẵng là 259,9 mm, Phú Yên 335,6 mm và Bình Thuận là 377,0 mm. Với mực nước ngầm được thực nghiệm ở độ sâu 0,9 m thì hàng năm lượng bốc hơi nước ngầm đã làm giảm độ sâu mực nước của tầng chứa nước tại Đà Nẵng, Phú Yên, Bình Thuận lần lượt là 0,64, 0,78 và 0,92 m.

Từ khóa: bốc hơi nước ngầm, cồn cát ven biển, Lysimeter, Nam Trung Bộ.

Chỉ số phân loại: 1.5

1. Đặt vấn đề

Bốc hơi nước ngầm là quá trình chuyển từ thể lỏng sang thể khí của nước ngầm thông qua đới thông khí đi vào khí quyển. Quá trình này diễn ra tại các khu vực có mực nước ngầm nằm nông, độ rỗng của đới thông khí lớn, nhiệt độ bề mặt đất cao, độ ẩm không khí thấp và vận tốc gió lớn. Bốc hơi nước ngầm là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến lượng bổ cập tự nhiên nước ngầm, đặc biệt là đối với các dải cồn cát ven biển.

Khu vực Nam Trung Bộ bao gồm các tỉnh/thành phố: Đà Nẵng, Quảng Nam, Quảng Ngãi, Bình Định, Phú Yên, Khánh Hòa, Ninh Thuận và Bình Thuận. Vùng ven biển khu vực này có những dải cồn cát với tổng diện tích vào khoảng 5,415 km². Tại các dải cồn cát ven biển, nước nhạt chủ yếu tồn tại trong tầng chứa nước qh thuộc thành tạo holocen, có nguồn gốc sông (aQ₁³), sông biển (amQ₂³) và biển gió (mvQ₂³). Thành phần thạch học của tầng chứa nước này chủ yếu là cát hạt vừa màu xám trắng, xám vàng, mực nước ngầm nằm nông và thay đổi theo mùa (0,1-3,8 m vào mùa mưa và 1,6-6,2 m vào mùa khô) [1-8].

Khí hậu trên địa bàn nghiên cứu được chia thành 3 tiểu vùng: (1) Tiểu vùng Đà Nẵng - Bình Định có lượng mưa trung bình năm 2000-2500 mm, mùa mưa bắt đầu từ tháng 8 đến tháng 12. Phần lớn tổng lượng mưa diễn ra vào mùa mưa, chiếm 77-88% so với lượng mưa trung bình năm, chủ yếu tập trung vào 4 tháng cuối năm (tháng 9-12, chiếm 72-80%). Số giờ nắng hàng năm khoảng 2042-2200 giờ, các tháng có số giờ nắng nhiều nhất là tháng 5-6 đạt 231,3-256,8 giờ, tháng có số giờ nắng ít nhất là tháng 12 đạt 33-65,8 giờ. Độ ẩm không khí trung bình năm thay đổi từ 79 đến 85%. Nhiệt độ trung bình tháng vào khoảng 26,2°C và thường thay đổi từ 21,4 đến 30,4°C. Lượng bốc hơi bề mặt trung bình năm thay đổi từ 898 đến 1086 mm; (2) Tiểu vùng Phú Yên - Khánh Hòa có lượng mưa trung bình hàng năm từ

1500 đến 2000 mm, lượng mưa tập trung vào tháng 9-12, từ tháng 1-8 lượng mưa phân bố rải rác, đặc biệt từ tháng 2-3 hàng năm lượng mưa đạt mức cực tiểu, chiếm 1-3% so với lượng mưa trung bình hàng năm. Số giờ nắng hàng năm khoảng 2538,4-2506,2 giờ, số giờ nắng nhiều nhất là từ tháng 3-5, đạt 246,1-273,8 giờ. Độ ẩm không khí trung bình năm thay đổi từ 76 đến 81%. Nhiệt độ trung bình tháng vào khoảng 26,9°C và thường thay đổi từ 23,2 đến 29,5°C. Lượng bốc hơi bề mặt trung bình năm thay đổi từ 1372 đến 1444 mm; (3) Tiểu vùng Bình Thuận - Ninh Thuận, lượng mưa trung bình hàng năm khoảng 1100-1700 mm, lượng mưa tập trung vào tháng 5-10, chiếm 80% so với lượng mưa trung bình năm. Từ tháng 11 đến tháng 4 năm sau, lượng mưa phân bố rải rác, đặc biệt từ tháng 2-3 hàng năm lượng mưa đạt mức cực tiểu (khoảng 0,1-1,4 mm). Số giờ nắng hàng năm khoảng 2814,2 đến 2925,3 giờ, tháng có số giờ nắng nhiều nhất là tháng 2-3, đạt 270,2-304,8 giờ/tháng. Độ ẩm không khí trung bình năm thay đổi từ 77 đến 80%. Lượng bốc hơi bề mặt trung bình năm thay đổi từ 1435 đến 1844 mm. Tốc độ gió bình quân hàng năm tại khu vực ven biển Nam Trung Bộ đạt 1,3-3,7 m/s [9-16].

Kết quả điều tra, thu thập số liệu kết hợp tài liệu khảo sát thực tế của nhóm tác giả cho thấy, đây là khu vực có mực nước ngầm nằm nông, thành phần thạch học của đới thông khí có độ rỗng lớn, thảm phủ thực vật thưa thớt, nhiệt độ không khí cao, số giờ nắng trong năm lớn, lượng bốc hơi bề mặt cao, các điều kiện nêu trên rất thuận lợi cho quá trình bốc hơi từ bề mặt nước ngầm.

Trên cơ sở quan trắc lượng bốc hơi nước từ mặt nước ngầm của tầng chứa nước qh trong năm 2022 tại 3 trạm Đà Nẵng, Phú Yên, Bình Thuận (hình 1), nghiên cứu này công bố các quan hệ giữa lượng bốc hơi nước ngầm với các yếu tố khí hậu, từ đó đánh giá ảnh hưởng của quá trình bốc hơi nước ngầm đến lượng bổ cập tự nhiên cho thấu kính nước nhạt trong các dải cồn cát ven biển Nam Trung Bộ.

*Tác giả liên hệ: Email: huyvuongdkt@gmail.com

Effects of groundwater evaporation on the natural recharge to groundwater lenses residing in coastal dunes in Southern Central Vietnam

Thanh Cong Nguyen¹, Huy Vuong Nguyen^{1*},
Dinh Hung Vu¹, Viet Dung Phan¹, Tuan Pham¹,
Ba Thao Vu¹, Thi Luu Tran²

¹Hydraulic Construction Institute, No. 3, Lane 95, Chua Boc Street,
Trung Liet Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

²University of Science, Vietnam National University - Hanoi, 334 Nguyen Trai Street,
Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

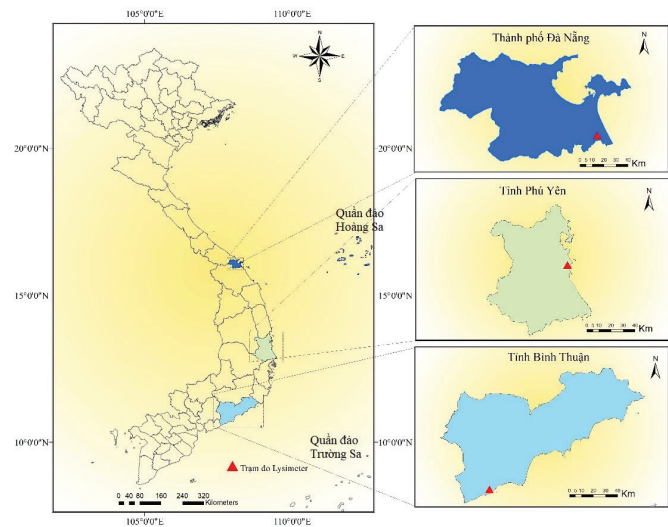
Received 29 August 2023; revised 12 September 2023; accepted 15 September 2023

Abstract:

Groundwater lenses in the coastal dunes along the South Central coast of Vietnam are often of shallow table. The lithologic composition of the vadose zone in these areas is mainly fine to medium-grained sand, characterised by high porosity. The vegetation is sparse, the annual time of sunrise is long, the air temperature and surface evaporation are high. The above-mentioned conditions are favourable for the evaporation of the groundwater. This study utilised direct evaporation measurement by Lysimeter (LS) according to the principle of water balance. The LS measurement is designed to simulate the groundwater level at a depth of 0.9 m to monitor groundwater loss due to evaporation corresponding to the conditions of natural climate and the vadose zones. Monitoring results showed that the total amount of groundwater evaporation in 2022 at three stations Da Nang, Phu Yen and Binh Thuan is 259.9, 335.6, and 377.0 mm, respectively. With the assumed groundwater level at a depth of 0.9 m, the annual amount of groundwater evaporation has caused the reduction in the groundwater level in the aquifer in Da Nang, Phu Yen and Binh Thuan by 0.64, 0.78, and 0.92 m, respectively.

Keywords: coastal dunes, groundwater evaporation, Lysimeter, Southern Central Vietnam.

Classification number: 1.5



Hình 1. Sơ đồ vị trí 3 trạm quan trắc bốc hơi nước ngầm.

2. Phương pháp và nội dung nghiên cứu

2.1. Một số phương pháp ước lượng bốc hơi

Các nguyên tắc vật lý cơ bản của sự bay hơi từ đất liền được hình thành từ thế kỷ XIX và đầu thế kỷ XX. Theo A.P. Vershinin (2009) [17] vòng tuần hoàn của nước trong tự nhiên có mối liên hệ chặt chẽ với sự bay hơi, lý thuyết bay hơi đã được chuẩn hóa bằng toán học (định luật Dalton). Tuy nhiên, định luật Dalton chỉ đúng với mặt nước tự do, trong khi đó bốc hơi từ đất là một quá trình phức tạp hơn nhiều.

Hiện nay có 7 nhóm phương pháp cho phép giải bài toán ước lượng lượng nước bốc hơi từ đất liền. Cụ thể:

Nhóm 1 - Bốc hơi nước từ đất liền quan đến độ ẩm của đất, sự bốc hơi nước phụ thuộc tuyến tính vào độ ẩm, khi đất trở nên khô hơn, tốc độ bay hơi có xu hướng giảm mạnh và sau đó trở nên ít bị thay đổi. Sự phụ thuộc giữa các yếu tố này hình thành nên phương pháp cân bằng năng lượng - nước, Đại diện cho nhóm này là A.I. Budagovsky (1980) [18] và H.L. Penman (1948) [19].

Nhóm 2 - Bốc hơi được coi là số hạng dư của phương trình cân bằng nước cho một vùng đất, chẳng hạn một lưu vực sông, được gọi là phương pháp cân bằng nước, Đại diện cho nhóm này là A.A. Sokolov và cs (1974) [20].

Nhóm 3 - Sự bay hơi phụ thuộc vào lượng mưa và khả năng thoát hơi nước tiềm năng. V.J. Mezentsev (1955) [21] đã phân tích dữ liệu về cân bằng nước ở các lưu vực sông khác nhau, dựa trên các nghiên cứu về quan hệ giữa lượng bốc hơi với lượng mưa và các thành phần cân bằng nước khác.

Nhóm 4 - Nhóm này quan niệm bốc hơi từ đất được xem là quá trình truyền hơi nước từ bề mặt bốc hơi vào khí quyển. A.S. Monin và cs (1954) [22] đã cải tiến phương trình khuếch tán rối để mô tả sự bay hơi này.

Nhóm 5 - Nhóm này nghiên cứu về sự thoát hơi nước của thực vật và chứng minh rằng sự thoát hơi nước của thực vật trong điều

kiện bình thường vượt quá nhu cầu nước thực sự của thực vật. Các nghiên cứu thuộc nhóm này đã chứng minh khá thuyết phục rằng, sự thoát hơi nước phụ thuộc vào điều kiện khí hậu, tuổi, loại cây trồng, độ ẩm của đất và độ thoáng khí của đất, từ đó đưa ra thuật ngữ “đường cong tiêu thụ nước sinh học” (hay hệ số sinh học) đặc trưng cho mối quan hệ giữa lượng thoát hơi nước và các điều kiện khí tượng. Cách tiếp cận này được áp dụng rộng rãi để phát triển các phương pháp sinh khí hậu.

Nhóm 6 - Phương pháp xây dựng trên cơ sở tư liệu viễn thám. Trong phương pháp này, bốc hơi được xác định là một số hạng còn lại của phương trình cân bằng nước của khí quyển thông qua hiệu số giữa lượng mưa, lượng thoát hơi nước trong khí quyển và sự thay đổi hàm lượng ẩm trong khối không khí phía trên lãnh thổ nghiên cứu. O.A. Drozdov và cs (1965) [23] đã sử dụng phương pháp này để nghiên cứu cân bằng nước tại hồ Great lake.

Nhóm 7 - Các nghiên cứu thuộc nhóm này dựa trên cơ sở thiết lập quan hệ thực nghiệm giữa bốc hơi và các thành phần khí tượng thủy văn. Các công bố của nhóm chủ yếu dựa trên thí nghiệm đặc biệt đo trực tiếp lượng bốc hơi tại khu vực nghiên cứu, như trong nghiên cứu của C.W. Thornthwaite và cs (1957) [24].

Mỗi phương pháp đều có ưu và nhược điểm riêng: Phương pháp cân bằng nước được áp dụng khi ước tính lượng bốc hơi trung bình năm trong thời gian dài; khi ước tính lượng bốc hơi hàng tháng hay theo mùa áp dụng phương pháp cân bằng năng lượng, phương pháp khí động học, hay phương pháp thực nghiệm.

2.2. Phương pháp xác định lượng bốc hơi bằng LS

Hiện nay, có nhiều phương pháp thực nghiệm để xác định lượng bốc hơi nước như: đĩa bốc hơi, ống Pitche, LS..., mỗi phương pháp đều có ưu nhược điểm nhất định. LS xác định lượng bốc hơi có độ chính xác cao, dễ sử dụng. Trên thế giới, LS thường được sử dụng để đo lượng bốc hơi trực tiếp bằng cách ghi lại lượng mưa tại một khu vực nhận được và số lượng mất đi qua đất, lượng nước bị mất đi do bốc hơi có thể tính toán được. LS có thể khác nhau về kích thước và độ sâu, chủ yếu phụ thuộc vào mục đích nghiên cứu: LS cỡ lớn (diện tích bề mặt khoảng 2-10 m² và độ sâu 2-4 m) đến cỡ trung bình (diện tích bề mặt <1 m² và độ sâu tối đa là 1,5 m) được sử dụng để đo tổng lượng bốc hơi, tức là cây trồng cộng với đất [25-30].

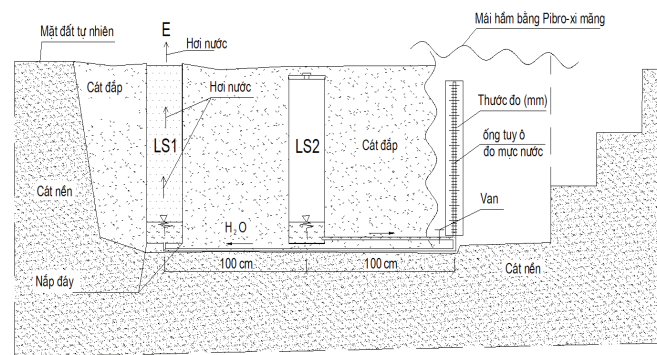
Kết hợp thí nghiệm bốc hơi bằng LS và mô phỏng bằng mô hình Hydrus-1D, T. Yang và cs (2021) [31] đã nghiên cứu sự biến đổi lượng bốc hơi của đất dưới các điều kiện độ sâu nước ngầm khác nhau ở Horqin sandy land, Trung Quốc. Kết quả cho thấy, với sự gia tăng độ sâu của nước ngầm, sự bốc hơi của đất và bổ cập của nước ngầm giảm. Trong nghiên cứu này, việc bổ sung nước ngầm nhỏ hơn 21% lượng bốc hơi của đất đối với độ sâu của nước ngầm được thí nghiệm. Hàm lượng nước trong đất ở độ sâu 60 cm ít bị ảnh hưởng bởi hiệu quả bay hơi khi độ sâu nước ngầm trung bình là 61 cm trong thời gian thử nghiệm, sự bốc hơi của đất không bị ảnh hưởng bởi nước ngầm khi độ sâu nước ngầm sâu hơn 239 cm. Cùng nghiên cứu về tương quan giữa lượng bốc hơi và

mức nước ngầm, Z. Wang và cs (2020) [32] đã thiết lập 2 mô hình tính toán lượng bốc hơi của nước ngầm ngày không mưa, sau đó tính toán mô hình giảm lượng bốc hơi của nước ngầm vào những ngày mưa trên 2 loại đất. Kết quả cho thấy rằng, hệ số bốc hơi bị ảnh hưởng bởi cả độ sâu và khả năng bốc hơi của nước bề mặt, ở độ sâu mức nước ngầm dưới 3 m thì độ bốc hơi rất nhỏ gần như không thay đổi và có thể coi là không bốc hơi.

Trên cơ sở phân tích các kết quả nghiên cứu lý thuyết cũng như các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình bốc hơi, nhóm nghiên cứu đã lựa chọn phương pháp đo bốc hơi bằng LS theo nguyên lý cân bằng nước.

2.3. Thực nghiệm quan trắc bốc hơi bằng LS tại khu vực nghiên cứu

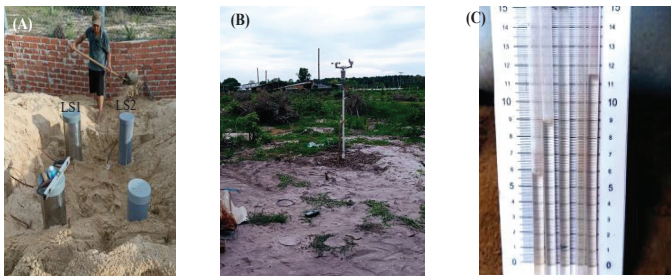
Trong nghiên cứu này, 3 trạm đo LS được bố trí tại Đà Nẵng (tọa độ x=1766701,035, y=552400,212), Phú Yên (tọa độ x=11463365,402, y=586640,119) và Bình Thuận (tọa độ x=1181591,021, y=422582,372). Vị trí trạm quan trắc và sơ đồ thí nghiệm được thể hiện ở hình 1 và 2.



Hình 2. Sơ đồ thí nghiệm đo bốc hơi.

Trạm đo LS bao gồm: (1) Máy đo bốc hơi bao gồm 2 ống được làm từ PVC ký hiệu LS1 và LS2 có đường kính 20,0 cm và chiều dài LS1=110 cm, LS2=100 cm. LS1 và LS2 được kết nối ở dưới bằng một đường ống có đường kính 2,1 cm cho phép lưu thông nước với nhau; (2) Panel có thước đo chia vạch 1 mm gắn với ống quan trắc nối với LS2 được làm từ ống nhựa trong suốt đường kính 1 cm; (3) Thiết bị đo khí tượng tự động gồm: lượng mưa, nhiệt độ, độ ẩm không khí, gió...

Nguyên lý hoạt động: Ống chứa mẫu đất (LS1) có nắp đậy ở phía đáy và một đĩa đục lỗ dùng để lắp đặt đường ống nối với ống chứa nước (LS2) đảm bảo nước vào cột đất một cách đồng đều. Ống chứa nước (LS2) được bịt kín ở 2 đầu (trên và dưới) và phía trên cấu tạo bằng nắp vặn để tiếp thêm nước (trong trường hợp lượng bốc hơi lớn). Lượng bốc hơi hàng ngày từ cát trong LS1 luôn được bổ cập bằng lượng nước cấp từ LS2 để đảm bảo mực nước trong LS1 luôn cố định. Lượng nước hao hụt trong LS2 được xác định trên panel thông qua ống nối với LS2 chính là lượng nước bổ sung cho LS1 khi bốc hơi. Lượng nước bổ cập (nước mưa) được ngấm xuống đến mực nước tĩnh trong LS1 sẽ chảy ra ngoài và được thu vào ống đong xác định lượng nước bổ cập (hình 3).



Hình 3. Thi công lắp đặt LS và quan trắc đo đạc các thông số bốc hơi nước. (A) Lắp đặt LS; (B) Trạm đo khí tượng tự động; (C) Thước đo.

Quy trình thí nghiệm gồm 2 bước:

Bước 1: Sau khi lắp đặt xong các thiết bị, mở van khóa, đổ nước vào thùng đo LS2 đến mực nước khoảng 10 cm (tương đương độ sâu 0,9 m nước tính từ bề mặt LS), tiếp tục bổ sung nước vào ống đo cho đến khi đất trong ống LS1 bão hòa mực nước trong 2 ống bằng nhau, sau 30 phút mực nước không đổi ở khoảng đo là 10 cm thì tiến hành khóa van và quan trắc lượng nước hao hụt trong ống LS1 thể hiện trên thước đo. Lượng nước hao hụt này được ghi lại chính xác đến 1 mm, đây chính là lượng bốc hơi trong ống LS1:

$$En = H_{t18} - H_{s18} \quad (1)$$

trong đó: En : lượng bốc hơi hằng ngày (mm); H_{t18} : mực nước trên thước đo trước khi mở van lúc 18 giờ ngày đo (mm); H_{s18} : mực nước trên thước đo sau khi mở van lúc 18 giờ 20 phút ngày hôm trước (mm).

Bước 2: Thời điểm quan trắc lượng bốc hơi nước thường giảm vào ban đêm khi nhiệt độ không khí giảm từ cao xuống thấp, do đó thời gian quan trắc lượng bốc hơi là 7 giờ sáng và 18 giờ chiều. Đồng thời với quá trình quan trắc trên, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình bốc hơi là nhiệt độ và độ ẩm không khí (trong hầm và ngoài trời) cũng được xác định. Các yếu tố nhiệt độ và độ ẩm không khí thay đổi mạnh trong ngày, thường vào các thời điểm: buổi sáng (nhiệt độ bắt đầu tăng), buổi trưa (nhiệt độ cao nhất), chiều tối (nhiệt độ bắt đầu giảm thấp) và nửa đêm (nhiệt độ thấp nhất) được xác định bằng nhiệt ẩm kế tự động.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả trình bày kết quả đo trực tiếp lượng bốc hơi nước từ mực nước ngầm bằng LS và xây dựng mối quan hệ giữa lượng bốc hơi đó với các yếu tố ảnh hưởng như: độ sâu mực nước ngầm, nhiệt độ, lượng bốc hơi bề mặt, nhiệt độ không khí và lượng mưa. Mực nước ngầm trong nghiên cứu này được duy trì cố định ở độ sâu 0,9 m so với bề mặt tự nhiên, lượng nước ngầm mất đi do bốc hơi cũng được dùng để xây dựng quan hệ với biến thiên của mực nước ngầm trong quá trình đo.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Thông số địa chất thủy văn của đới thông khí

Khả năng thoát hơi nước từ mực nước ngầm phụ thuộc vào độ ẩm, hệ số rỗng của đới thông khí và khả năng cung cấp nước của tầng chứa nước. Kết quả thí nghiệm cho thấy, thành phần thạch học của đới thông khí tại khu vực thí nghiệm chủ yếu là cát, kích

thước lỗ rỗng lớn, mức độ lưu thông nước cao, cụ thể các thông số được trình bày ở bảng 1. Về chất lượng nước, kết quả đo trực tiếp của nhóm tác giả tại các giếng đào, khoan của người dân cho thấy, tại trạm Đà Nẵng pH thay đổi từ 5,02-9,4, độ mặn <0,02‰; tại trạm Phú Yên pH thay đổi từ 7,42-12,2, độ mặn 0,01-0,04‰; tại Bình Thuận pH thay đổi từ 5,3-7,5, độ mặn 0,01-0,03‰.

Bảng 1. Các thông số địa chất thủy văn của đới thông khí.

Vị trí thí nghiệm	Thành phần hạt (%)		Độ ẩm W (%)	Khối lượng thể tích γ (g/cm ³)		Khối lượng riêng Δ (g/cm ³)	Hệ số rỗng e	Độ lỗ rỗng n (%)	Hệ số thấm K (cm/s)
	Cát (2-0,05 mm)	Bụi (0,05-0,01 mm)		Khô	Tự nhiên				
Đà Nẵng	97,00	3,00	5,70	1,57	1,66	2,65	0,69	40,8	$4,96 \times 10^{-3}$
Phú Yên	99,10	0,90	3,30	1,51	1,56	2,64	0,75	42,8	$5,12 \times 10^{-3}$
Bình Thuận	93,80	6,20	8,70	1,55	1,68	2,63	0,70	41,1	$4,96 \times 10^{-3}$

3.2. Kết quả quan trắc lượng bốc hơi từ nước ngầm

Thời gian quan trắc lượng bốc hơi từ mực nước ngầm tại các điểm tiến hành theo 4 đợt: đợt 1 từ ngày 17/1/2022 đến ngày 31/1/2022; đợt 2 từ ngày 16/6/2022 đến ngày 30/6/2022; đợt 3 từ ngày 7/9/2022 đến ngày 21/9/2022; đợt 4 từ ngày 5/12/2022 đến ngày 19/12/2022.

Kết quả quan trắc trong năm 2022 cho thấy, tổng lượng bốc hơi nước ngầm tại trạm Đà Nẵng là 259,9 mm, trung bình ngày thay đổi từ 0,13 đến 0,4 mm trong mùa mưa và từ 0,67 đến 1,4 mm trong mùa khô. Tại trạm Phú Yên tổng lượng bốc hơi nước ngầm là 335,6 mm, trung bình ngày thay đổi từ 0,13 đến 0,2 mm trong mùa mưa và từ 1,13 đến 1,47 mm trong mùa khô. Tại trạm Bình Thuận tổng lượng bốc hơi nước ngầm là 377,0 mm, trung bình ngày thay đổi từ 0,58 đến 1,2 mm trong mùa mưa và từ 0,87 đến 1,48 mm trong mùa khô (bảng 2).

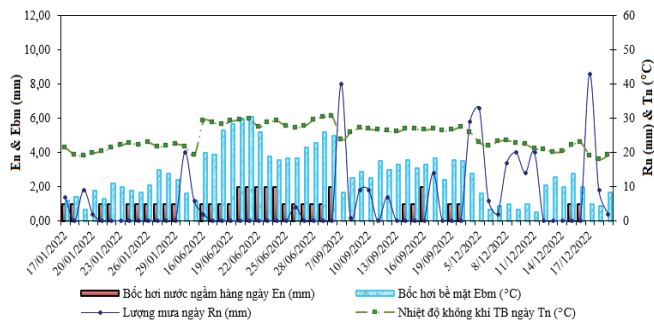
Bảng 2. Lượng bốc hơi tại các trạm quan trắc năm 2022.

Trạm quan trắc	En ngày trong tháng (mm/ngày)				En theo mùa (mm/mùa)		En trung bình năm 2022 (mm)
	Tháng				Mùa khô*	Mùa mưa*	
	1	6	9	12			
Đà Nẵng	0,67	1,40	0,40	0,13	219,1	40,8	259,9
Phú Yên	1,47	1,13	0,20	0,13	315,5	20,1	335,6
Bình Thuận	0,87	1,48	0,58	1,20	187,0	189,9	377,0

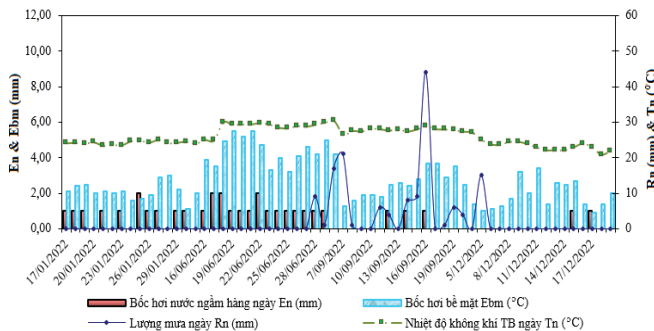
*: số tháng mùa mưa và mùa khô tại các trạm nghiên cứu được trình bày ở mục 1.

3.3. Phân tích quan hệ giữa lượng bốc hơi nước ngầm và một số yếu tố khí hậu

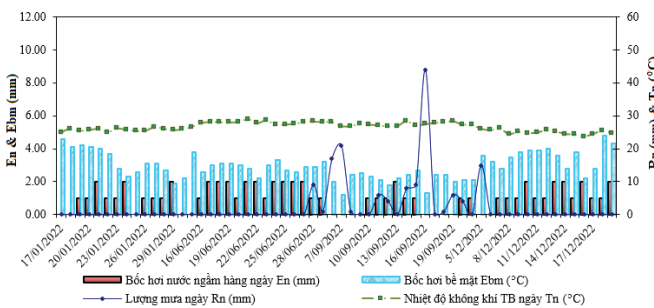
Quan hệ giữa lượng bốc hơi nước ngầm trung bình ngày En (mm) với các yếu tố khí hậu: lượng mưa ngày R_n (mm) [33], nhiệt độ trung bình ngày T_n (°C) và lượng bốc hơi bề mặt E_{bm} (mm) [34] tại 3 trạm quan trắc được thể hiện ở các hình 4-6.



Hình 4. Biểu đồ quan hệ giữa lượng bốc hơi nước ngầm với các yếu tố khí hậu tại trạm Đà Nẵng.



Hình 5. Biểu đồ quan hệ giữa lượng bốc hơi nước ngầm với các yếu tố khí hậu tại trạm Phú Yên.



Hình 6. Biểu đồ quan hệ giữa lượng bốc hơi nước ngầm với các yếu tố khí hậu tại trạm Bình Thuận.

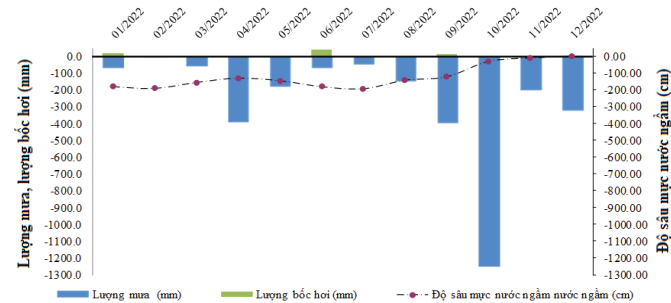
Quá trình bốc hơi nước ngầm diễn ra trong tất cả các ngày không mưa và có mưa nhỏ. Mưa có thể làm giảm nhiệt độ bề mặt của đất, bổ sung độ ẩm cho đất, làm giảm lượng bốc hơi từ nước ngầm. Tuy nhiên, sau thời gian mưa thì lượng bốc hơi mặt đất sẽ tăng cao. Lượng bốc hơi nước ngầm đồng điệu với lượng bốc hơi bề mặt, khác nhau ở chỗ lượng bốc hơi bề mặt diễn ra trong tất cả các ngày, kể cả ngày mưa.

Độ chặt và thành phần cấp phối của đất cũng làm thay đổi tốc độ bốc hơi. Cụ thể: đất cát hạt mịn, cát pha tại Đà Nẵng, Bình Thuận có lượng bốc hơi cao hơn so với cát hạt trung, hạt thô tại Phú Yên. Nguyên nhân do cát tại Phú Yên khá sạch và đều hạt, kích thước lỗ rỗng lớn nên chiều cao mao dẫn của nước ngầm thấp hơn so với khu vực khác, không khí trong các lỗ rỗng cũng làm giảm tác động của nhiệt độ bề mặt xuống sâu.

3.4. Phân tích ảnh hưởng của lượng bốc hơi nước ngầm đến lượng bổ cập tự nhiên cho tầng chứa nước holocen

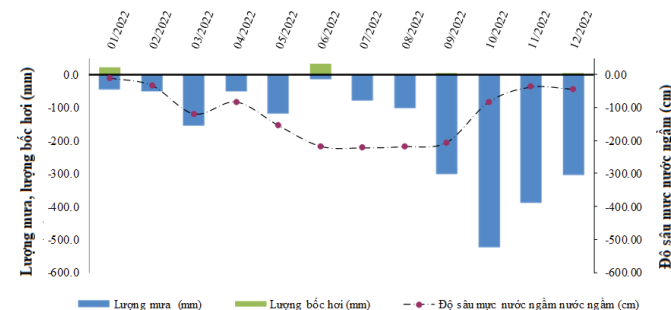
3.4.1. Động thái nước dưới đất của tầng chứa nước tại các trạm quan trắc

Động thái nước dưới đất là một trong các yếu tố quan trọng để xác định nguồn gốc hình thành trữ lượng nước dưới đất cho các tầng chứa nước. Trong nghiên cứu này, động thái nước dưới đất được xác định dựa trên mối quan hệ giữa dao động mực nước ngầm và lượng mưa trong năm 2022. Dựa trên số liệu quan trắc lượng mưa và độ sâu mực nước ngầm tại các trạm quan trắc trong năm 2022, nhóm tác giả đã thành lập quan hệ giữa mực nước ngầm và lượng mưa tháng thể hiện ở các hình 7-9.



Hình 7. Biểu đồ quan hệ giữa lượng mưa tháng, mực nước ngầm và lượng bốc hơi nước ngầm tại trạm Đà Nẵng.

Quan hệ giữa mực nước ngầm và lượng mưa tại trạm Đà Nẵng tương đối đồng điệu, không thấy sự trễ pha, mực nước ngầm chỉ tăng khi lượng mưa tháng >100 mm. Lượng bốc hơi nước ngầm chủ yếu diễn ra trong mùa khô. Vào mùa mưa, tuy mực nước ngầm dâng cao, song các yếu tố tự nhiên ảnh hưởng đến quá trình bốc hơi như nhiệt độ (giảm), độ ẩm của đới thông khí (tăng) dẫn tới lượng bốc hơi nước ngầm giảm đi rõ rệt.



Hình 8. Biểu đồ quan hệ giữa lượng mưa tháng, mực nước ngầm và lượng bốc hơi nước ngầm tại trạm Phú Yên.

Quan hệ giữa mực nước ngầm và lượng mưa tháng tại trạm Phú Yên (hình 8) cho thấy có sự trễ pha. Các tháng mùa khô tuy có mưa, nhưng tổng lượng mưa <100 mm nên không có ý nghĩa trong việc bổ cập nước ngầm. Lượng bốc hơi nước ngầm tăng lên rõ rệt, cùng với đó là lượng khai thác nước ngầm phục vụ sản xuất và sinh hoạt cũng tăng cao dẫn tới mực nước ngầm hạ xuống rất thấp. Các tháng mùa mưa tuy mực nước ngầm dâng cao nhưng điều kiện khí hậu không thuận lợi cho quá trình bốc hơi, dẫn đến lượng bốc hơi tương đối thấp và đồng đều.



Kết hợp giữa phân tích cấu trúc địa chất thủy văn, động thái nước dưới đất cho thấy, nguồn bổ cập tự nhiên cho thấu kính nước nhạt trong các dải cồn cát ven biển Nam Trung Bộ chủ yếu là từ nguồn mưa ngầm xuống, các nguồn khác không đáng kể. Lượng bổ cập do mưa được xác định theo công thức sau:

trong đó: H_{bc} : lượng bổ cập
do mưa; X : tổng lượng mưa
năm (m); α : hệ số thấm
xuyên của nước mưa (phụ
thuộc vào thành phần thạch
học của tầng phủ), với đất
loại cát lấy $\alpha=0,3$.

The diagram illustrates a geological cross-section with various layers and features. The vertical axis on the left indicates elevation in meters (m), ranging from -25.00 to 20.00. Key features include:

- Surface Features:** "Biển" (Sea) at the top left, "Cồn cát" (Sand dune) near the center, and "Đầm phá" (Salt pond) further right.
- Groundwater Levels:** Indicated by dashed blue lines labeled "Bắc lưu mặt đất" (North surface flow) and "tầng chứa nước qđ" (aquifer).
- Subsurface Layers:** Labeled with codes such as $mvo_1^{2,1}$, $mvo_2^{2,3}$, $amQ_1^{2,1}$, $amQ_2^{2,3}$, $apO_1^{1,2}$, and $apO_2^{1,2}$.
- Legend:** Located on the right side, defining symbols for:
 - Trầm tích biển, gió: cát hạt mịn đến hạt thô (mvQ)
 - Bồi tích nguồn gốc sông, biển: sét, sét pha thấm nước yếu (amQ)
 - Bồi tích sông, biển, lũ tích tuổi Pleistocen (ampQ): cát, cuội, sét
 - Bồi tích nguồn gốc sông, biển, đầm lầy: sét pha, cát pha, cát (ambQ)
 - Đá gốc: granit, bazan, trầm tích, phong hoá nứt nẻ

Hình 10. Mặt cắt ngang địa chất thủy văn đặc trưng của các dải cồn cát ven biển Nam Trung Bộ.

3.4.2. So sánh lượng bốc hơi nước ngầm với lượng bổ cấp tự nhiên

Nguồn bổ cấp tự nhiên cho nước dưới đất có thể được hình thành từ quá trình ngấm xuống của nước mưa, từ dòng ngấm nơi khác hoặc các hồ, đầm ao chảy đến và từ dòng chảy mặt. Bề mặt địa hình các dải cồn cát ven biển Nam Trung Bộ có dạng gò đồi với cao độ vào khoảng 5-20 m, thành phần thạch học chủ yếu là cát hạt mịn đến cát hạt vừa có nguồn gốc trầm tích biển, biển gió, thuộc thành tạo holocen. Tiếp giáp giữa hai dạng địa hình này là các đầm, phá hoặc

Bảng 3. So sánh lượng bốc hơi nước ngầm và lượng bổ cập tự nhiên.

Trạm đo	Tổng lượng mưa 2022 (mm)	Hệ số thẩm xuyên α	Tổng lượng bốc hơi do mưa 2022 (mm)	Tổng lượng bốc hơi năm 2022 (mm)	% lượng bốc hơi so với lượng bốc hơi năm 2022	Độ lỗ rỗng của tầng chứa nước ngầm (%)	Hạ thấp mực nước của tầng chứa nước do bốc hơi nước ngầm (m)
Đà Nẵng	3136,4	0,3	940,9	259,9	28	40,8	0,64
Phủ Yên	2128,6	0,3	638,6	335,6	53	42,8	0,78
Bình Thuận	1906,5	0,3	571,9	377,0	66	41,1	0,92



Kết quả tính toán cho thấy, hàng năm lượng nước ngầm thất thoát do bốc hơi từ mực nước ngầm giả định là 0,9 m, chiếm 28-66% lượng bổ cập tự nhiên do mưa. Với mực nước ngầm giả định như trên thì hàng năm lượng bốc hơi nước ngầm sẽ làm giảm độ sâu mực nước của tầng chứa nước tại Đà Nẵng, Phú Yên và Bình Thuận lần lượt là khoảng 0,64, 0,78, 0,92 m.

4. Kết luận

Khối nước nhạt trong các dải cồn cát ven biển Nam Trung Bộ thường tồn tại dưới thấu kính nằm cân bằng động với nước biển, nước sông, đầm phá trong khu vực, gương nước ngầm có xu hướng thấp dần về phía biển và phía lục địa.

Nguồn bổ cập tự nhiên chủ yếu là do nước mưa và lượng bổ cập do mưa năm 2022 tại khu vực Đà Nẵng là 940,9 mm, Phú Yên 638,6 mm và Bình Thuận là 571,9 mm.

Trong những tháng mùa khô và đầu mùa mưa, với các trận mưa có tổng lượng mưa dưới 100 mm chỉ có ý nghĩa làm giảm bốc hơi nước bề mặt, không có tác dụng bổ sung cho nước dưới đất.

Với tầng chứa nước có mực nước ngầm phân bố ở độ sâu 0,9 m, lượng bốc hơi từ bề mặt nước ngầm sẽ làm suy giảm độ sâu mực nước của tầng chứa nước khoảng 0,64 m tại Đà Nẵng, 0,78 m tại Phú Yên và 0,92 m tại Bình Thuận, tương ứng từ 28 đến 66% lượng bổ cập tự nhiên do mưa.

LỜI CẢM ƠN

Bài báo dựa trên các số liệu của đề tài “Nghiên cứu đề xuất các giải pháp giảm thất thoát nước dưới đất nhằm tăng cường nguồn nước cho các vùng khan hiếm nước ven biển Nam Trung Bộ”, mã số ĐTĐL.CN-68/21 do Bộ Khoa học và Công nghệ quản lý, Viện Khoa học Thủy lợi Việt Nam chủ trì thực hiện. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] National Center for Water Resources Planning and Investigation (2018a), *Groundwater Potential of Da Nang City*, 35pp (in Vietnamese).
- [2] National Center for Water Resources Planning and Investigation (2018b), *Groundwater Potential of Quang Nam Province*, 41pp (in Vietnamese).
- [3] National Center for Water Resources Planning and Investigation (2018c), *Groundwater Potential of Quang Ngai Province*, 39pp (in Vietnamese).
- [4] National Center for Water Resources Planning and Investigation (2018d), *Groundwater Potential of Binh Dinh Province*, 40pp (in Vietnamese).
- [5] National Center for Water Resources Planning and Investigation (2018e), *Groundwater Potential of Phu Yen Province*, 29pp (in Vietnamese).
- [6] National Center for Water Resources Planning and Investigation (2018f), *Groundwater Potential of Khanh Hoa Province*, 36pp (in Vietnamese).
- [7] National Center for Water Resources Planning and Investigation (2018g), *Groundwater Potential of Ninh Thuan Province*, 32pp (in Vietnamese).
- [8] National Center for Water Resources Planning and Investigation (2018h), *Groundwater Potential of Binh Thuan Province*, 36pp (in Vietnamese).
- [9] Da Nang City Statistics Office (2022), *Da Nang City Statistical Yearbook 2021*, Statistical Publishing House, 620pp (in Vietnamese).
- [10] Quang Nam Statistics Office (2022), *Quang Nam Statistical Yearbook 2021*, Statistical Publishing House, 616pp (in Vietnamese).
- [11] Quang Ngai Statistics Office (2022), *Quang Ngai Statistical Yearbook 2021*, Statistical Publishing House, 620pp (in Vietnamese).
- [12] Binh Dinh Statistics Office (2022), *Binh Dinh Statistical Yearbook 2021*, Statistical Publishing House, 646pp (in Vietnamese).

- [13] Phu Yen Statistics Office (2022), *Phu Yen Statistical Yearbook 2021*, Statistical Publishing House, 572pp (in Vietnamese).
- [14] Khanh Hoa Statistics Office (2022), *Khanh Hoa Statistical Yearbook 2021*, Statistical Publishing House, 466pp (in Vietnamese).
- [15] Ninh Thuan Statistics Office (2022), *Ninh Thuan Statistical Yearbook 2021*, Statistical Publishing House, 508pp (in Vietnamese).
- [16] Binh Thuan Statistics Office (2022), *Binh Thuan Statistical Yearbook 2021*, Statistical Publishing House, 554pp (in Vietnamese).
- [17] A.P. Vershinin (2009), “Evaporation from land, evapotranspiration”, *Hydrological Cycle*, II, pp.124-142.
- [18] A.I. Budagovsky (1980), “Soil water evaporation”, *Physics of Soil Waters*, Nauka Press, 450pp.
- [19] H.L. Penman (1948), “Natural evaporation from open water, bare soil and grass”, *Proceedings of The Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **193(1032)**, pp.120-145, DOI: 10.1098/rspa.1948.0037.
- [20] A.A. Sokolov, T.G. Chapman (1974), *Methods for Water Balance Computations: An International Guide for Research and Practice*, The Unesco Press, <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000011523>, 127pp, accessed 14 April 2023.
- [21] V.J. Mezentsev (1955), “More on the calculation of average total evaporation”, *Meteorol. i Gidrol.*, **5**, pp.24-26.
- [22] A.S. Monin, A.M. Obukhov (1954), “Basic laws of turbulent mixing in the atmospheric surface layer”, *Proceedings of Geophysics Institute, National Academy of Science, SSSR*, **24(151)**, pp.163-187.
- [23] O.A. Drozdov, A.S. Grigor'Eva (1965), *The Hydrologic Cycle in The Atmosphere*, Israel Program for Scientific Translations, 282pp.
- [24] C.W. Thornthwaite, J.R. Mather, D.B. Carter (1957), *Instructions and Tables for Computing Potential Evapotranspiration and the Water Balance*, Climatology, **X(3)**, https://www.researchgate.net/profile/Jennifer_Stanton2/post/Can_someone_provide_me_an_example_of_water_balance_model_using_Thornthwaite_and_Mather_method/attachment/59d634c579197b80779926ab/AS:381208795074561@1467898668124/download/Thornthwaite-Mather-1957.pdf, accessed 27 October 2023.
- [25] N.T.T. Thuan, C.D. Ly, H.T. Hang (2020), “Estimating the crop coefficient for crops cultivated in upstream area of Xuan Huong lake, Dalat city”, *Dalat Univ. J. Sci.*, **10(2)**, pp.28-41, DOI: 10.37569/DalatUniversity.10.2.580(2020) (in Vietnamese).
- [26] R.G. Allen, T. Howell, W.O. Pruitt, et al. (1991), “Lysimeters for evapotranspiration and environmental measurements”, *Proceedings of The International Symposium on Lysimetry, Honolulu, Hawaii*, 444pp, <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:131485267>, accessed 24 June 2023.
- [27] A. Facchi, D. Masseroni, E.F. Miniotti (2017), “Self-made microlysimeters to measure soil evaporation: A test on aerobic rice in northern Italy”, *Paddy Water Environ.*, **15(3)**, pp.669-680, DOI: 10.1007/s10333-016-0566-7.
- [28] G. Blight (2002), “Measuring evaporation from soil surfaces for environmental and geotechnical purposes”, *Water SA*, **28(4)**, pp.381-394, DOI: 10.4314/wsa.v28i4.4911.
- [29] W.A. Dugas, W.L. Bland (1989), “The accuracy of evaporation measurements from small lysimeters”, *Agric. For. Meteorol.*, **46(1-2)**, pp.119-129, DOI: 10.1016/0168-1923(89)90116-0.
- [30] G. Rana, N. Katerji (2000), “Measurement and estimation of actual evapotranspiration in the field under Mediterranean climate: A review”, *Eur. J. Agron.*, **13(2-3)**, pp.125-153, DOI: 10.1016/S1161-0301(00)00070-8.
- [31] T. Yang, M. Ala, D. Guan, et al. (2021), “The effects of groundwater depth on the soil evaporation in Horqin sandy land, China”, *Chinese Geogr. Sci.*, **31(4)**, pp.727-734, DOI: 10.1007/s11769-021-1220-x.
- [32] Z. Wang, Y. Xu, G. Dong, et al. (2020), “Methods for calculating phreatic evaporation on bare grounds on rainy and dry days”, *Hydrol. Res.*, **51(6)**, pp.1221-1237, DOI: 10.2166/nh.2020.017.
- [33] Vrain (2023), Specialized Rain Measuring System, https://vrain.vn/36/overview?public_map=windy, accessed 8 August 2023.
- [34] National Center for Hydro-Meteorological Forecasting (2021), *Data Surface Evaporator, Air Temperature at Da Nang*, <https://www.nchmf.gov.vn/kttv/>, accessed 17 December 2021.

Đặc điểm của các nodule sắt-mangan chứa niken, coban trong sa khoáng cromit khu vực Cổ Định, Thanh Hóa

Lê Tiến Dũng¹, Trần Văn Đức^{2*}, Nguyễn Hữu Trọng³, Nguyễn Khắc Giảng¹, Tô Xuân Bản³, Nguyễn Thị Ly Ly⁴

¹Trung tâm Triển khai Công nghệ Khoáng chất, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, 18 phố Viên, phường Đức Thắng, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

²Trung tâm Hỗ trợ Chuyển giao Công nghệ, Cục Ứng dụng và Phát triển Công nghệ, Bộ Khoa học và Công nghệ, 24-26 Lý Thường Kiệt, phường Trần Hưng Đạo, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Đại học Mỏ - Địa chất, 18 phố Viên, phường Đức Thắng, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

⁴Viện Khoa học Địa chất và Khoáng sản, Bộ Tài nguyên và Môi trường, 67 Chiến Thắng, phường Văn Quán, quận Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 21/9/2023; ngày chuyển phản biện 24/9/2023; ngày nhận phản biện 16/10/2023; ngày chấp nhận đăng 19/10/2023

Tóm tắt:

Đi cùng với các thân quặng cromit, từ rất sớm, các nhà địa chất đã ghi nhận sự có mặt của coban (Co) và niken (Ni), với dự báo đến trên 3 triệu tấn Ni và trên 260 nghìn tấn Co kim loại. Tuy nhiên cho đến nay, vẫn chưa xác định được sự phân bố, dạng tồn tại của Ni và Co trong các thân quặng cromit. Bằng các phương pháp nghiên cứu có tính hệ thống với đối tượng là bùn thải trong các khu mỏ cromit, đối sánh với các nodule mangan (Mn) đáy đại dương, các tác giả đã phát hiện sự có mặt của các hạt nodule sắt-mangan (nodule Fe-Mn) trong bùn thải dạng hạt và thân quặng cromit nguyên khai. Các khoáng vật hydroxit Mn và Fe, trong đó có todorokit, là môi trường hấp phụ Ni, Co trong quá trình thành tạo và là môi trường chứa Ni, Co của vùng mỏ cromit sa khoáng Cổ Định. Việc xác định được dạng tồn tại và phân bố của Ni, Co trong các mỏ sa khoáng cromit có ý nghĩa khoa học và thực tiễn giúp định hướng công tác lấy mẫu thăm dò địa chất, gia công mẫu, tính toán tài nguyên trữ lượng, công nghệ tuyển và thu hồi kim loại Co, Ni.

Từ khóa: coban, Cổ Định, goethit, niken, nodule Fe-Mn, todorokit.

Chỉ số phân loại: 1.5

1. Đặt vấn đề

Các mỏ sa khoáng thuộc vùng mỏ cromit Cổ Định (Thanh Hóa) phân bố xung quanh khối siêu mafic Núi Nưa đã được biết đến từ những năm 1920-1930. Từ năm 1930-1945, người Pháp và Nhật Bản đã khai thác hàng chục nghìn tấn tinh quặng cromit. Trong các công trình thăm dò sa khoáng cromit từ những năm 1960, các nhà địa chất đã ghi nhận sự có mặt của kim loại Co và Ni trong các thân quặng cromit. Nhiều kết quả phân tích mẫu quặng cromit sa khoáng nguyên khai đã ghi nhận hàm lượng Ni đến 0,7%, Co đến 0,05%. Theo các số liệu đã được công bố, tài nguyên Ni kim loại vào khoảng 3,1 triệu tấn và 260 nghìn tấn Co kim loại [1]. Hiện nay, Chính phủ khuyến khích việc khai thác tận thu Ni đồng thời với việc khai thác cromit trong khu vực Cổ Định.

Đã có nhiều công trình nghiên cứu khối siêu mafic Núi Nưa, dạng tồn tại của Ni trong đá siêu mafic và vỏ phong hóa khối Núi Nưa, cũng như các công trình nghiên cứu tuyển làm giàu, thu hồi Ni trong mỏ cromit Cổ Định [2-11]. Tuy nhiên cho đến nay, chưa xác định được dạng tồn tại của Ni và Co trong các mỏ sa khoáng cromit. Việc xác định dạng tồn tại và phân bố Ni, Co trong các mỏ sa khoáng cromit có ý nghĩa khoa học và thực tiễn trong việc định hướng công tác lấy mẫu, gia công mẫu, tính toán tài nguyên trữ lượng, công nghệ tuyển và thu hồi kim loại Co, Ni.

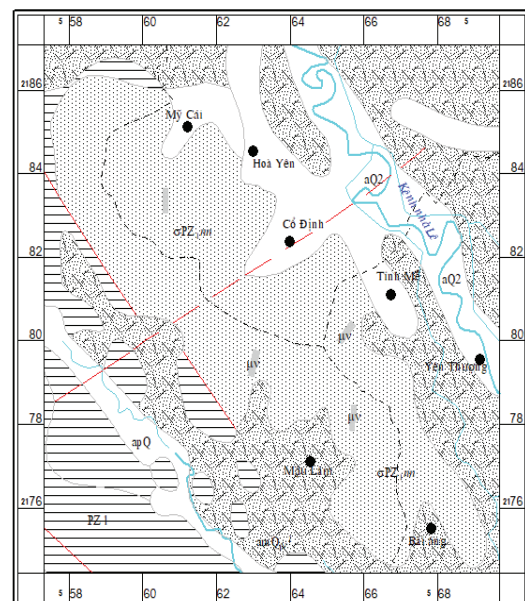
Trong quá trình thực hiện đề tài “Nghiên cứu công nghệ thu hồi coban và niken kim loại từ bùn thải của quá trình tuyển quặng cromit Cổ Định, Thanh Hóa (2021-2023)”, các tác giả đã ghi nhận và mô tả chi tiết các nodule Fe-Mn trong các bãi bùn thải. Đây là đối tượng chứa Ni và Co chủ yếu trong các bãi bùn thải cũng như trong các mỏ sa khoáng cromit Cổ Định.

*Tác giả liên hệ: Email: tvduc@most.gov.vn

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Phương pháp khảo sát thực địa

Khảo sát, nghiên cứu các đá gốc và vỏ phong hóa khối siêu mafic Núi Nưa, các trầm tích Đệ tứ; nghiên cứu và lấy mẫu có hệ thống các bãi thải của các mỏ cromit khu vực Cổ Định. Một số vị trí lấy và phân tích mẫu tiêu biểu được thể hiện ở hình 1.



Chỉ dẫn:

Q₂: Holocen (a, am): cuội, tảng, sét, bột, cát, cuội sỏi.

PZ1: đá phiến lục, trầm tích silic, đá phiến sét.

σPZ₁nn: serpentinit.

●: các vị trí lấy mẫu và phân tích.

Hình 1. Sơ đồ vị trí các mỏ cromit sa khoáng ở khu vực Núi Nưa trên bản đồ địa chất (trích dẫn từ bản đồ địa chất Thanh Hóa tỷ lệ 1:200.000, có bổ sung).

Characteristics of iron-manganese nodules containing nickel and cobalt in chromite deposits in Co Dinh, Thanh Hoa province

Tien Dung Le¹, Van Duc Tran^{2*}, Huu Trong Nguyen³,
Khac Giang Nguyen¹, Xuan Ban To³, Thi Ly Ly Nguyen⁴

¹Centre of Research and Development of Mineral Technology, Hanoi University of Mining and Geology, 18 Vien Street, Duc Thang Ward, Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

²Center of Technology Transfer Support, State Agency for Technology Innovation (SATI), Ministry of Science and Technology, 24-26 Ly Thuong Kiet Street, Tran Hung Dao Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

³Hanoi University of Mining and Geology, 18 Vien Street, Duc Thang Ward, Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

⁴Vietnam Institute of Geosciences and Mineral Resources (VIGMR), 67 Chien Thang, Van Quan Ward, Ha Dong District, Hanoi, Vietnam

Received 21 September 2023; revised 16 October 2023; accepted 19 October 2023

Abstract:

Along with the chromite ore bodies, very early on, geologists recorded the presence of cobalt (Co) and nickel (Ni) metal. The resource of cobalt and nickel is forecasted with over 3 million tons of Ni and over 260 thousand tons of Co metals. Until now, however, knowledge about the existence form and distribution of Ni and Co in chromite ore bodies is very limited. Researching the sludge in the chromite mines and in comparison with manganese nodules found in the ocean floor helps to detect the presence of particles of iron and manganese (Fe-Mn nodules) in granular sewage sludges and in primary chromite ore bodies. Fe-Mn hydroxides, including todorokite mineral, are believed to be the adsorption medium and forming of Ni and Co in the Co Dinh placer chromite. Determining the existence form and distribution of Ni and Co in chromite placer deposits has scientific and practical significance in sampling orientation, sample processing, geological exploration, and reserve and resource estimations, sorting and recovering technology of Co and Ni metals.

Keywords: cobalt, Co Dinh, Fe-Mn nodules, goethite, nickel, todorokite.

Classification number: 1.5

2.2. Thu thập tổng hợp tài liệu

Gồm các tài liệu của các công trình thăm dò cromit, đối sánh liên hệ địa tầng, làm sáng tỏ những đặc điểm địa chất của các trầm tích chứa sa khoáng cromit, đặc điểm phân bố của các hạt Fe-Mn trong mối liên quan với các thân quặng cromit sa khoáng.

2.3. Các phương pháp phân tích khoáng vật, thạch học

Phân tích lát mỏng thạch học, khoáng tương, nhiệt, ronghen, kính hiển vi điện tử quét kèm EDX làm sáng tỏ các đặc điểm kiến trúc, cấu tạo, thành phần khoáng vật của nodule Fe-Mn.

2.4. Các phương pháp phân tích thành phần hóa học

Xác định hàm lượng Co, Ni và các kim loại đi cùng trong các mẫu bùn thải, trong các loại hạt vụn và trong các nodule Fe-Mn bằng các phương pháp AAS, quang phổ plasma; nghiên cứu hình thái và sự phân bố của Ni, Co bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).

3. Kết quả và bàn luận

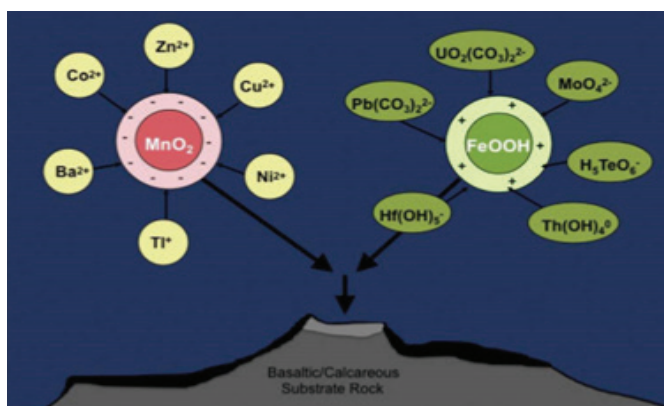
3.1. Một số đặc điểm nodule Mn dưới đáy đại dương và các nodule trên vùng đất liền

3.1.1. Nodule Mn dưới đáy đại dương

Các nodule Mn (manganese nodules) hoặc nodule đa kim (polymetallic nodules) phân bố dưới đáy các đại dương, đôi khi có trong các vùng biển nông, chúng có chứa nhiều kim loại như đa kim, Ni, Co, Cu, đất hiếm. Lần đầu tiên nodule Mn được phát hiện vào năm 1868 ở biển Kara thuộc Bắc Băng Dương. Các nodule đa kim được tìm thấy ở các vùng nước nông như vùng biển Baltic, vùng nước sâu như trung tâm Thái Bình Dương và ngay cả trong các hồ [12, 13]. Nodule Mn thường bị chôn vùi một phần hoặc hoàn toàn; mức độ phong phú rất khác nhau [14]. Đa số các hạt có hình cầu, bầu dục, bề mặt xù xì nổi các u nhỏ, kích thước từ rất bé (chỉ được nhìn thấy bằng kính hiển vi) đến các hạt to (đường kính 9-10 cm). Các hạt thường có kiến trúc vòng tăng trưởng đồng tâm [15].

Các nghiên cứu đã cho thấy tốc độ phát triển của các nodule xảy ra rất chậm, khoảng 1 cm trong vài triệu năm [16]. Quá trình phát triển của các nodule Mn bao gồm nhiều giai đoạn: kết tủa kim loại từ nước biển, tái phân bố Mn (diagenes), di chuyển kim loại từ các nguồn nước nóng do các hoạt động núi lửa (thủy nhiệt), sự phân hủy của các mảnh vụn basalt bởi nước biển (halmyrolitic), sự kết tủa của hydroxit kim loại thông qua hoạt động của vi sinh vật [17].

Thành phần khoáng vật chính trong các nodule là buserit và todorokit. Buserit là một khoáng vật Mn oxit cấu trúc tinh thể phân lớp ngậm nước, công thức hóa học chung là $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ [18]. Các nghiên cứu tinh thể học gần đây hơn đã chỉ ra rằng, buserit không phải là một loại khoáng vật riêng biệt. Buserit gồm 2 lớp birnessit phyllomanganat với khoảng cách theo phương vuông góc với các lớp MnO_2 là 7 Å [19]. Khi lấy ra khỏi nước, buserit có thể mất một lớp nước và biến thành birnessit. Buserit trong tự nhiên thường có kiến trúc hạt mịn và kết tinh kém, phản ứng mạnh với các cation kim loại hòa tan do sự có mặt của các lỗ trống Mn^{4+} bất diện trong các lớp MnO_2 [20]. Mô hình cấu trúc lỗ hổng của phyllomanganat trong nhóm buserit-birnessit giải thích bản chất đặc tính hấp phụ các ion kim loại, trong đó có Co và Ni [21]. Hình 2 là mô hình đơn giản mô phỏng quá trình thành tạo các nodule Mn trong đại dương có chứa các kim loại [22].



Hình 2. Mô hình đơn giản mô phỏng quá trình hấp thụ các cation kim loại hòa tan trong môi trường nước biển trên bề mặt các hạt keo oxit Mn và Fe [22].

Todorokit tinh khiết thường xuất hiện trong các khu vực có hoạt động nhiệt dịch (hydrothermal) dưới biển [23] hoặc trong quá trình biến đổi của các nodule Mn nguyên sinh [24]. Todorokit đã được tổng hợp từ birnessit trong phòng thí nghiệm [25].

3.1.2. Nodule Fe-Mn vùng đất liền

Trong vùng đất liền, hiếm gặp các nodule Mn. Cát kết thạch anh tuổi Permian thành phố Park gần Dillon, gặp các nodule có cấu tạo vòng đồng tâm, tương tự với các nodule trên đại dương và đáy biển hiện đại, có chứa 2,5% Zn, 1,3% Ni và 0,22% Co. Thành phần khoáng vật có mặt chalcophanite và todorokit. Chúng được thành tạo trong trong bồn trầm tích Permian, môi trường biển nông có tính oxy hóa [26].

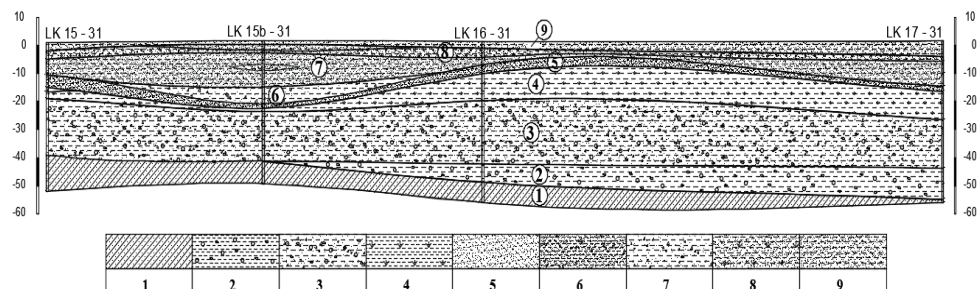
3.2. Các nodule Fe-Mn trong mỏ cromit sa khoáng khu vực Cổ Định

Trong các khu mỏ cromit sa khoáng Cổ Định, các công trình lỗ khoan, giếng đào, các bản đồ, các mặt cắt địa chất đã cho thấy sự có mặt của các hạt Fe [27]. Chúng được lấy lên trong quá trình khai thác sa khoáng cromit nằm trong các bãi bùn thải. Đặc điểm hình thái của chúng có nhiều nét tương đồng với các nodule Mn có chứa các kim loại Ni, Co đã được mô tả trong các công bố trước đây [26, 28-32]. Trong bài báo này, chúng được mô tả dưới tên gọi nodule Fe-Mn.

3.2.1. Nodule Fe-Mn khu vực Mỹ Cãi - Cổ Định, đông bắc Núi Nưa

Trùng trầm tích Đệ tứ chứa sa khoáng cromit và Ni, Co có chiều rộng từ chân Núi Nưa đến khu vực sông Nhà Lê (hình 1), dao động từ 1,3 đến gần 3 km, chiều dài khoảng 13 km theo phương tây bắc - đông nam từ khu Mỹ Cãi (Triệu Sơn) đến khu An Thượng (Nông Cống). Đây là phần rìa phía tây của đồng bằng Thanh Hóa.

Chiều dày tầng trầm tích Đệ tứ chứa cromit sa khoáng dao động 15-20 m đến 60-70 m, cục bộ đến 80 m. Sắt chân Núi Nưa, nền đá cứng là các đá siêu mafic bị serpentin hóa, ra xa theo phương đông bắc, gặp các đá sét kết màu tím và đá vôi phân lớp [33]. Thành phần gồm các lớp cuội tầng, cuội lẫn sét chứa cromit và các nodule Fe-Mn, sét cát, sét chứa cây mục, cấu tạo nằm ngang, chiều dày không ổn định, dạng thấu kính, biến động mạnh theo chiều sâu và chiều ngang trên các mặt cắt. Theo các kết quả nghiên cứu địa tầng khu vực đồng bằng Thanh Hóa [34, 35], các nghiên cứu về tướng đá cổ địa lý [36] cho thấy, các thành tạo trầm tích Đệ tứ khu vực Cổ Định gồm 3 tập từ dưới lên (hình 3). Trong vùng có 2 tầng quặng cromit sa khoáng. Tầng quặng dưới phân bố khá ổn định trong toàn khu mỏ, ở độ sâu 20-40 m, chiều dày 7-8 đến 30-40 m. Thành phần gồm cuội sỏi, sét, đi cùng với các hạt cromit và nodule Fe-Mn; hàm lượng Cr_2O_3 trung bình 3,36%; nodule Fe-Mn 10-15 đến 20-30%. Tầng quặng trên có thấu kính, ô, phát triển chủ yếu ở khu Mỹ Cãi, nằm ở độ sâu 2-3 m, cục bộ đến 15-20 m, chiều dày 1-10 m, trung bình 4-7 m. Thành phần gồm cuội sỏi, sét, đi cùng với các hạt cromit và nodule Fe-Mn. Hàm lượng Cr_2O_3 biến đổi không có quy luật, trung bình 3,2%; nodule Fe-Mn có hàm lượng thấp hơn so với tầng quặng dưới.



Hình 3. Mặt cắt địa chất tuyến 31, khu mỏ sa khoáng cromit Tĩnh Mỹ - An Thượng [37]. Chỉ dẫn: 1: tầng đá gốc (serpentin, sét kết, đá vôi); 2-4: tập dưới (amQ_1) dày 10-20 m (2: sét chứa cuội sạn, ít hạt Fe-Mn; 3: tầng quặng dưới: cuội, sỏi lẫn sét, các hạt cromit, nodule Fe-Mn; 4: sét chứa cây mục); 5: tập giữa (amQ_{12}) dày 5-10 m (5: cát thạch anh, sét cát); 6-9: tập trên (amQ_2) dày 9-10 m (6: tầng quặng trên: sét chứa sạn sỏi, các hạt cromit, nodule Fe-Mn; 7: sét chứa sạn sỏi, sét, sét cát; 8: sét chứa cây mục, sét cát; 9: sét cát, sét bùn, sạn sỏi chứa sét); LK15-31: các lỗ khoan thăm dò cromit.

3.2.2. Khu vực Mậu Lâm, Bãi Ấng tây nam khối Núi Nưa

Trầm tích Đệ tứ chứa cromit và nodule Fe-Mn phân bố dọc theo dải thung lũng giữa núi phương tây bắc - đông nam, chiều dài 5-6 km, chiều rộng 1-2 km. Theo tài liệu thăm dò khu Mậu Lâm, Bãi Ấng, tổng diện tích các khu mỏ cromit vào khoảng 5 km^2 , chiều dày từ 2-3 đến 9-10 m [1], thành phần gồm các mảnh vụn serpentin, sét, sạn, sỏi, các hạt cromit, nodule Fe-Mn. Thân quặng cromit có chiều dày biến đổi từ 1,1 đến 5,6 m, trung bình 2,6 m, có xu hướng tăng dần từ chân núi đến trung tâm thung lũng.

3.3. Đặc điểm các bãi bùn thải chứa nodule Fe-Mn khu vực Cổ Định

3.3.1. Sự hình thành và phân bố các bãi bùn thải

Quá trình khai thác sa khoáng cromit từ 1930 đến nay đã tạo nên các bãi thải quy mô lớn. Công nghệ khai thác cromit gồm các công đoạn: quặng nguyên khai có hàm lượng cromit $\geq 20 \text{ kg/m}^3$, được máy xúc thủy lực làm tơi ngay tại guồng tăng khai thác và chất thành đồng. Súng phun nước làm phá vỡ liên kết của tầng đất chứa quặng, tạo nên các khối vữa quặng. Vữa

quặng được dẫn về sàng để loại cục tảng +16 mm, cỡ hạt <16 mm chảy xuống hố bơm. Từ các hố bơm, máy bơm hút cát đưa lên khu vực tuyển. Tại khu vực tuyển, vữa quặng được tiếp tục làm tươi bằng súng nước trên sàng nghiêng. Vữa quặng cỡ hạt <2 mm qua sàng nghiêng chảy xuống máng cạn. Cát nặng và quặng lắng xuống dưới đáy máng, tiếp tục được đưa ngược lên máng đãi để thu hồi tinh quặng cromit. Sau khi tuyển thủ công, tinh quặng đạt hàm lượng 30-35%.

Quy trình công nghệ nêu trên đã tạo nên 2 nhóm bùn thải khác nhau về cấp hạt. Đó là bùn thải sét mịn và bùn thải hạt vụn. Nhóm bùn thải hạt vụn, kích thước hạt -16 đến +0,074 mm được tích tụ thành các khối kích thước và quy mô khác nhau. Các khối bùn thải hạt vụn kích thước lớn, có thể đến hàng chục nghìn tấn phân bố xung quanh các hồ đào quặng. Nhóm bùn thải sét mịn gồm các khoáng vật sét, trôi theo dòng nước từ máng đãi, lắng đọng và lấp đầy các hố trũng địa hình thấp tạo nên các tích tụ sét bentonit màu nâu hoặc xám xanh, dẻo, khi mất nước trở nên khô cứng, chiều dày 1-2 đến 3-4 m.

3.3.2. Đặc điểm nhóm bùn thải hạt vụn chứa nodule Fe-Mn

Thành phần cấp hạt: Bùn thải nhóm hạt vụn thuộc loại vật liệu hỗn hợp bao gồm sỏi lẫn ít hạt mịn, cấp phối tốt đến xấu, màu xám nâu, nâu đen, trạng thái rời rạc nếu khô nước (bảng 1). Hàm lượng sét (<0,005-0,05 mm) trung bình 10%, cát (0,05-2 mm) trung bình 45%, sạn sỏi (2-20 mm) trung bình 46%, dăm cuội (>20 mm) dưới 1%.

Bảng 1. Thành phần cấp hạt của loại bùn thải hạt vụn khu vực Cổ Định.

Số thứ tự	Số hiệu mẫu	Dăm, cuội 20-40 (mm)	Sạn sỏi 2-20 (mm)	Cát 0,05-2 (mm)	Sét <0,005-0,05 (mm)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Độ ẩm (%)
1	M1	3,5	29,6	59,8	7,1	3,15	10,9
2	M2	-	40,8	50,3	8,9	3,11	12,3
3	M3	-	52,2	35,7	12,0	3,00	14,6
4	M4	-	60,2	33,9	5,9	3,14	10,5
	TB	0,87	45,72	44,93	8,48	3,10	12,10

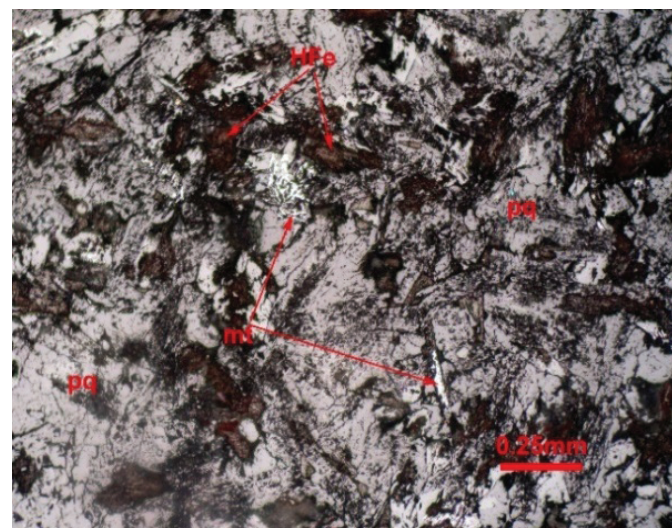
Các hạt vụn gồm các mảnh đá, mảnh khoáng vật, nodule Fe-Mn màu đen. Mảnh đá gồm serpentinit, apodunit, đá siêu mafic bị talc hoá, ít mảnh đá diabaz; mảnh khoáng vật gồm cromit, magnetit, pyroxen, plagioclas, thạch anh, chalcedon. Các nodule có thành phần khoáng vật chủ yếu là goethit, todorokit, khoáng vật sét và các khoáng vật keo Mn như psilomelan/asbolan; hàm lượng nodule biến đổi rất mạnh mẽ tùy theo từng khu vực. Nodule Fe-Mn có hàm lượng cao làm cho khối bùn thải hạt vụn trở nên sẫm màu đến màu xám đen; ngược lại, số lượng hạt sáng màu tăng cao, khối bùn thải có màu xám trắng. Các khối bùn thải sẫm màu khu vực Mậu Lâm chứa nhiều nodule Fe-Mn có hàm lượng Fe, Mn, Ni và Co tăng cao hơn nhiều so với các khối bùn thải sáng màu nghèo nodule Fe-Mn khu vực Cổ Định, Mỹ Cối. Bảng 2 là các kết quả phân tích thành phần khoáng vật các bãi bùn thải hạt vụn khu vực Cổ Định.

Bảng 2. Thành phần khoáng vật trong một số mẫu bùn thải hạt vụn tiêu biểu theo kết quả phân tích ronghen và phân tích nhiệt.

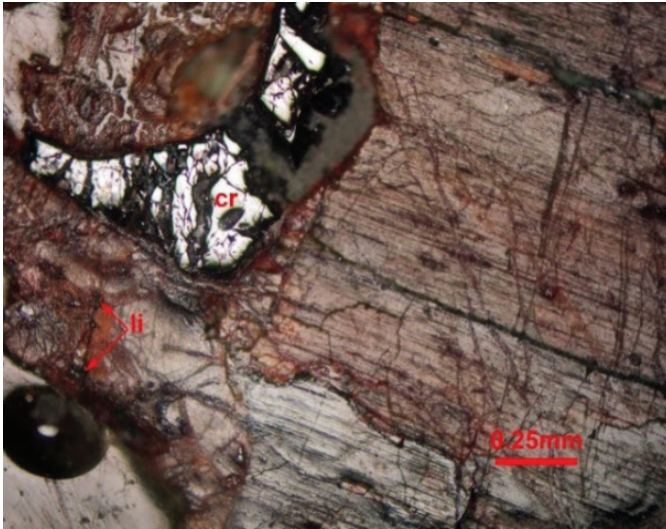
Ký hiệu mẫu	Thành phần khoáng vật và khoáng hàm lượng (%)									Khoáng vật khác
	Todorokit	Goethit	Hematit	Magnetit	Thạch anh	Chlorit	Antigorit	Amphibol	Nontronit	
G 12a	2-4	28-30	-	2-4	2-4	8-10	33-35	2-4	4-6	Ill, Tal
G 15a	7-9	38-40	2-4	2-4	7-9	4-6	8-10	4-6	4-6	Ill; VDH
G 18a	3-5	46-48	3-5	-	4-6	6-8	16-18	4-6	2-4	Ill
G 23a	2-4	31-33	1-3	1-3	11-13	8-10	28-30	4-6	-	Ill
G 41a	6-8	39-41	2-4	-	7-9	4-6	14-16	3-5	4-6	Ill, Alb
GM 9a	8-10	20-22	-	-	7-9	6-8	18-20	8-10	4-6	Alb
GM 12a	7-9	32-34	1-3	-	6-8	6-8	14-16	5-7	6-8	Ill, Alb
GM 15a	1-3	22-24	1-3	3-5	1-3	12-14	34-36	3-5	4-6	Tal
GM 17a	5-7	37-39	4-6	-	6-8	4-6	14-16	4-6	5-7	Ill, Alb
GM 25a	7-9	34-36	3-5	-	8-10	6-8	14-16	4-6	3-5	Alb, VDH
GM 41a	6-8	31-33	2-4	2-4	1-3	8-10	26-28	4-6	2-4	Tal
GM 42a	16-18	24-26	-	-	12-14	4-6	6-8	4-6	3-5	Alb, VDH
GM 43a	15-17	32-34	1-3	-	9-11	4-6	4-6	3-5	4-6	Alb, VDH

Alb: anbit; Ill: illit; Tal: talc; VDH: vô định hình.

Mảnh đá serpentinit: Có số lượng lớn nhất trong các bãi bùn thải hạt vụn, gồm các hạt sắc cạnh đến tròn cạnh, kích thước 0,1-20 mm (hình 4). Nhiều mảnh vụn đá serpentinit kích thước lớn có lớp vỏ bọc limonit mỏng, màu đen; một số mảnh serpentinit bị nứt nẻ, các keo hydroxit sắt lấp đầy các khe nứt, thành phần khoáng vật gồm antigorit, talc, chlorit, sét nontronit. Các khoáng vật thạch anh, magnetit, cromit: kích thước nhỏ dưới 1 mm. Đôi khi gặp cromit và magnetit trong mảnh đá siêu mafic rất tự hình bao trong đám khoáng vật pyroxen (hình 5).



Hình 4. Một phần của nodule hình cầu gồm các mảnh serpentinit và keo hydroxit Fe-Mn.



Hình 5. Khoáng vật cromit nằm trong các khoảng trống giữa các tấm pyroxen còn khá tươi.

Sự phân bố của Ni, Co trong bùn thải hạt vụn: Các kết quả phân tích thành phần hóa học có hệ thống của các loại bùn thải cho thấy, xu hướng và giới hạn biến đổi hàm lượng các oxit tạo đá của bùn thải sét và bùn thải hạt vụn là giống nhau, phù hợp với xu thế của các đá siêu mafic và serpentinit Núi Nưa. So với các đá gốc siêu mafic, hàm lượng SiO_2 trong bùn thải biến động ít nhất; biến động mạnh nhất là Al_2O_3 , MgO và Fe_2O_3 . Hàm lượng MgO trong bùn thải sét (hạt mịn) là thấp nhất, bằng 26% hàm lượng MgO trong siêu mafic. Hàm lượng Fe_2O_3 trong bùn thải hạt vụn 27,82%, trong sét 21,8%, tăng gấp 6 đến 8 lần so với đá apoharburgit. Theo kết quả phân tích quang phổ Plasma, các kim loại Cu, Pb, Zn và As có hàm lượng rất thấp; một vài kết quả phân tích kiểm tra, hàm lượng Au đến 0,3 g/t. Bảng 3 tổng hợp các kết quả phân tích hàm lượng hấp thụ nguyên tử (AAS) các kim loại Ni, Co, Cr, Fe và Mn trong phần hạt vụn lấy ở các khu vực Cổ Định (đông bắc Núi Nưa), Mậu Lâm (tây nam Núi Nưa).

Bảng 3. Tổng hợp các kết quả phân tích Ni, Co, Cr, Fe, Mn trong bùn thải loại hạt vụn khu vực Cổ Định (đông bắc Núi Nưa) và Mậu Lâm (tây nam Núi Nưa).

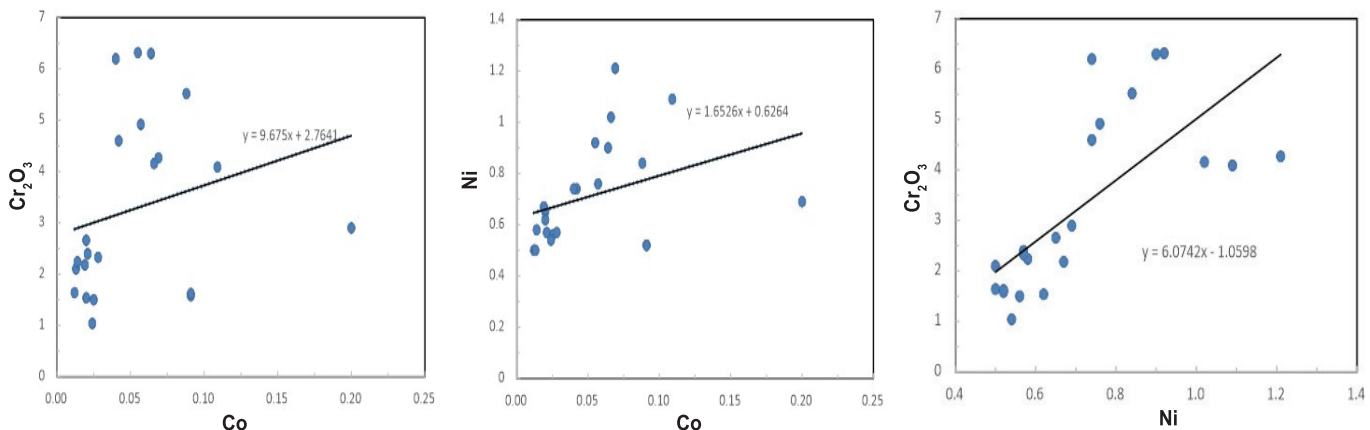
Số thứ tự	Hàm lượng	Cổ Định (40 mẫu)			Mậu Lâm (41 mẫu)			Toàn vùng (81 mẫu)		
		Max	Min	Trung bình	Max	Min	Trung bình	Max	Min	Trung bình
1	Co (%)	0,38	0,033	0,106	0,751	0,154	0,366	0,751	0,033	0,233
2	Ni (%)	1,49	0,45	0,78	2,43	1,02	1,723	2,43	0,45	1,239
3	Cr (%)	0,481	0,076	0,218	1,14	0,209	0,494	1,14	0,076	0,334
4	TFe (%)	35,827	10,401	20,107	32,029	16,015	25,194	35,827	10,401	22,585
5	Mn (%)	3,99	0,328	1,281	11	1,99	4,994	11	0,328	3,094

Đối với các thân quặng cromit nguyên khai trong các khu mỏ, các tài liệu phân tích đồng bộ Cr, Ni và Co là không nhiều. Bảng 4 tập hợp các kết quả phân tích hàm lượng Cr_2O_3 , Ni, Co trong các thân quặng cromit khu vực Mậu Lâm và Bãi Áng [1].

Bảng 4. Hàm lượng Cr_2O_3 , Ni và Co (%) trong một số mẫu tiêu biểu khu mỏ cromit Mậu Lâm, Bãi Áng [1].

Số thứ tự	Cr_2O_3	Co	Ni	Số thứ tự	Cr_2O_3	Co	Ni
1	1,64	0,01	0,50	12	1,04	0,02	0,54
2	2,10	0,01	0,50	13	2,18	0,02	0,67
3	1,58	0,09	0,52	14	2,90	0,20	0,69
4	2,66	0,02	0,65	15	4,16	0,07	1,02
5	1,50	0,03	0,56	16	6,30	0,06	0,90
6	4,27	0,07	1,21	17	5,52	0,09	0,84
7	1,62	0,09	0,52	18	6,32	0,06	0,92
8	2,40	0,02	0,57	19	4,92	0,06	0,76
9	1,54	0,02	0,62	20	4,60	0,04	0,74
10	2,24	0,01	0,58	21	6,20	0,04	0,74
11	2,33	0,03	0,57	22	4,09	0,11	1,09

Kết quả hình 6 cho thấy, giữa Cr_2O_3 và Ni, Co cũng như giữa Ni và Co trong các thân quặng cromit có quan hệ thuận, hệ số tương quan cũng tương đối cao. Điều đó cho thấy, Ni và Co là các khoáng sản kim loại đi cùng trong các thân quặng với cromit.



Hình 6. Biểu đồ quan hệ tương quan hàm lượng Cr_2O_3 -Ni, Co và Ni-Co theo các kết quả phân tích quặng cromit khu vực Mậu Lâm, Bãi Áng (số liệu từ bảng 5).

3.4. Đặc điểm thạch học và sự phân bố Ni, Co trong các nodule Fe-Mn và nguồn gốc của sa khoáng cromit Cổ Định chứa Co, Ni

3.4.1. Đặc điểm thạch học và khoáng vật

Có thể nhận biết các nodule Fe-Mn bằng mắt thường ngay tại các khối bùn thải. Đó là các hạt hình cầu hoặc hình bầu dục, bề mặt nhẵn bóng, kích thước từ 1-2 đến 7-8 mm, đôi khi đến 10-11 mm (hình 7). Chúng đi cùng với các mảnh vụn đá và khoáng vật trong các khối bùn thải với tỷ lệ rất khác nhau, từ 5-6 đến 25-30%. Dưới kính hiển vi phân cực, các nodule Fe-Mn có kiến trúc như là một loại đá trầm tích hóa học gồm các keo Fe, Mn và các mảnh vụn cơ học (gồm các mảnh thạch anh, chacedon, serpentinit kích thước dưới 1 mm, hình thù đa dạng). Xi măng là các khoáng vật tự sinh màu đen nhóm hydroxit Fe, Mn gắn kết các mảnh vụn tha sinh. Sự kết hợp giữa 2 bộ phận hạt vụn và xi măng tạo nên các hình thái kiến trúc đa dạng, nhiều nodule Fe-Mn hình cầu có tính phân đới đồng tâm (hình 8-10). Kết quả soi kính hiển vi phản quang và phân tích ronghen cho thấy nhóm khoáng vật tự sinh gồm geothit và todorokit. Khoáng vật todorokit lần đầu tiên được mô tả ở khu vực Cổ Định có hàm lượng đáng kể trong nhiều mẫu hạt vụn (bảng 2). Ngoài ra còn các khoáng vật hydroxit

Fe-Mn ẩn tinh hoặc vô định hình như psilomelan và đặc biệt là asbolan (khoáng vật có các peak nhiễu xạ ronghen chính rất gần gũi với todorokit). Chúng là những khoáng vật tự sinh tiêu biểu chứa Ni, Co phân bố trong các nodule Fe-Mn.

3.4.2. Phân bố Ni và Co trong các nodule Fe-Mn

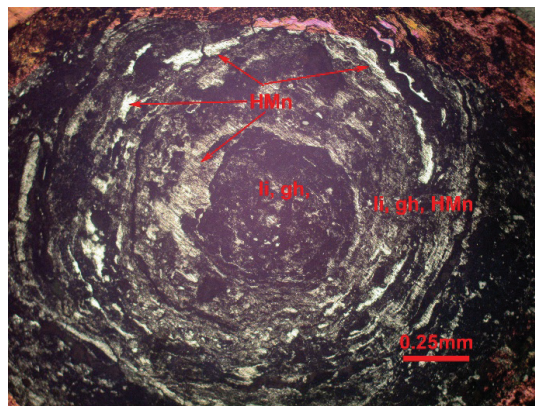
Để làm sáng tỏ sự phân bố của Ni, Co từ mẫu bùn thải hạt vụn ML.51/3 lấy ở khu Mậu Lâm, nhóm nghiên cứu đã lựa chọn phân loại hạt khác nhau theo màu sắc. Kết quả phân tích mẫu tổng và các loại hạt vụn thể hiện ở bảng 5.

Bảng 5. Tổng hợp kết quả phân tích các loại hạt vụn từ mẫu ML.51/3 lấy ở khu vực Mậu Lâm.

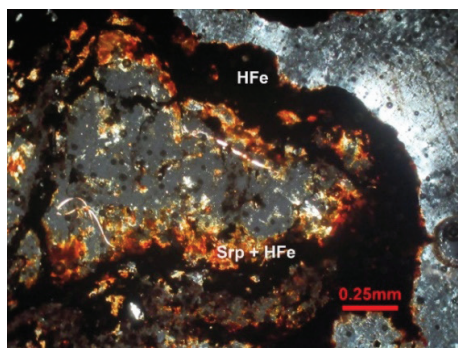
Số thứ tự	SHM	Mô tả mẫu	Co (%)	Ni (%)	TFe (%)	Mn (%)	Cr (%)
1	ML.51/3	Mẫu tổng (gồm các loại vụn hạt khác nhau và hạt Fe-Mn)	0,440	1,600	20,07	7,52	0,43
2	ML.51/3-4	Mảnh dăm serpentinit xám trắng, có lớp vỏ bọc màu đen ở rìa rất mỏng và không đều	0,150	0,760	16,24	3,19	0,14
3	ML.51/3-2	Mảnh dăm serpentinit, lớp vỏ bọc limonit mỏng nhưng khá đều	0,260	1,170	22,14	4,43	0,27
4	ML.51/3-3	Nodule Fe-Mn hình cầu, màu đen	0,850	2,950	22,88	14,37	0,32



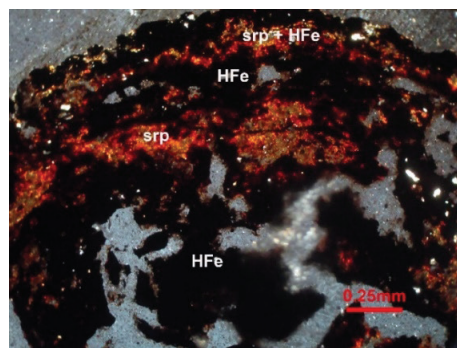
Hình 7. Các nodule Fe-Mn hình cầu chứa Ni, Co.



Hình 8. Lát cắt nodule Fe-Mn hình cầu, phân đới, các mảnh serpentinit và keo Fe-Mn.



Hình 9. Lát cắt mảnh đá serpentinit có vỏ bọc limonit, hydroxit Fe-Mn.

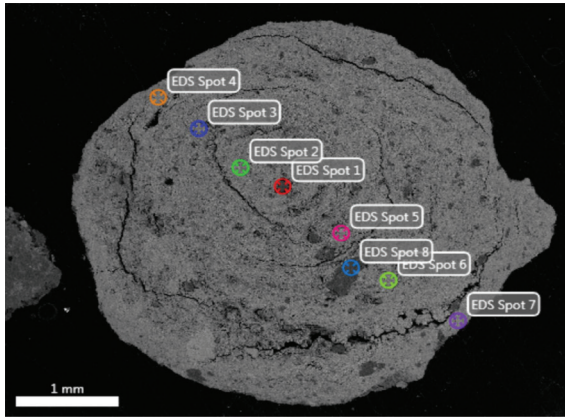


Hình 10. Lát cắt nodule Fe-Mn hình cầu gồm keo Fe và mảnh vụn serpentinit.

Có thể thấy rằng, các nodule Fe-Mn màu đen giàu khoáng vật todorokit có hàm lượng Fe, Mn, Ni và Co cao hơn nhiều so với các loại mảnh đá serpentinit màu trắng xám cũng như các mảnh đá có vỏ bọc limonit mỏng. Đặc biệt, mẫu ML.51/3-3 có tổng hàm lượng Mn + Fe tăng cao đến 37%, hàm lượng Ni đến 2,95%, Co đến 0,85%. Các nodule Fe-Mn có todorokit là môi trường chứa Ni và Co.

3.4.3. Đặc điểm kiến trúc và phân bố Ni, Co trong hạt Fe-Mn dưới SEM

Hình 11 và 12 là ảnh chụp một số lát cắt nodule Fe-Mn điển hình dưới kính hiển vi điện tử quét do Nguyễn Khắc Giảng, Nguyễn Hữu Trọng và Trần Văn Đức gia công và phân tích tại Trung tâm Phân tích thí nghiệm Công nghệ cao (Trường Đại học Mỏ - Địa chất). Các nodule Fe-Mn hình cầu, có các u bướu, đường kính 7-8 mm, thành phần không đồng nhất, có tính phân đới với các vành tăng trưởng đồng tâm giống với nodule đã được mô tả trong các văn liệu địa chất.



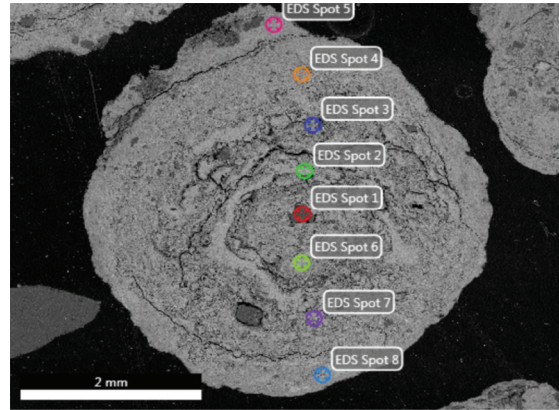
Hình 11. Hạt 5-TN1. Nodule Fe-Mn mẫu CN1 khu Mậu Lâm.

Trên hình 11 và bảng 6, hạt 5-TN1 gồm các mảnh vụn thạch anh, chancedon (điểm 1 và 8), xung quanh chúng là khoáng vật todorokit và hydroxit Fe-Mn (các điểm 4, 3, 2 ở bên trái và 5, 6, 7 ở bên phải) với hàm lượng Ni và Co biến đổi mạnh, tổng Ni + Co thay đổi từ 3,46 đến 9,75%, có 1 mẫu chứa Ca và K, còn tất cả đều không chứa Na. Công thức hóa học chung của todorokit trong mẫu: $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Ti})_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Bảng 6. Kết quả phân tích SEM hạt 5-TN1 mẫu CN1 (% trọng lượng).

Điểm phân tích SEM	4	3	2	1	5	8	6	7
Si	13,50	6,62	11,10	46,54	2,47	46,28	5,31	5,67
Ti			0,35		0,71			
Al	1,00	1,52	2,91		1,71	0,52	2,64	0,21
Mg	1,81	4,82	5,16	0,27	4,27		6,17	3,07
Fe	42,10	17,20	13,67		7,12		12,50	26,30
Mn	0,81	32,07	27,20		44,59		33,65	25,42
Ca					1,04			
K					0,59			
Cr	0,41	0,49	0,33		0,62		0,52	1,27
Co	2,92	1,98	1,63		2,81		2,78	3,01
Ni	0,54	4,56	3,43		6,94		6,10	4,92
O	36,92	30,79	34,19	53,20	27,14	53,20	30,30	30,12
Tổng	100,01	100,05	99,97	100,01	100,01	100,00	99,97	99,99
Ni + Co	3,46	6,54	5,06	0,00	9,75	0,00	8,88	7,93
Mn + Fe	42,91	49,27	40,87	0,00	51,71	0,00	46,15	51,72

Hạt 1-TN2 (hình 12 và bảng 7) phần trung tâm là mảnh vụn thạch anh (điểm 1), xung quanh là các khoáng vật todorokit, hydroxit Fe-Mn thành phần không ổn định, tổng Ni + Co từ 3,65 đến 11,12%. Các hạt todorokit đều chứa Na và K với tổng hàm lượng đến 1%. Sự có mặt của K, Na trong todorokit là một trong các dấu hiệu cho thấy, các thân quặng cromit chứa Ni, Co trong khu vực Cỗ Định thành tạo trong môi trường biển.



Hình 12. Hạt 1-TN2. Nodule Fe-Mn mẫu CN2 khu Mậu Lâm.

Bảng 7. Kết quả phân tích SEM hạt 1-TN2, mẫu CN2 (% trọng lượng).

Điểm phân tích SEM	5	4	3	2	1	6	7	8
Si	10,09	10,65	6,88	3,51	46,5	5,18	8,67	12,45
Ti		0,69	0,76				0,67	0,7
Al	1,43	0,51	1,37	1,27	0,26	2	1,99	2,09
Mg	0,52	0,23	1,93	1,45	0,03	3,42	2,9	1,67
Fe	46,6	43,84	12,83	8,1		9,48	12,22	34,26
Mn	0,61	3,46	36,23	44,62		38,78	33,31	6,83
Ca	0,32	0,38	0,57	0,48		0,37	0,34	0,54
K	0,32	0,5	0,22	0,6		0,27	0,25	0,5
Na	0,30	0,01	0,18	0,14		0,45	0,61	0,64
Cr	0,52	0,65	0,36	0,15		0,17	0,17	0,57
Co	3,75	3,33	2,25	1,33		1,31	2,07	2,62
Ni	0,55	0,76	6,41	5,86		9,81	5,33	1,03
Mo			0,20					
Ba				6,75				
O	35,01	34,8	29,81	25,74	53,2	28,77	31,46	36,11
Tổng	100,02	99,81	100,00	100,00	100,00	100,01	99,99	100,01
Fe+Mn	47,21	47,3	49,06	52,72	0	48,26	45,53	41,09
Ni + Co	4,30	4,09	8,66	7,19	0	11,12	7,40	3,65

Vài nét sơ bộ về nguồn gốc và điều kiện thành tạo mỏ cromit Cỗ Định chứa Ni và Co khu vực Cỗ Định: So sánh với kiểu mỏ laterit niken trên thế giới [37], vỏ phong hóa chứa Ni, Co trên khối Núi Nưa [3, 6] và các kiểu mỏ coban [38], mỏ cromit chứa Ni, Co Cỗ Định có nhiều khác biệt. Kiểu mỏ laterit Ni, quặng niken được thành tạo do quá trình phong hóa nhiệt đới ẩm các đá gốc nhóm siêu mafic giàu olivin như dunit, peridotit. Thân quặng niken nằm ngay trên nền đá gốc, có tính phân đới. Dưới cùng - đới saprolit, gồm silicat magie ngậm nước như monmorilonit, nontrolit, serpentinit trong đó Ni được hấp thụ hoặc thay thế Mg trong cấu trúc silicat, trong các văn liệu gọi

là kiểu quặng silicat niken. Trên cùng - đối limonit, khoáng vật sét nontrolit và limonit chiếm ưu thế, Ni hấp thụ hoặc thay thế Fe trong mạng tinh thể goethit. Bên cạnh hai đối, còn có các đối trung gian.

Đối với mỏ cromit Cổ Định, các tài liệu thu được cho thấy, các thân quặng cromit chứa Ni và Co hoàn toàn khác biệt. Chúng có nguồn gốc trầm tích, gồm các tầng (lớp) quặng nằm xen với các lớp trầm tích sét, sét cát, các lớp sét có chứa xác sinh vật, bị biến đổi hậu sinh đang trong giai đoạn thành đá sớm, mức tuổi trong khoảng Pleistocen muộn đến Holocen sớm.

Về nguồn vật liệu: Nguồn vật liệu để tạo nên cromit sa khoáng có chứa Ni, Co liên quan với quá trình phong hóa khối siêu mafic Núi Nưa. Các khoáng vật sét trong vỏ phong hóa gồm hydroserpentin, nontronit, saponit, monmorilonit, goethit, hydroxit sắt, hydroxit mangan; các khoáng vật nguyên sinh bền vững trong điều kiện ngoại sinh gồm cromit, magnetit, thạch anh, chancedon. Niken và coban được giải phóng ra khỏi các khoáng vật olivin, pyroxen, tồn tại dưới dạng hấp phụ trong sét nontronit, hydroserpentin, các khoáng vật hydroxit Fe, Mn. Hàm lượng Ni và Co trong vỏ phong hóa tăng cao so với trong khối đá siêu mafic nguyên sinh.

Về quá trình di chuyển và tích tụ vật liệu: Nguồn vật liệu từ vỏ phong hóa khối Núi Nưa, theo các dòng chảy tạm thời, di chuyển và tích tụ trong hồ trũng và các thung lũng giữa núi phương tây bắc đông nam nằm xung quanh khối Núi Nưa. Các số liệu chiều dày tầng trầm tích Đệ tứ cho thấy, các thung lũng có tính phân bậc, nguồn gốc liên quan với các đứt gãy kiến tạo, phần sâu nhất nằm ở trung tâm, nông dần về hai phía. Những dấu hiệu thành phần vật chất như khoáng vật sét bentonit đi cùng với các tích tụ cromit, các hạt Fe-Mn, todorokit có chứa kali, natri cho thấy các thân quặng cromit chứa Ni, Co thành tạo trong môi trường kiềm biển nông ven bờ. Trong điều kiện môi trường nước bão hòa các cation Fe, Mn cùng với các ion Ni, Co, các khoáng vật buserit và birnessit phyllosmanganat, goethit được hình thành dưới dạng các hạt keo Fe-Mn, hấp thụ các cation Ni, Co và lắng đọng dần xuống đáy hồ trũng dưới dạng các nodule cùng các hạt vụn cơ học cromit và các mảnh đá. Các thân quặng cromit chứa các hạt nodule Fe-Mn bị chôn vùi bởi các tầng trầm tích muộn hơn nhưng có chiều dày không lớn. Quá trình biến đổi diagenesis sớm, các hạt keo Fe, Mn sẽ mất một phần nước hấp phụ, buserit và birnessit chuyển hóa dần thành todorokit.

Lịch sử và điều kiện thành tạo của khu mỏ gắn liền với điều kiện cổ địa lý, vai trò của sinh vật, điều kiện hóa lý môi trường trầm tích, nguồn cung cấp vật liệu, quá trình lắng xuống đáy của các hạt vụn cơ học cromit, các phản ứng hóa học và các quá trình ngưng keo dẫn đến sự hình thành các nodule Fe-Mn chứa Ni, Co... Cùng với việc nghiên cứu làm sáng tỏ các đặc điểm hình thái, thành phần khoáng vật, quy luật phân bố của các

nodule Fe-Mn trong tầng trầm tích và các bồn trũng Kainozoi xung quanh khối siêu mafic Núi Nưa là những vấn đề mang tính lý luận, rất phức tạp cần được tiếp tục nghiên cứu.

4. Kết luận

Trong các thân quặng cromit các mỏ sa khoáng cromit khu vực Cổ Định, tồn tại các nodule Fe-Mn. Chúng phân bố không đồng đều, có hàm lượng cao trong khu vực Mậu Lâm - Bãi Áng và tầng quặng dưới khu vực Mỹ Cãi - Cổ Định.

Các nodule Fe-Mn có cấu tạo và kiến trúc như một sản phẩm trầm tích hóa học, bao gồm các keo Fe và Mn gắn kết các loại mảnh vụn đá. Về hình thái, chúng có những đặc điểm có thể so sánh với các nodule Mn trên đáy các đại dương đã được mô tả trong các văn liệu địa chất.

Các khoáng vật hydroxit Fe, hydroxit Mn nằm trong các nodule Fe-Mn, gồm todorokit và goethit, ngoài ra còn có các khoáng vật hydroxit Mn giàu Co và Ni khác như asbolan. Do đặc điểm cấu trúc tinh thể, trong quá trình thành tạo, ngoài một phần nhỏ thay thế cho Mn và Fe trong ô mạng, phần lớn kim loại Ni, Co được hấp phụ trên bề mặt, trong các khoảng trống và các lỗ hổng giữa các lớp của các khoáng vật todorokit, asbolan. Các khoáng vật này trở thành các chủ thể chứa Ni, Co và đi cùng với các thân quặng sa khoáng cromit Cổ Định.

Trong quá trình khai thác và tuyển sa khoáng cromit Cổ Định, các hạt nodule Fe-Mn chứa Ni, Co được tích tụ làm giàu trong loại bùn thải hạt vụn. Hàm lượng Co, Ni trong bùn thải hạt vụn cao hơn nhiều so với các thân quặng Co, Ni nguyên sinh nằm trong tầng trầm tích Kainozoi, tạo nên các thân quặng Ni, Co nguồn gốc nhân sinh.

Các thân quặng Ni và Co nhân sinh do khai thác và tuyển cromit có chất lượng không đồng đều, phụ thuộc vào cấu tạo địa chất và hoạt động khai thác. Các mỏ khai thác cromit khu Mậu Lâm có chứa các bãi thải với hàm lượng nodule cao hơn và giàu Ni Co hơn rất nhiều so với bãi thải ở các khu khác.

LỜI CẢM ƠN

Bài báo là sản phẩm của đề tài “Nghiên cứu công nghệ thu hồi coban và niken kim loại từ bùn thải của quá trình tuyển quặng cromit Cổ Định, Thanh Hóa (2021-2023)” mã số ĐT.QG.CNKK.015/21. Các tác giả xin cảm ơn sự cộng tác nghiên cứu của PGS.TS Nguyễn Duy Kết, PGS.TS Vũ Đức Lợi, PGS.TS Phạm Xuân Núi, TS Trần Trung Tới và các nhóm công nghệ tuyển, công nghệ hóa học và luyện kim.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N.X. Dao (1983), *Report on Search for Chromium - Nickel - Cobalt in Nua Nua Area, Thanh Hoa*, The Vietnam Geological Department, 200pp (in Vietnamese).
- [2] N.V. Chien (1964), “Super basic block Nui Nua”, *Journal of Geology*, **31**(3), pp.3-6 (in Vietnamese).
- [3] P.V. An, N.T. Huyen (1981), “Existence form of Ni-Co in weathered crust on Nui Nua ultramafic rocks”, *Collection of Scientific Research Projects of Hanoi University of Mining and Geology (1980-1981)* (in Vietnamese).

- [4] N.K. Giang, P.V. An (1998), "Mechanism of nickel enrichment during weathering of SMF rocks under humid tropical conditions in Vietnam", *Journal of Geology and Mineral Materials*, **1**, pp.18-23 (in Vietnamese).
- [5] N.K. Giang (2009), "Formation conditions and prospects of Nickel ore in regolith over ultramafic rocks in north of Vietnam", *Collection of Scientific Projects, Hanoi University of Mining and Geology*, **31**, pp.37-47 (in Vietnamese).
- [6] N.K. Giang (2005), "Some initial research results on weathering crust on SMF rocks in the Central region", *The Journal of Mining and Earth Sciences*, **9**, pp.14-21 (in Vietnamese).
- [7] N.K. Giang, L.T. Dung, T.X. Ban, et al. (2020), "Distribution characteristics and potential of nickel and cobalt in Núi Nua area, Thanh Hoa province", *National Conference on Earth Resources and Sustainable Development (ERSD 2020)*.
- [8] V.T. Co, T.T. Hien (2007), "Research on the ability to recover Nickel in chromite ore from Co Dinh mine, Thanh Hoa", *The 19th National Conference of Mining Science and Technology*, pp.279-282.
- [9] H.V. Khanh, N.C. Nha, P.B. Kiem, et al. (2010), "Results of research on improving the technological process of ore enrichment and reasonable use of chromite ore in Co Dinh, Thanh Hoa", *Journal of Science and Technology*, **10**, pp.45-47 (in Vietnamese).
- [10] P.T. Hieu, L.M. Son, L.T. Dung, et al. (2014), "470 million years gabbro - diabas in the Nua mountain area, Ma river structure and tectonic significance", *Journal of Geology*, **340**, pp.1-10 (in Vietnamese).
- [11] N.X. Thanh, P.T. Hieu, P.N. Dung (2015), "Partial melting of mantle source of the peridotite from Núi Nua area, Thanh Hoa province and its implications for tectonic setting", *Journal of Geology*, **350**, pp.1-10 (in Vietnamese).
- [12] J.L. Mero (1965), *The Mineral Resources of The Sea*, Elsevier, 312pp (in German).
- [13] K.B. Shedd (2018), *Cobalt Statistics and Information*, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/>, accessed 17 June 2023.
- [14] A. Tsune (2021), "Quantitative expression of the burial phenomenon of deep seafloor manganese nodule", *Minerals*, **11**(2), DOI: 10.3390/min11020227.
- [15] A. Manceau, M. Lanson, N. Geoffroy (2007), "Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(1), pp.95-128, DOI: 10.1016/j.gca.2006.08.036.
- [16] T. Kobayashi, H. Nagai, K. Kobayashi (2000), "Concentration profiles of ¹⁰Be in large manganese crusts", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **172**(1-4), pp.579-582, DOI: 10.1016/S0168-583X(00)00206-8.
- [17] M. Blöthe, A. Węgorzewski, C. Müller, et al. (2015), "Manganese-cycling microbial communities inside deep-sea manganese nodules", *Environ. Sci. Technol.*, **49**(13), pp.7692-7700, DOI: 10.1021/es504930v.
- [18] Mindat (2023), <https://www.mindat.org/min-9779.html>, accessed 17 June 2023.
- [19] K. Kuma, A. Usui, W. Paplawsky, et al. (1994), "Crystal structures of synthetic 7 Å and 10 Å manganates substituted by mono- and divalent cations", *Mineralogical Magazine*, **58**(392), pp.425-447, DOI: 10.1180/minmag.1994.058.392.08.
- [20] V.A. Drits, E. Silvester, A.I. Gorshkov, et al. (1997), "Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite; I, Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction", *American Mineralogist*, **82**(9-10), pp.946-961, DOI: 10.2138/am-1997-9-1012.
- [21] A.G. Newton, K.D. Kwon (2018), "Molecular simulations of hydrated phyllosulfates", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **235**, pp.208-223, DOI: 10.1016/j.gca.2018.05.021.
- [22] J.R. Hein, K. Mizell, A. Koschinsky, et al. (2013), "Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources", *Ore Geology Reviews*, **51**, pp.1-14, DOI: 10.1016/j.oregeorev.2012.12.001.
- [23] A. Usui (1995), "Geochemistry and mineralogy of a modern busenite deposit from a hot spring in Hokkaido, Japan", *Clays and Clay Minerals*, **43**(1), pp.116-127, DOI: 10.1346/CCMN.1995.0430114.
- [24] A. Martin-Barajas, E. Lallier-Verges, L. Leclaire (1991), "Characteristics of manganese nodules from the Central Indian basin: Relationship with the sedimentary environment", *Marine Geology*, **101**(1-4), pp.249-265, DOI: 10.1016/0025-3227(91)90074-E.
- [25] D.C. Golden, C.C. Chen, J.B. Dixon (1986), "Synthesis of todorokite", *Science*, **231**(4739), pp.717-719, DOI: 10.1126/science.231.4739.717.
- [26] R.A. Gulbrandsen, D.W. Reeser (1969), "An occurrence of Permian manganese nodules near Dillon, Montana", *Geological Survey Research*, pp.C49-C57.
- [27] Chinese Expert Delegation (1963), *Report on Calculating Reserves of Phase 3 in My Cai - Hoa Yen Region, Co Dinh Chromite Mine, Thanh Hoa Province*, Center for Information, Archives and Geological Museum.
- [28] R. Mukhopadhyay, A.K. Ghosh, S.D. Iyer (2008), *The Indian Ocean nodule Field Geology and Resource Potential*, Elsevier, DOI: 10.1016/C2015-0-04327-1.
- [29] A. Newton, K.D. Kwon (2018), "Molecular simulations of hydrated phyllosulfates", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **235**, pp.208-223, DOI: 10.1016/j.gca.2018.05.021.
- [30] A. Manceau, M. Lanson, Y. Takahashi (2014), "Mineralogy and crystal chemistry of Mn, Fe, Co, Ni, and Cu in a deep-sea Pacific polymetallic nodule", *American Mineralogist*, **99**, pp.2068-2083, DOI: 10.2138/am-2014-4742.
- [31] N. Toro, R.I. Jeldres, J.A. Órdenes, et al. (2020), "Manganese nodule in Chile, an alternative for the production of Co and Mn in the future - A review", *Minerals*, **10**(8), DOI: 10.3390/min10080674.
- [32] International Seabed Authority (2010), *A Geological Model of Polymetallic nodule Deposits in The Clarion-Clipperton Fracture Zone, Technical Study: No. 6*, 211pp.
- [33] N.T. Tan (1956), "Some details about the geological conditions of Mau Lam area, Co Dinh chromite mine, Thanh Hoa province", *Journal of Geology*, **12** (in Vietnamese).
- [34] V.V. Ha (2019), *Research on The Holocene Sedimentary Environment of The Coastal Strip of Thanh Hoa Delta as a Basis for Predicting Natural Disasters*, Summary Report of Science and Technology Project.
- [35] D.T. Quan, N.T. Chu (1980), *Report on Establishing Geological and Mineral Map of Thanh Hoa Newspaper, Scale 1:200,000*, Geological Archive Information Centre.
- [36] H.T. Lam (1983), *Preliminary Exploration Report on Chromite Placer in Tinh Me - An Thuong, Co Dinh, Thanh Hoa Areas. Geological Group 401*, Geological Archive Information Centre.
- [37] A.M. Evans (1993), *Ore Geology and Industrial Minerals: An Introduction*, Blackwell Publishing, 400pp.
- [38] M.W. Hitzman, A.A. Bookstrom, J.F. Slack, et al. (2017), *Cobalt-Styles of Deposits and The Search for Primary Deposits*, Open-File Report 2017-1155, United States Geological Survey, 53pp.

Đánh giá khả năng kháng chất tẩy rửa của vi khuẩn *Salmonella enterica* phân lập từ thịt gà tại Hà Nội

Nguyễn Tuấn Thành¹, Ninh Thị Hạnh¹, Phạm Văn Quân², Nguyễn Hùng Thanh³, Vũ Khánh Vân¹, Nguyễn Thành Trung^{1*}

¹Khoa Vi sinh và Biến đổi gen, Viện Kiểm nghiệm An toàn Vệ sinh Thực phẩm Quốc gia, 65 Phạm Thiện Duật, phường Mai Dịch, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Động thực vật Thực nghiệm, Viện Kiểm nghiệm An toàn Vệ sinh Thực phẩm Quốc gia, 65 Phạm Thiện Duật, phường Mai Dịch, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Văn phòng Bộ Khoa học và Công nghệ, 113 Trần Duy Hưng, phường Trung Hòa, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 28/8/2023; ngày chuyển phản biện 31/8/2023; ngày nhận phản biện 22/9/2023; ngày chấp nhận đăng 26/9/2023

Tóm tắt:

Salmonella enterica là mầm bệnh thực phẩm phổ biến được tìm thấy trong môi trường chế biến, giết mổ gia cầm. Do đó, hiểu biết về khả năng đề kháng chất kháng khuẩn của nhóm vi khuẩn này đóng vai trò thiết yếu để đưa ra phương án kiểm soát mầm bệnh hiệu quả. Tại Việt Nam, nghiên cứu này mở ra một hướng tìm hiểu mới về khả năng đề kháng chất tẩy rửa và sự phân bố của các gen mã hóa cho kiểu hình này trên đối tượng các chủng vi khuẩn *Salmonella*. 119 chủng vi khuẩn *Salmonella* được sử dụng cho thử nghiệm nồng độ ức chế tối thiểu (MIC) với 2 hoạt chất BKC (Benzalkonium chloride) và CPC (Cetylpyridinium chloride) theo hướng dẫn của Viện Tiêu chuẩn phòng thí nghiệm và Lâm sàng Hoa Kỳ (CLSI). Đồng thời, nghiên cứu sử dụng chỉ thị sinh học phân tử nhằm phát hiện sự có mặt của 2 gen *qacE* và *qacEΔ* trong hệ gen của các chủng vi khuẩn *Salmonella*. Kết quả cho thấy, MIC của BKC và CPC lần lượt là 12,5-25 và 6,25-12,5 μg/ml. Ngoài ra, sự phân bố rộng rãi của 2 gen *qacE* và *qacEΔ* với tỷ lệ lần lượt là 61% (73/119) và 60% (72/119) cho thấy điểm mới lạ về khả năng đề kháng của vi khuẩn này với 2 hoạt chất tẩy rửa.

Từ khóa: benzalkonium chloride, cetylpyridinium chloride, gen *qacE*, gen *qacEΔ*, kháng chất tẩy rửa, MIC, *Salmonella*.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Giới thiệu

S. enterica, nguyên nhân chính của bệnh salmonellosis, là một trong những mầm bệnh thực phẩm phổ biến trên toàn thế giới. Theo Tổ chức Y tế Thế giới (WHO), lây nhiễm *Salmonella* là nguyên nhân của 600 triệu ca bệnh và 300 triệu ca tử vong mỗi năm [1]. Phơi nhiễm *Salmonella* hình thành nguy cơ tiềm ẩn về sốt cấp tính, đau bụng, tiêu chảy và sự xâm nhập của mầm bệnh kháng kháng sinh là mối nguy lớn đe dọa sức khỏe cộng đồng. Hàng năm, Trung tâm Kiểm soát và Phòng ngừa dịch bệnh Hoa Kỳ (CDC) ước tính có 2 triệu ca bệnh gây ra bởi nhóm vi khuẩn kháng kháng sinh, trong đó *Salmonella* không gây thương hàn có liên quan tới hơn 100.000 ca nhiễm khuẩn kháng thuốc [2]. Hiện tượng kháng thuốc được phát hiện gắn liền với việc sử dụng quá mức kháng sinh trong y học lâm sàng, thú y và chăn nuôi động vật [3]. Từ đó, các chủng vi khuẩn *Salmonella* kháng thuốc khác nhau đã được phân lập từ các sản phẩm có nguồn gốc động vật, đặc biệt là thịt gia cầm và môi trường xung quanh [4, 5]. Nhằm ngăn ngừa và kiểm soát sự gia tăng của vi sinh vật trong môi trường sản xuất, các kế hoạch làm sạch được áp dụng thường xuyên bằng cách sử dụng các loại dung dịch tẩy rửa và khử trùng [6]. Tuy nhiên, việc sử dụng rộng rãi các hóa chất này có thể vô tình chọn lọc ra nhóm vi khuẩn sở hữu đồng thời khả năng kháng kháng sinh và các hợp chất kháng khuẩn khác [7].

Các hợp chất chứa gốc amoni bậc bốn (QAC) là chất khử trùng cation được sử dụng để làm sạch khu vực chế biến và sản xuất nhằm đảm bảo an toàn vệ sinh thực phẩm [8, 9]. Mặc dù cơ chế kháng khuẩn của các hợp chất này vẫn chưa được làm rõ, một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng, chúng có thể sửa đổi các đặc tính bề mặt phi sinh học, giảm bám dính và từ đó ngăn ngừa sự gắn kết của vi khuẩn [6]. Các QAC

hoạt động bề mặt như BKC và CPC là thành phần phổ biến của dung dịch tẩy rửa, dung dịch khử trùng áp dụng trong các lò mổ và xưởng sản xuất [10, 11]. Tuy nhiên, một số vi khuẩn như *E. coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella* và *Staphylococcus aureus* phân lập từ thịt gà hoặc thịt lợn đã cho thấy khả năng đề kháng đối với các hợp chất này [12]. Cho đến nay, các trường hợp *Salmonella* kháng BKC và CPC đã được báo cáo và một trong những cơ chế chính của tình trạng này là sự tồn tại của *Salmonella* mang gen kháng chất tẩy rửa [13]. Trong đó, *qacE* và *qacEΔ* là 2 gen phổ biến được tìm thấy trong nhóm này; chúng thuộc họ gen SMR và nằm trong vùng bảo tồn đầu 3' trên một số integron của vi khuẩn gram âm như *Salmonella* [14-16]. Sự biểu hiện các gen này ở *Salmonella* được chứng minh trong chỉ số MIC cao tương đồng với khả năng đề kháng chất tẩy rửa. Hiện nay tại Việt Nam, các nghiên cứu về khả năng kháng QAC và sự phân bố của gen liên quan trên đối tượng vi khuẩn *Salmonella* còn rất hạn chế. Vì vậy, chúng tôi tiến hành nghiên cứu này nhằm kiểm tra sự phân bố của 2 gen *qacE*, *qacEΔ* và mối tương quan của chúng với khả năng kháng QAC ở các chủng vi khuẩn *Salmonella* phân lập từ các sản phẩm gia cầm bán lẻ.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Chuẩn bị chủng, môi trường và điều kiện nuôi cấy

Tổng cộng 119 chủng vi khuẩn *Salmonella* trong nghiên cứu này được tiếp nối sử dụng từ nghiên cứu trước đó của T. Wassenaar và cs (2015) [17]. Vi khuẩn được phân lập và bảo quản trong dịch tăng sinh Brain heart infusion - BKC BHI (Merck, Đức) có chứa 15% (v/v) glycerol và cất trữ ở điều kiện nhiệt độ -80°C. Chủng vi khuẩn từ các ống bảo quản được cấy ria lên đĩa thạch Xylose lysine deoxycholate - BKC XLD (Merck, Đức) và ủ qua đêm ở 37°C. Dịch khuẩn sử dụng trong thử nghiệm kháng chất tẩy rửa

*Tác giả liên hệ: Email: trungnt@nifc.gov.vn

Disinfectant resistance of *Salmonella enterica* isolated from retail chicken in Hanoi, Vietnam

Tuan Thanh Nguyen¹, Thi Hanh Ninh¹, Van Quan Pham²,
Hung Thanh Nguyen³, Khanh Van Vu¹,
Thanh Trung Nguyen^{1*}

¹Department of Microbiology and Genetic Modification,
National Institute for Food Safety and Hygiene Testing,
65 Pham Than Duat, Mai Dich Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²Department of Experimental Flora and Fauna,
National Institute for Food Safety and Hygiene Testing,
65 Pham Than Duat, Mai Dich Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

³Office of the Ministry of Science and Technology,
113 Tran Duy Hung, Trung Hoa Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 28 August 2023; revised 22 September 2023; accepted 26 September 2023

Abstract:

Salmonella enterica is the most common foodborne pathogen found in poultry processing and slaughterhouses; therefore, understanding the resistance of this bacteria group is critical for effective pathogen control. This research in Vietnam provides a new field for studying resistance to biocides and disinfectants, along with the distribution of genes coding for this characteristic in *Salmonella* species members. According to the Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) guidelines, 119 strains of *Salmonella* bacteria underwent testing for minimum inhibitory concentration (MIC) with two compounds, BKC (benzalkonium chloride) and CPC (cetylpyridinium chloride). Moreover, these *Salmonella* strains were further characterised based on the genes responsible for disinfectant resistance. The results showed that the MICs of BKC and CPC were between 12.5-25 and 6.25-12.5 µg/ml, respectively. Furthermore, the presence of two genes, *qacE* and *qacEΔ*, discovered in 61% (73/119) and 60% (72/119) of the strains, indicates the wide spread of disinfectant resistance genes is a novelty in the resistance of this bacteria group.

Keywords: benzalkonium chloride, cetylpyridinium chloride, disinfectant resistance, minimum inhibitory concentration, *qacE* gene, *qacEΔ* gene, *Salmonella*.

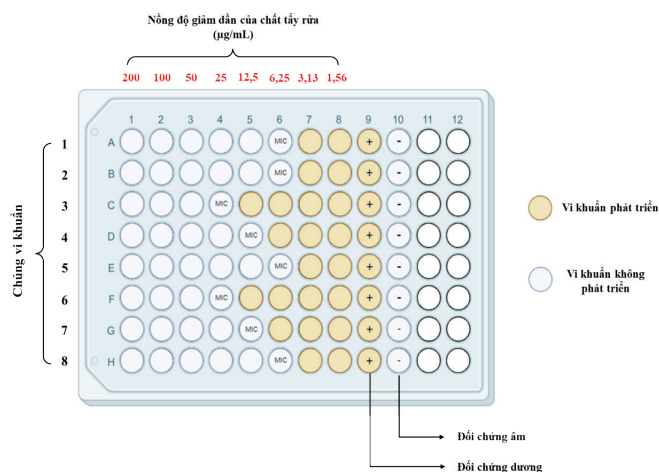
Classification number: 1.6

được chuẩn bị bằng cách ủ một khuẩn lạc thu được trên đĩa XLD vào dịch tăng sinh TSB và ủ ở nhiệt độ 37°C trong 18-24 giờ.

2.2. MIC của dung dịch tẩy rửa

MIC của 2 hợp chất QAC, BKC và CPC được xác định trên đĩa polystyrene 96 giếng sử dụng phương pháp pha loãng vi cấp theo hướng dẫn của CLSI. Đầu tiên, khuẩn lạc thuần chủng được tăng sinh trong dịch TSB ở điều kiện nhiệt độ 37°C trong 18-24 giờ để thu được số lượng tế bào khoảng 10⁹ CFU/ml. Dịch tăng sinh *Salmonella* sau đó được đưa về nồng độ 10⁶ CFU/ml trước khi thực hiện các bước thí nghiệm tiếp theo.

Khi hoàn thành quá trình chuẩn bị dịch khuẩn, 200 µl chất tẩy rửa QAC được thêm vào các giếng thứ nhất của mỗi hàng; cùng lúc, các giếng tiếp theo của cùng một hàng được bổ sung 100 µl TSB. Dung dịch kháng khuẩn sau đó được pha loãng 2 lần thông qua việc chuyển 100 µl thể tích QAC ở giếng đầu tiên sang các giếng tiếp theo; quá trình được tiếp tục sao cho nồng độ cuối cùng của QAC giảm dần từ 200 µg/ml ở giếng thứ nhất và 1,56 µg/ml ở giếng cuối cùng. Đối chứng dương của thí nghiệm bao gồm 100 µl dịch nuôi cấy khuẩn và 100 µl TSB; đối chứng âm biểu hiện tác động giữa TSB và chất tẩy rửa, có chứa 100 µl thể tích QAC bổ sung 100 µl TSB. Địa thí nghiệm sau đó được ủ ở 37°C trong 24 giờ để xác định sự phát triển của vi khuẩn thông qua quan sát độ đục. Trong nghiên cứu này, MIC được xác định là nồng độ thấp nhất của chất kháng khuẩn có khả năng ức chế sự phát triển của *Salmonella* (hình 1).



Hình 1. Thử nghiệm MIC của chất tẩy rửa.

2.3. Phản ứng khuếch đại gen PCR

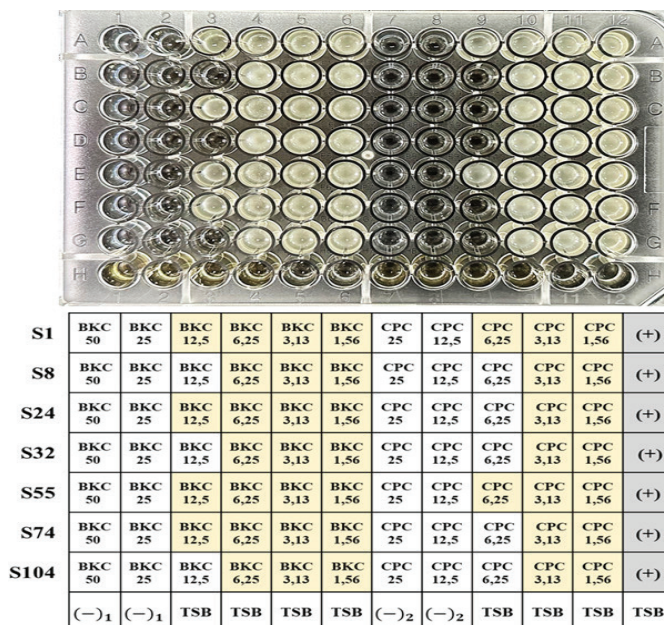
DNA hệ gen được chiết xuất từ dịch tăng sinh của khuẩn lạc phân lập sử dụng PureLink™ Genomic DNA Mini Kit (Invitrogen, Thermofisher Scientific) theo hướng dẫn của nhà cung cấp. Cặp mồi sử dụng cho phản ứng khuếch đại gen đích *qacE* và *qacEΔ* được tham khảo từ nghiên cứu của T. Obe và cs (2021) [18], bao gồm: *qacE*-For (5'-AGCCCCATACCTACAAAG-3') và *qacE*-Rev (5'-AGCTTGCCCTTCCGC-3'); *qacEΔ*-For (5'-AAGTAATCGCAACATCCG-3') và *qacEΔ*-Rev (5'-ATAAGCAACACCGACAGG-3'). Thể tích cuối cho phản ứng PCR là 25 µl, bao gồm 3 µl (80-120 ng) khung DNA, 6,5 µl nước nuclease-free, 12,5 µl 2x Promega GoTaq master mix (M7122, Promega, Madison, WI) và 1,5 µl mỗi mồi F/R (10 mM). Chu trình nhiệt đối với gen *qacE* và *qacEΔ* bao gồm giai đoạn biến tính ban đầu ở 95°C trong 5 phút và 30 chu kỳ lặp lại 3 giai đoạn: biến tính trong 30 giây ở 95°C, gắn mồi trong 30 giây ở 56°C, kéo dài trong 30 giây ở 72°C và kéo dài cuối cùng trong 10 phút ở 72°C. Sản phẩm khuếch đại PCR được tiến hành điện di trong 47 phút ở 110 V trên gel agarose 2,0% (w/v) có chứa thuốc nhuộm Redsafe (INTRON, Biotechnology, code:21141). Thang chuẩn sử dụng trong quá trình phân tích kết quả điện di là GeneRuler 50 bp DNA Ladder (Thermofisher Scientific).

3. Kết quả

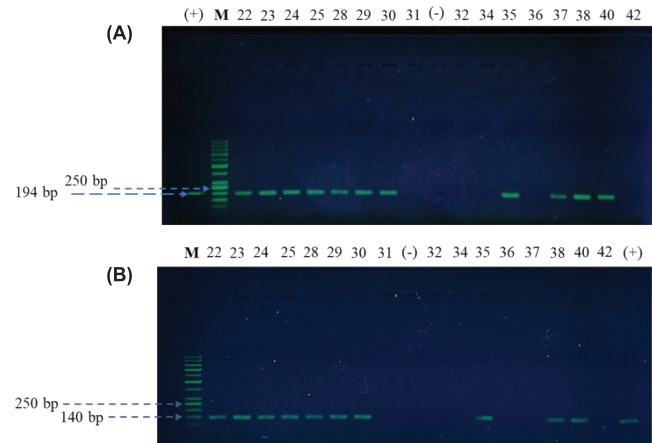
Tham khảo nghiên cứu của T. Obe và cs (2021) [18], chúng tôi phân chia các chủng vi khuẩn *Salmonella* thành 3 nhóm dựa trên khả năng chống chịu với hợp chất QAC: giá trị MIC 3,13-6,25 µg/ml là chủng nhạy cảm với chất tẩy rửa; giá trị MIC 6,25-12,5 µg/ml là chủng có khả năng chống chịu trung bình; giá trị MIC 12,5-25 µg/ml là các chủng có khả năng đề kháng. Theo kết quả được ghi nhận ở bảng 1, đối với dung dịch tẩy rửa BKC, tất cả các chủng vi khuẩn *Salmonella* thuộc nghiên cứu cho giá trị MIC dao động 12,5-25 µg/ml, tương ứng với khả năng chống chịu trung bình tới đề kháng. Các chủng chống chịu trung bình chiếm tỷ lệ 46% (55/119) trong quần thể vi khuẩn ban đầu, trong đó kết quả thử nghiệm của toàn bộ 55 chủng đều được ghi nhận ở nồng độ 12,5 µg/ml. Ngoài ra, kết quả nghiên cứu cho thấy 54% (64/119) các chủng vi khuẩn *Salmonella* thể hiện khả năng đề kháng với hợp chất này. Trong số 64 chủng vi khuẩn này, ước tính giá trị MIC của 58 chủng được ghi nhận tại nồng độ 25 µg/ml và giá trị MIC của 6 chủng còn lại thu được tại nồng độ 18,75 µg/ml. Đối với CPC, không có chủng vi khuẩn nào trong nghiên cứu này cho thấy khả năng đề kháng thông qua thử nghiệm MIC của dung dịch tẩy rửa. Các chủng có khả năng chống chịu trung bình và nhạy cảm chiếm lần lượt 49% (58/119) và 51% (61/119) với mỗi mức độ kháng. Với 58 chủng vi khuẩn *Salmonella* có khả năng chống chịu trung bình với CPC, 55 trong số đó có giá trị MIC tại nồng độ 12,5 µg/ml và 3 chủng có giá trị MIC là 9,38 µg/ml. Ngoài ra, toàn bộ các chủng vi khuẩn *Salmonella* nhạy cảm với CPC cho giá trị MIC tại nồng độ 6,25 µg/ml (hình 2).

Bảng 1. Tỷ lệ chống chịu dung dịch tẩy rửa bề mặt của *Salmonella* spp.

Chất tẩy rửa	Tỷ lệ (%) (n=119)		
	Đề kháng (MIC: 12,5-25 µg/ml)	Trung bình (MIC: 6,25-12,5 µg/ml)	Nhạy cảm (MIC: 3,13-6,25 µg/ml)
BKC	54% (64)	46% (55)	0% (00)
CPC	0% (00)	49% (58)	51% (61)



Hình 2. Thử nghiệm đĩa 96 giếng về khả năng kháng chất tẩy rửa của một số chủng vi khuẩn *Salmonella*.



Hình 3. Ảnh điện di sản phẩm PCR trên gel 2,0% agarose của một số chủng vi khuẩn *Salmonella*. (A) Gen *qacE* (194 bp); (B) Gen *qacEΔ* (140 bp). 22-42: sản phẩm DNA được khuếch đại; M: thang chuẩn.

Sản phẩm tách chiết DNA từ 119 chủng vi khuẩn *Salmonella* được tiến hành phản ứng khuếch đại gen (PCR). Khuếch đại đoạn gen đích sử dụng 2 cặp mồi (*qacE*-For/Rev và *qacEΔ*-For/Rev) để phát hiện lần lượt gen quy định khả năng đề kháng QAC bao gồm *qacE* và *qacEΔ*. Kết quả cho thấy, mỗi giếng của bản điện di hiển thị một băng sắc nét tương ứng với độ lớn của gen *qacE* (194 bp) và *qacEΔ* (140 bp) (hình 3). Sự xuất hiện của các băng này chứng tỏ quá trình tách chiết DNA và phản ứng PCR diễn ra thành công, khuếch đại được đoạn gen đích ở 119 chủng vi khuẩn *Salmonella*. Ngoài ra, dựa vào kết quả điện di, nghiên cứu cho thấy sự xuất hiện của những chủng mang đồng thời cả 2 gen chiếm tỷ lệ cao trong tổng số các chủng thuộc nghiên cứu này.

Bảng 2. Tỷ lệ các chủng vi khuẩn *Salmonella* mang gen kháng chất tẩy rửa.

Gen	Tỷ lệ (%) (n=119)					
	BKC			CPC		
	Đề kháng	Trung bình	Nhạy cảm	Đề kháng	Trung bình	Nhạy cảm
<i>qacE/qacEΔ</i> (n=73)	41% (49)	20% (24)	0% (00)	0% (00)	42% (50)	19% (23)
Ø (n=46)	13% (15)	26% (31)	0% (00)	0% (00)	7% (8)	32% (38)

Kết quả thí nghiệm cho thấy, hệ gen của phần lớn các chủng vi khuẩn *Salmonella* có chứa 2 gen *qacE* và *qacEΔ*, trong đó các chủng mang gen *qacE* chiếm 61% (73/119), gen *qacEΔ* được tìm thấy trong 60% (72/119) các chủng vi khuẩn ban đầu và 39% (46/119) các chủng không chứa đồng thời cả 2 gen trên (bảng 2). Với các chủng vi khuẩn *Salmonella* mang gen *qacE/qacEΔ*, 41% (49/119) các chủng đề kháng với dung dịch BKC và 20% (24/119) các chủng có tính chống chịu trung bình với dung dịch này. Kết quả nghiên cứu cho thấy sự khác biệt trong khả năng chống chịu của *Salmonella* đối với dung dịch tẩy rửa bề mặt CPC. Trong các chủng mang gen *qacE/qacEΔ*, 42% (50/119) các chủng thể hiện khả năng chống chịu trung bình và 19% (23/119) số chủng nhạy cảm đối với CPC. Tuy nhiên, kết quả không ghi nhận bất kỳ chủng nào có khả năng đề kháng với hoạt chất này. 46 chủng vi khuẩn *Salmonella* không mang gen *qacE/qacEΔ* thể hiện tính chống chịu trung bình tới đề kháng BKC với tỷ lệ lần lượt là 26% (31/119) và 13% (15/119). Tuy nhiên, phần lớn các chủng không mang gen chỉ thể hiện mức độ nhạy cảm đối với dung dịch

CPC. Từ đây, nghiên cứu của chúng tôi cho thấy các chủng vi khuẩn *Salmonella* phân lập từ thịt gia cầm tại Hà Nội có khả năng đề kháng cao đối với dung dịch tẩy rửa BKC và dung dịch CPC đạt hiệu quả tốt hơn trong việc ức chế sự phát triển của vi khuẩn.

4. Bàn luận

Hóa chất tẩy rửa đóng vai trò quan trọng để kiểm soát sự phân tán của vi khuẩn trong môi trường giết mổ, chế biến và sản xuất thịt gia cầm. Hiệu quả sử dụng loại hóa chất này phụ thuộc vào các yếu tố như nồng độ, trạng thái của vi khuẩn và sự có mặt của các chất hữu cơ ảnh hưởng đến khả năng kháng khuẩn [19]. Trong các yếu tố kể trên, nồng độ dung dịch tẩy rửa có ảnh hưởng nhiều nhất đến khả năng tiêu diệt vi khuẩn. Do đó, việc lạm dụng quá mức hóa chất ở nồng độ dưới mức ức chế được coi là nguyên nhân tiềm ẩn chọn lọc ra nhóm vi khuẩn kháng thuốc gây nguy hiểm cho sức khỏe cộng đồng. Xác định MIC của hóa chất tẩy rửa giúp đưa ra kế hoạch vệ sinh hiệu quả, đóng vai trò cốt lõi trong việc kiểm soát sự phát triển của vi khuẩn.

Kết quả thử nghiệm MIC của 2 dung dịch QAC đối với các chủng vi khuẩn *Salmonella* trong nghiên cứu này cho thấy sự tương đồng với các nghiên cứu trước đó của T. Obe và cs (2021) [18] và R. Chuanchuen và cs (2007) [20]. Theo đó, nghiên cứu của chúng tôi cho thấy tỷ lệ cao hơn các chủng có khả năng đề kháng BKC với 54% (64/119). Nghiên cứu của T. Obe và cs (2021) [18] trên 25 chủng vi khuẩn *Salmonella* công bố tỷ lệ 36% (9/25) các chủng có khả năng đề kháng BKC với chỉ số MIC 12,55-25,10 µg/ml, khả năng chống chịu trung bình/nhạy cảm được tìm thấy ở 32% (8/25) các chủng còn lại. Thông qua phương pháp pha loãng đĩa thạch, nghiên cứu của R. Chuanchuen và cs (2007) [20] trên 125 chủng vi khuẩn *Salmonella* thử nghiệm cho thấy sự phân bố dày đặc các chủng đề kháng BKC. Trong đó, 89% (108/122) các chủng có chỉ số MIC nằm trong khoảng 32-256 µg/ml và phần lớn các chủng có giá trị MIC với dung dịch BKC là 64 µg/ml. Đối với dung dịch CPC, tất cả các chủng vi khuẩn thuộc nghiên cứu này cho thấy khả năng chống chịu trung bình đến yếu đối với hợp chất này. Theo đó, 51% (61/119) các chủng vi khuẩn *Salmonella* bị ức chế phát triển khi sử dụng CPC với nồng độ 3,13-6,25 µg/ml và tỷ lệ tương tự 49% (58/119) các chủng bị ức chế ở nồng độ 6,26-12,5 µg/ml của dung dịch. Kết quả cho thấy, sự khác biệt so với nghiên cứu của S.B. Humayoun và cs (2018) [21] khi cho thấy chủng vi khuẩn *Salmonella* serovar Heidelberg phân lập từ thịt gà tây có khả năng đề kháng dung dịch CPC ở nồng độ 80 µg/ml. Sự khác biệt này bắt nguồn từ ứng dụng của hợp chất CPC tại các quốc gia thường không giống nhau. Tại Hoa Kỳ, CPC đã được sử dụng trong nhiều sản phẩm vệ sinh răng miệng từ rất lâu trước khi được phép sử dụng trên thực phẩm (chế biến gia cầm sống). Việc áp dụng CPC vào quá trình làm sạch bề mặt làm suy giảm khả năng lây nhiễm *Salmonella* trong thịt gia cầm [11, 22]. Tuy nhiên quá trình áp dụng lâu dài có thể là nguyên nhân dẫn tới khả năng đề kháng cao của vi khuẩn đối với hợp chất này [20]. Tại Việt Nam, thành phần phổ biến của hóa chất tẩy rửa công nghiệp thường là BKC do loại hợp chất này có tính hiệu quả kháng khuẩn tốt hơn CPC [23]. CPC xuất hiện chủ yếu trong các sản phẩm kem đánh răng, nước súc họng, hoặc các sản phẩm như xịt họng, xịt hơi thở hay xịt mũi. Từ sự chênh lệch trong phạm vi áp dụng, các chủng vi khuẩn *Salmonella* thuộc nghiên cứu này cho thấy khả năng đề kháng CPC thấp hơn nhiều so với các chủng được phân lập từ mẫu bề mặt xử lý với hóa chất tẩy rửa. Từ đó, giới hạn trong việc áp dụng thực tế CPC vào trong môi trường chế biến, giết mổ gia cầm tại Việt Nam được cho là nguyên nhân lý giải về khả năng ức chế mạnh của CPC đối với *Salmonella*.

Các nghiên cứu trước đó cũng chỉ ra rằng, *qacE* và *qacEA* là 2 gen chịu trách nhiệm chính cho khả năng kháng các hợp chất có chứa QAC. Cho đến nay, chỉ dựa vào khả năng liên kết và trao đổi vật chất di truyền của vi sinh vật, các gen này đã được lan truyền rộng rãi giữa các nhóm vi khuẩn trong thử nghiệm lâm sàng và trong môi trường [24]. Tuy nhiên, những nghiên cứu về sự phổ biến và tác dụng của 2 gen trên đối tượng vi khuẩn *Salmonella* còn gặp nhiều hạn chế tại các quốc gia như Việt Nam, nơi mà gia cầm là mặt hàng tiêu thụ phổ biến. Nghiên cứu được thực hiện này của chúng tôi đã cho thấy khả năng phân bố của 2 gen *qacE* và *qacEA* trong quần thể vi khuẩn *Salmonella* ban đầu. Trong đó, 61% (73/119) các chủng được tìm thấy dương tính với gen *qacE/qacEA*, 39% (46/119) các chủng âm tính với cả 2 gen, nhưng cho kết quả đa dạng trong thử nghiệm MIC với chất tẩy rửa QAC đã mở ra những điểm mới lạ về khả năng đề kháng của nhóm vi khuẩn này. Đối với các chủng mang gen, tỷ lệ phân bố gen *qacE* (61%, 73/119) cho thấy sự tương đồng với gen *qacEA* (60%, 72/119); tỷ lệ tương đồng này giữa 2 gen đã được công bố trong nghiên cứu trước đó của T. Obe và cs (2021) [18] với tỷ lệ *qacE*, *qacEA* lần lượt là 68% (17/25) và 76% (19/25). Bên cạnh đó, công bố của nhóm nghiên cứu này cho thấy tỷ lệ trung bình mang gen *qacE/qacEA* là 72% (18/25), cao hơn rất nhiều so với tỷ lệ đề kháng BKC là 36% (9/25). Sự chênh lệch giữa tỷ lệ mang gen và khả năng đề kháng chất tẩy rửa là điểm tương đồng được tìm thấy trong nhiều công bố; ví dụ nhóm nghiên cứu của R. Chuanchuen và cs (2007) [20] cho thấy tỷ lệ cao trong đề kháng BKC 89% (108/122) chênh lệch lớn so với tỷ lệ các chủng vi khuẩn *Salmonella* mang gen là 27% (33/122). Nghiên cứu của chúng tôi đồng thời thể hiện sự chênh lệch này khi các chủng mang gen *qacE/qacEA* chiếm tỷ lệ 61% (73/119) bên cạnh khả năng đề kháng BKC được tìm thấy trong 41% (49/119) các chủng *Salmonella*. Đặc điểm chung của những nghiên cứu trên là không thể quan sát được mối tương quan giữa giá trị MIC cao đối với dung dịch BKC và sự hiện diện của *qacE/qacEA* trên đối tượng là *Salmonella* cũng như nhóm vi khuẩn gram âm khác [14, 10].

Để lý giải hiện tượng này, các nghiên cứu trước đó đã chứng minh nhiều yếu tố góp phần vào khả năng ức chế vi khuẩn kém hiệu quả của chất kháng khuẩn, cho phép mầm bệnh từ thực phẩm tồn tại sau quá trình vệ sinh [25]. Một số yếu tố bao gồm sự có mặt của các bơm hút đẩy trên cấu trúc màng tế bào và sự hình thành màng sinh học ở các chủng vi khuẩn *Salmonella*. Để có thể tồn tại, *S. enterica* biểu hiện quá mức các gen mã hóa bơm hút đẩy, bao gồm *AcrA* và *TolC* có khả năng tác động lên một loạt các hợp chất không giống nhau về mặt hóa học, bao gồm chất diệt khuẩn và chất kháng sinh [26-28]. Ngoài ra, những thay đổi trong thành tế bào dẫn đến sự suy giảm khả năng thâm thấu cũng có thể là nguyên nhân gây ra tình trạng kháng này trong các nhóm vi khuẩn. Hơn nữa, các nghiên cứu trước đó đã chỉ ra khả năng hình thành màng sinh học của *S. enterica* trên các bề mặt tiếp xúc khác nhau khiến việc loại bỏ chúng khó khăn hơn so với các tế bào tự do không liên kết [29, 30]. Trong màng sinh học, các tế bào vi khuẩn được bao bọc trong một ma trận chất nền tự sản xuất có thể đóng vai trò bảo vệ cơ học và hóa học, chống lại điều kiện môi trường khắc nghiệt xung quanh. Bề mặt nhựa và thép không gỉ thường phổ biến trong các dây chuyền sản xuất, lò mổ và khu vực chế biến gia cầm là vị trí vi khuẩn *Salmonella* có thể bám vào và phát tín hiệu hình thành màng sinh học [18]. Vì vậy, hiểu biết khả năng hình thành màng sinh học của các chủng vi khuẩn *Salmonella* là đặc biệt cần thiết để kiểm soát sự phơi nhiễm *Salmonella* từ thịt gia cầm và các sản phẩm liên quan.

5. Kết luận

Nghiên cứu đã xác định được khả năng đề kháng chất tẩy rửa QAC của các chủng *Salmonella* phân lập từ thịt gà tại Hà Nội. Dựa vào thử nghiệm nồng độ ức chế tối thiểu, chỉ số MIC của 2 hoạt chất BKC và CPC lần lượt là 12,5-25 và 6,25-12,5 µg/ml. Ngoài ra, sự phân bố rộng rãi của gen *qacE* và *qacEΔ* chịu trách nhiệm chính cho khả năng kháng hợp chất QAC đã được tìm thấy trong lần lượt 61% (73/119) và 60% (72/119) các chủng thuộc nghiên cứu. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, nhóm tác giả không thể quan sát được mối tương quan giữa giá trị MIC cao của hợp chất QAC và sự hiện diện của gen *qacE/qacEΔ* trên đối tượng các chủng *Salmonella*. Hiện tượng này được giải thích thông qua những nghiên cứu về sự xuất hiện của bơm hút đẩy trên cấu trúc màng tế bào và sự hình thành màng sinh học ở các chủng vi khuẩn *Salmonella* để chống lại điều kiện khắc nghiệt môi trường xung quanh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] G. Wu, Q. Yang, M. Long, et al. (2015), "Evaluation of agar dilution and broth microdilution methods to determine the disinfectant susceptibility", *The Journal of Antibiotics*, **68**(11), pp.661-665, DOI: 10.1038/ja.2015.51.
- [2] CDC (2019), *Antibiotic Resistance Threats in The United States*, <https://www.cdc.gov/drugresistance/pdf/threats-report/2019-ar-threats-report-508.pdf>, accessed 5 May 2020.
- [3] K.A.G. Karatzas, L.P. Randall, M. Webber, et al. (2008), "Phenotypic and proteomic characterization of multiply antibiotic-resistant variants of *Salmonella enterica* serovar typhimurium selected following exposure to disinfectants", *Applied and Environmental Microbiology*, **74**(5), pp.1508-1516, DOI: 10.1128/AEM.01931-07.
- [4] H. Nidaullah, N. Abirami, A.K. Shamila-Syuhada, et al. (2017), "Prevalence of *Salmonella* in poultry processing environments in wet markets in Penang and Perlis, Malaysia", *Vet. World*, **10**(3), pp.286-292, DOI: 10.14202/2Fvetworld.2017.286-292.
- [5] M. Simoes, M.O. Pereira, M.J. Vieira (2005), "Effect of mechanical stress on biofilms challenged by different chemicals", *Water Research*, **39**(20), pp.5142-5152, DOI: 10.1016/j.watres.2005.09.028.
- [6] M. Simões, L.C. Simões, I. Machado, et al. (2006), "Control of flow-generated biofilms with surfactants: Evidence of resistance and recovery", *Food and Bioprocess Processing*, **84**(4), pp.338-345, DOI: 10.1025/fbp06022.
- [7] R. Chuanchuen, S. Khemtong, P. Padungtod (2007), "Occurrence of *qacE/qacEΔ* genes and their correlation with class I integrons in *Salmonella enterica* isolates from poultry and swine", *The Southeast Asian Journal of Tropical Medicine and Public Health*, **38**(5), pp.855-862.
- [8] L.L. Lerma, N. Benomar, A. Gálvez, et al. (2013), "Prevalence of bacteria resistant to antibiotics and/or biocides on meat processing plant surfaces throughout meat chain production", *International Journal of Food Microbiology*, **161**(2), pp.97-106, DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2012.11.028.
- [9] T.T. Nguyen, H.V. Le, H.V.T. Hai, et al. (2023), "Whole-genome analysis of antimicrobial-resistant *Salmonella enterica* isolated from duck carcasses in Hanoi, Vietnam", *Current Issues in Molecular Biology*, **45**(3), pp.2213-2229, DOI: 10.3390/cimb45030143.
- [10] R.O. Saucedo-Alderete, J.D. Eifert, R.R. Boyer, et al. (2018a), "Cetylpyridinium chloride direct spray treatments reduce *Salmonella* on cantaloupe rough surfaces", *Journal of Food Safety*, **38**(4), DOI: 10.1111/jfs.12471.
- [11] M. Simmons, D.L. Fletcher, J.A. Cason, et al. (2003), "Recovery of *Salmonella* from retail broilers by a whole-carcass enrichment procedure", *Journal of Food Protection*, **66**(3), pp.446-450, DOI: 10.4315/0362-028X-66.3.446.
- [12] X. Zogaj, M. Nimtz, M. Rohde, et al. (2001), "The multicellular morphotypes of *Salmonella typhimurium* and *Escherichia coli* produce cellulose as the second component of the extracellular matrix", *Molecular Microbiology*, **39**(6), pp.1452-1463, DOI: 10.1046/j.1365-2958.2001.02337.x.
- [13] G. McDonnell, A.D. Russell (1999), "Antiseptics and disinfectants: Activity, action, and resistance", *Clinical Microbiology Reviews*, **12**(1), pp.147-179, DOI: 10.1128/cmr.12.1.147.
- [14] D. Kücken, H.H. Feucht, P.M. Kaulfers (2000), "Association of *qacE* and *qacEΔ* with multiple resistance to antibiotics and antiseptics in clinical isolates of gram-negative bacteria", *FEMS Microbiology Letters*, **183**(1), pp.95-98, DOI: 10.1111/j.1574-6968.2000.tb08939.x.
- [15] D. Li, T. Yu, Y. Zhang, et al. (2010), "Antibiotic resistance characteristics of environmental bacteria from an oxytetracycline production wastewater treatment plant and the receiving river", *Applied and Environmental Microbiology*, **76**(11), pp.3444-3451, DOI: 10.1128/AEM.02964-09.
- [16] I.T. Paulsen, T.G. Littlejohn, P. Rådström, et al. (1993), "The 3' conserved segment of integrons contains a gene associated with multidrug resistance to antiseptics and disinfectants", *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **37**(4), pp.761-768, DOI: 10.1128/aac.37.4.761.
- [17] T. Wassenaar, D. Ussery, L. Nielsen, et al. (2015), "Review and phylogenetic analysis of *qac* genes that reduce susceptibility to quaternary ammonium compounds in *Staphylococcus species*", *European Journal of Microbiology & Immunology*, **5**(1), pp.44-61, DOI: 10.1556/eujmi-d-14-00038.
- [18] T. Obe, R. Nannapaneni, W. Schilling, et al. (2021), "Antimicrobial tolerance, biofilm formation, and molecular characterization of *Salmonella* isolates from poultry processing equipment", *Journal of Applied Poultry Research*, **30**(4), DOI: 10.1016/j.japr.2021.100195.
- [19] J. Li, S. Xie, S. Ahmed, et al. (2017), "Antimicrobial activity and resistance: influencing factors", *Frontiers in Pharmacology*, **8**, DOI: 10.3389/fphar.2017.00364.
- [20] R. Chuanchuen, S. Khemtong, P. Padungtod (2007), "Occurrence of *qacE/qacEΔ* genes and their correlation with class I integrons in *Salmonella enterica* isolates from poultry and swine", *The Southeast Asian Journal of Tropical Medicine and Public Health*, **38**(5), pp.855-862.
- [21] S.B. Humayoun, L.M. Hiott, S.K. Gupta, et al. (2018), "An assay for determining the susceptibility of *Salmonella* isolates to commercial and household biocides", *PLOS ONE*, **13**(12), DOI: 10.1371/journal.pone.0209072.
- [22] J.W. Kim, M.F. Slavik (1996), "Cetylpyridinium chloride (CPC) treatment on poultry skin to reduce attached *Salmonella*", *Journal of Food Protection*, **59**(3), pp.322-327, DOI: 10.4315/0362-028X-59.3.322.
- [23] A. Dimkov, E. Gjorgievska, J.W. Nicholson (2016), "Antibacterial effects of conventional glass ionomer cement", *Bratislavske Lekarske Listy*, **117**(1), pp.31-35.
- [24] World Health Organization (2016), *Salmonella (non-typhoidal)*, [https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/salmonella-\(non-typhoidal\)](https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/salmonella-(non-typhoidal)), accessed 5 May 2019.
- [25] J.F. Frank (2001), "Microbial attachment to food and food contact surfaces", *Advances in Food and Nutrition Research*, **43**, pp.319-370, DOI: 10.1016/S1043-4526(01)43008-7.
- [26] S. Baucheron, S. Tyler, D. Boyd, et al. (2004), "AcrAB-TolC directs efflux-mediated multidrug resistance in *Salmonella enterica* serovar Typhimurium DT104", *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **48**(10), pp.3729-3735, DOI: 10.1128/aac.48.10.3729-3735.2004.
- [27] S.B. Levy (2002), "Active efflux, a common mechanism for biocide and antibiotic resistance", *Journal of Applied Microbiology*, **92**(s1), pp.65S-71S, DOI: 10.1046/j.1365-2672.92.s1.4.x.
- [28] A. Olliver, M. Vallé, E. Chaslus-Dancla, et al. (2005), "Overexpression of the multidrug efflux operon *acrEF* by insertional activation with *IS1* or *IS10* elements in *Salmonella enterica* serovar Typhimurium DT204 *acrB* mutants selected with fluoroquinolones", *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **49**(1), pp.289-301, DOI: 10.1128/aac.49.1.289-301.2005.
- [29] A.M. Paz-Méndez, A. Lamas, B. Vázquez, et al. (2017), "Effect of food residues in biofilm formation on stainless steel and polystyrene surfaces by *Salmonella enterica* strains isolated from poultry houses", *Foods*, **6**(12), DOI: 10.3390/foods6120106.
- [30] L.P. Randall, S.W. Cooles, L.J.V. Piddock, et al. (2004a), "Effect of triclosan or a phenolic farm disinfectant on the selection of antibiotic-resistant *Salmonella enterica*", *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **54**(3), pp.621-627, DOI: 10.1093/jac/dkh376.

Graphene tách nhiệt biến tính với polyvinyl alcohol ứng dụng làm sơn nước dẫn điện trên cơ sở polyurethane

Lê Ngọc Diệp^{1,2}, Nguyễn Thị Kim Oanh^{1,2}, Lê Hồ Phương Thảo^{1,2}, Nguyễn Duy Linh^{1,2}, Đặng Mậu Chiến^{1,2}, Đoàn Đức Chánh Tín^{1,2*}

¹Viện Công nghệ Nano, khu phố 6, phường Linh Trung, TP Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, khu phố 6, phường Linh Trung, TP Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 4/7/2022; ngày chuyển phản biện 7/7/2022; ngày nhận phản biện 27/7/2022; ngày chấp nhận đăng 1/8/2022

Tóm tắt:

Bài báo trình bày quy trình nghiên cứu chế tạo graphene khử tách nhiệt và biến tính với polyvinyl alcohol (PVA) ứng dụng làm sơn nước dẫn điện trên cơ sở polyurethane (PU). Graphite oxide (GO) được oxy hóa từ graphite theo phương pháp Hummer, sau đó graphene được tạo thành bằng phương pháp khử tách nhiệt GO. Graphene được biến tính bằng cách phân tán vào dung dịch PVA với nhiều nồng độ và tỷ lệ khối lượng khác nhau để tối ưu hóa quá trình biến tính. Graphene sau khi được biến tính với PVA có thể phân tán dễ dàng trong nước. Polyme tạo màng sơn PU gốc nước (water-borne) được chế tạo bằng phản ứng polyme hóa giữa isophorone diisocyanate (IPDI) với poly(tetramethylene glycol) (PTMG) và dimethylol propionic acid. Các nhóm chức carboxylate trên bề mặt các hạt polyme giúp cho các hạt này phân tán tốt và bền trong nước, do đó quy trình polyme hóa này không sử dụng các chất hoạt động bề mặt. Các thiết bị, phương pháp phân tích và đánh giá được sử dụng là kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) tích hợp phân tích tán xạ năng lượng tia X (EDX), đo diện tích bề mặt riêng (BET), phổ Micro-Raman, thiết bị đo điện trở... Sơn nước dẫn điện trên cơ sở graphene có độ bám dính tốt, độ dẫn điện của màng sơn khô từ 0,1-4 mS/cm với hàm lượng graphene trong màng sơn khô khoảng 5-10 wt%.

Từ khóa: graphene biến tính, graphene tách nhiệt, polyurethane, PVA, sơn nước dẫn điện.

Chỉ số phân loại: 1.7, 2.4, 2.9

1. Đặt vấn đề

Graphene là một cấu trúc 2D có độ dày đơn nguyên tử gồm các nguyên tử carbon liên kết với nhau bằng liên kết sp². Với cấu trúc 2D đặc biệt, graphene sở hữu hàng loạt tính chất vượt trội như độ dẫn điện và dẫn nhiệt cao, tính chất cơ học tốt, diện tích bề mặt lớn và tính ổn định. Hơn nữa, graphene với thành phần hóa học là carbon cung cấp nhiều khả năng biến tính cho các ứng dụng khác nhau như điện tử, dự trữ năng lượng, xúc tác, cảm biến, dược phẩm tới công nghệ composite [1-3]. Graphene có thể được tạo ra bởi nhiều phương pháp như tách cơ học graphite [4], khử-tách nhiệt hoặc khử hóa học GO [5-7], tổng hợp trên đế silicon carbide [8], phương pháp lắng đọng hơi hóa học trên đế kim loại [9]... Trong đó, khử tách nhiệt GO là phương pháp đầy hứa hẹn vì graphene có thể được sản xuất với số lượng lớn và giá thành thấp từ graphite. Graphite có thể bị oxy hóa dựa trên các quy trình oxy hóa phổ biến như phương pháp Hummer, Bodie... [10]. Với những ưu điểm trên, graphene là vật liệu có tiềm năng ứng dụng vô cùng lớn.

Hiện nay, có rất nhiều ứng dụng cần một lớp phủ dẫn điện như chống tĩnh điện hoặc chắn sóng điện từ hay vô tuyến (EMI/RFI) [11, 12]. Các lớp phủ kim loại truyền thống thường yêu cầu các kỹ thuật chế tạo phức tạp và tốn kém. Trong khi đó, việc sử dụng một loại sơn giống như sơn thông thường nhưng có tính chất dẫn điện có nhiều ưu điểm như dễ sử dụng, có thể phủ lên nhiều loại bề mặt như tường, giấy, gỗ, vải và các bề mặt nhựa... [11, 12].

Để tạo được sơn nước dẫn điện, có 2 phương pháp chính: (1) Dùng polyme dẫn điện làm chất tạo màng; (2) Sử dụng các hạt vật liệu dẫn điện phân tán trong nền sơn thông thường. Trong phương pháp thứ nhất, mặc dù các polyme dẫn điện có độ dẫn tương đối tốt nhưng

những vật liệu này thường kém bền hóa học, dễ bị giảm hoặc mất tính dẫn điện khi tiếp xúc lâu ngày với ánh nắng và môi trường, giá thành cao và độ tan trong dung môi kém. Phương pháp thứ hai có nhiều ưu điểm hơn, lớp sơn bền hơn [13]. Các hạt vật liệu dẫn điện được sử dụng phổ biến trong sơn dẫn điện gồm có graphite, carbon đen và các loại bột kim loại như đồng, niken hoặc bạc. Lớp phủ dẫn điện được chế tạo bằng cách kết hợp nhựa epoxy và carbon đen đạt độ dẫn điện cao nhất là $4,23 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ cho lớp phủ chứa 20% trọng lượng carbon đen [14]. Graphene với độ dẫn điện tốt có tiềm năng ứng dụng để làm sơn nước dẫn điện. Cho đến nay, số lượng những nghiên cứu ứng dụng graphene trong chế tạo sơn dẫn điện trên cơ sở graphene khá hạn chế. Có thể kể ra một vài nghiên cứu như sử dụng graphene phân tán trong sơn polyacrylate để chế tạo một loại sơn dẫn điện có thể sơn lên giấy in thông thường tạo ra giấy dẫn điện với độ dẫn điện cao (điện trở bề mặt tối ưu của sơn đạt $10 \Omega/\text{sq}$), độ bền cơ học và độ mềm dẻo tốt có tiềm năng ứng dụng cho chắn điện từ và chế tạo các thiết bị điện tử mềm mỏng [1]. Một ví dụ khác là nghiên cứu sử dụng graphene pha tạp nitơ làm vật liệu dẫn điện để chế tạo keo dẫn điện sở hữu độ dẫn tốt với hàm lượng graphene cực nhỏ, có thể dùng như một vật liệu phụ gia cho keo dẫn điện bạc giúp giảm đáng kể hàm lượng bạc trong keo mà vẫn đạt được độ dẫn điện tốt [15].

Tuy nhiên, một trong những hạn chế của graphene là khó phân tán được trong nước do có bề mặt carbon kỵ nước, phân tán kém trong nhiều dung môi hữu cơ và dễ bị kết tụ do lực hút giữa các hệ liên kết pi của các tấm graphene ($\pi-\pi$ stacking) [16]. Vì thế, để có thể ứng dụng trong chế tạo sơn dẫn điện, graphene cần phải được biến tính phù hợp để có thể phân tán đều và bền trong những hệ sơn. Graphene có thể được biến tính bằng 2 phương pháp khác nhau là: cộng hóa trị hoặc không cộng hóa trị. Trong biến tính cộng hóa trị, các nhóm

*Tác giả liên hệ: Email: ddcetin@vnuhcm.edu.vn.

Graphene thermally modified with polyvinyl alcohol applied as conductive water-based paints based on polyurethane

Ngoc Diep Le^{1,2}, Thi Kim Oanh Nguyen^{1,2}, Ho Phuong Thao Le^{1,2}, Duy Linh Nguyen^{1,2}, Mau Chien Dang^{1,2}, Duc Chanh Tin Doan^{1,2*}

¹Institute for Nanotechnology, Community 6, Linh Trung Ward, Thu Duc City, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Vietnam National University - Ho Chi Minh City, Community 6, Linh Trung Ward, Thu Duc City, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 4 July 2022; revised 27 July 2022, accepted 1 August 2022

Abstract:

This paper presents the fabrication of thermally reduced graphene modified with polyvinyl alcohol (PVA), which can be used as a conductive water-based paint based on polyurethane (PU). Graphite oxide (GO) was oxidised from graphite by the Hummer method, and then graphene was formed by the thermal-reducing GO method. The graphene was modified by dispersing it into a PVA solution with various concentrations and mass ratios to optimise the modification process. The graphene modified with PVA could be easily dispersed in water. Water-borne PU film-forming polymer was prepared by polymerisation reaction between isophorone diisocyanate with poly(tetramethylene glycol) and dimethylolpropionic acid. The carboxylate functional groups on the surface of the polymer particles make the polymer particles dispersed well and stable in water, so this polymerisation process does not use any surfactants. The characterisation methods included field emission scanning electron microscope with energy-dispersive X-ray spectroscopy (FESEM-EDX), specific surface area measurement, Raman microspectroscopy, resistance measurement... The graphene-based conductive paint has good adhesion, conductivity of the dry paint film was from 0.1-4 mS/cm with graphene content in the dry paint film was about 5-10 wt%.

Keywords: conductive water-based paint, modified graphene, polyurethane, PVA, thermally reduced graphene.

Classification numbers: 1.7, 2.4, 2.9

chức được gắn trực tiếp lên bề mặt graphene bằng các liên kết cộng hóa trị với các tác nhân biến tính như: các loại muối diazonium, vòng pyrrolidine... hoặc các tác nhân gắn lên GO như octadecylamine, vòng porphyrin, các hợp chất isocyanate và diisocyanate... [17]. Ưu điểm của phương pháp này là các tác nhân biến tính được gắn chặt trên bề mặt graphene nhưng sẽ làm giảm độ dẫn điện của graphene do các vân đạo liên hợp sp^2 bị thay bằng các vân đạo sp^3 . Trong khi đó, quá trình biến tính không cộng hóa trị không làm ảnh hưởng đến hệ liên kết π này, do các nhóm chức liên kết với bề mặt graphene bằng các liên kết vật lý như lực Van der Waals hay lực tương tác giữa các hệ liên kết π . Các tác nhân biến tính của phương pháp này bao gồm: poly(sodium 4-styrenesulfonate), sodium lignosulfonate, sodium carboxymethyl cellulose, pyrene-containing hydroxypropyl cellulose,

1,5- diaminonaphthalene, 1-nitropyrene, PEG-OPE... [2]. Trong đó, PVA là một polyme sở hữu nhiều nhóm chức hydroxyl tan tốt trong nước, có thể được gắn lên bề mặt graphene tách nhiệt bởi các liên kết hydro giữa các nhóm hydroxyl của những mạch polyme và các nhóm epoxide còn sót lại của graphene sau khi tách nhiệt giúp graphene có thể phân tán tốt và bền trong nước [18].

PU là một polyme đặc biệt sở hữu đồng thời tính đàn hồi của một hợp chất cao su, tính dẻo dai và bền của kim loại. Vì vậy, PU có thể được kết hợp vào nhiều loại vật liệu khác nhau như sơn, lớp phủ lông, chất đàn hồi, chất cách điện, sợi đàn hồi, da tích hợp... [19]. PU có tiềm năng ứng dụng làm polyme tạo màng sơn cho sơn nước dẫn điện với graphene tách nhiệt biến tính PVA. Bài báo trình bày quy trình nghiên cứu chế tạo graphene khử tách nhiệt và biến tính với PVA ứng dụng làm sơn nước dẫn điện trên cơ sở PU.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Bột graphite tự nhiên (99%, Aldrich), acid sulfuric H_2SO_4 (98%, Merck), potassium permanganate $KMnO_4$ (99%, Merck), hydrogen peroxide H_2O_2 (30%, Acros), acid hydrochloric (37%, Merck), polyvinyl alcohol ($M_w \sim 145.000$, Merck), poly(tetramethylene glycol) (PTMG) ($M_n \sim 1.000$, Aldrich), dibutyltin dilaurate (DBT) (95%, Aldrich), isophorone diisocyanate (IPDI) (98%, Acros), dimethylol propionic acid (DMPA) (98%, Acros), 1,4-butanediol (BD) (99%, Acros), triethylamine (TEA) (99%, Merck), diethylenetriamine (DETA) (99%, Aldrich), nước khử ion (DI).

2.2. Phương pháp tổng hợp

6 g bột graphite được thêm vào 140 ml H_2SO_4 đặc, làm lạnh và thêm từ từ 20 g $KMnO_4$, khuấy liên tục. Sau đó gia nhiệt và giữ hỗn hợp phản ứng ở $40^\circ C$ và khuấy trong 2 h để oxy hóa graphite tạo thành GO. Sau 2 h thì ngừng gia nhiệt và pha loãng hỗn hợp bằng 240 ml nước DI (thêm từ từ tránh để hỗn hợp sôi trào). Đợi hỗn hợp nguội rồi thêm 400 ml nước và 60 ml H_2O_2 (30%), khuấy trong 30 phút (lúc này hỗn hợp chuyển từ màu nâu thẫm sang màu vàng chanh). Tiếp theo thêm 1,2 l nước DI, khuấy 10 phút rồi để lắng qua đêm. Sau khi hỗn hợp lắng tách thành 2 phần, gồm phần dung dịch lỏng trong suốt phía trên và phần rắn huyền phù phía dưới, gạn bỏ phần dung dịch phía trên. Hỗn hợp rắn huyền phù được rửa gạn 3 lần bằng 1,6 l dung dịch HCl 5%. Hỗn hợp được lọc hút chân không và sấy ở $60^\circ C$ trong 48 h để thu được GO, sau đó nghiền mịn GO này và sấy lại trong 24 h trước khi đem đi tách nhiệt để đảm bảo không bị ẩm làm ảnh hưởng tới quá trình tách nhiệt.

2.3. Phương pháp tách nhiệt GO để thu graphene tách nhiệt (TG)

Bột GO (0,5 g) được nạp vào trong ống thạch anh đầy kín và thổi khí nitơ (N_2) liên tục tạo môi trường trơ trong ống. Đưa ống thạch anh vào lò nung ống ngang đã được gia nhiệt từ trước ở $1.100^\circ C$ và giữ ống thạch anh trong lò trong 1 phút với dòng khí nitơ liên tục chạy qua ống để khử tách nhiệt GO tạo ra graphene. Sau đó, ống thạch anh được lấy ra khỏi lò nung và được để nguội ngoài không khí cho đến khi nhiệt độ của ống thạch anh hạ xuống đến nhiệt độ phòng. Khi ống thạch anh đã nguội, tắt khí N_2 và lấy graphene ra khỏi ống.

2.4. Phương pháp biến tính graphene (PVA-G)

Graphene (1 g) được thêm vào 500 ml dung dịch PVA 1% và khuấy đều trong 30 phút. Hỗn hợp được rung siêu âm trong 30 phút bằng thanh rung siêu âm cao tần 20 kHz (Ultrasonic Liquid Processors VCX 750, Sonics & Materials). Hỗn hợp được lọc hút chân không và rửa bằng nước DI để loại bỏ PVA dư không gắn lên bề mặt graphene. Graphene biến tính được phân tán lại trong nước để dùng cho chế tạo sơn dẫn điện.

2.5. Phương pháp tổng hợp polyme tạo màng sơn (PU)

PTMG (34,1 g) và chất xúc tác DBT (0,019 ml) được cho vào bình phản ứng. Tiếp theo, IPDI (21,39 ml) được thêm từ từ vào bình phản ứng và nhiệt độ được gia nhiệt lên 80°C với khuấy cơ học trong 2 h. Sau đó, DMPA (6,0032 g) được thêm nhanh vào bình phản ứng và khuấy đều ở 80°C trong 3 h. Sau khi khuấy xong 3 h thì thêm từ từ BD (0,4188 g) vào bình phản ứng và tiếp tục khuấy đều ở 80°C trong 1 h. Bước kế tiếp giảm nhiệt độ của bình phản ứng xuống còn 30°C và TEA (0,4188 g) được thêm từ từ vào bình phản ứng để trung hòa các nhóm COOH của DMPA trên mạch polyme và tiếp tục khuấy trong 15 phút. Tiếp theo cho 207,1 ml nước DI thật chậm vào bình phản ứng và tiếp tục khuấy đều. Cuối cùng, dung dịch DETA (1,2875 g DETA trong 41,27 ml nước) được thêm vào và cho phản ứng trong 1 h để thu được sản phẩm cuối cùng.

2.6. Phương pháp tổng hợp sơn nước dẫn điện

Phân tán graphene biến tính vào polyme PU bằng khuấy cơ học và rung siêu âm. Cụ thể, lượng graphene tính được (3, 5, 7 và 10% khối lượng) được thêm vào hệ polyme và được khuấy từ trong 1 giờ. Hỗn hợp được rung siêu âm sử dụng bể rung siêu âm trong 30 phút để thu được sơn nước dẫn điện trên cơ sở graphene.

2.7. Thiết bị phân tích

Cấu trúc và hình thái của các vật liệu chế tạo được quan sát sử dụng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FESEM SU8010, Hitachi. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của các vật liệu bằng thiết bị Thermoplus EVO2, Rigaku. Phổ Raman của vật liệu được phân tích bằng thiết bị phổ kế Micro-Raman Labram. Phân tích kích thước hạt của các polyme tạo màng sơn bằng phương pháp Dynamic Light Scattering (DLS) sử dụng thiết bị LB-550, Horiba. Diện tích BET của vật liệu được phân tích bằng thiết bị Belsorp-mini, Bell Inc.

2.8. Phương pháp đánh giá độ dẫn điện của mẫu sơn

Mẫu đo được chuẩn bị bằng cách phủ sơn lên đế nhựa PET bằng phương pháp casting và sấy khô. Sau đó mẫu được cắt thành tấm có kích thước 0,5x0,5 cm và tiếp đến tấm sơn khô được bóc ra khỏi đế nhựa PET và được đo điện trở bằng Fluke 179. Độ dẫn điện của các mẫu sơn được tính bằng công thức sau:

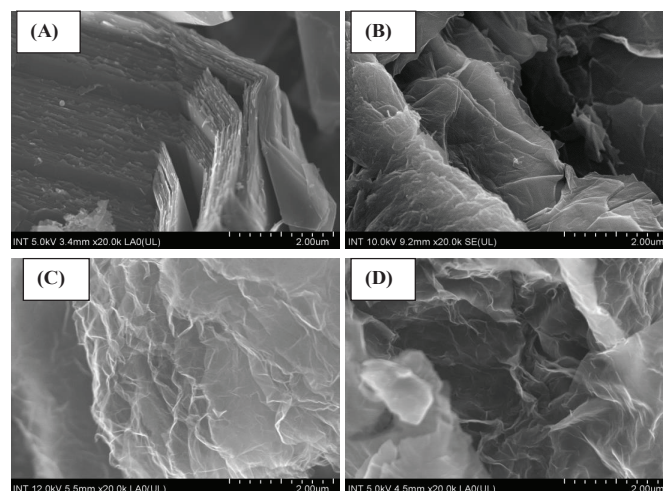
$$\text{Độ dẫn điện (S/cm)} = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A}$$

trong đó: R là điện trở của mẫu; l là khoảng cách giữa 2 điện cực; A là diện tích mặt cắt của mẫu.

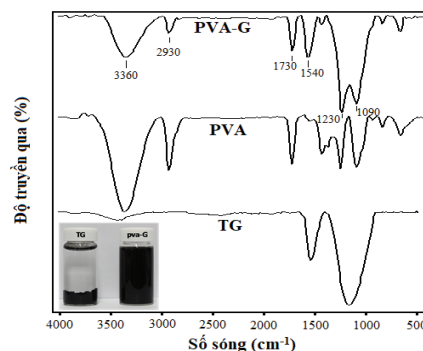
3. Kết quả và bàn luận

Hình 1 là ảnh FESEM của các mẫu graphite gốc, GO, graphene tách nhiệt và graphene biến tính với PVA 5%. Mẫu graphite cho thấy cấu trúc lớp với các tấm graphene xếp dày đặc và chặt khít. Trong

khí đó, cấu trúc lớp của GO không quá chặt khít và đồng đều như của graphite và có nhiều phần của các tấm GO bị bóc tách, gãy gập và uốn cong. Sự thay đổi cấu trúc này của GO là kết quả của quá trình oxy hóa graphite. Đối với mẫu graphene tách nhiệt, có thể thấy các lớp graphene đã được tách rời ra khỏi nhau. Những tấm graphene rất mỏng, nhăn nheo là do quá trình tách nhiệt. Chúng xếp chồng lên nhau tạo thành các bó và dễ dàng tách ra thành các lớp bằng phương pháp rung siêu âm. Hình 1D là ảnh FESEM của graphene biến tính trong dung dịch PVA 5%, kết quả cho thấy những tấm graphene biến tính rất mỏng có cấu trúc nhăn nheo. Những tấm graphene đã được tách rời nhau hoàn toàn chứ không còn tồn tại dưới dạng những bó như graphene mới được tách nhiệt. Khi phân tán graphene biến tính vào nước thì chúng phân tán rất đều và không bị lắng tụ như graphene tách nhiệt (hình 2 nhỏ). Kết quả phân tích FTIR cũng cho thấy, sự xuất hiện của PVA trong cấu trúc của graphene biến tính khi xuất hiện các đỉnh đặc trưng của PVA, bao gồm các đỉnh tại 3360 cm⁻¹ (liên kết O-H), 2930 cm⁻¹ (liên kết C-H), 1730 cm⁻¹ (liên kết C=O) và 1090 cm⁻¹ (liên kết C-OH) [20-23]. Các đỉnh đặc trưng của graphene bao gồm các đỉnh tại 1540 cm⁻¹ (liên kết C=C) và 1230 cm⁻¹ (liên kết C-O).



Hình 1. Ảnh FESEM của graphite (A), GO (B), graphene tách nhiệt (C) và graphene biến tính với PVA (D).

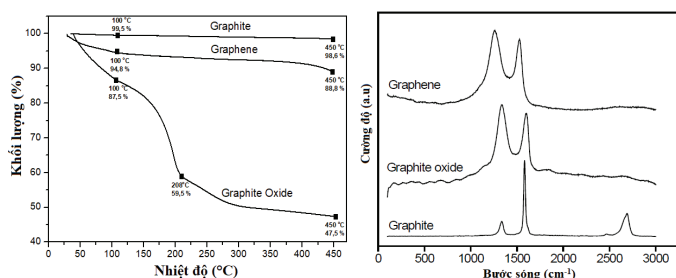


Hình 2. Phổ FTIR của graphene biến tính với PVA. Hình nhỏ là ảnh chụp graphene và graphene biến tính phân tán trong nước.

Phương pháp đo BET cho thấy diện tích BET của graphene tách nhiệt là 337 m²g⁻¹. Giá trị này tuy thấp hơn nhiều so với giới hạn lý thuyết là 2630 m²g⁻¹, nhưng vẫn cao hơn diện tích bề mặt trung bình của các tiểu cầu nano graphene [5, 24]. Do đó, diện tích BET đã chứng minh rằng quy trình này tạo ra graphene với mức độ bóc tách tốt.

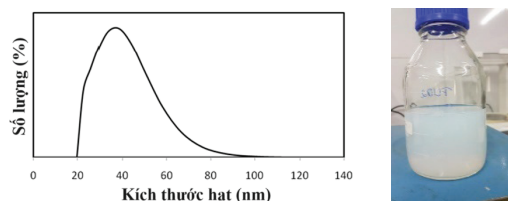
Giản đồ TGA của các mẫu graphite, GO và graphene được trình bày ở hình 3. Vì mẫu graphite sử dụng có độ tinh khiết cao, ít tạp chất, nên đường cong TGA của graphite hầu như không có sự suy giảm khối lượng. Tuy nhiên, đối với GO thì có sự sụt giảm khối lượng lớn ở khoảng 100 đến 200°C. Điều này có thể là do sự phân hủy nhiệt của các nhóm chức chứa oxy. Còn với graphene thì sự giảm trọng lượng là không đáng kể, cho thấy rằng các nhóm chức chứa oxy hầu hết đã bị loại bỏ trong quá trình tách nhiệt. Điều này chứng tỏ graphene thu được có mức độ khử cao.

Phổ Raman của graphite, GO và graphene cũng được thể hiện trong hình 3. Phổ của graphite thể hiện 2 đỉnh G và 2D cao và nhọn lần lượt ở khoảng 1580 và 2700 cm^{-1} và đỉnh D nhỏ ở khoảng 1350 cm^{-1} đại diện cho một phần nhỏ các khuyết tật được tìm thấy trong than chì [23, 24]. Phổ của GO cho thấy cường độ đỉnh D tăng lên đáng kể trong khi cường độ đỉnh G và 2D giảm. Điều này cho thấy mức độ oxy hóa cao vì quá trình oxy hóa than chì tạo ra một lượng lớn các khuyết tật [25-27]. Phổ của graphene tương tự như phổ của GO [28]. Sự vắng mặt của đỉnh 2D cho thấy graphene thu được có nhiều khuyết tật. Các khuyết tật này có thể là các nhóm chức chứa oxy còn lại hoặc các mảnh graphite nhỏ sót lại trong quá trình tách nhiệt. Các nhóm chức chứa oxy này có thể giúp các phân tử PVA được gắn tốt hơn trên bề mặt các tấm graphene khi biến tính nhờ liên kết hydro hình thành giữa các nhóm hydroxyl của PVA và các nhóm chức chứa oxy. Các mảnh graphite cũng có thể dễ dàng bị tách ra trong quá trình biến tính nhờ đánh siêu âm graphene trong dung dịch PVA.



Hình 3. Phổ TGA (trái) và Raman (phải) của graphite, GO và graphene.

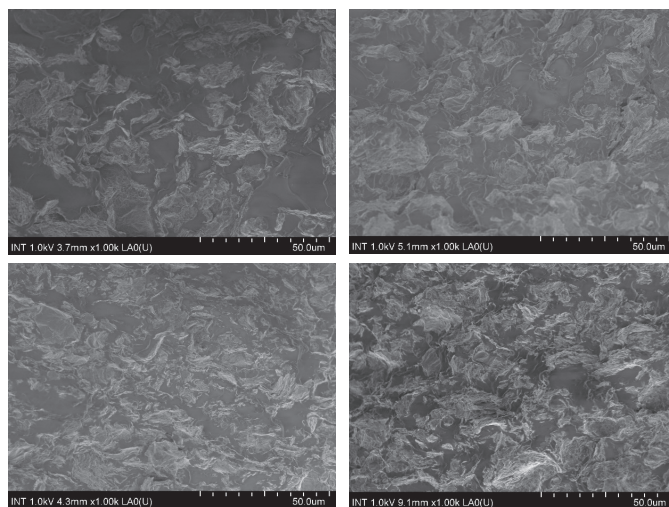
Mặc dù quy trình chế tạo polymer tạo màng sơn PU không sử dụng các chất hoạt động bề mặt tự do để phân tán các hạt polymer trong nước, nhưng các nhóm chức carboxylate trên bề mặt các hạt polymer cũng đủ giúp cho các hạt polymer phân tán tốt và bền trong nước. Hình 4 là đồ thị phân bố kích thước hạt của polymer tạo màng sơn PU chế tạo được. Kết quả cho thấy, kích thước hạt của các hạt polymer phân bố từ 20 tới khoảng 100 nm, tập trung ở khoảng 40 nm nhỏ hơn trong nghiên cứu của C. Fang và cs (2014) [29]. Do kích thước hạt của các hạt polymer rất nhỏ nên nó cũng góp phần giúp polymer tạo màng sơn PU phân tán tốt và bền trong nước [30]. Điều này cho thấy polymer tạo màng sơn PU chế tạo được phù hợp để sử dụng cho chế tạo sơn.



Hình 4. Phân bố kích thước hạt của polymer tạo màng sơn PU.

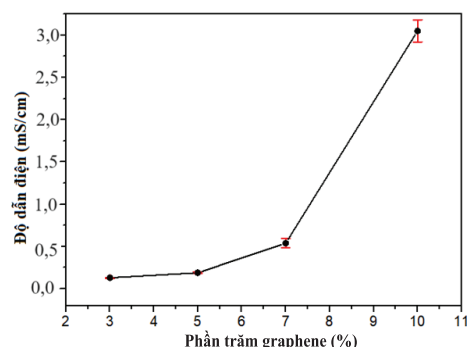
Hình 5 là ảnh FESEM chụp mặt cắt của những mẫu sơn khô PU chứa lần lượt 3, 5, 7 và 10% graphene. Các mẫu mặt cắt được chuẩn bị bằng cách nhúng mẫu sơn khô vào nitơ lỏng và sau đó bề mặt để

thu được mặt cắt. Có thể thấy graphene phân tán khá đồng đều trong cấu trúc của mẫu sơn khô. Khi hàm lượng graphene tăng thì mức độ co cụm của các tấm graphene trong cấu trúc sơn cũng tăng lên. Điều này có thể ảnh hưởng xấu đến các tính chất của sơn. Màng sơn đạt yêu cầu khi kiểm tra độ bền với nước trong 240 h và với kiềm trong 144 h. Độ bền va đập của sơn đạt 190 kg.cm.



Hình 5. Ảnh FESEM chụp mặt cắt của các mẫu sơn khô PU chứa 3, 5, 7 và 10% graphene.

Hình 6 là kết quả đo điện trở và độ dẫn điện của các mẫu sơn khô PU chứa 3, 5, 7 và 10% graphene. Mỗi mẫu được đo 10 lần và tính giá trị trung bình. Để có được độ dẫn điện, các tấm graphene trong cấu trúc của sơn phải tiếp xúc và liên kết với nhau để tạo thành các kênh dẫn điện chạy dọc theo cấu trúc của sơn. Số lượng của các kênh dẫn điện này càng nhiều thì độ dẫn điện của mẫu sơn càng tốt. Kết quả độ dẫn điện cho thấy, khi hàm lượng graphene trong sơn tăng từ 3 đến 5%, độ dẫn điện của sơn tăng lên không đáng kể. Điều này là do ở hàm lượng graphene nhỏ, số lượng các tấm graphene ít nên chưa đủ để tạo ra nhiều kênh dẫn điện trong cấu trúc sơn. Khi hàm lượng graphene trong sơn tăng từ 5 đến 7%, độ dẫn điện của sơn tăng lên đáng kể hơn. Khi hàm lượng graphene trong sơn tăng từ 7 đến 10%, độ dẫn điện của sơn tăng lên gần 6 lần. Điều này cho thấy, khi hàm lượng graphene trong sơn tăng lên, số lượng các kênh dẫn điện trong sơn được tạo ra càng nhiều dẫn đến mức độ tăng độ dẫn điện của sơn càng cao. Độ dẫn điện của mẫu sơn chứa 5% graphene là 0,19 mS/cm, tương ứng với điện trở là $73,2 \times 10^3 \Omega$, giá trị điện trở này thấp hơn nhiều so với điện trở 155×10^6 của vật liệu nanocomposite WBPU/G chứa 5% graphene phân tán trong PU gốc nước của I. Larraza và cs (2020) [31] cho thấy mẫu



Hình 6. Độ dẫn điện của các mẫu sơn khô theo phần trăm graphene.

sơn nước có độ dẫn điện tốt hơn. Tuy nhiên, ở hàm lượng graphene trong sơn quá lớn, mẫu sơn có thể bị giòn và có tính chất cơ học không tốt. Như đã trình bày ở trên, do các tấm graphene trong cấu trúc sơn phân tán không tốt và có xu hướng co cụm lại thành từng bó dẫn đến độ dẫn điện của các mẫu sơn PU còn bị hạn chế.

4. Kết luận

Bài báo đã trình bày quy trình chế tạo và đánh giá sơn nước dẫn điện trên cơ sở graphene tách nhiệt và biến tính với PVA. Graphene chế tạo có cấu trúc rất mỏng và nhẵn nhèo với kích thước chiều ngang của các tấm graphene khoảng vài micromet. Graphene thu được có độ khử tốt khi phân tán các nhóm chức chứa oxy đã được loại bỏ trong quá trình khử-tách nhiệt GO. Graphene tách nhiệt sau đó được biến tính với PVA giúp graphene phân tán tốt và ổn định hơn trong nước. Polyme tạo màng sơn PU chế tạo có kích thước hạt nhỏ, tập trung ở khoảng 40 nm, phân tán tốt và bền trong nước mà không cần sử dụng thêm các chất hoạt động bề mặt. Polyme có khả năng tạo màng polyme tốt, phối trộn với graphene biến tính tạo thành sơn nước dẫn điện. Mẫu sơn PU trên cơ sở graphene có độ bền phân tán, độ bám dính và tạo màng tốt. Khi phối trộn với các hàm lượng graphene khác nhau, graphene phân bố đều trong cấu trúc màng sơn khô nhưng các tấm graphene phân tán không tốt và bị kết tụ thành từng bó trong cấu trúc sơn. Kết quả đo độ dẫn điện cho thấy, độ dẫn điện tăng lên khi tăng hàm lượng graphene trong sơn với độ dẫn điện nằm trong khoảng 0,1-4 mS/cm. Độ dẫn điện của màng sơn khô đạt 3,05 mS/cm ở hàm lượng graphene khoảng 10% khối lượng. Kết quả nghiên cứu cho thấy sơn dẫn điện trên cơ sở graphene tách nhiệt có tiềm năng ứng dụng tốt.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số C2021-32-02. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] P. Avouris, C. Dimitrakopoulos (2012), "Graphene: Synthesis and applications", *Material Today*, **15**(3), pp.86-97, DOI: 10.1016/S1369-7021(12)70044-5.
- [2] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, et al. (2010), "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications", *Adv. Mater.*, **22**(35), pp.3906-3924, DOI: 10.1002/adma.201001068.
- [3] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, et al. (2012), "Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications", *Chem. Rev.*, **112**(11), pp.6156-6214, DOI: 10.1021/cr3000412.
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, et al. (2004), "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, **306**(5696), pp.666-669, DOI: 10.1126/science.110289.
- [5] M.J. McAllister, J.L. Li, D.H. Adamson, et al. (2007), "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite", *Chem. Mater.*, **19**(18), pp.4396-4404, DOI: 10.1021/cm0630800.
- [6] Z.S. Wu, W. Ren, L. Gao, et al. (2009), "Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers", *Carbon*, **47**(2), pp.493-499, DOI: 10.1016/j.carbon.2008.10.031.
- [7] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, et al. (2007), "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, **45**(7), pp.1558-1565, DOI: 10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [8] P.W. Sutter, J.I. Flege, E.A. Sutter (2008), "Epitaxial graphene on ruthenium", *Nat. Mater.*, **7**(5), pp.406-411, DOI: 10.1038/nmat2166.
- [9] A. Reina, X. Jia, J. Ho, et al. (2009), "Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition", *Nano Lett.*, **9**(1), pp.30-35, DOI: 10.1021/nl801827v.
- [10] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, et al. (2013), "Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods", *Carbon*, **65**, pp.156-164, DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.009.

- [11] EMF Shielding Paint (2021), <https://lessemf.com/paint.html>, accessed 30 April 2022.
- [12] J.E. Mates, I.S. Bayer, M. Salerno, et al. (2015), "Durable and flexible graphene composites based on artists' paint for conductive paper applications", *Carbon*, **87**, pp.163-174, DOI: 10.1016/j.carbon.2015.01.056.
- [13] S.S. Azim, A. Satheesh, K.K. Ramu, et al. (2006), "Studies on graphite based conductive paint coatings", *Prog. Org. Coatings*, **55**(1), pp.1-4, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.09.001.
- [14] M.N. Masri, Z.M. Yunus, A.R.M. Warikh, et al. (2010), "Electrical conductivity and corrosion protection properties of conductive paint coatings", *Anti-Corrosion Methods Mater.*, **57**(4), pp.204-208, DOI: 10.1108/00035591011058219.
- [15] N.W. Pu, Y.Y. Peng, P.C. Wang, et al. (2014), "Application of nitrogen-doped graphene nanosheets in electrically conductive adhesives", *Carbon*, **67**, pp.449-456, DOI: 10.1016/j.carbon.2013.10.017.
- [16] L. Gu, S. Liu, H. Zhao, et al. (2015), "Facile preparation of water-dispersible graphene sheets stabilized by carboxylated oligoanilines and their anticorrosion coatings", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**(32), pp.17641-17648, DOI: 10.1021/acsami.5b05531.
- [17] T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, et al. (2012), "Chemical functionalization of graphene and its applications", *Prog. Mater. Sci.*, **57**(7), pp.1061-1105, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.03.002.
- [18] P. Tian, S. Yang, W. Liu, et al. (2022), "Acrylamide-modified polyvinyl alcohol and combined with graphene oxide for low dielectric constant composite films", *Colloids Surf A Physicochem Eng. Asp.*, **648**, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129136.
- [19] J.O. Akindoyo, M.D.H. Beg, S. Ghazali, et al. (2016), "Polyurethane types, synthesis and applications - A review", *Rsc. Adv.*, **6**(115), pp.114453-114482, DOI: 10.1039/C6RA14525F.
- [20] O.N. Tretinnikov, S.A. Zagorskaya (2012), "Determination of the degree of crystallinity of poly(vinyl alcohol) by FTIR spectroscopy", *J. Appl. Spectrosc.*, **79**(4), pp.521-526, DOI: 10.1007/s10812-012-9634-y.
- [21] H.S. Mansur, R.L. Oréfice, A.A.P. Mansur (2004), "Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy", *Polymer (Guildf)*, **45**(21), pp.7193-7202, DOI: 10.1016/j.polymer.2004.08.036.
- [22] H.S. Mansur, C.M. Sadahira, A.N. Souza, et al. (2008), "FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde", *Mater. Sci. Eng. C*, **28**(4), pp.539-548, DOI: 10.1016/j.msec.2007.10.088.
- [23] M.T. Taghizadeh, N. Sabouri (2013), "Thermal degradation behavior of polyvinyl alcohol/starch/carboxymethyl cellulose/clay nanocomposites", *Univers. J. Chem.*, **1**(2), pp.21-29, DOI: 10.13189/ujc.2013.010202.
- [24] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko (2010), "Graphene/polymer nanocomposites", *Macromolecules*, **43**(16), pp.6515-6530, DOI: 10.1021/ma100572e.
- [25] W. Peng, H. Li, Y. Hu, et al. (2016), "Characterisation of reduced graphene oxides prepared from natural flaky, lump and amorphous graphites", *Mater. Res. Bull.*, **78**, pp.119-127, DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.02.034.
- [26] A.C. Ferrari (2007), "Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects", *Solid State Commun.*, **143**(102), pp.47-57, DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [27] B. Gurzęda, P. Floreczak, M. Kempinski, et al. (2016), "Synthesis of graphite oxide by electrochemical oxidation in aqueous perchloric acid", *Carbon*, **100**, pp.540-545, DOI: 10.1016/j.carbon.2016.01.044.
- [28] J.R. Soares, M.E. Oliveros, C. Garin, et al. (2015), "Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy", *Carbon*, **95**, pp.646-652, DOI: 10.1016/j.carbon.2015.08.020.
- [29] C. Fang, X. Zhou, Q. Yu, et al. (2014), "Synthesis and characterization of low crystalline waterborne polyurethane for potential application in water-based ink binder", *Prog. Org. Coatings*, **77**(1), pp.61-71, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.08.004.
- [30] Q.B. Meng, S.I. Lee, C. Nah, et al. (2009), "Preparation of waterborne polyurethanes using an amphiphilic diol for breathable waterproof textile coatings", *Prog. Org. Coatings*, **66**(4), pp.382-386, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2009.08.016.
- [31] I. Larrazza, B.A. Lerma, K. Gonzalez, et al. (2020), "Waterborne polyurethane and graphene/graphene oxide-based nanocomposites: Reinforcement and electrical conductivity", *Express Polym. Lett.*, **14**(11), pp.1018-1033, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2020.83.

Mô hình số một chiều mô phỏng sạt lở đất trên mái dốc lớn: Lý thuyết và kiểm chuẩn với mô hình giải tích

Phạm Văn Khôi^{1*}, Vũ Văn Nghi²

¹Khoa Công trình, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam, 484 Lạch Tray, phường Kênh Dương, quận Lê Chân, TP Hải Phòng, Việt Nam

²Viện Xây dựng, Trường Đại học Giao thông Vận tải TP Hồ Chí Minh, 2 Võ Oanh, phường 25, quận Bình Thạnh, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 9/5/2022; ngày chuyển phản biện 11/5/2022; ngày nhận phản biện 30/5/2022; ngày chấp nhận đăng 2/6/2022

Tóm tắt:

Ở những khu vực địa hình dốc, sạt lở đất có thể xảy ra khi mưa lớn kéo dài và gây thiệt hại nghiêm trọng đến tính mạng con người và tài sản. Mô hình số mô phỏng sạt lở đất dự báo sạt lở đất hiệu quả và tiết kiệm thời gian hơn mô hình vật lý mà vẫn đảm bảo độ chính xác. Trong bài báo này, hệ phương trình phi tuyến nước nông một chiều sử dụng hệ tọa độ tổng thể được thiết lập là hệ phương trình chủ đạo của mô hình số đề xuất. Phương pháp hỗn hợp sai phân hữu hạn - thể tích hữu hạn, phương pháp ẩn và kỹ thuật tự động điều chỉnh bước thời gian mô phỏng giúp cho mô hình ổn định khi mô phỏng sạt lở đất trên mái dốc lớn. Để kiểm chuẩn với mô hình giải tích, các tác giả tiếp tục thiết lập hệ phương trình chủ đạo ở dạng không thứ nguyên. Kết quả kiểm chuẩn cho thấy sự phù hợp nhất định của mô hình số so với mô hình giải tích. Mô hình số cho thấy sự phù hợp khi giải bài toán sạt lở đất, sạt lở đất tạo sóng thần, đặc biệt trong điều kiện mái dốc sạt lở.

Từ khóa: mái dốc lớn, mô hình giải tích, mô hình số, phương trình phi tuyến nước nông một chiều, sạt lở đất.

Chỉ số phân loại: 2.1

1. Mở đầu

Khi mưa lớn kéo dài, nước mưa sẽ thấm vào lỗ rỗng trong đất làm giảm lực ma sát của đất, gây ra hiện tượng sạt lở. Mô hình số mô phỏng sạt lở đất đã được nghiên cứu từ sớm do ưu điểm tiết kiệm chi phí so với thực hiện thí nghiệm mô hình vật lý. Mô hình sạt lở đất 3 chiều (dùng hệ phương trình Navier Stokes) có ưu điểm là mô phỏng khá chính xác, nhưng nhược điểm lớn nhất là thời gian mô phỏng lâu, hao tổn tài nguyên máy tính. Do đó, mô hình 2 chiều đã được phát triển bằng cách tích phân hệ phương trình Navier Stokes theo phương chiều sâu. S.B. Savage và cs (1989) [1] đã thiết lập mô hình sạt lở đất 2 chiều đầu tiên khi sử dụng hệ phương trình phi tuyến nước nông trên hệ tọa độ địa phương, trong đó biến chiều sâu sạt lở có phương vuông góc với đáy không xói và biến vận tốc có phương song song với đáy không xói. Những nghiên cứu cải tiến sau đó để tăng độ chính xác và miền áp dụng, tuy nhiên vẫn dựa trên hệ tọa độ địa phương [2, 3]. Nhóm nghiên cứu của R.M. Iverson và cs (2001) [2] đã phát triển cả mô hình sạt lở đất dùng hệ tọa độ địa phương [2] và hệ tọa độ tổng thể [4] - hệ tọa độ mà chiều sâu sạt lở theo phương thẳng đứng. E.D.F. Nieto và cs (2008) [5] đã chỉ ra rằng, khi dùng hệ tọa độ địa phương, cần một bước chuyển đổi sang hệ tọa độ tổng thể rồi mới áp dụng các phương pháp số thích hợp để mô phỏng bài toán sạt lở. Vì thế, việc sử dụng trực tiếp hệ tọa độ tổng thể ngay từ khi thiết lập phương trình chủ đạo giúp tiết kiệm thời gian và tường minh đối với các nghiên cứu sạt lở đất sau này.

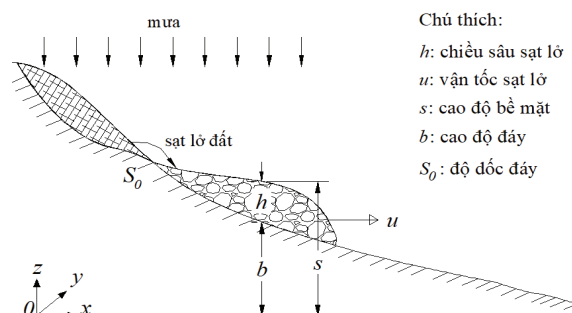
*Tác giả liên hệ: Email: khoipv.ctt@vimaru.edu.vn.

Trong nghiên cứu này, các tác giả mô phỏng sạt lở đất dùng hệ phương trình phi tuyến nước nông với ẩn số là chiều sâu sạt lở và vận tốc sạt lở theo hệ tọa độ tổng thể. Phương pháp thể tích hữu hạn giải vi phân theo không gian, phương pháp ẩn giải vi phân theo thời gian. Thêm vào đó, kỹ thuật tự động điều chỉnh bước thời gian mô phỏng giúp cho mô hình ổn định khi mô phỏng sạt lở đất trên mái dốc lớn. Lời giải số được kiểm chuẩn với lời giải giải tích cho bài toán sạt lở đất trên mái dốc lớn.

2. Mô hình số mô phỏng sạt lở đất

2.1. Thiết lập hệ phương trình chủ đạo

Hình 1 thể hiện miền tính toán và các đại lượng được sử dụng để thiết lập hệ phương trình chủ đạo của mô hình. Trong



Hình 1. Sơ đồ và các biến tính toán mô hình sạt lở đất trong hệ tọa độ tổng thể.

One-dimensional numerical model of landslide over high-steep slopes: Theory and verification to the analytical solution

Van Khoi Pham^{1*}, Van Nghi Vu²

¹Faculty of Civil Engineering, Vietnam Maritime University, 484 Lach Tray, Kênh Duong Ward, Le Chan District, Hai Phong City, Vietnam

²Institute of Civil Engineering, Ho Chi Minh City University of Transport, 2 Vo Oanh Street, Ward 25, Binh Thanh District, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 9 May 2022; revised 30 May 2022; accepted 2 June 2022

Abstract:

At the steep slope areas, landslide events may suddenly occur due to prolonged heavy rain and seriously affect humans' lives and their properties. Numerical models simulating landslides help us to predict the real landslide phenomenon effectively because they are not only time-saving compared to physical models but also acceptable accuracy. In this paper, the one-dimensional nonlinear shallow water equations using the global coordinate system are established as the proposed model governing equations. The hybrid finite difference-finite volume method, the implicit method and the automatic time step controlling technique are employed to stably simulate the landslide events over the high-steep slopes. To validate the proposed numerical model to the analytical solution, authors continuously derive the non-dimensional governing equations in one dimension as well as using the global coordinate system. The numerical results are in good agreement with the analytical solution. The proposed numerical model can be used to simulate the landslides and the landslide-induced tsunami events, especially for simulating the high-steep slope conditions.

Keywords: analytical model, high-steep slope, landslide, numerical model, one-dimensional nonlinear shallow water equations.

Classification number: 2.1

hình 1, $h = s - b$ là biến chiều sâu sạt lở, trong đó s và b là cao độ bề mặt sạt và cao độ đáy không xói tính từ mặt tham chiếu. Trong nghiên cứu này, giả thuyết gần đúng rằng hỗn hợp đất, đá, sỏi, nước... khi chuyển động thuộc dạng dòng chảy mảnh vỡ và coi hỗn hợp như chất lỏng không nén được. Áp dụng phương trình liên tục cho chất lỏng không nén được, ta có:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

Với: u, v, w là các biến lưu tốc theo các phương x, y, z tương ứng.

Điều kiện biên bề mặt và điều kiện biên đáy không xói của khối sạt lở được xác định theo các công thức sau:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + u \frac{\partial s}{\partial x} + v \frac{\partial s}{\partial y} - w = 0, \quad z = s \quad (2)$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} + u \frac{\partial b}{\partial x} + v \frac{\partial b}{\partial y} - w = 0, \quad z = b \quad (3)$$

Tích phân phương trình (1) từ đáy tới bề mặt khối sạt được:

$$\int_b^s \frac{\partial u}{\partial x} dz = \frac{\partial}{\partial x} \int_b^s u dz - \frac{\partial s}{\partial x} u_{z=s} + \frac{\partial b}{\partial x} u_{z=b} \quad (4)$$

Áp dụng quy tắc Leibnitz được:

$$\int_b^s \frac{\partial u}{\partial x} dz = \frac{\partial}{\partial x} \int_b^s u dz - \frac{\partial s}{\partial x} u_{z=s} + \frac{\partial b}{\partial x} u_{z=b} \quad (5)$$

$$\int_b^s \frac{\partial v}{\partial y} dz = \frac{\partial}{\partial y} \int_b^s v dz - \frac{\partial s}{\partial y} v_{z=s} + \frac{\partial b}{\partial y} v_{z=b} \quad (6)$$

Kết hợp điều kiện biên công thức (2) và (3) thu được phương trình liên tục cho bài toán 2 chiều như sau:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial(hu)}{\partial x} + \frac{\partial(hv)}{\partial y} = 0 \quad (7)$$

Biến đổi về phương trình liên tục cho bài toán một chiều sử dụng trong nghiên cứu này được:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial(hu)}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

Phương trình động lượng theo phương x được định nghĩa như sau:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \right) \quad (9)$$

trong đó: $\tau_{xx}, \tau_{yx}, \tau_{zx}$ là các thành phần ứng suất cắt. Ta chỉ xét các đại lượng trong mặt phẳng (x, z) nên τ_{xx}, τ_{yx} bằng 0. Trong phương trình (9), đại lượng áp suất p được xấp xỉ như áp suất thủy tĩnh của chất lỏng, do đó:

$$p = \rho g(s - z) \quad (10)$$

trong đó: ρ là khối lượng riêng của chất lỏng; g là gia tốc trọng trường (9,81 m/s²).

Thêm đại lượng $u(\partial u/\partial x + \partial v/\partial y + \partial w/\partial z) = 0$ vào phương trình (9) để thu được phương trình sau:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial u^2}{\partial x} + \frac{\partial uv}{\partial y} + \frac{\partial uw}{\partial z} + g \frac{\partial h}{\partial x} = -g \frac{\partial b}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial z} \quad (11)$$

trong đó: $-\partial b/\partial x (= S_0 = \tan \theta)$ là hệ số mái dốc đáy không xói (θ là góc dốc). Tích phân phương trình (11) từ đáy tới bề mặt, áp dụng quy tắc Leibnitz và dùng các phương trình điều kiện

biên (2) và (3), sau khi bỏ qua thành phần ứng suất cắt trên bề mặt tự do của khối sạt, đưa đến phương trình động lượng như sau:

$$\frac{\partial(hu)}{\partial t} + \frac{\partial(hu^2)}{\partial x} + \frac{\partial h u v}{\partial y} + \frac{1}{2} g \frac{\partial h^2}{\partial x} = ghS_0 - \frac{1}{\rho} \tau_{zx}^{z=b} \quad (12)$$

Tương tự, phương trình động lượng cho bài toán một chiều được rút ngắn gọn là:

$$\frac{\partial(hu)}{\partial t} + \frac{\partial(hu^2)}{\partial x} + \frac{1}{2} g \frac{\partial h^2}{\partial x} = ghS_0 - \frac{1}{\rho} \tau_{zx}^{z=b} \quad (13)$$

hoặc

$$\frac{\partial(hu)}{\partial t} + \frac{\partial(hu^2)}{\partial x} + \frac{1}{2} g \frac{\partial h^2}{\partial x} = gh(S_0 - S_f) \quad (14)$$

trong đó: $\tau_{zx}^{z=b} = \rho g h S_f$. Theo nguyên tắc lực cân Voellmy thì hệ số sức cản S_f được phân chia thành 2 thành phần là ma sát bề mặt đáy không xói và nội ma sát [6] được thể hiện bởi công thức:

$$S_f = \frac{u|u|}{C_z^2 h} + \mu \cos \theta \quad (15)$$

trong đó: C_z và μ là hệ số Sedi (đặc trưng bởi tính nhám $C_z = h^{1/6}/n$, n là hệ số nhám Manning) và hệ số hiệu quả nội ma sát của đất (đặc trưng bởi góc ma sát trong của đất $\mu = \tan \varphi$, φ là góc nội ma sát của đất).

Phương trình (8) và (14) kết hợp lại thành hệ phương trình phi tuyến nước nông một chiều cho bài toán sạt lở đất được giới thiệu trong nghiên cứu này.

2.2. Phương pháp số giải hệ phương trình chủ đạo

Hệ phương trình chủ đạo dùng để tính toán sạt lở đất được viết dưới dạng bảo toàn như sau:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial F(U)}{\partial x} = H(U) \quad (16)$$

với:

$$U = \begin{bmatrix} h \\ hu \end{bmatrix} \quad (17)$$

$$F(U) = \begin{bmatrix} hu \\ hu^2 + \frac{1}{2} gh^2 \end{bmatrix} \quad (18)$$

$$H(U) = \begin{bmatrix} 0 \\ gh \left(S_0 - \frac{u|u|}{C_z^2 h} - \mu \cos \theta \right) \end{bmatrix} \quad (19)$$

trong đó: $U, F(U), H(U)$ tương ứng là biến bảo toàn, thành phần thông lượng, thành phần nguồn của hệ phương trình phi tuyến

nước nông bảo toàn (16). Để giải vi phân theo thời gian, hệ phương trình (16) được giải bằng phương pháp phân tách từng bước. Ở bước thứ nhất, đưa hệ phương trình về dạng thuần nhất để giải ra nghiệm thuần nhất như sau:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial F(U)}{\partial x} = 0 \quad (20)$$

$$U_i^{adv} = U_i^n - \frac{\Delta t}{\Delta x} [F_{i+1/2} - F_{i-1/2}] \quad (21)$$

trong đó: “ n ” ứng với bước thời gian hiện tại, chỉ số trên; “ adv ”: ứng với kết quả của lời giải số ở bước thứ nhất và chỉ số dưới; “ i ”: ứng với vị trí tâm phần tử thể tích hữu hạn trong miền tính toán. Ở bước thứ hai, nghiệm cuối cùng của biến bảo toàn U thu được bằng cách thêm thành phần nguồn trong phương trình động lượng như sau:

$$\frac{dU}{dt} = H(U^{adv}) \quad (22)$$

Để tránh mất ổn định số học do ảnh hưởng của lực cản ma sát trong thành phần nguồn, phương pháp ẩn được sử dụng trong nghiên cứu này [7]. Sử dụng đại lượng thông lượng $P = hu$, phương trình động lượng ở bước thứ hai này trở thành:

$$\frac{dP}{dt} = gh^{adv} \left(S_0 - \mu \cos \theta - \frac{P|P|}{(h^{adv})^3} \right) \quad (23)$$

Do đó, lời giải cho biến bảo toàn ở bước thời gian $(n+1)$ như sau:

$$\frac{P^{n+1} - P^{adv}}{\Delta t} = E^{adv} - F^{adv} P^{n+1} \quad (24)$$

Với:

$$E^{adv} = gh^{adv} (S_0 - \mu \cos \theta) \quad (25)$$

$$F^{adv} = \frac{g|P^{adv}|}{C_z^2 (h^{adv})^2} \quad (26)$$

Cuối cùng, lời giải số cho biến bảo toàn biến bảo toàn thu được từ phương trình sau:

$$P^{n+1} = \frac{P^{adv} + \Delta t E^{adv}}{1 + \Delta t F^{adv}} \quad (27)$$

Tích phân theo không gian hệ phương trình phi tuyến nước nông dạng bảo toàn (16) sử dụng phương pháp hỗn hợp thể tích hữu hạn - sai phân hữu hạn. Trong đó, phương pháp sai phân hữu hạn được sử dụng để tính thành phần hệ số mác đốc:

$$\frac{\partial b}{\partial x} = \frac{b_{i+1} - b_i}{\Delta x} \quad (28)$$

Phương pháp thể tích hữu hạn được sử dụng để giải thành phần thông lượng F(U):

$$F_{i+1/2} = \frac{1}{2}(F_i + F_{i+1}) \frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 \text{sign}(c_k) A_{i+1/2}^k \Delta F_{i+1/2}^k \quad (29)$$

trong đó: $F_{i+1/2}$ là giá trị thông lượng tại giao diện của hai phần tử thể tích hữu hạn thứ “i” và thứ “i+1”. Giá trị thông lượng này được tính dựa trên sự kết hợp của hai phương pháp trung bình trọng số thông lượng (WAF: Weighted average flux) và tổng biến thiên giảm dần (TVD: Total variation diminishing). Do khuôn khổ nội dung trình bày bài báo giới hạn, phương pháp này lại khá phức tạp, nên các tác giả sẽ trình bày chi tiết trong nghiên cứu tiếp theo.

2.3. Kỹ thuật tự động điều chỉnh bước thời gian mô phỏng

Các mô hình số thông thường chọn cố định bước thời gian mô phỏng và kiểm tra sự ổn định của mô hình qua hệ số ổn định Courant ($0 < CFL < 1$). Mô hình kém ổn định khi hệ số Courant lớn (gần giá trị 1) và ổn định khi hệ số Courant đủ nhỏ (gần giá trị 0). Tuy nhiên, khi hệ số Courant quá nhỏ sẽ tăng số vòng lặp và hao tổn tài nguyên máy tính.

Trong nghiên cứu này, dựa trên nguyên lý tính toán sao cho trong mỗi bước thời gian mô phỏng quãng đường mà phần tử sạt lở đất chuyển động ($\Delta l = u \Delta t$) không vượt quá kích thước lưới tính toán Δx . Khi đó, hệ số ổn định Courant được chọn cố định trước và giá trị bước thời gian Δt được điều chỉnh tự động sau mỗi lần lặp theo công thức:

$$\Delta t = CFL \frac{\Delta x}{\max(|u|, u_f) + c} \quad (30)$$

trong đó: C là vận tốc lan truyền sóng; u_f là vận tốc có xét đến do các thành phần lực cản ma sát. Theo nguyên tắc lực cản Voellmy, giá trị vận tốc cản được xác định theo công thức:

$$u_f = \left[gh \left(\frac{u|u|}{C_z^2 h} + \mu \cos \theta \right) \right]^{1/2} \quad (31)$$

Việc tính toán điều chỉnh lại bước thời gian sẽ đưa ra thời gian mô phỏng tối ưu và tiết kiệm được tài nguyên máy tính.

3. Kiểm chuẩn mô hình với lời giải giải tích của Dressler

Các mô hình số sau khi thiết lập thường được kiểm chuẩn với lời giải giải tích và số liệu thí nghiệm từ mô hình vật lý. Do nội dung bài báo giới hạn nên ở nghiên cứu này, mô hình số được kiểm chuẩn với lời giải giải tích của R.F. Dressler (1958) [8]. Kiểm chuẩn với số liệu thí nghiệm vật lý sẽ được tiến hành

trong các nghiên cứu tiếp theo. R.F. Dressler (1958) [8] đã đưa ra lời giải giải tích cho bài toán mô phỏng dòng chảy phi tuyến không ổn định trên mái dốc đáy rất lớn ($\theta = 45^\circ$). Đây là góc dốc lớn nhất được sử dụng để đưa ra lời giải giải tích, các góc dốc còn lại được phân tích có giá trị nhỏ hơn như 30° hay 0° [9]. Điều kiện ban đầu cho biến chiều sâu sạt lở h của bài toán là khối vật liệu nước hình tam giác vuông cân có chiều dài cạnh là 1 m (nét chấm - gạch ở hình 2) đột ngột đổ xuống mái dốc lớn. Với mô hình số, thành phần lực cản do ma sát S_f được thiết lập bằng 0 cho phù hợp với điều kiện ban đầu của bài toán. Khối vật liệu sạt xuống do ảnh hưởng của trọng lực trong thành phần thông lượng và thành phần nguồn còn lại trong phương trình động lượng. Để so sánh được với kết quả của lời giải giải tích, hệ phương trình chủ đạo (8), (14) phải được chuyển sang dạng vô hướng như sau:

$$\frac{\partial \hat{h}}{\partial t} + \frac{\partial (\hat{h} \hat{u})}{\partial \hat{x}} = 0 \quad (32)$$

$$\frac{\partial (\hat{h} \hat{u})}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \hat{x}} \left(\hat{h} \hat{u}^2 + \frac{1}{2} \hat{h}^2 \right) = \hat{h} \frac{\partial \hat{b}}{\partial \hat{x}} \quad (33)$$

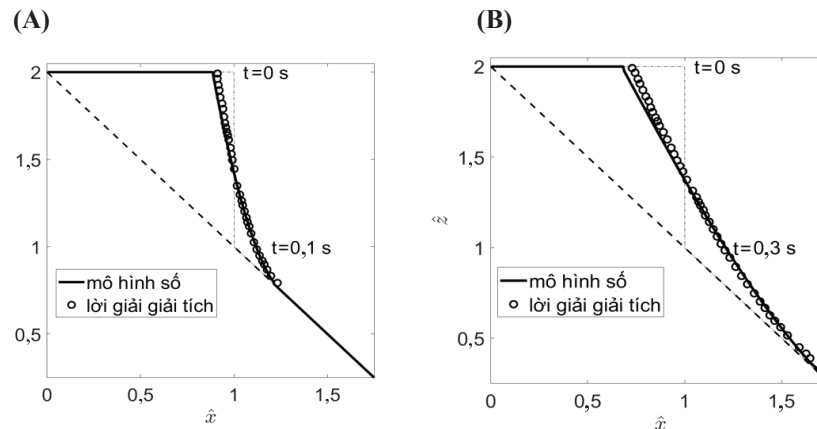
trong đó: các đại lượng có ký hiệu “mũ” là những đại lượng có hướng trong hệ phương trình chủ đạo được chuyển sang dạng vô hướng tương ứng [10] như sau:

$$x = \frac{\hat{x}}{H_0}; \quad h = \frac{\hat{h}}{H_0}; \quad b = \frac{\hat{b}}{H_0}; \quad t = \sqrt{\frac{g \cos \theta}{H_0}} \hat{t}; \quad u = \frac{\hat{u}}{\sqrt{g H_0 \cos \theta}} \quad (34)$$

trong đó: H_0 là chiều cao ban đầu lớn nhất của khối sạt trên mái dốc.

Hình 2 thể hiện kết quả kiểm chuẩn của mô hình số (nét liền) so với kết quả của lời giải giải tích (nét chấm tròn) tại các thời điểm $t=0,1$ và $0,3$ s. Trong hình 2, trục hoành là đại lượng vô hướng của trục x ($\hat{x}$) và trục tung là đại lượng vô hướng của trục z ($\hat{z}$). Sau thời điểm ban đầu $t=0$ s (nét chấm - gạch), khối đất hình tam giác vuông sạt xuống và được mô phỏng tại thời điểm $t=0,1$ s (hình 2A) và $t=0,3$ s (hình 2B). Nhìn chung, kết quả của mô hình số khá phù hợp với kết quả của lời giải giải tích tại hai thời điểm nêu trên. Tại thời điểm $t=0,3$ s có sai lệch nhỏ so với kết quả lời giải giải tích do sai số khi rời rạc hóa phép toán vì phân sang phép toán sai phân của các mô hình số là khó tránh khỏi.

Trong thực tế, góc dốc khi xảy ra sạt lở nằm trong khoảng $30-45^\circ$. Góc dốc lớn thì nguy cơ xảy ra sạt lở đất càng cao và vận tốc sạt cũng lớn hơn. Tuy nhiên, vận tốc sạt lở tăng nhanh dẫn tới bước thời gian mô phỏng quá nhỏ và làm cho kết quả mô hình số bị mất liên tục. Mô hình số mô phỏng sạt lở đất trong nghiên cứu này sử dụng các phương pháp số có thể giải quyết vấn đề mất liên tục này. Thứ nhất, phương pháp thể tích hữu hạn được cho là phù hợp để giải quyết bài toán không liên tục trong mô phỏng chuyển động của chất lỏng không nén



Hình 2. Kết quả mô phỏng sạt lở đất trên mái dốc 45° theo lời giải số và lời giải giải tích của R.F. Dressler (1958) [8]. (A) $t=0,1$ s; (B) $t=0,3$ s.

được. Thứ hai, phương pháp ẩn khi sai phân hệ phương trình chủ đạo theo thời gian sẽ làm tăng độ ổn định cho mô hình như phân tích ở phần trên. Thứ ba, mô hình trong nghiên cứu này sử dụng kỹ thuật tính toán tự động điều chỉnh bước thời gian Δt nên tăng độ ổn định cho mô hình.

4. Kết luận

Trong bài báo này, mô hình số một chiều mô phỏng sạt lở đất trên mái dốc lớn được thiết lập dựa trên chủ đạo là hệ phương trình phi tuyến nước nông. Phương pháp thể tích hữu hạn, phương pháp ẩn và kỹ thuật điều chỉnh tự động bước thời gian được áp dụng để giải hệ phương trình chủ đạo theo không gian và thời gian, đảm bảo cho lời giải số liên tục. Kết quả từ mô hình số được kiểm chuẩn với lời giải giải tích cho bài toán sạt lở đất trên mái dốc lớn để thấy được sự phù hợp của mô hình số. Trong những nghiên cứu tiếp theo, mô hình số sẽ được kiểm chuẩn với số liệu thí nghiệm và áp dụng mô phỏng hiện tượng sạt lở đất trong thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] S.B. Savage, K. Hutter (1989), “The motion of a finite mass of granular material down a rough incline”, *J. Fluid. Mech.*, **199**, pp.177-215, DOI: 10.1017/S0022112089000340.
[2] R.M. Iverson, R.P. Denlinger (2001), “Flow of variably fluidized granular masses across three-dimensional terrain: 1. Coulomb mixture theory”, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **106(B1)**, pp.537-552, DOI: 10.1029/2000JB900329.

[3] V. Medina, M. Hürlimann, A. Bateman (2008), “Application of FLATModel, a 2D finite volume code, to debris flows in the northeastern part of the Iberian Peninsula”, *Landslides*, **5(1)**, pp.127-142, DOI: 10.1007/s10346-007-0102-3.

[4] R.P. Denlinger, R.M. Iverson (2004), “Granular avalanches across irregular three-dimensional terrain: 1. Theory and computation”, *J. Geophys. Res. Earth Surf.*, **109(F1)**, DOI: 10.1029/2003JF000085.

[5] E.D.F. Nieto, F. Bouchut, D. Bresch, et al. (2008), “A new savage-hutter type model for submarine avalanches and generated tsunami”, *J. Comput. Phys.*, **227(16)**, pp.7720-7754, DOI: 10.1016/j.jcp.2008.04.039.

[6] A. Voellmy (1955), https://cir.nii.ac.jp/crid/1571417125468650496# citations_container, accessed 19 October 2020.

[7] S. Nickovic, G. Pejanovic, V. Djurdjevic, et al. (2010), “HYPROM hydrology surface-runoff prognostic model: Hydrology prognostic model”, *Water Resour. Res.*, **46(11)**, DOI: 10.1029/2010WR009195.

[8] R.F. Dressler (1958), “Unsteady non-linear waves in sloping channels”, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, **247**, pp.186-198, DOI: 10.1098/rspa.1958.0177.

[9] A. Mangeney, P. Heinrich, R. Roche (2000), “Analytical solution for testing debris avalanche numerical models”, *Pure Appl. Geophys.*, **157**, pp.1081-1096.

[10] C. Anczy, R.M. Iverson, M. Rentschler, et al. (2008), “An exact solution for ideal dam-break floods on steep slopes: Dam-break problem on sloping bed”, *Water Resour. Res.*, **44(1)**, DOI: 10.1029/2007WR006350.

Ước lượng dòng điện phụ tải trạm điện kéo đường sắt đô thị

Trần Văn Khôi*

Trường Đại học Giao thông Vận tải, 3 Cầu Giấy, phường Láng Thượng, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 15/8/2022; ngày chuyển phản biện 18/8/2022; ngày nhận phản biện 8/9/2022; ngày chấp nhận đăng 12/9/2022

Tóm tắt:

Dự báo dòng tải điện kéo có ý nghĩa quan trọng trong vận hành và quản lý năng lượng của các tuyến đường sắt đô thị. Đó là căn cứ để xây dựng các chiến lược phân phối và điều khiển dòng năng lượng cung cấp cho phụ tải đoàn tàu một cách hiệu quả, giúp tiết kiệm năng lượng, giảm sự dao động và biên độ dao động điện áp. Bài báo đề xuất một phương pháp dự báo dòng điện DC tại thanh cái trạm điện kéo sử dụng thuật toán học máy có giám sát. Số liệu đầu vào kết hợp giá trị lịch sử của dòng điện thanh cái và dòng điện của các feeder. Bên cạnh đó, cấu hình mạng nơ-ron và số chu kỳ huấn luyện được xác định để đạt được độ chính xác mong muốn. Phương pháp đề xuất được tiến hành kiểm nghiệm dựa trên số liệu vận hành thực tại trạm điện kéo ga Láng ngày 24/6/2022. Kết quả dự báo so sánh với số liệu đo lường từ hệ thống giám sát đã minh chứng rằng, sai số tuyệt đối lớn nhất không quá 5 A, sai số tương đối lớn nhất không quá 0,005; sai số bình phương trung bình không quá 0,01 trong toàn thời gian vận hành một ngày, từ 4h45' tới 22h45'.

Từ khóa: dự báo phụ tải trạm điện kéo, mạng nơ-ron thần kinh, quản lý năng lượng, tàu điện đô thị.

Chỉ số phân loại: 2.2

1. Đặt vấn đề

Tàu điện đô thị là phương tiện vận tải có sức chở hành khách lớn, vận hành liên tục trên tuyến đường riêng, do vậy chúng mang lại hiệu quả cao. Tuy nhiên, mức tiêu thụ năng lượng của hệ thống tàu điện ở mức lớn cũng gây ảnh hưởng đáng kể tới các khía cạnh kinh tế và môi trường. Do vậy, vấn đề tiết kiệm năng lượng trên các tuyến đường sắt chạy điện là chủ đề thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu cũng như các đơn vị quản lý vận hành các tuyến đường sắt chạy điện. Do đó, các nghiên cứu gần đây về việc giảm công suất đỉnh bằng cách lắp đặt các thiết bị tích trữ năng lượng trên các đoàn tàu hoặc trong trạm điện kéo đang được triển khai ở các tuyến đường sắt đô thị [1-3]. Để có được chiến lược điều khiển giảm công suất đỉnh phù hợp và hiệu quả, việc dự báo dòng điện phụ tải cần được thực hiện chính xác.

Trí tuệ nhân tạo (AI: Artificial intelligence) phân tích hệ thống và đưa ra dự đoán dựa trên dữ liệu lịch sử có sẵn trước đó đang trở thành một công cụ hữu ích và không thể thiếu trong lĩnh vực ứng dụng hệ thống điện [4]. Nhiều nhà khoa học đã và đang nghiên cứu về dự báo phụ tải điện hoạt động với các phương pháp và mô hình dự báo khác nhau. Các phương pháp dự báo phụ tải có thể được phân thành hai loại: đoán thông thường như phân tích hồi quy, phương pháp chuỗi thời gian và phương pháp dự đoán màu xám; dự đoán dựa trên AI như mạng nơ-ron nhân tạo (ANN) và hệ thống chuyên gia. Một số tác giả đã sử dụng mô hình mạng nơ-ron và hệ thống mờ. Tuy nhiên do dựa trên mô hình tuyến tính, nên chúng gây ra sai số đáng kể ở phần tải thay đổi phi tuyến tính, vì vậy rất khó để áp dụng trong thời gian thực [5, 6]. Một phương pháp dự báo phụ tải hệ thống điện sử dụng mức độ tương tự phụ tải, độ tương tự được xác định chỉ bằng cách sử dụng mẫu quá khứ cho toàn

bộ phụ tải [7, 8]. K. Shaloudegi và cs (2012) [9] đã phát triển cấu trúc liên kết ANN để ước tính tải điện tại một giờ cụ thể trong ngày bằng cách sử dụng dữ liệu phụ tải của 4 giờ trước. Phương pháp dựa trên kỹ thuật hồi quy tuyến tính dự báo công suất yêu cầu của phụ tải phương tiện giao thông điện đã được thực hiện [10]. Phương pháp này đưa ra khuyến cáo lựa chọn bậc mô hình bằng 3, tương ứng với 3 dữ liệu công suất lịch sử cần thiết để thực hiện quy trình dự báo giá trị công suất yêu cầu tại từng thời điểm. V. Veeramsetty và cs (2020) [4] đã xây dựng mô hình dự báo công suất phụ tải của trạm trung áp 33/11 kV, sử dụng dữ liệu lịch sử của 3 giờ trước, đồng thời sử dụng dữ liệu lịch sử cùng giờ của 4 ngày trước đó để ước lượng công suất tải trong giờ hiện tại. Kết quả của nghiên cứu cho thấy, trung bình bình phương sai số của tất cả các mẫu có thể đạt 0,2.

Trên hệ thống đường sắt đô thị chạy điện, phụ tải tàu điện có độ dao động công suất tức thời lớn do đặc điểm của nó là phụ tải chuyển động. Quá trình cấp điện được thực hiện song song từ các trạm điện kéo liên kế cho đồng thời cả tuyến lên và xuống. Từ đó tạo ra kết nối vật lý, gây nên những tương tác qua lại về mặt năng lượng giữa tuyến lên và tuyến xuống trong cùng một phân đoạn, cũng như giữa chúng trong hai phân đoạn liên kế. Do những đặc điểm này, việc dự đoán dòng điện phụ tải điện kéo chỉ bằng cách sử dụng mẫu quá khứ cho toàn bộ phụ tải, mà không xem xét mối tương quan ảnh hưởng của phụ tải giữa các tuyến trong cùng phân đoạn và trong các phân đoạn liên kế sẽ khó đạt được độ chính xác mong muốn.

Bài báo này đề xuất một phương pháp mới để dự đoán dòng điện thanh cái phía một chiều tại các trạm điện kéo. Phương pháp sử dụng mô hình mạng nơ-ron, trong đó cơ sở dữ liệu được phân tích cho dự báo bao gồm giá trị dòng điện hiện tại của các feeder có liên quan và dữ liệu lịch sử của dòng điện thanh cái. Trong phương pháp đề xuất, cấu hình mạng nơ-ron

*Email: tvkhoi.ktd@utc.edu.vn

Load-current demand forecasting in substations of urban railway lines

Van Khoi Tran*

University of Transport and Communications, 3 Cau Giay Street, Lang Thuong Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

Received 15 August 2022; revised 8 September 2022; accepted 12 September 2022

Abstract:

Load-current forecasting is important in the operation and energy management of urban railway lines. It helps control strategies to manage and distribute energy optimally, thereby saving energy and reducing voltage fluctuations. This paper presents a method to predict the traction current at the busbar of a substation using the supervised machine learning algorithm. Because the traction power load is supplied from both adjacent traction power stations, and the energy exchange process between trains also takes place during work, the input data are selected to combine the value history of busbar currents and feeder currents. Besides, the neural network configuration and the number of training cycles in the estimated model can be adjusted to achieve the desired accuracy. The proposed method was tested and adjusted based on the actual operation data at the Lang traction station on 24 June, 2022. The estimated results compared with measurement data from the supervisory control and data acquisition (SCADA) have proven that the largest absolute error is no more than 5 (A). The maximum relative error is not more than 0.005, and the mean squared error does not exceed 0.01 over the whole operating time of a day from 4h45 to 22h45.

Keywords: energy management, neural network, substation load forecasting, urban railway.

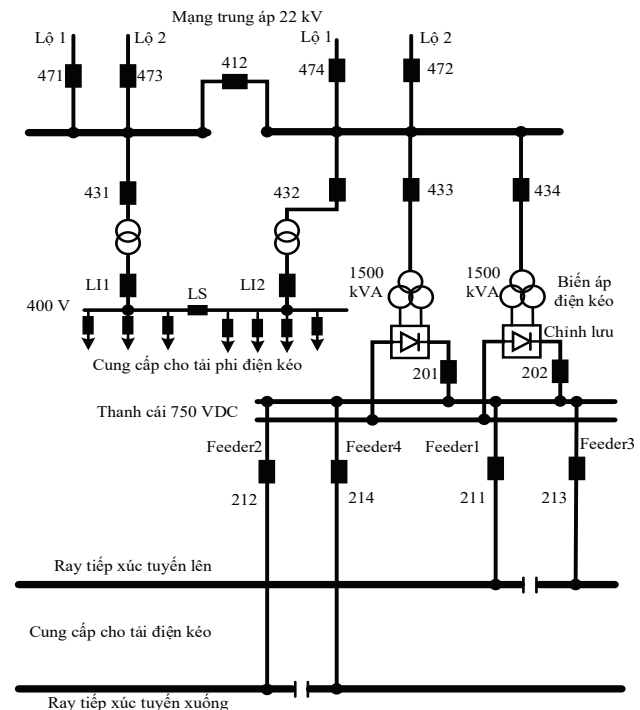
Classification number: 2.2

gồm 2 lớp ẩn, số lượng phần tử lớp ẩn được chọn dựa theo nguyên tắc ngón tay và bằng 3/2 số lượng dữ liệu lớp đầu vào. Ở lớp đầu vào, 4 đầu vào dữ liệu tại thời điểm t-1 của các feeder được giữ cố định, số dữ liệu lịch sử của dòng điện thanh cái được điều chỉnh tăng dần theo thứ tự thời điểm t-1, t-2, t-3, dữ liệu tại cùng thời điểm của ngày hôm trước cho đến khi đạt được độ chính xác yêu cầu. Để xác định tính hữu dụng của phương pháp đề xuất, một mô hình mô phỏng trên nền tảng ứng dụng Matlab 2020b được thực hiện dựa trên dữ liệu đo được tại trạm ga Láng của tuyến tàu điện số 2 Cát Linh - Hà Đông trong ngày 24/6/2022. Sai số của kết quả dòng điện dự đoán được so sánh với kết quả đo lường để minh họa hiệu quả của phương pháp đề xuất.

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Đặc điểm phụ tải đường sắt đô thị

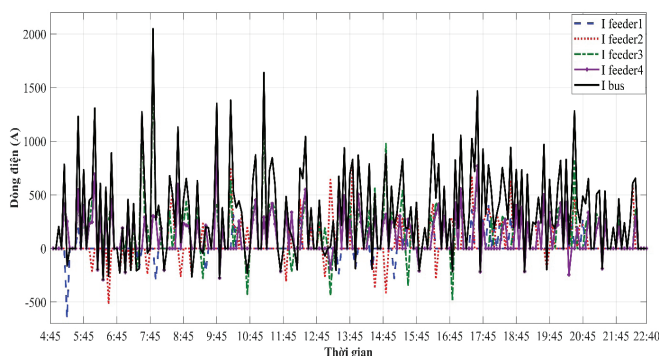
Trong hệ thống đường sắt đô thị, phụ tải lớn nhất là tàu điện có độ dao động công suất tức thời lớn do đặc điểm của nó là phụ tải chuyển động, đồng thời nhận điện song song từ 2 trạm điện kéo. Cứ khoảng 2-3 km sẽ được lắp đặt các trạm biến áp điện kéo có công suất 1,5-3 MVA để đảm bảo độ sụt áp trong phạm vi cho phép và mỗi trạm cung cấp điện cho 5-6 ga. Hình 1 cho thấy sơ đồ một sợi của trạm điện kéo ga Láng, tuyến đường sắt đô thị Cát Linh - Hà Đông. Hai đường vào là mạch vòng trung áp 22 kV được cung cấp từ trạm biến áp 220 kV Thành Công và trạm biến áp 110 kV Văn Quán. Trong trạm trang bị 4 máy biến áp. 2 máy biến áp 3 cuộn dây T3 và T4 cung cấp điện cho phụ tải điện kéo với phụ tải là các đoàn tàu. 2 máy biến áp còn lại là T1 và T2 tương ứng cung cấp điện cho các tải phi điện kéo, bao gồm phụ tải điện của các dịch vụ tiện ích và công trình của nhà ga.



Hình 1. Sơ đồ một sợi của trạm điện kéo ga Láng.

Hình 2 cho thấy, dòng phụ tải điện kéo ngày 24/6/2022 của trạm ga Láng, tuyến đường sắt Cát Linh - Hà Đông được trích xuất trong hệ thống SCADA. Do phụ tải đoàn tàu là chuyển động, phụ thuộc rất lớn vào làm việc (khởi động - tăng tốc, tốc độ không đổi, chạy đà, hãm, dừng) của đoàn tàu cũng như vị trí của đoàn tàu so với vị trí của trạm điện kéo. Từ đó làm cho phụ tải điện kéo biến động nhanh và trong dải phạm vi lớn. Trong trạng thái vận hành hiện tại, tuyến đường sắt số 2 mới vận hành 6 đoàn tàu trên toàn tuyến tương ứng 2/3 mức công suất của cả tuyến. Quan sát đồ thị dòng điện tại các feeder cũng như tại thanh cái trạm điện kéo ga Láng, dòng điện biến thiên trong khoảng 700-2200 A. Thời gian dòng điện biến đổi khá

nhANH, khoảng 15-60 giây. Sự biến đổi nhanh của dòng điện trong phạm vi rất rộng, ngoài việc phụ thuộc vào tải trọng đoàn tàu, sự di chuyển của đoàn tàu, còn do sự trao đổi năng lượng giữa các phân vùng cấp điện từ các feeder của trạm điện kéo. Từ đó tạo nên tính chất rất phức tạp của phụ tải trạm điện kéo.

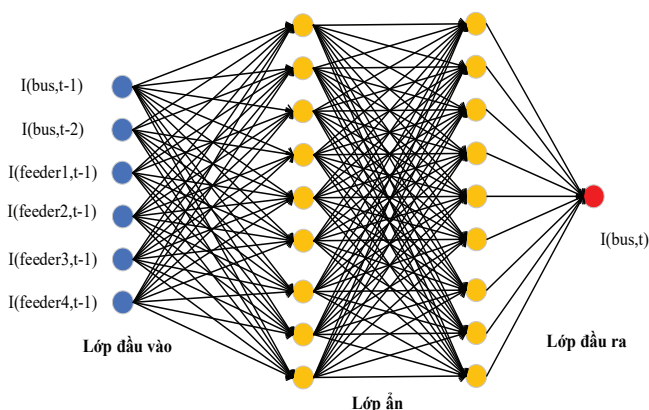


Hình 2. Dòng điện kéo tại các feeder và bus của trạm ga Láng ngày 24/6/2022.

2.2. Mô hình ước lượng dòng điện phụ tải trạm điện kéo

2.2.1. Thiết kế mạng nơ-ron

Với mục tiêu dự báo dòng điện thanh cái cung cấp cho phụ tải điện kéo ở thời điểm hiện tại, dữ liệu cần thiết để thực hiện bao gồm dữ liệu lịch sử của dòng điện thanh cái và dữ liệu dòng điện tại các feeder, từ đó hình thành cấu trúc liên kết ANN của mô hình (hình 3). Mô hình ANN được đề xuất có tối thiểu 5 nơ-ron trong lớp đầu vào, lớp đầu ra chỉ bao gồm 1 nơ-ron. Để đạt được độ chính xác mong muốn, số lượng nơ-ron lớp đầu vào có thể được bổ sung trong quá trình huấn luyện, từ đó số lượng nơ-ron trong lớp ẩn cũng sẽ tăng theo. Ở cấu trúc liên kết, mô hình đề xuất sử dụng hai lớp ẩn để đảm bảo mô tả chính xác tính chất phi tuyến của dòng điện, đồng thời giảm thiểu độ phức tạp trong cấu trúc và rút ngắn thời gian thực thi. Số lượng nơ-ron trong lớp ẩn chọn bằng 3/2 số lượng nơ-ron trong lớp đầu vào. Thuật toán Quasi-Newton được áp dụng để tối ưu hóa hàm mất mát bình quân phương với các trọng số được thiết lập tự động theo tối ưu hóa độ dốc gradient.



Hình 3. Sơ đồ cấu trúc liên kết của mô hình.

2.2.2. Đánh giá hiệu suất của mô hình

Để đo lường hiệu suất và đưa ra lựa chọn cấu trúc mô hình tốt nhất của các mô hình dự báo, thông thường các kỹ thuật thống kê được sử dụng để đánh giá kết quả dự báo như sai số bình phương trung bình (MSE) [11]. Trong nghiên cứu này, hiệu suất của mạng nơ-ron trong quá trình đào tạo và thử nghiệm cũng được đánh giá dựa trên sai số MSE. Bên cạnh đó, giá trị bình quân sai số (MAPE) là giá trị bình quân sai số tương đối của mỗi mẫu ước lượng cũng được sử dụng để đảm bảo độ chính xác tương đối trên toàn dải giá trị. Ngoài ra, giá trị sai số tuyệt đối cũng được quan tâm đảm bảo giá trị sai lệch lớn nhất cho phép chấp nhận được của từng mẫu ước lượng được kiểm soát. Các đại lượng sai số như minh họa trên các biểu thức (1), (2) và (3).

$$MSE = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (I_i^{\text{measured}} - I_i^{\text{predicted}})^2 \quad (1)$$

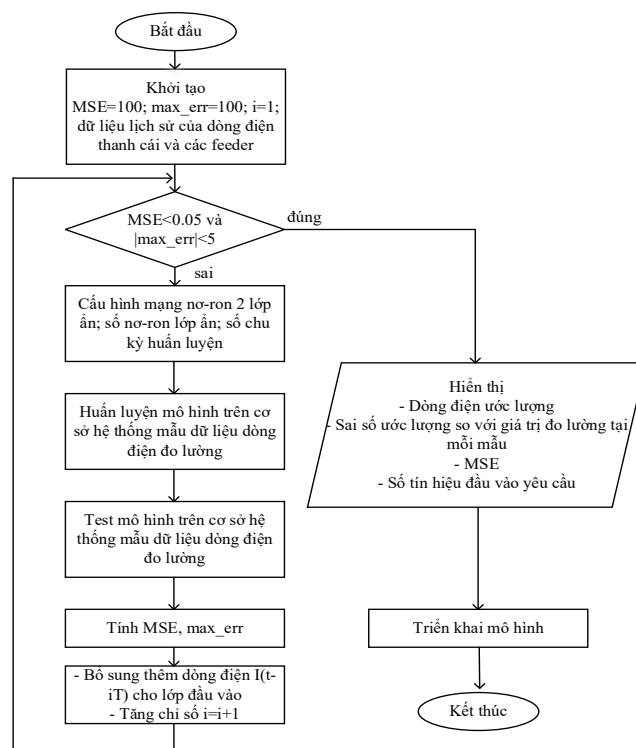
$$MAPE = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{|I_i^{\text{measured}} - I_i^{\text{predicted}}|}{I_i^{\text{measured}}} \quad (2)$$

$$Err_i = |I_i^{\text{measured}} - I_i^{\text{predicted}}| \quad (3)$$

trong đó: m là tổng số mẫu ước lượng; I_i^{measured} là giá trị dòng điện đo lường; $I_i^{\text{predicted}}$ là giá trị dòng điện dự báo.

2.3. Huấn luyện, thử nghiệm và triển khai mô hình

Mỗi mô hình máy học sử dụng ANN đều cần được phát triển với một chuỗi các bước như thu thập dữ liệu, xử lý dữ liệu, phát triển kiến trúc ANN, đào tạo và thử nghiệm mô hình để triển khai. Các bước quy trình để phát triển mô hình ANN

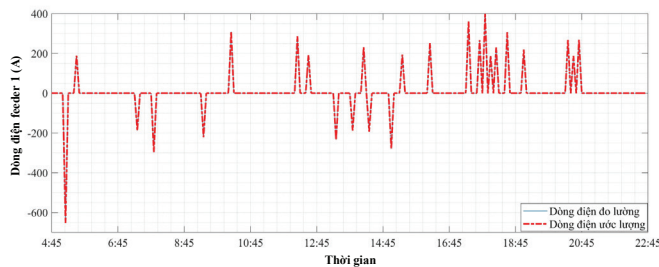


Hình 4. Sơ đồ thuật toán quy trình huấn luyện và triển khai mô hình.

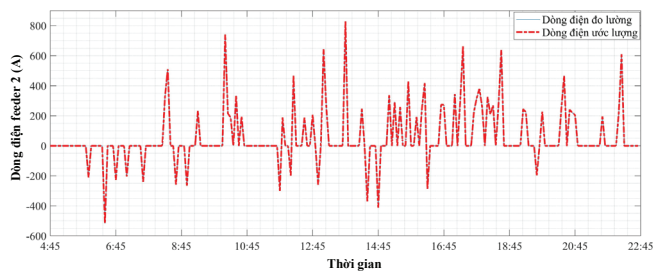
tối ưu trong nghiên cứu này được thực hiện như mô tả ở hình 4. Cơ sở sử dụng là phương pháp thử nghiệm và tìm kiếm, quá trình thử nghiệm cấu hình cho đến khi đạt độ chính xác theo yêu cầu thì dừng lại. Khởi tạo quá trình thử nghiệm từ số lượng nơ-ron lớp đầu vào tối thiểu (5 nơ-ron), sau đó tăng dần theo thời điểm quá khứ $t-2$, $t-3$, dữ liệu cùng thời điểm ngày hôm trước, tuần trước. Nếu số nơ-ron lớp đầu vào đủ lớn mà vẫn không đạt được độ chính xác yêu cầu trong huấn luyện thì sẽ thực hiện tăng cấu hình số lớp. Quá trình thực hiện như vậy cho đến khi đạt được độ chính xác yêu cầu.

3. Kết quả và bàn luận

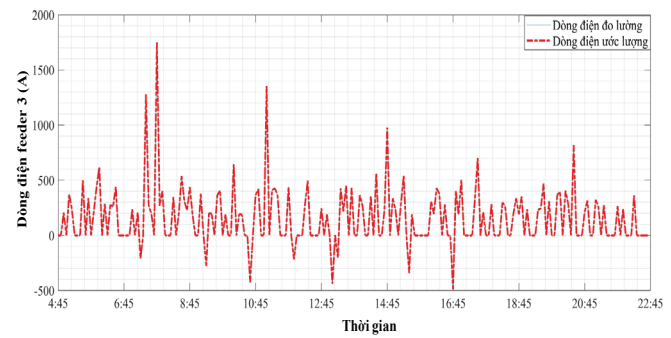
Trên cơ sở phương pháp đề xuất, một mô hình thử nghiệm được xây dựng trong Matlab 2020b. Dữ liệu sử dụng trong mô hình để thử nghiệm và so sánh dựa trên cơ sở dữ liệu của trạm ga Láng trích xuất từ hệ thống SCADA ngày 24/6/2022 như minh họa ở hình 2. Để đảm bảo tính ổn định của hiệu suất mô hình, số mẫu lựa chọn trong quá trình huấn luyện cần đủ lớn. Trong nghiên cứu này, lựa chọn số mẫu trong quá trình huấn luyện tối thiểu bằng 1/4 tổng số mẫu ước lượng, tương ứng sẽ chọn các mẫu trong thời gian từ 4h45 đến 8h45. Các mẫu còn lại từ 8h45' đến 22h45' được sử dụng trong quá trình kiểm tra (test). Kết quả dòng điện ước lượng theo phương pháp đề xuất so sánh với dòng điện đo lường trích xuất từ hệ thống SCADA trên các feeder và thanh cái minh họa tương ứng ở các hình 5-9. Quan sát kết quả có thể nhận thấy, dòng điện phụ tải điện kéo xuất hiện với các xu hướng diễn biến rất khác nhau và không có tính quy luật. Tuy nhiên, kết quả ước lượng theo phương pháp đề xuất luôn bám theo các kết quả đo lường thực tế trong toàn phạm vi mẫu thử nghiệm cả trong giai đoạn huấn luyện và trong giai đoạn test. Mỗi tương quan giữa giá trị ước lượng và giá trị đo lường lên đến 99,997%.



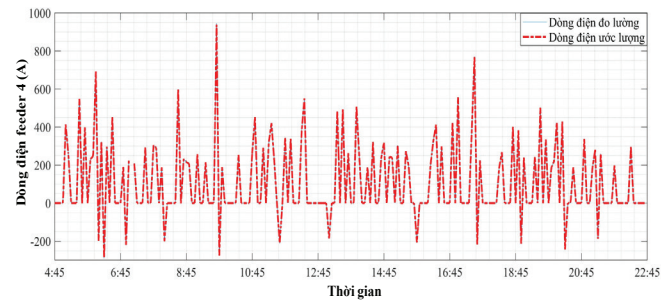
Hình 5. Kết quả ước lượng dòng điện tại feeder 1.



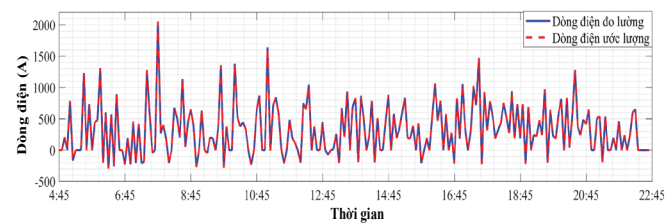
Hình 6. Kết quả ước lượng dòng điện tại feeder 2.



Hình 7. Kết quả ước lượng dòng điện tại feeder 3.

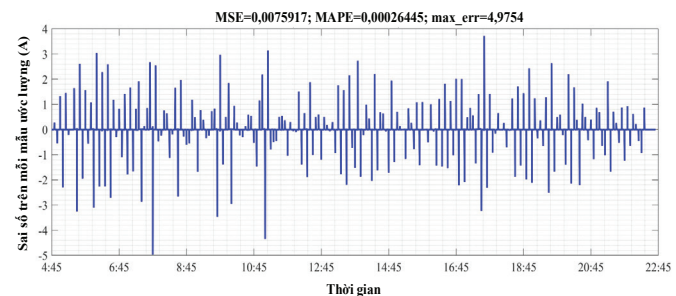


Hình 8. Kết quả ước lượng dòng điện tại feeder 4.



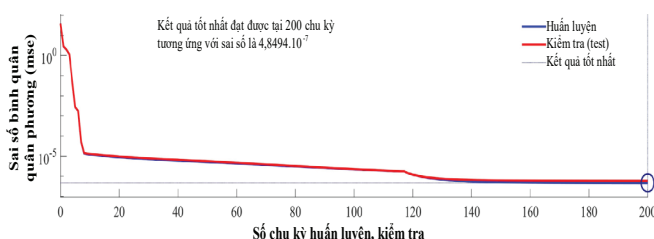
Hình 9. Kết quả ước lượng dòng điện tại thanh cái.

Hình 10 mô tả sai số giữa kết quả ước lượng và kết quả đo lường của dòng điện trên thanh cái tương ứng với từng mẫu dự báo. Quan sát trên hình có thể nhận thấy số mẫu có sai số ước lượng lớn là không nhiều, ước chừng 150/64800 mẫu. Giá trị sai số lớn nhất $\max_err=4,9754$ A. Bình quân của bình phương sai số (MSE) bằng 0,0075917, còn bình quân sai số tương đối MAPE bằng 0,00026445.



Hình 10. Sai số kết quả ước lượng tại mỗi mẫu.

Hiệu suất của mô hình đạt được như mong muốn cũng cần được huấn luyện với số chu kỳ đủ lớn. Hình 11 mô tả hiệu suất huấn luyện của mô hình đề xuất trong trường hợp cấu hình gồm 7 nơ-ron lớp đầu vào tương ứng là $I(\text{feeder1}, t-1)$, $I(\text{feeder2}, t-1)$, $I(\text{feeder3}, t-1)$, $I(\text{feeder4}, t-1)$, $I(\text{bus}, t-1)$, $I(\text{bus}, t-2)$, $I(\text{bus}, t-3)$, 2 lớp ẩn tương ứng với số nơ-ron bằng 11. Hiệu suất đạt ngưỡng tốt với $\text{MSE} < 10^{-5}$ cả trên mẫu huấn luyện và mẫu thử với tối thiểu 11 chu kỳ. Đến khoảng 40 chu kỳ, hiệu suất hầu như được cải thiện rất ít, gần như duy trì ở ngưỡng $\text{MSE} = 0,5 \times 10^{-6}$. Dựa trên căn cứ này để lựa chọn chu kỳ huấn luyện tối ưu trong giai đoạn triển khai mô hình.



Hình 11. Hiệu suất mô hình theo số chu kỳ huấn luyện.

Kết quả thử nghiệm trên mô hình mô phỏng đã minh chứng rằng, phương pháp đề xuất có khả năng dự báo dòng điện phụ tải điện kéo trên các trạm điện kéo với độ chính xác cao, hoàn toàn có khả năng triển khai trên thực tiễn phục vụ công tác quản lý, điều phối và dự báo năng lượng trên các tuyến đường sắt đô thị.

4. Kết luận

Bài báo đã trình bày một phương pháp dự báo dòng điện phụ tải điện kéo sử dụng ANN. Kết quả cho thấy, ANN phù hợp để nội suy giữa dữ liệu mẫu dòng điện thanh cái và dòng điện các feeder của các tập huấn luyện để cung cấp mẫu dòng điện thanh cái trong tương lai. Để cung cấp kết quả chính xác cao, dữ liệu huấn luyện đã được trải rộng trong không gian đặc trưng. Thời gian đào tạo cần thiết được xác định cho đến khi đạt được sai số và hiệu suất yêu cầu. Với kết quả mỗi tương quan giữa giá trị đo được và giá trị dự đoán lên đến 99,997% thì phương pháp đề xuất trong nghiên cứu này đủ tốt để áp dụng cho hệ thống quản lý năng lượng trên các tuyến đường sắt đô thị.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Giao thông Vận tải thông qua đề tài mã số T2023-DT-006. Tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Yang, W.D. Shen, Q. Yu, et al. (2020), "Coordinated demand response of rail transit load and energy storage system considering driving comfort", *CSEE Journal of Power and Energy Systems*, **6**(4), pp.749-759, DOI: 10.17775/CSEEJPES.2020.02590.
- [2] R. Lamedica, A. Ruvio, L. Palagi, et al. (2020), "Optimal siting and sizing of wayside energy storage systems in a D.C. railway line", *Energies*, **13**(23), pp.1-22, DOI: 10.3390/en13236271.
- [3] X. Liu, K. Li (2020), "Energy storage devices in electrified railway systems - A review", *Transportation Safety and Environment*, **2**(3), pp.183-201, DOI: 10.3390/en13236271.
- [4] V. Veeramsetty, R. Deshmukh (2020), "Electric power load forecasting on a 33/11 kV substation using artificial neural networks", *SN Applied Sciences*, **2**, DOI: 10.1007/s42452-020-2601-y.
- [5] D.C. Park, M.A. El-Sharkawi, R.J. Marks, et al. (1991), "Electric load forecasting using an artificial neural network", *IEEE Transactions on Power Systems*, **6**(2), pp.442-449, DOI: 10.1109/59.76685.
- [6] D. Srinivasan, S.S. Tan, C.S. Chang, et al. (1999), "Parallel neural network-fuzzy expert system strategy for short-term load forecasting", *IEEE Transactions on Power Systems*, **14**(3), pp.1100-1106, DOI: 10.1109/59.780934.
- [7] Y. Chen, P.B. Luh, C. Guan, et al. (2010), "Short-term load forecasting: Similar day-based wavelet neural networks", *IEEE Transactions on Power Systems*, **25**(1), pp.322-330, DOI: 10.1109/TPWRS.2009.2030426.
- [8] T. Senjyu, H. Takara, K. Uezato, et al. (2002), "One-hour-ahead load forecasting using neural network", *IEEE Transactions on Power Systems*, **17**(1), pp.113-118, DOI: 10.1109/59.982201.
- [9] K. Shaloudegi, N. Madinehi, S.H. Hosseini, et al. (2012), "A novel policy for locational marginal price calculation in distribution systems based on loss reduction allocation using game theory", *IEEE Transactions on Power Systems*, **27**(2), pp.811-820, DOI: 10.1109/TPWRS.2011.2175254.
- [10] M.M. Sangdehi, K.L.V. Iyer, K. Mukherjee, et al. (2012), "Short term power demand forecasting in light- and heavy-duty electric vehicles through linear prediction method", *2012 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC)*, DOI: 10.1109/ITEC.2012.6243480.
- [11] S.A. Ali, A. Ahmad (2019), "Forecasting MSW generation using artificial neural network time series model: A study from metropolitan city", *SN Applied Sciences*, **1**(11), DOI: 10.1007/s42452-019-1382-7.

Chế tạo và tính chất vật liệu composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

Bùi Thị Hằng^{1*}, Doãn Hà Thắng²

¹Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

²Văn phòng Ủy ban Vũ trụ Việt Nam, Bộ Khoa học và Công nghệ, 113 Trần Duy Hưng, phường Trung Hòa, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 1/3/2023; ngày chuyển phản biện 3/3/2023; ngày nhận phản biện 27/3/2023; ngày chấp nhận đăng 30/3/2023

Tóm tắt:

Biến đổi khí hậu hiện đang là một trong những vấn đề nghiêm trọng nhất mà thế giới đang phải đối mặt. Trong nghiên cứu này, bột oxit sắt Fe_3O_4 được sử dụng làm vật liệu hoạt động điện cực, nano carbon được dùng làm chất phụ gia để chế tạo vật liệu composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nhằm ứng dụng trong hệ tích trữ năng lượng. Kích thước, hình thái học của oxit sắt và nano carbon được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Ảnh hưởng của chất phụ gia, hàm lượng các thành phần điện cực đến đặc trưng điện hóa của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ đã được nghiên cứu bằng phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV). Kết quả chỉ ra rằng, hàm lượng của các thành phần điện cực ảnh hưởng mạnh đến đặc trưng điện hóa của điện cực. Vai trò quan trọng của chất phụ gia carbon trong điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ được khẳng định: nano carbon làm tăng độ dẫn điện của điện cực, do vậy tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của sắt. Ảnh hưởng tích cực của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly được chứng minh bằng việc tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của sắt, cải thiện khả năng chu trình hóa của Fe_3O_4 , giảm lượng khí H_2 sinh ra, do vậy tăng dung lượng phóng của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$.

Từ khóa: điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, hệ tích trữ năng lượng, nano carbon, phụ gia K_2S .

Chỉ số phân loại: 2.5

1. Mở đầu

Các phương tiện sử dụng nhiên liệu hóa thạch ngày càng tăng và thải ra một lượng lớn khí CO_2 là một trong những nguyên nhân gây nên tình trạng biến đổi khí hậu [1]. Việc tìm kiếm một giải pháp thay thế bền vững cho các phương tiện này là rất cấp bách và xe điện (EV) là một ứng cử viên hàng đầu do chúng sử dụng pin/ắc quy làm nguồn điện. Yêu cầu của pin/ắc quy dùng trong xe điện phải có kích thước nhỏ gọn, an toàn, cung cấp điện áp ổn định, mật độ năng lượng cao. Nhiều loại pin trên thị trường có thể ứng dụng cho xe điện như pin Li-ion, Ni-MH, chì axit, tuy nhiên xét về hiệu quả chi phí, độ bền và thân thiện môi trường thì các loại pin này đều chưa đáp ứng được tất cả các tiêu chí. Đối với vật liệu làm pin, vật liệu trên cơ sở sắt có ưu thế về mặt chi phí, nguyên liệu dồi dào, không độc hại và có dung lượng lý thuyết cao. Vì vậy, trong những năm gần đây, pin điện cực sắt đã được tập trung nghiên cứu [2-4]. Trong số đó, pin Fe/khí đã nhận được sự quan tâm đáng kể do dung lượng lý thuyết cao, tuổi thọ dài, độ ổn định điện hóa cao, giá thành rẻ và thân thiện với môi trường [5-9]. Tuy nhiên, điện cực sắt trong loại pin này có một số hạn chế như hiệu quả sử dụng thấp, tính thụ động điện cực, lượng khí H_2 sinh ra cạnh tranh với phản ứng khử sắt, tự phóng điện cao, mật độ năng lượng và dung lượng thấp [6, 10-13]. Một trong những hạn chế chính của điện cực sắt là sự thụ động điện cực gây ra bởi hydroxit sắt hình thành trong quá trình phóng điện ngăn cản phản ứng của lớp sắt ở bên trong dẫn đến hiệu suất phóng nạp thấp ở tốc độ phóng điện cao [6]. Để cải thiện những hạn chế của pin Fe/khí, cấu trúc của

điện cực sắt đã được thay đổi bằng cách sử dụng điện cực dạng composit với bột oxit sắt làm chất hoạt động điện hóa, carbon làm chất phụ gia điện cực và S^{2-} làm chất phụ gia trong dung dịch điện ly [14-16].

Vật liệu Fe_3O_4 có dung lượng lý thuyết cao (926 mA.h.g^{-1}), giá thành rẻ, nguồn nguyên liệu phong phú, thân thiện môi trường nên rất có tiềm năng ứng dụng trong pin sạc lại cho xe điện. Để góp phần khắc phục những hạn chế của điện cực sắt, trong nghiên cứu này, bột Fe_3O_4 được sử dụng làm vật liệu hoạt động điện cực, nano carbon được sử dụng làm chất phụ gia để chế tạo điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ với các tỷ lệ thành phần khác nhau nhằm cải thiện độ dẫn điện và khả năng chu trình hóa của Fe_3O_4 . Ngoài ra, K_2S cũng được sử dụng làm chất phụ gia trong dung dịch điện ly để cải thiện hơn nữa dung lượng, hiệu suất phóng nạp của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$.

2. Thực nghiệm

Để nghiên cứu tính chất điện hóa của điện cực composit Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, trong nghiên cứu này, bột Fe_3O_4 (Wako Pure Chemical Co.) được sử dụng làm vật liệu hoạt động điện cực, carbon acetylene black (AB, Denki Kagaku Co. Ltd) được sử dụng làm chất phụ gia điện cực và polytetrafluoroethylene (PTFE, Daikin Co.) được sử dụng làm chất kết dính để chế tạo lá điện cực. Tỷ lệ khối lượng của các thành phần lá điện cực Fe_3O_4 với $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{PTFE}$ là 90:10%. Các thành phần này được nghiền trộn, sau đó cán mỏng tạo thành lá điện cực Fe_3O_4 . Lá điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ cũng được tạo bằng cách tương tự với 2 tỷ lệ thành phần khác nhau là: $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ theo tỷ lệ

*Tác giả liên hệ: Email: hang.buithi@hust.edu.vn/hang@itims.edu.vn

Fabrication and properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composite materials

Thi Hang Bui^{1*}, Ha Thang Doan²

¹International Training Institute for Materials Science,
Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street,
Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

²Vietnam Space Committee Office, Ministry of Science and Technology,
113 Tran Duy Hung Street, Trung Hoa Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 1 March 2023; revised 27 March 2023; accepted 30 March 2023

Abstract:

Climate change is currently one of the most serious problems facing the world. In this study, Fe_3O_4 powder was used as electrode active material, nanocarbon was used as an additive to fabricate $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composites applying for energy storage systems. The size and morphology of iron oxide and nanocarbon were investigated by scanning electron microscopy. The effects of the additive, the content of the electrode components on the electrochemical properties of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composite electrode have been studied by cyclic voltammetry. The results showed that the content of the electrode components strongly affects the electrochemical characteristics of the electrode. The important role of the carbon additive in the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composite electrode was confirmed: Nanocarbon increases the electrical conductivity of the electrode thereby enhancing the redox reaction rate of iron. The positive effect of the K_2S additive in electrolyte was demonstrated by increased redox reaction rate of iron, improved cyclability of Fe_3O_4 , reduced hydrogen evolution, and thus increased the discharge capacity of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$.

Keywords: energy storage systems, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composite electrode, K_2S additive, nanocarbon.

Classification number: 2.5

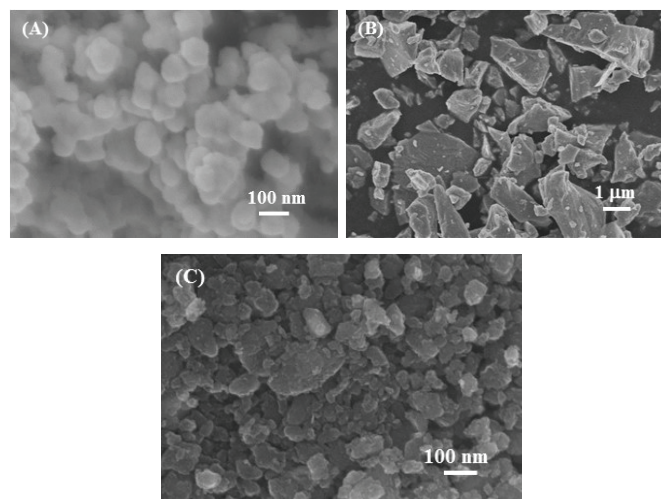
45:45:10% và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ theo tỷ lệ 70:20:10%. Các điện cực Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ được cắt ra từ lá điện cực thành dạng đĩa tròn mỏng, đường kính 1 cm, sau đó được ép lên lưới titan để tạo thành điện cực nghiền cứu.

Tính chất điện hoá của điện cực Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ được nghiên cứu thông qua CV thực hiện trên 3 khoang điện cực, trong đó Fe_3O_4 hoặc $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ là điện cực làm việc, Pt là điện cực đối và Hg/HgO là điện cực so sánh. Dung dịch điện ly là KOH 8 M hoặc KOH + 0,01 M K_2S . Các phép đo CV được thực hiện trong khoảng thế từ -1,3 đến -0,1 V với tốc độ quét 5 mV.s^{-1} . Phép đo phổ tổng trở điện hóa (EIS) cũng được tiến hành trên cell 3 điện cực ở thế mạch hở, sử dụng hệ đo AutoLAB với điện áp xoay chiều là 10 mV và dải tần số từ 10^{-2} đến 2×10^5 Hz.

3. Kết quả và bàn luận

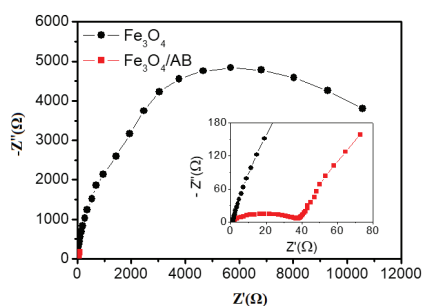
3.1. Hình thái học của AB, Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$

Ảnh SEM (Scanning electron microscope) của vật liệu Fe_3O_4 và AB được thể hiện ở hình 1 cho thấy, các hạt AB (hình 1A) có dạng hình cầu, kích thước khoảng 100 nm, tương đối đồng đều. Diện tích bề mặt thực tế của AB khoảng $68 \text{ m}^2/\text{g}$ và mật độ thực tế khoảng $2 \text{ g}/\text{cm}^3$. AB được sử dụng làm chất phụ gia một mặt để nâng cao độ dẫn điện của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$, mặt khác làm tăng khả năng chu trình hóa của Fe_3O_4 . Ảnh SEM của mẫu Fe_3O_4 (hình 1B) cho thấy, Fe_3O_4 có dạng khối đa diện, kích thước không đồng đều. Từ ảnh SEM ta thấy kích thước hạt Fe_3O_4 nằm trong khoảng từ vài trăm nano mét đến vài micro mét.



Hình 1. Ảnh SEM mẫu AB (A), Fe_3O_4 (B) và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10%) (C).

Sau khi AB được nghiền trộn với bột Fe_3O_4 theo tỷ lệ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10% để tạo vật liệu điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$, mẫu được tiến hành chụp SEM, kết quả được thể hiện ở hình 1C. Ảnh SEM cho thấy không còn hình dạng đặc trưng của hạt AB và Fe_3O_4 (hình 1A, 1B), chứng tỏ hạt Fe_3O_4 được bao quanh bởi AB tương đối đồng đều. Cấu trúc như vậy sẽ làm tăng diện tích bề mặt vật liệu hoạt động điện hóa của ôxit sắt, tăng khả năng tiếp xúc của ôxit sắt với dung dịch điện ly, do đó làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của nó. Như vậy, sự phân bố này sẽ làm chậm sự hình thành của lớp thụ động hydroxit sắt, giúp cải thiện khả năng chu trình hóa của sắt, do đó nâng cao hiệu suất phóng - nạp của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$. Khi Fe_3O_4 được trộn với AB, độ dẫn điện của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ sẽ tăng lên. Để kiểm tra giả thiết này, phép đo EIS được thực hiện trên điện cực Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ (hình 2). Để dễ dàng quan sát, so sánh tổng trở của 2 mẫu, chúng tôi đã vẽ EIS ở thang điện trở nhỏ hơn của 2 mẫu ở bên trong hình 2.

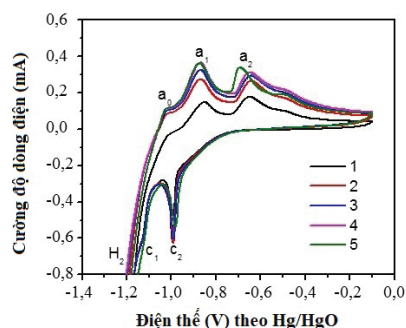


Hình 2. EIS của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10%) trong dung dịch điện ly KOH. Hình nhỏ bên trong thể hiện EIS ở thang điện trở nhỏ hơn.

Phổ tổng trở của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ bao gồm một hình bán nguyệt ở vùng tần số cao là tín hiệu phản hồi của lớp tiếp xúc điện cực - dung dịch điện ly, tiếp sau đó là một đường thẳng ở vùng tần số thấp hơn tương ứng với trở kháng Warburg. Phổ tổng trở của điện cực Fe_3O_4 chỉ có một hình bán nguyệt ở vùng tần số cao là tín hiệu thể hiện trở kháng của lớp tiếp xúc điện cực - dung dịch điện ly mà không có đường thẳng thể hiện trở kháng Warburg ở tần số thấp hơn. Hơn nữa, đường kính hình bán nguyệt của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ nhỏ hơn nhiều đường kính hình bán nguyệt của điện cực Fe_3O_4 , chứng tỏ trở kháng mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ nhỏ hơn mẫu Fe_3O_4 . Kết quả này chứng minh sự có mặt của AB trong điện cực Fe_3O_4 đã làm giảm điện trở của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$. Điều này có tác dụng tích cực đối với điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ như làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của sắt, nâng cao hiệu suất phóng - nạp của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$.

3.2. Đặc trưng CV của điện cực Fe_3O_4

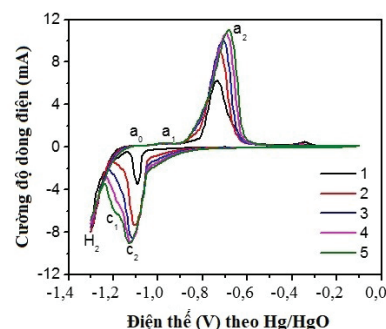
Kết quả đo CV của mẫu Fe_3O_4 trong dung dịch điện ly cơ bản KOH 8 M được thể hiện ở hình 3. Khi thực hiện quét thế tuần hoàn theo chiều thuận từ -1,3 đến -0,1 V rồi quay ngược lại, ta thấy có 2 cặp đỉnh oxy hóa - khử a_1/c_1 xuất hiện ở điện thế khoảng -0,8 V (a_1), -1,1 V (c_1) và a_2/c_2 ở điện thế khoảng -0,65 V (a_2), -1,0 V (c_2) cùng với đỉnh sinh khí H_2 ở điện thế khoảng -1,2 V theo chiều quét ngược lại. Ngoài ra, có một đỉnh oxy hóa rất nhỏ a_0 xuất hiện ở điện thế khoảng -1,0 V là do sự hấp phụ nhóm OH của sắt tạo thành $[\text{Fe}(\text{OH})]_{\text{ad}}$ trước khi bị oxy hóa thành $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Cặp phản ứng oxy hóa - khử của $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{II})$ tương ứng với cặp đỉnh oxy hóa - khử a_1/c_1 trong khi cặp phản ứng oxy hóa - khử của $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ tương ứng với cặp đỉnh (a_2/c_2). Tuy nhiên, đỉnh khử $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ gần như bị che lấp bởi đỉnh sinh khí H_2 , điều này dẫn đến hiệu suất nạp thấp của điện cực Fe_3O_4 . Các đỉnh oxy hóa - khử của mẫu Fe_3O_4 xuất hiện rõ ràng. Khi lặp lại vòng quét, dòng oxy hóa - khử ở các đỉnh tăng dần nhưng dòng điện vẫn tương đối nhỏ.



Hình 3. Đặc trưng CV của điện cực Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{PTFE}$ là 90:10%) trong dung dịch điện ly KOH. 1, 2, 3, 4, 5: số vòng quét.

3.3. Ảnh hưởng chất phụ gia AB và hàm lượng Fe_3O_4 đến đặc trưng CV của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$

Để khảo sát vai trò của chất phụ gia carbon AB trong điện cực Fe_3O_4 cũng như ảnh hưởng của tỷ lệ $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}$ đến khả năng chu trình hóa của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$, các điện cực với tỷ lệ $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10% và $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 70:20:10% được đo CV (hình 4 và 5). Đối với 2 loại điện cực này, hàm lượng chất kết dính PTFE luôn giữ cố định ở 10%.

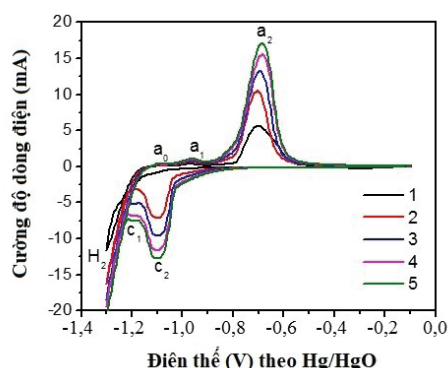


Hình 4. Đặc trưng CV của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10%) trong dung dịch điện ly KOH. 1, 2, 3, 4, 5: số vòng quét.

Với điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10% (hình 4), khi có carbon AB trong điện cực các đỉnh oxy hóa - khử của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ xuất hiện rõ ràng, cường độ dòng oxy hóa - khử tại các đỉnh lớn hơn nhiều so với điện cực Fe_3O_4 (hình 3). Khi phép đo CV được thực hiện theo chiều oxy hóa - khử trên điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ (hình 4), các đỉnh oxy hóa của $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{II})$ (a_1) và $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ (a_2) xuất hiện ở điện thế khoảng -0,95 và -0,7 V, trong khi các đỉnh khử tương ứng $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ (c_2) và $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{I})$ (c_1) quan sát được ở điện thế khoảng -1,1 và -1,2 V. Tương tự như điện cực Fe_3O_4 , đỉnh oxy hóa nhỏ a_0 của cặp $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{I})$ tạo thành $[\text{Fe}(\text{OH})]_{\text{ad}}$ xuất hiện ở điện thế khoảng -1,1 V và đỉnh sinh khí H_2 xuất hiện ở điện thế khoảng -1,3 V nhưng nó che phủ một phần đỉnh khử c_1 . Khi có mặt AB trong điện cực, cặp đỉnh a_2/c_2 cao hơn nhiều so với cặp đỉnh a_1/c_1 , chứng tỏ phản ứng oxy hóa - khử diễn ra tại a_2/c_2 bao gồm cả 2 cặp phản ứng $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{II})$ và $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$. Kết quả này chứng tỏ việc sử dụng AB như một chất phụ gia điện cực ngoài việc làm tăng độ dẫn điện của điện cực còn giúp tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử, cải thiện khả năng chu trình hóa của Fe_3O_4 .

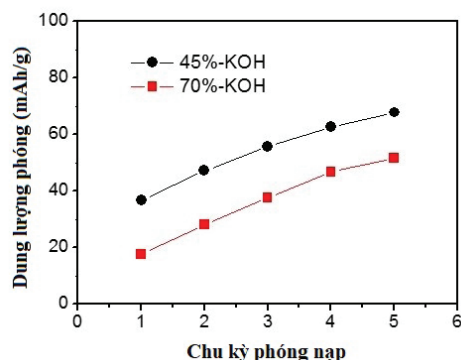
Khi tăng số chu kỳ quét lên thì dòng oxy hóa - khử tăng lên. So sánh với mẫu Fe_3O_4 không có AB (hình 3) ta thấy các đỉnh của mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ (hình 4) sắc nhọn hơn, cường độ dòng lớn hơn. Đặc biệt, cường độ dòng điện của cặp đỉnh $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ (a_2/c_2) lớn hơn nhiều cặp đỉnh $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{II})$ (a_1/c_1), chứng tỏ cặp đỉnh (a_2/c_2) bao gồm cả 2 phản ứng $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{II})$ và $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$. Đó là do khi lớp thụ động $\text{Fe}(\text{OH})_2$ được hình thành tại đỉnh a_1 sẽ làm tăng quá thế của cặp phản ứng $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{II})$ dẫn đến phản ứng $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{II})$ tiếp theo sẽ diễn ra tại đỉnh a_2 . Hơn nữa, sự có mặt của AB cũng làm tăng quá thế phản ứng sinh khí H_2 thể hiện bằng việc đỉnh sinh khí H_2 xuất hiện ở điện thế âm hơn (-1,3 V), do vậy ta có thể quan sát thấy một phần đỉnh khử $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{I})$ (c_1). Kết quả này đã khẳng định ảnh hưởng tích cực của AB trong điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ và việc sử dụng AB làm chất phụ gia điện cực Fe_3O_4 là hoàn toàn

phù hợp. Đáng chú ý khi lặp lại các vòng quét, các đỉnh oxy hóa bị dịch về phía điện thế dương hơn trong khi các đỉnh khử bị dịch về phía điện thế âm hơn, chứng tỏ quá trình của các cặp phản ứng Fe/Fe(II) và Fe(II)/Fe(III) bị tăng lên khi AB có trong điện cực. Như vậy, ngoài những ảnh hưởng tích cực của chất phụ gia AB như làm tăng độ dẫn điện, tăng khả năng chu trình hóa, tăng hiệu suất phóng nạp của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$, việc sử dụng chất phụ gia AB cũng gây ra những ảnh hưởng không mong muốn cho điện cực Fe_3O_4 .



Hình 5. Đặc trưng CV của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 70:20:10%) trong dung dịch điện ly KOH. 1, 2, 3, 4, 5: số vòng quét.

Khi tăng hàm lượng Fe_3O_4 và giảm hàm lượng phụ gia AB với tỷ lệ $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 70:20:10% trong điện cực (hình 5) ta thấy dáng điệu đường CV của mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ không thay đổi. Các cặp đỉnh oxy hóa - khử của mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ với $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 70:20:10% (hình 5) vẫn xuất hiện ở các khoảng thế tương ứng với mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10% (hình 4). Dòng điện vẫn tăng lên khi lặp lại các vòng quét. Dung lượng phóng của 2 điện cực này được tính toán từ kết quả đo CV ở hình 4 và 5 được thể hiện ở hình 6. Kết quả cho thấy, dung lượng phóng của điện cực Fe_3O_4 70% (AB 20%) thấp hơn dung lượng phóng của điện cực Fe_3O_4 45% (AB 45%). Như vậy, việc giảm hàm lượng chất phụ gia và tăng hàm lượng chất hoạt động điện cực đã làm suy giảm khả năng chu trình hóa của sắt nên hàm lượng Fe_3O_4 phù hợp trong điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ là 45%.



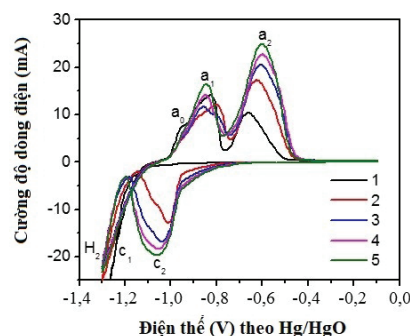
Hình 6. Dung lượng phóng của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ với tỷ lệ Fe_3O_4 và AB khác nhau trong dung dịch điện ly KOH.

Các kết quả đo CV đã cho thấy vai trò quan trọng của chất phụ gia carbon AB trong điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$. AB thường được dùng làm chất phụ gia điện cực trong pin sạc lại do đặc trưng nổi trội

của nó như kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt lớn, độ dẫn điện cao. Ngoài ra, đối với điện cực sắt AB còn là môi trường hỗ trợ cho việc phân tán các mảnh sắt được hình thành trong quá trình phóng - nạp do cơ chế kết tủa - hòa tan của phản ứng Fe/Fe(II) giúp tăng diện tích bề mặt hoạt động của sắt dẫn đến tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$. Mặt khác, đặc trưng điện hóa của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ cũng phụ thuộc vào hàm lượng của các thành phần cấu thành điện cực. Qua các kết quả đo CV cho thấy, trong điều kiện thí nghiệm này thành phần tối ưu của Fe_3O_4 trong điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ là 45%. Do vậy, chúng tôi sử dụng điện cực với thành phần $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10% cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng của chất phụ gia K_2S đến đặc trưng điện hóa của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$

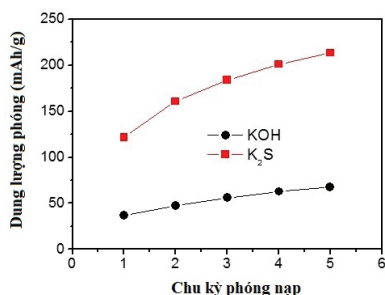
Ảnh hưởng của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly đến đặc trưng điện hóa của điện cực sắt được thực hiện qua phép đo CV trên mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ với thành phần $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10%, kết quả được thể hiện ở hình 7.



Hình 7. Đặc trưng CV của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10%) trong dung dịch điện ly KOH + K_2S . 1, 2, 3, 4, 5: số vòng quét.

Sự có mặt của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly KOH giúp cho các đỉnh oxy hóa - khử của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ (hình 7) quan sát được rõ nét hơn, cao hơn, rộng hơn so với điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ đo trong dung dịch điện ly KOH (hình 5). Điều này chứng tỏ tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của các cặp phản ứng oxy hóa - khử a_1/c_1 và a_2/c_2 được cải thiện rõ rệt. Đặc biệt, đỉnh oxy hóa a_1 cao hơn so với đỉnh a_2 , nhưng đỉnh khử Fe(II)/Fe(c_1) gần như bị che phủ hoàn toàn bởi đỉnh sinh khí H_2 . Nguyên nhân của hiện tượng này có thể do quá trình của cặp phản ứng Fe(II)/Fe bị tăng lên khi có mặt K_2S trong dung dịch điện ly dẫn đến việc không quan sát được đỉnh khử c_1 . Sự khác nhau dễ dàng nhận thấy giữa hai kết quả CV này là cường độ dòng oxy hóa - khử của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ đo trong dung dịch KOH + K_2S lớn hơn nhiều khi đo trong KOH và tăng lên theo số vòng quét. Điều đó chứng tỏ tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của các cặp Fe/Fe(II), Fe(II)/Fe(III) được tăng lên khi sử dụng K_2S làm chất phụ gia trong dung dịch điện ly. Kết quả này cũng được nhóm nghiên cứu phát hiện khi thực hiện trên điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ [16]. Giải thích cho hiện tượng này, các nhà nghiên cứu cho rằng, các ion S^{2-} được kết hợp vào mạng oxit sắt, tương tác với Fe(I), Fe(II) hoặc Fe(III) trong lớp màng oxit để kích thích sự phân hủy của sắt và làm tăng độ dẫn điện của điện cực, do đó cải thiện khả năng chu trình hóa của sắt. Để thấy rõ được vai trò quan trọng của K_2S , dung lượng

phóng của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ trong dung dịch điện ly cơ bản KOH và dung dịch điện ly chứa chất phụ gia K_2S được tính toán từ kết quả phép đo CV (hình 4 và 7), kết quả được thể hiện ở hình 8. Khi sử dụng chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly, dung lượng phóng của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ lớn hơn nhiều dung lượng phóng của điện cực thu được trong chất điện ly cơ bản KOH 8 M. Ở những chu kỳ đầu, dung lượng phóng của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ tăng theo số chu kỳ phóng - nạp. Điều này khẳng định, K_2S có ảnh hưởng tích cực đến khả năng chu trình hóa của Fe_3O_4 cũng như cải thiện tốc độ phản ứng oxy - khử của $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$, $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$.



Hình 8. Dung lượng phóng của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ trong dung dịch điện ly KOH và KOH+ K_2S .

Tuy nhiên, khi số chu kỳ quét tăng lên, cường độ dòng điện thường có xu hướng giảm đi. Ban đầu khi K_2S được đưa vào trong dung dịch điện ly, lớp thụ động Fe(OH)_2 mới hình thành còn rất mỏng, tốc độ phản ứng của cặp $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$, $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ được tăng lên do các ion S^{2-} tương tác với Fe(I) , Fe(II) hoặc Fe(III) kích thích sự phân hủy của sắt. Khi số vòng quét tăng lên, lớp thụ động Fe(OH)_2 dày hơn nên sự thụ động lại chiếm ưu thế, làm giảm sự phân hủy của sắt do tác động của K_2S dẫn đến cường độ dòng oxy hóa - khử lại bị giảm đi. Để có thể ứng dụng làm vật liệu điện cực cho pin điện cực sắt dùng cho xe điện, các nghiên cứu sâu hơn cần thực hiện để cải thiện hơn nữa dung lượng phóng cũng như khả năng duy trì dung lượng của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$.

4. Kết luận

Điện cực Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ đã được chế tạo bằng phương pháp nghiền trộn sử dụng vật liệu Fe_3O_4 làm chất hoạt động điện hóa và carbon AB làm chất phụ gia điện cực. Phép đo CV của điện cực Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ trong dung dịch điện ly cơ bản và dung dịch điện ly chứa chất phụ gia đã khẳng định vai trò quan trọng của các chất phụ gia. Sự có mặt của carbon trong điện cực một mặt làm tăng độ dẫn điện của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$, mặt khác làm tăng diện tích bề mặt hoạt động của sắt, do đó làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của các cặp phản ứng $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$ và $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$. Chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly cũng ảnh hưởng tích cực đến khả năng chu trình hóa của Fe_3O_4 như làm tăng tốc độ phản ứng của các cặp $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$, $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$, giảm lượng H_2 sinh ra, tăng dung lượng phóng của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$. Tuy nhiên, K_2S cũng làm tăng quá thế của các cặp phản ứng oxy hóa - khử $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$, $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ làm cho đỉnh khử $\text{Fe(II)}/\text{Fe}$ bị che phủ bởi phản ứng sinh khí H_2 . Đặc trưng điện hóa của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ còn phụ thuộc vào hàm lượng của các thành phần cấu thành điện cực. Hàm lượng tối đa của Fe_3O_4 trong điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ có thể tăng lên đến 70%. Với việc nghiên cứu một cách hệ thống để cải thiện hơn

nữa dung lượng phóng cũng như sự duy trì dung lượng, vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ rất có tiềm năng ứng dụng làm điện cực âm trong các pin điện cực sắt.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Bách khoa Hà Nội thông qua đề tài mã số T2022-PC-089. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] U.S. Environmental Protection Agency (2018), *Greenhouse Gas Emissions from a Typical Passenger Vehicle*, <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=P100U8YT.pdf>, 5pp, accessed 15 October 2022.
- [2] A.K. Manohar, S. Malkhandi, B. Yang, et al. (2012), "A high-performance rechargeable iron electrode for large-scale battery-based energy storage", *J. Electrochem. Soc.*, **159**(8), pp.A1209-A1214, DOI: 10.1149/2.034208jes.
- [3] A.S. Rajan, M.K. Ravikumar, K.R. Priolkar, et al. (2014), "Carbonyl-iron electrodes for rechargeable-iron", *Electrochemical Energy Technology*, **1**(1), pp.2-9, DOI: 10.1515/eetech-2014-0002.
- [4] D. Mitra, A.S. Rajan, A. Irshad, et al. (2021), "High performance iron electrodes with metal sulfide additives", *J. Electrochem. Soc.*, **168**(3), DOI: 10.1149/1945-7111/abe9c7.
- [5] A. Inoishi, S. Ida, S. Uratani, et al. (2012), "High capacity of an Fe-air rechargeable battery using LaGaO_3 -based oxide ion conductor as an electrolyte", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**(37), pp.12818-12822, DOI: 10.1039/C2CP42166F.
- [6] S.R. Narayanan, G.K.S. Prakash, A. Manohar, et al. (2012), "Materials challenges and technical approaches for realising inexpensive and robust iron-air batteries for large-scale energy storage", *Solid State Ionics*, **216**, pp.105-109, DOI: 10.1016/j.ssi.2011.12.002.
- [7] R.D. McKerracher, C.P.D. Leon, R.G.A. Wills, et al. (2015), "A review of the iron-air secondary battery for energy storage", *Chempluschem.*, **80**(2), pp.323-335, DOI: 10.1002/cplu.201402238.
- [8] B. Cui, H. Xin, S. Liu, et al. (2017), "Improved cycle iron molten air battery performance using a robust fin air electrode", *J. Electrochem. Soc.*, **164**(2), pp.A88-A92, DOI: 10.1149/2.0341702jes.
- [9] H.A. Figueredo-Rodríguez, R.D. McKerracher, M. Insausti, et al. (2017), "A rechargeable, aqueous iron air battery with nanostructured electrodes capable of high energy density operation", *J. Electrochem. Soc.*, **164**(6), pp.A1148-A1157, DOI: 10.1149/2.0711706jes.
- [10] A.K. Manohar, C. Yang, S. Malkhandi, et al. (2013), "Enhancing the performance of the rechargeable iron electrode in alkaline batteries with bismuth oxide and iron sulfide additives", *J. Electrochem. Soc.*, **160**(11), pp.A2078-A2084, DOI: 10.1149/2.066311jes.
- [11] A.S. Rajan, S. Sampath, A.K. Shukla (2014), "An *in situ* carbon-grafted alkaline iron electrode for iron-based accumulators", *Energy Environ. Sci.*, **7**(3), pp.1110-1116, DOI: 10.1039/c3ee42783h.
- [12] P. Periasamy, B.R. Babu, S.V. Iyer (1996), "Performance characterisation of sintered iron electrodes in nickel/iron alkaline batteries", *J. Power Sources.*, **62**(1), pp.9-14, DOI: 10.1016/S0378-7753(96)02391-9.
- [13] C.A.C. Souza, I.A. Carlos, M. Lopes, et al. (2004), "Self-discharge of Fe-Ni alkaline batteries", *J. Power Sources.*, **132**(1-2), pp.288-290, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.043.
- [14] B.T. Hang, M. Eashira, I. Watanabe, et al. (2005), "The effect of carbon species on the properties of Fe/C composite for metal-air battery anode", *J. Power Sources*, **143**(1-2), pp.256-264, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.11.044.
- [15] B.T. Hang, T. Watanabe, M. Eashira, et al. (2005), "The electrochemical properties of Fe_2O_3 -loaded carbon electrodes for iron-air battery anodes", *J. Power Sources*, **150**(1), pp.261-271, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.02.028.
- [16] B.T. Hang, S.H. Yoon, S. Okada, et al. (2007), "Effect of metal-sulfide additives on electrochemical properties of nano-sized Fe_2O_3 -loaded carbon for Fe/air battery anodes", *J. Power Sources*, **168**(2), pp.522-532, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.02.067.

Đánh giá vòng đời hệ thống quản lý chất thải rắn sinh hoạt tại TP Hồ Chí Minh

Lê Phụng Giang*, Trịnh Hữu Hải

Trường Cao đẳng Giao thông Vận tải Trung ương VI, 189 Kinh Dương Vương, phường 12, quận 6, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 23/6/2022; ngày chuyển phản biện 27/6/2022; ngày nhận phản biện 19/7/2022; ngày chấp nhận đăng 22/7/2022

Tóm tắt:

Đánh giá vòng đời (Life cycle assessment - LCA) là một phương pháp luận được sử dụng để đánh giá tác động môi trường của hệ thống quản lý chất thải rắn sinh hoạt (CTRSH). Trong bài báo này, các tác giả áp dụng phương pháp LCA để nghiên cứu tìm ra giải pháp tốt nhất cho hệ thống quản lý CTRSH tại TP Hồ Chí Minh được hỗ trợ bởi phần mềm GaBi. Kết quả LCA từ 3 kịch bản: đốt rác phát điện, làm phân compost và chôn lấp cho thấy ảnh hưởng của chúng đối với tiềm năng nóng lên toàn cầu, axit hóa, phú dưỡng và tạo ôzôn quang hóa. Kết quả tổng thể chỉ ra rằng, kịch bản đốt rác phát điện và làm phân compost có tính cạnh tranh. Đốt rác phát điện thân thiện môi trường có tổng tác động môi trường là 62% và chỉ bằng 1/4 so với chôn lấp. Kịch bản làm phân compost trong nhà máy xử lý cơ học sinh học cho kết quả hứa hẹn với tổng tác động môi trường là 81%, còn chôn lấp là kịch bản gây ô nhiễm nhất với tổng tiềm năng tác động môi trường là 257%. Trong nghiên cứu này, các kịch bản chỉ được điều tra theo quan điểm môi trường; đối với các tác động kinh tế và xã hội của việc quản lý chất thải rắn, cần phải xem xét các công cụ ra quyết định khác.

Từ khóa: chất thải rắn sinh hoạt, đánh giá vòng đời, tác động môi trường.

Chỉ số phân loại: 2.7

Life cycle assessment of municipal solid waste management systems in Ho Chi Minh City

Phuong Giang Le*, Huu Hai Trinh

The Central Transport College VI, 189 Kinh Duong Vuong Street, Ward 12, District 6, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 23 June 2022; revised 19 July 2022; accepted 22 July 2022

Abstract:

Life cycle assessment (LCA) is a methodology used to evaluate the environmental impacts of municipal solid waste management (MSWM) systems. In this article, the authors apply the LCA method to investigate the best solution for the MSWM system in Ho Chi Minh city, supported by GaBi software. The LCA results from three scenarios of waste-to-energy, composting, and landfilling reveal their effects on global warming potential, acidification potential, eutrophication potential, and photochemical ozone creation potential. Overall, the results indicate that waste-to-energy and composting scenarios are competitive options. Waste-to-energy is environmentally friendly with a total environmental impact of 62%, which is only a quarter of the impact of landfilling. The composting scenario in the mechanical-biological treatment plant shows promising results of 81% reduction in environmental impact, while landfilling is the most polluting scenario with a total environmental impact potential of 257%. In this study, the scenarios are only investigated from an environmental perspective, for the economic and social impacts of waste management, other decision-making tools should be considered.

Keywords: environmental impact, life cycle assessment, municipal solid waste.

Classification number: 2.7

1. Đặt vấn đề

Trong những thập kỷ qua, quản lý chất thải rắn đã trở thành một lĩnh vực nghiên cứu quan trọng trên toàn thế giới, chủ yếu là do nó có nhiều liên kết với các chủ đề rất quan trọng hiện nay như ô nhiễm môi trường, thu hồi năng lượng và sức khỏe con người. Chiến lược quốc gia về quản lý tổng hợp chất thải rắn đến năm 2025, tầm nhìn đến năm 2050 [1] đã nêu rõ quan điểm

chất thải rắn phát sinh phải được quản lý theo hướng coi là tài nguyên, được phân loại, thu gom phù hợp với công nghệ xử lý được lựa chọn; khuyến khích xử lý chất thải thành nguyên liệu, nhiên liệu, các sản phẩm thân thiện môi trường, xử lý chất thải kết hợp với thu hồi năng lượng, tiết kiệm đất đai.

Bất kỳ hệ thống quản lý chất thải nào cũng được xây dựng từ nhiều quy trình có liên quan với nhau (chôn lấp, làm phân, tái

*Tác giả liên hệ: Email: lephgiang@gmail.com

chế, đốt rác...) được tích hợp với nhau [2-4]. Theo S. Manfredi và cs (2011) [5], các vấn đề quan trọng trong quản lý chất thải là xác định các công nghệ tốt nhất hiện có và các lựa chọn xử lý tốt nhất cho các phân rác thải riêng lẻ như: giấy, thủy tinh, nhựa, kim loại và rác thải sinh học. Các chính sách của châu Âu khuyến nghị rằng, mục tiêu đầu tiên của bất kỳ chính sách quản lý chất thải nào phải là giảm thiểu các tác động tiêu cực của việc phát sinh và quản lý chất thải đối với sức khỏe con người và môi trường [6]. Để dự đoán và so sánh các tác động môi trường của các hệ thống quản lý chất thải, phương pháp LCA thường được áp dụng [7]. Các mô hình LCA đã được một số nhà nghiên cứu áp dụng để đánh giá hiệu suất môi trường của hệ thống quản lý chất thải như một phương pháp nghiên cứu các khía cạnh môi trường và các tác động tiềm ẩn của một sản phẩm [8-11].

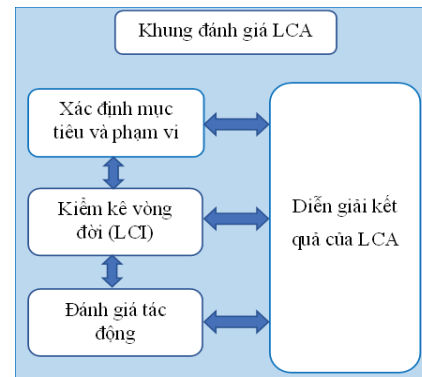
TP Hồ Chí Minh là một đô thị đặc biệt, là trung tâm về kinh tế, văn hóa, giáo dục đào tạo, khoa học và công nghệ của cả nước. Tốc độ phát triển kinh tế, quá trình công nghiệp hóa và đô thị hóa diễn ra rất nhanh, dân số cao nhất nước [12]. Tại địa bàn nghiên cứu, 69% lượng CTRSH được xử lý bằng công nghệ chôn lấp hợp vệ sinh, 20% được sử dụng để chế biến compost, 11% áp dụng công nghệ đốt [13]; hiện tại triển khai phân loại rác tại nguồn, tuy nhiên chưa có chuyển biến rõ rệt, đa số người dân vẫn đổ lẫn lộn các loại rác [14]. Thành phố đã đề xuất quy hoạch các cơ sở xử lý CTRSH với công nghệ tiên tiến, hiện đại, hạn chế chôn lấp để tiết kiệm tài nguyên đất, thu hồi được năng lượng, sinh khối, giảm phát thải khí nhà kính trong quá trình xử lý nhằm hướng tới mục tiêu đến năm 2050, tỷ lệ chôn lấp sau xử lý không quá 10% [15]. Trên cơ sở phân tích hiện trạng quản lý CTRSH tại TP Hồ Chí Minh, nghiên cứu lựa chọn, đề xuất 3 kịch bản và sử dụng mô hình LCA để đánh giá tác động môi trường nhằm xác định đâu là hệ thống quản lý chất thải rắn bền vững.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. LCA của quản lý CTRSH

Nghiên cứu này sử dụng LCA để ước tính tiềm năng tác động môi trường tiềm ẩn liên quan đến tất cả các giai đoạn quản lý CTRSH. LCA là một phương pháp luận phù hợp để đánh giá khả năng giảm thiểu tác động môi trường trong quản lý chất thải. Đây là một công cụ phân tích hệ thống hiện đang được sử dụng ở nhiều quốc gia để đánh giá tác động của các giải pháp thay thế quản lý CTRSH tổng hợp khác nhau [14].

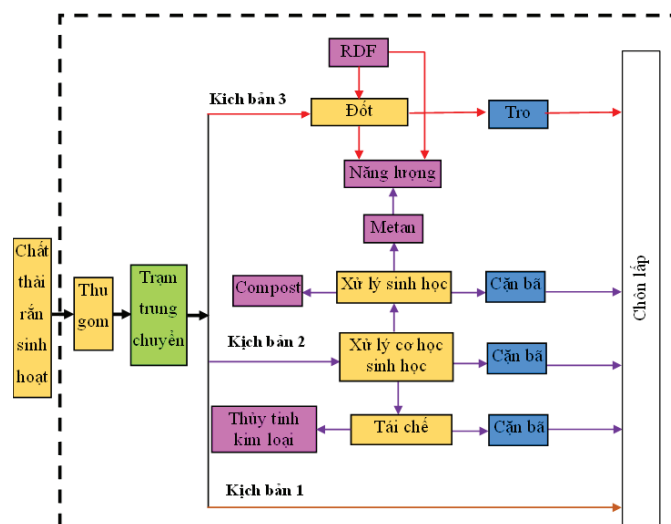
Phương pháp LCA được sử dụng trong nghiên cứu này theo tiêu chuẩn quốc gia TCVN ISO 14040:2009 và ISO 14044:2011 về quản lý môi trường và LCA sản phẩm [16]. Theo ISO 14044:2011, LCA tuân theo 4 bước: (1) Xác định phạm vi và mục tiêu; (2) Kiểm kê vòng đời (LCI); (3) Đánh giá tác động vòng đời (LCIA); (4) Diễn giải kết quả (hình 1).



Hình 1. Các bước trong LCA theo ISO 14040:2009 và 14044:2011.

2.2. Ranh giới hệ thống

LCA dựa trên các dòng vật chất và năng lượng đi qua ranh giới hệ thống, do đó việc xác định một hệ thống thực tế là hoàn toàn cần thiết [15]. Nghiên cứu này phân tích hệ thống quản lý CTRSH từ góc độ vòng đời, do đó tất cả các quá trình liên quan đến quản lý chất thải rắn đều được đưa vào và đánh giá. Sơ đồ mô tả ở hình 2 trình bày ranh giới hệ thống đối với 3 kịch bản, trong đó đường chấm đậm tạo thành ranh giới hệ thống; các ô màu hồng biểu thị sản phẩm thu được từ việc quản lý chất thải; ô màu xanh lá biểu thị phương tiện vận chuyển; ô màu vàng biểu thị cơ sở hạ tầng, các ô màu xanh dương biểu thị chất cần bã đến các bãi chôn lấp. Đường mũi tên màu cam biểu thị cho kịch bản 1, đường mũi tên màu tím biểu thị cho kịch bản 2, đường mũi tên màu đỏ biểu thị cho kịch bản 3.



Hình 2. Sơ đồ ranh giới hệ thống xử lý CTRSH cho TP Hồ Chí Minh.

2.3. Đơn vị chức năng

Tính toán cho một tấn CTRSH phát sinh không phân loại tại nguồn, có tính đến thu gom, vận chuyển đến nhà máy xử lý (tần suất thu gom, khoảng cách, loại xe, nhiên liệu, kích thước và khối lượng thiết bị chứa) cũng như đến giai đoạn cuối cùng là bãi chôn lấp.

2.4. Xác định phạm vi và mục tiêu

Theo tiêu chuẩn ISO 14040:2006, giai đoạn đầu tiên của LCA là xác định mục tiêu và phạm vi. Phạm vi của mô hình nghiên cứu bao gồm CTRSH được thu gom, vận chuyển, tiền xử lý chất thải (phân loại và tách, tức là áp dụng công nghệ xử lý sinh học cơ học - MBT)), xử lý (thu hồi rác tái chế, RDF, đốt rác, ủ phân) và chôn lấp.

2.5. Thiết kế kịch bản

Các kịch bản sẽ giúp đánh giá và so sánh tiềm năng của các phương án quản lý chất thải khác nhau. Nghiên cứu này đề xuất 3 kịch bản xem xét việc quản lý CTRSH hiện tại có thể được sử dụng ở TP Hồ Chí Minh.

Kịch bản 1: Kịch bản này dựa trên tình hình quản lý CTRSH hiện nay ở TP Hồ Chí Minh, 69% lượng CTRSH được xử lý bằng chôn lấp chưa được phân loại tại nguồn, tái chế và thu hồi vật liệu vẫn đang tự phát. Thành phố đã triển khai phân loại rác tại nguồn, tuy nhiên chưa có chuyển biến rõ rệt, đa số người dân vẫn đổ lẫn lộn các loại rác. Bãi chôn lấp có xử lý nước rỉ rác nhưng không thu khí do các bãi chôn lấp trong khu vực nghiên cứu là bãi lộ thiên không có bộ phận thu gom khí. Trong kịch bản này, đơn vị thu gom rác tại các thùng chứa không phân loại, trạm trung chuyển đã được sử dụng để lưu trữ và chuyển chất thải đến bãi chôn lấp.

Kịch bản 2: Thành phố đề xuất quy hoạch các cơ sở xử lý CTRSH với công nghệ tiên tiến, hiện đại, hạn chế chôn lấp để tiết kiệm tài nguyên đất, thu hồi được năng lượng, tận dụng rác hữu cơ làm phân compost, giảm phát thải khí nhà kính trong quá trình xử lý nhằm hướng tới mục tiêu đến năm 2050, tỷ lệ chôn lấp sau xử lý không quá 10%. Trong kịch bản này, CTRSH được đưa đến nhà máy xử lý MBT để phân loại tái chế (kim loại và thủy tinh), rác hữu cơ làm phân compost, điện.

Kịch bản 3: Chiến lược quốc gia về quản lý tổng hợp chất thải rắn đến năm 2025, tầm nhìn đến năm 2050 (cũng là đề xuất quy hoạch chất thải rắn của TP Hồ Chí Minh) đã nêu rõ quan điểm chất thải rắn phát sinh phải được quản lý theo hướng coi là tài nguyên, được phân loại, thu gom phù hợp với công nghệ xử lý được lựa chọn, các sản phẩm thân thiện môi trường, xử lý chất thải kết hợp với thu hồi năng lượng, tiết kiệm đất đai. Trong kịch bản này, CTRSH được vận chuyển trực tiếp đến lò đốt để đốt thu hồi năng lượng có sự kiểm soát khí thải. Nguyên liệu thô có thể là chất thải hỗn hợp hoặc dạng viên RDF.

2.6. Kiểm kê vòng đời

Kiểm kê vòng đời dựa trên mục tiêu và phạm vi của các chi tiết ở hình 2 được chuẩn bị và lập mô hình với sự trợ giúp của phần mềm GaBi. Dữ liệu đầu vào và đầu ra cho mô hình chôn lấp, xử lý sinh học cơ học (MBT), đốt rác phát điện được sử dụng từ phần mềm Gabi, tài liệu trong và ngoài nước được mô tả ở bảng 1.

Bảng 1. Tổng hợp đầu vào và đầu ra để xử lý một tấn CTRSH cho 3 kịch bản.

	Kịch bản		
	Chôn lấp	MBT	Đốt rác phát điện
Đầu vào			
CTRSH: 1 tấn			
Điện (kWh)	665 ^a	44,8 ^g	70 ^h
Điện để sản xuất phân bón (kWh)	-	50 ^g	-
Dầu diesel xử lý 1 tấn rác (l)	1,36 ^b	0,6 ^g	
Dầu diesel xe tải (l)	1,62 ^b		
Nhiệt năng (MJ)	-	-	293 ^h
Dầu bôi trơn, dầu nhớt (l)	-	0,12 ^g	
Không khí ẩm (kg)	-	-	7012 ^e
Nước (kg)	-	2 ^g	39,29 ^e
Xử lý nước (kg)	-	-	464 ^h
Đá vôi (kg)	-	-	2 ^h
NH ₃ (kg)	-	-	1 ^h
NaOH (kg)	-	-	9 ^h
Than hoạt tính (kg)	-	-	0,85 ^h
Đầu ra			
Khí thải vào không khí			
CO ₂ (kg)	2 ^b	-	571 ^h
HCl (g)	6 ^b	-	6 ^h
HF (g)	1 ^b	20 ^g	0,3 ^h
H ₂ S (g)	18 ^g	-	-
CH ₄ (g)	49.726,7 ^c	6 ^g	-
NH ₃	-	1,3 ^g	-
Nox (g)	41 ^d	200 ^g	-
N ₂ O (g)	2 ^d	-	100 ^h
SO ₂ (g)	32 ^d	-	6 ^h
CO (g)	23,6 ^d	-	-
VOC (các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi)	-	800 ^g	-
Phát thải vào nước (mg/kg)			
Hg	1,4 ^d	-	-
Cd	0,06 ^d	-	-
Fe	35,1 ^d	-	-
Mg	1,6 ^d	-	-
Zn	1,33 ^d	-	-
Phục hồi năng lượng			
Tổng điện (kWh/t)	-	-	520 ^h
Tổng năng lượng nhiệt (MJ/t)	-	-	2029 ^h
Điện ròng (kWh)	-	50-44,8-5,2	520-70=450
Năng lượng nhiệt ròng (MJ)	-	-	2029-293=1736

Nguồn: ^a: M.R. Mendes và cs (2004) [17]; ^b: H.T. Trung và cs (2004) [18]; ^c: ước lượng khí metan cho TP Hồ Chí Minh (tác giả tính dựa vào công thức IPCC); ^d: N.T. Phuong (2016) [19], ^e: phần mềm Gabi; ^g: A.L.L. Pires (2010) [20]; ^h: đánh giá tác động môi trường Nhà máy đốt rác phát điện Tâm Sinh Nghĩa [21].

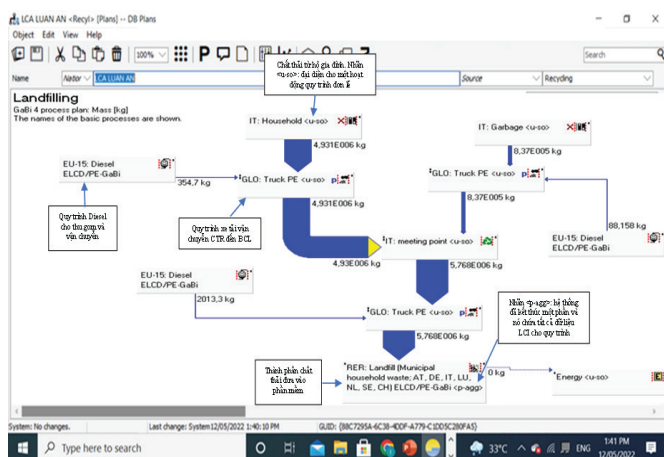
2.7. Đánh giá tác động vòng đời

Giai đoạn thứ ba là đánh giá tác động. Đầu vào và đầu ra trước tiên được gán cho các loại tác động và các tác động tiềm ẩn của chúng được định lượng theo các yếu tố đặc trưng. Trong nghiên cứu này, các tác giả lựa chọn 4 loại hình tác động để đánh giá đó là: Tiềm năng nóng lên toàn cầu (Global warming potential - GWP), giá trị đương lượng: kg CO₂ eq; Tiềm năng axit hóa (Acidification potential - AP), giá trị đương lượng: kg SO₂ eq; Tiềm năng phú dưỡng (Eutrophication potential - EP), giá trị đương lượng: kg PO₄ eq; Tiềm năng tạo ôzôn quang hóa (Photochemical ozone formation potential - POCP), giá trị đương lượng: kg C₂H₂.

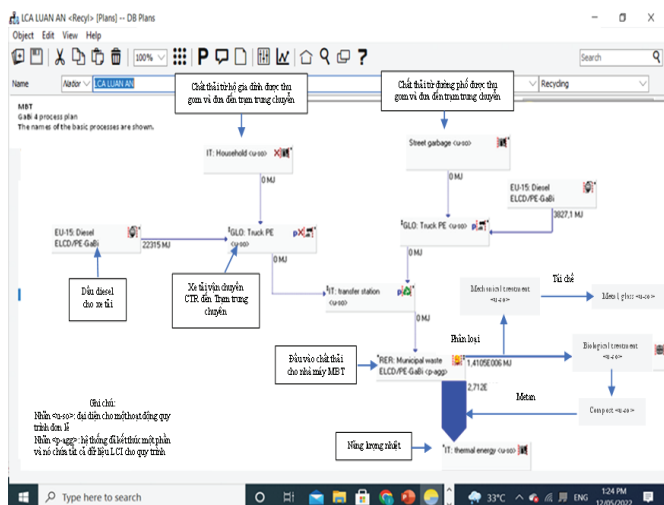
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả kiểm kê vòng đời cho 3 kịch bản

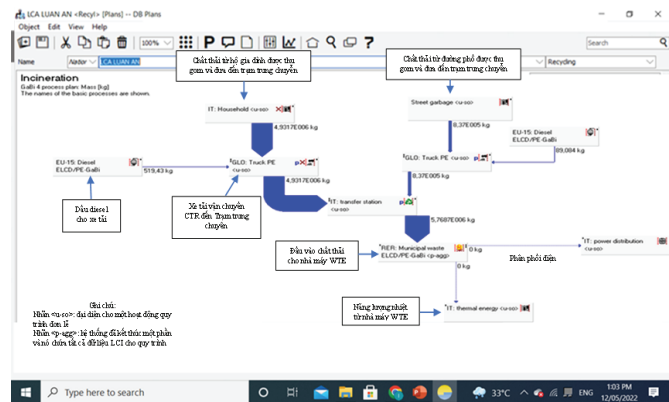
Các kế hoạch và dòng chảy khi kiểm kê vòng đời của Gabi đã được thực hiện cho 3 kịch được thể hiện ở hình 3-5.



Hình 3. Kịch bản bãi chôn lấp theo Gabi (dòng chảy).



Hình 4. Kịch bản nhà máy MBT theo Gabi (dòng năng lượng).



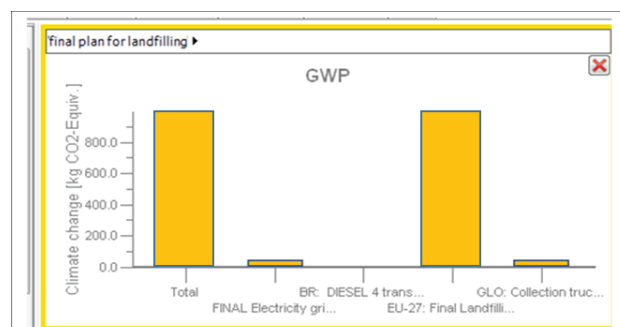
Hình 5. Kịch bản đốt rác phát điện theo Gabi (dòng chảy).

Kết quả mô phỏng đã cung cấp sự hiểu biết tốt hơn về các khía cạnh môi trường của các kịch bản được xem xét. Từ dữ liệu nguồn bảng 1 được thực hiện bằng phần mềm Gabi sẽ cho ra các dữ liệu tính toán tiềm năng tác động môi trường được tóm tắt ở bảng 2.

Bảng 2. Tác động môi trường đối với các kịch bản chôn lấp, nhà máy MBT, đốt rác phát điện.

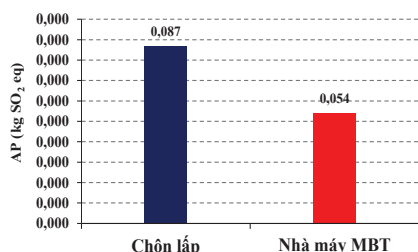
Kịch bản	Chôn lấp	Nhà máy MBT	Đốt rác phát điện
Tiềm năng tác động			
AP (kg SO ₂ eq)	0,087	0,054	1,89E-10
GWP ₁₀₀ (kg CO ₂ eq)	890	19,94	85,77
EP (kg PO ₄ eq)	0,729	0,348	0,565
POCP (kg C ₂ H ₂ eq)	0,657	0,213	0,192

Kết quả bảng 2 cho thấy, quá trình chôn lấp có 890 kg CO₂ eq/t chất thải đóng góp cao nhất vào tiềm năng nóng lên toàn cầu trong tất cả các kịch bản (hình 6). Điều này là do các khí nhà kính được tạo ra chủ yếu là CO₂, CH₄, N₂O và được giải phóng hoàn toàn mà không qua bất kỳ hình thức xử lý nào như đốt cháy hay thu giữ, nó đang xảy ra ở hầu hết các bãi chôn lấp ở TP Hồ Chí Minh. Các chất axit hữu cơ, nitơ, các hợp chất amon ở bãi chôn lấp cũng cao hơn so với phương pháp làm phân bón và đốt mặc dù đã xử lý nước rỉ rác, điều này có thể từ sự rò rỉ không thể tránh khỏi do nước chảy quá mức hoặc lớp lót bị hỏng và độ chua của nước rỉ rác dẫn đến việc giải phóng các chất làm giàu dinh dưỡng. Tiềm năng nóng lên toàn cầu từ nhà máy MBT giảm nhiều (19,94 kg CO₂ eq/t chất thải).



Hình 6. Đóng góp tổng GWP₁₀₀ bằng quá trình chôn lấp.

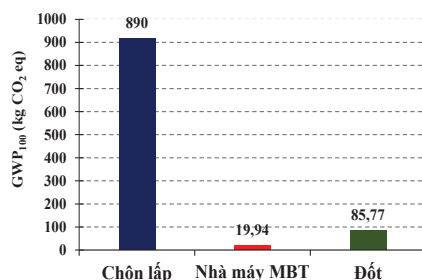
3.2. Tiềm năng axit hóa cho 3 kịch bản



Hình 7. Tiềm năng axit hóa cho 3 kịch bản.

Kết quả hình 7 cho thấy, kịch bản chôn lấp có tác động axit hóa cao nhất 0,087 kg SO₂ tương đương. Hoạt động thu gom và chôn lấp là những công đoạn mà lượng phát thải đối với tiềm năng này là nhiều nhất (khoảng 70%). Điều này là do có sự kết hợp xử lý nước rỉ rác trong mô hình nghiên cứu, trong khi đóng góp của quá trình đốt rác là không đáng kể do việc áp dụng hệ thống làm sạch khí trong mô hình (không thể hiện trong mô hình).

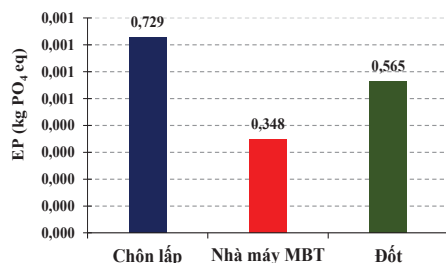
3.3. Tiềm năng nóng lên toàn cầu cho 3 kịch bản



Hình 8. Tiềm năng nóng lên toàn cầu cho 3 kịch bản.

Kết quả hình 8 cho thấy, xử lý chất thải rắn bằng công nghệ đốt rác phát điện và công nghệ xử lý MBT đã làm giảm nhiều tác động của sự nóng lên toàn cầu so với phương pháp chôn lấp. Điều này là do công nghệ xử lý MBT có thể đốt cháy hàng loạt, phân loại và tách hầu hết các thành phần vô cơ và kết hợp công nghệ làm sạch khí thải trong hệ thống. Lượng kg CO₂ eq đốt giảm 12 lần so với chôn lấp. Do đó, phát thải khí nhà kính chủ yếu từ những bãi chôn lấp lộ thiên hơn là đốt rác phát điện và xử lý MBT.

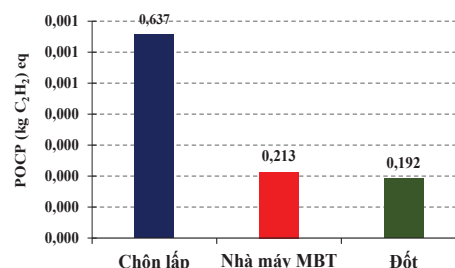
3.4. Tiềm năng phú dưỡng cho 3 kịch bản



Hình 9. Tiềm năng phú dưỡng cho 3 kịch bản.

Kết quả hình 9 cho thấy, sự đóng góp của các kịch bản đối với tiềm năng phú dưỡng. Sự phú dưỡng liên quan đến tất cả những tác động đến môi trường, sinh thái và sức khỏe cộng đồng do sự hiện diện của các chất dinh dưỡng, bao gồm chủ yếu là thành phần nitơ và photpho. Trong hình, bãi chôn lấp có nhiều tác động đến sự phú dưỡng (0,729 kg PO₄ eq) hơn so với đốt rác phát điện (0,565) và nhà máy MBT (0,348) là do nước rỉ có nhiều nitơ.

3.5. Tiềm năng tạo ôzôn quang hóa cho 3 kịch bản



Hình 10. Tiềm năng tạo ôzôn quang hóa cho 3 kịch bản.

Kết quả hình 10 cho thấy, tiềm năng tạo ôzôn quang hóa cho 3 kịch bản nhận thấy đốt có giá trị thấp nhất (0,192 kg C₂H₂ eq) và chôn lấp có giá trị cao nhất (0,637). Việc đốt rác ít phát thải nhất đối với tác động này do nhiệt độ cao và làm sạch bằng khí nên loại bỏ hầu hết các chất ô nhiễm. POCP của xử lý cơ học sinh học là 0,213 kg C₂H₂, số lượng nhỏ này được ghi nhận là kết quả của quá trình đốt cháy dầu diesel từ các xe thu gom vì thu gom là một phần của quy trình được xem xét trong nhà máy MBT.

3.6. Tổng tác động môi trường cho 3 kịch bản

Kết quả từ bảng 2 tính được tỷ lệ % tổng tác động môi trường cho 3 kịch bản (bảng 3).

Bảng 3. Tổng tác động môi trường cho 3 kịch bản.

Kịch bản	Chôn lấp (%)	Nhà máy MBT (%)	Đốt rác phát điện (%)
Tiềm năng tác động			
AP (kg SO ₂ eq)	62	38	0
GWP ₁₀₀ (kg CO ₂ eq)	89	2	9
EP (kg PO ₄ eq)	44	21	35
POCP (kg C ₂ H ₂ eq)	62	20	18
Tổng tác động	257	81	62

Kịch bản chôn lấp có tổng tác động môi trường cao nhất (257%), do đó không được lựa chọn là giải pháp xử lý CTRSH cho khu vực nghiên cứu. Tổng tác động đến môi trường trong quá trình ủ phân compost từ công nghệ MBT (81%) được giảm thiểu bằng 32% so với việc chôn lấp. Đốt rác có tổng tác động môi trường (62%) chỉ bằng 1/4 so với chôn lấp. Điều này càng khẳng định một lần nữa giải pháp xử lý CTRSH bằng phương pháp đốt và làm phân compost là những phương án xử lý ít tác động đến môi trường nhất trong khu vực nghiên cứu.

Kết luận

Kết quả LCA để đánh giá tác động môi trường từ 3 kịch bản cho thấy ảnh hưởng của chúng đối với tiềm năng nóng lên toàn, tiềm năng axit hóa, tiềm năng phú dưỡng, tiềm năng tạo ôzôn quang hóa.

Kết quả tổng thể chỉ ra rằng, kịch bản đốt và làm phân compost là có tính cạnh tranh, trong đó kịch bản đốt rác phát điện có thể được coi là phương pháp xử lý cạnh tranh để giảm khí nhà kính khi xem xét việc thay thế năng lượng từ nhiên liệu hóa thạch sử dụng nhiều carbon. Việc chôn lấp không được ưa thích và được cho là gây ô nhiễm môi trường nhất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Prime Minister (2018a), *Decision No. 491/QĐ-TTg dated May 7, 2018, The Government Approved The Adjustment of The National Strategy on Integrated Solid Waste Management to 2025, Vision to 2050* (in Vietnamese).
- [2] C. Ghinea, M. Petraru, H.T.A. Bressers, et al. (2012), “Environmental evaluation of waste management scenarios - Significance of the boundaries”, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, **20(1)**, pp.76-85, DOI: 10.3846/16486897.2011.644665.
- [3] G. Ionescu, E.C. Rada, L.I. Cioca (2015), “Municipal solid waste sorting and treatment schemes for the maximization of material and energy recovery in a latest EU member”, *Environmental Engineering and Management Journal*, **14(11)**, pp.2537-2544, DOI: 10.30638/eemj.2015.271.
- [4] P.R. White, M. Franke, P. Hindle, (1999), *Integrated Solid Waste Management: A Life Cycle Inventory*, Publishing House Aspen Publishers, Maryland, 507pp.
- [5] S. Manfredi, D. Tonini, H.T. Christensen (2011), “Environmental assessment of different management options for individual waste fractions by means of lifecycle assessment modeling”, *Resources, Conservation and Recycling*, **55(11)**, pp.995-1004, DOI: 10.1016/j.resconrec.2011.05.009.
- [6] EC Directive (2008), *Directive 98/2000 of The European Parliament and of The Council of 19 November 2008 on Waste and Repealing Certain Directives*, Official Journal of the European Union, Brussels, 431pp.
- [7] I.A. Al-Khatib, S. Karki, C. Sato (2015), “Industrial solid waste management in the governorates of Nablus and Ramallah & Al-Bireh, Palestine”, *Environmental Engineering and Management Journal*, **14(12)**, pp.2793-2807, DOI: 10.30638/eemj.2015.296.
- [8] A. Björklund, G. Finnveden, L. Roth (2010), *Solid Waste Technology & Management*, Wiley Publication, DOI: 10.1002/9780470666883.ch11.
- [9] D. Bjelic, H.S. Carapina, D.N. Markic, et al. (2015), “Environmental assessment of waste management in Banjaluka region with focus on landfilling”, *Environmental Engineering and Management Journal*, **14(6)**, pp.1455-1463, DOI: 10.30638/eemj.2015.157.
- [10] F. Cherubini, S. Bargigli, S. Ulgiati (2009), “Life cycle assessment (LCA) of waste management strategies: Landfilling, sorting plant and incineration”, *Energy*, **34(12)**, pp.2116-2123, DOI: 10.1016/j.energy.2008.08.023.
- [11] C. Ghinea, M. Petraru, I.M. Simion, et al. (2014), “Life cycle assessment of waste management and recycled paper systems”, *Environmental Engineering and Management Journal*, **13(8)**, pp.2073-2085, DOI: 10.30638/eemj.2014.230.
- [12] Ho Chi Minh City Statistics Department (2020), *Statistical Yearbook*, Statistics Publishing House (in Vietnamese).
- [13] Ho Chi Minh City Department of Natural Resources and Environment (2020), *Report on Domestic Solid Waste Management in Ho Chi Minh City* (in Vietnamese).
- [14] Ho Chi Minh City People's Committee (2019), *Decision No. 12/2019/QĐ-UBND dated May 17, 2019 Regulating MSW Management in Ho Chi Minh City* (in Vietnamese).
- [15] Prime Minister (2018b), *Decision No. 1485/QĐ-TTg dated November 6, 2018 Approving The Task of Ho Chi Minh City Solid Waste Treatment Planning until 2025, Vision to 2050* (in Vietnamese).
- [16] Database System for Legal Documents of Vietnam (2022), <https://vanbanphapluat.co/tcvn-iso-14044-2011-quan-ly-moi-truong-danh-gia-vong-doi-san-pham>, accessed 13 April, 2022.
- [17] M.R. Mendes, T. Aramaki, K. Hanaki (2004), “Comparison of the environmental impact of incineration and landfilling in São Paulo city as determined by LCA”, *Resources, Conservation and Recycling*, **41(1)**, pp.47-63, DOI: 10.1016/j.resconrec.2003.08.003.
- [18] H.T. Trung, L.H. Nam, D.T.D. Sinh (2004), *Essay on Environmental Impact Assessment - Da Phuoc Landfill Project* (in Vietnamese).
- [19] N.T. Phuong (2016), *Research on Improving The Decomposition Rate of Domestic Solid Waste in Simulated Landfill Conditions*, Doctoral Thesis, Ho Chi Minh City University of Technology (in Vietnamese).
- [20] A.L.L. Pires (2010), *Municipal Solid Waste Management System: Decision Support through Systems Analysis*, University Nova de Lisboa, University Nova de Lisboa.
- [21] Tam Sinh Nghia Investment and Development Joint Stock Company (2020), *Environmental Impact Assessment Report of Tam Sinh Nghia Waste Incineration Power Plant Project with Capacity of 2,000 Tons/Day* (in Vietnamese).

Ảnh hưởng của nồng độ Ce^{3+} lên cấu trúc và tính chất quang của vật liệu nano ZnO chế tạo bằng phương pháp sol-gel

Đặng Thị Bích Hợp^{1*}, Nguyễn Văn Cường¹, Hoàng Quốc Thuận², Lê Tiến Hà²,
Nguyễn Văn Quang³, Nguyễn Văn Cường⁴, Phạm Thị Lan Hương⁵

¹Trường Đại học Công nghệ Giao thông Vận tải, 54 Triều Khúc, phường Thanh Xuân Nam, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Khoa học và Công nghệ, Đại học Thái Nguyên, phường Tân Thịnh, TP Thái Nguyên, tỉnh Thái Nguyên, Việt Nam

³Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, đường Nguyễn Văn Linh, phường Xuân Hòa, TP Phúc Yên, tỉnh Vĩnh Phúc, Việt Nam

⁴Trường Đại học Công nghiệp TP Hồ Chí Minh, 12 Nguyễn Văn Bào, phường 4, quận Gò Vấp, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

⁵Khoa Công nghệ Sinh học, Hóa học và Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học Phenikaa, phường Yên Nghĩa, quận Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 16/6/2023; ngày chuyển phân biện 20/6/2023; ngày nhận phân biện 9/7/2023; ngày chấp nhận đăng 14/7/2023

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano ZnO pha tạp Ce^{3+} ($Zn_{1-x}O:xCe^{3+}$) được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ Raman cho thấy, ở nồng độ pha tạp 1%, ion Ce^{3+} đã thay thế cho ion Zn^{2+} . Tuy nhiên khi pha tạp ở nồng độ lớn hơn (3 và 5%), bên cạnh sự thay thế có sự hình thành pha mới CeO_2 ngăn cản quá trình khuếch tán ion Ce^{3+} vào mạng nền. Quan sát ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) cho thấy vật liệu thu được có dạng hạt với kích thước cỡ vài chục nano mét. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) và phổ EDS mapping chỉ ra rằng, vật liệu nano $Zn_{1-x}O:xCe^{3+}$ ($x=1-5$) thu được có độ sạch cao và nguyên tố Ce phân bố đồng đều trong mẫu. Phổ UV-Vis xác nhận tương tác mạnh giữa ion Ce^{3+} với mạng nền ZnO dẫn đến tăng khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy. Phổ huỳnh quang (PL) của ZnO cho thấy tồn tại 2 vùng phát xạ: phát xạ trong vùng tử ngoại gần (NUV) xung quanh bước sóng 389 nm có nguồn gốc từ quá trình tái hợp giữa các điện tử ở vùng dẫn với lỗ trống ở vùng hóa trị (tái hợp vùng - vùng: NBE); phát xạ trong vùng nhìn thấy tại cực đại 650 nm liên quan đến các trạng thái sai hỏng như nút khuyết oxy (V_O) hoặc/và nút vị trí điện kế oxy (O_i). So với mẫu ZnO, phổ PL của mẫu $Zn_{1-x}O:xCe^{3+}$ cho thấy phát xạ vùng nhìn thấy xuất hiện đỉnh mới tại bước sóng 580 nm liên quan đến chuyển mức $3d \rightarrow 4f$ của ion Ce^{3+} . Trong khi cường độ đỉnh 580 nm tăng lên thì cường độ đỉnh 389 giảm đáng kể khi nồng độ pha tạp tăng dần từ 1 đến 5%. Điều này có nghĩa là Ce^{3+} đã gây ức chế quá trình tái hợp NBE của ZnO và do đó nó có tiềm năng lớn trong lĩnh vực quang xúc tác dưới kích thích của ánh sáng nhìn thấy.

Từ khóa: hạt nano ZnO/ CeO_2 , hạt nano $Zn_{1-x}O:xCe^{3+}$, huỳnh quang, pha tạp Ce^{3+} .

Chỉ số phân loại: 2.9

1. Mở đầu

Kẽm oxit (ZnO) được biết đến là chất bán dẫn vùng cấm thẳng, độ rộng vùng cấm lớn (~3,37 eV tại nhiệt độ phòng), năng lượng liên kết exciton cao (~60 meV), đã được nghiên cứu trong nhiều ứng dụng khác nhau như quang điện tử, cảm biến, lưu trữ năng lượng, quang xúc tác [1-5]. Trong lĩnh vực quang xúc tác, ZnO đang được các nhà khoa học quan tâm sâu sắc bởi đây là loại vật liệu có độ bền nhiệt cao, dễ chế tạo, giá thành rẻ và đặc biệt là thân thiện với môi trường [1, 4, 5]. Với năng lượng vùng cấm lớn, ZnO thường có hoạt tính quang xúc tác dưới kích thích của ánh sáng vùng cận tử ngoại (UV). Hơn thế nữa, quá trình tái hợp giữa điện tử kích thích và lỗ trống ở ZnO lớn sẽ dẫn đến hiệu quả phân hủy chất màu chưa cao [6]. Do đó, để ứng dụng loại vật liệu này trong lĩnh vực quang xúc tác dưới kích thích của ánh sáng nhìn thấy, việc nghiên cứu để dịch chuyển bờ hấp thụ của ZnO từ UV về vùng ánh sáng nhìn thấy, và đồng thời ngăn chặn quá trình tái hợp cặp điện tử - lỗ trống kích thích là hai vấn đề thách thức hiện nay. Để giải quyết vấn đề này, các nghiên cứu chỉ ra rằng có thể lai hóa ZnO với các chất bán dẫn độ rộng vùng cấm hẹp hơn (điển hình như Fe_2O_3) [7, 8] hoặc pha tạp với các ion kim loại chuyển tiếp hay kim loại đất hiếm [9, 10]. Khi ZnO được pha tạp ion kim loại chuyển tiếp hoặc đất hiếm sẽ tạo ra các mức năng lượng mới nằm giữa chất bán dẫn ZnO, hoạt động như các tâm bẫy điện tử hoặc bẫy lỗ trống. Chính các tâm bẫy này sẽ làm cho bờ vùng hấp thụ của ZnO bị dịch

chuyển về vùng ánh sáng nhìn thấy, ngăn chặn quá trình tái hợp bờ vùng và dẫn đến tăng khả năng phân hủy chất màu trong môi trường nước [10]. Trong số các ion kim loại chuyển tiếp và đất hiếm, các nghiên cứu chỉ ra rằng, ion Cr^{3+} khi được pha tạp vào các mạng nền khác nhau, hấp thụ mạnh ở hai vùng ánh sáng tím - xanh dương xung quanh bước sóng 380-450 nm và vùng xanh lá - đỏ ở bước sóng 500-600 nm [11], trong khi ion Ce^{3+} cho hấp thụ trong vùng xanh dương ở bước sóng 400-450 nm [12]. Sự dịch chuyển vùng hấp thụ gây bởi các ion Cr^{3+} , Ce^{3+} có thể gây ra ức chế tái hợp của các cặp điện tử - lỗ trống bờ vùng của ZnO. Điều này sẽ dẫn đến tăng cường hoạt tính quang xúc tác [13]. Điển hình như vật liệu nano ZnO:1% Cr^{3+} được chế tạo bằng phương pháp sol-gel có thể tăng cường đáng kể hiệu suất phân hủy xanh methylen (MB) từ 59,8% (cho ZnO) lên đến 93,5% dưới kích thích của ánh sáng nhìn thấy [10]. Sự tăng cường hiệu suất phân hủy đã được lý giải là do Cr^{3+} làm giảm sự tái hợp cặp điện tử - lỗ trống kích thích và dẫn đến kéo dài thời gian tương tác giữa lỗ trống và chất màu. Một nghiên cứu khác của S. Kalpana và cs (2018) [14] đã nghiên cứu ảnh hưởng của ion Cr pha tạp đến cấu trúc, tính chất quang và quang xúc tác của ZnO. Các tác giả sử dụng phương pháp đồng kết tủa để chế tạo ZnO: Cr^{3+} và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của nó dưới kích thích của tia UV. Kết quả cho thấy, hiệu suất phân hủy MB của vật liệu ZnO: Cr^{3+} dưới kích thích UV sau 5 giờ là 92,5% trong môi trường axit thấp. Trong so sánh khả năng phân hủy RhB của ZnO pha tạp La, Ce, Pr và Nd, J.C.G. Crisostomo và cs (2021) [15]

*Tác giả liên hệ: Email: hopdtb@utt.edu.vn

Effect of the Ce^{3+} concentration on the crystallite structure and optical properties of ZnO nanomaterials synthesised by sol-gel method

Thi Bích Hợp Dang^{1*}, Van Cuong Nguyen¹,
Quoc Thuan Hoang², Tien Ha Le², Van Quang Nguyen³,
Van Cuong Nguyen⁴, Thi Lan Huong Pham⁵

¹University of Transport Technology, 54 Trieu Khuc Street, Thanh Xuan Nam Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

²Institute of Science and Technology, Thai Nguyen University, Tan Thinh Ward, Thai Nguyen City, Thai Nguyen Province, Vietnam

³Department of Chemistry, Hanoi Pedagogical University 2, Nguyen Van Linh Street, Xuan Hoa Ward, Phuc Yen City, Vinh Phuc Province, Vietnam

⁴Industrial University of Ho Chi Minh City, 12 Nguyen Van Bao, Ward 4, Go Vap District, Ho Chi Minh City, Vietnam

⁵Faculty of Biotechnology, Chemistry and Environmental Engineering, Phenikaa University, Yen Nghia Ward, Ha Dong District, Hanoi, Vietnam

Received 16 June 2023; revised 9 July 2023; accepted 14 July 2023

Abstract:

In this study, Ce^{3+} -doped ZnO nanomaterials ($\text{Zn}_{1-x}\text{O}:x\text{Ce}^{3+}$ NPs) were synthesised using the sol-gel method. X-ray diffraction (XRD) pattern and Raman spectra analysis showed that at 1% doping concentration, Zn^{2+} ions were replaced with Ce^{3+} ions in the ZnO lattice. However, at higher concentrations (3 and 5%), the CeO_2 phase was formed, preventing the diffusion process of Ce^{3+} ions into the lattice. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images showed that the obtained material had a particle size of several tens of nanometers. X-ray energy dispersive (EDS) spectroscopy and EDS mapping spectra revealed that the synthesised $\text{Zn}_{1-x}\text{O}:x\text{Ce}^{3+}$ NPs had high purity and the Ce element was uniformly distributed in the sample. UV-Vis spectroscopy confirmed the strong interaction between Ce^{3+} ions and ZnO lattice, leading to increased light absorption in the visible region. The photoluminescence (PL) spectrum of ZnO showed two emission regions peaking at 389 and 650 nm, attributed to band to band recombination and defect types of ZnO such as oxygen vacancy (V_O) and/or oxygen interstitial (O_i), respectively. In comparison with ZnO, the PL spectrum of $\text{Zn}_{1-x}\text{O}:x\text{Ce}^{3+}$ ($x=1-5$) samples showed that the visible region emission appeared at new peak at 580 nm originating to the $3d \rightarrow 4f$ transition of Ce^{3+} ions. As the doping concentration increased gradually from 1 to 5%, the 580 nm peak intensity increased, and the 389 nm peak intensity decreased significantly, indicating that Ce^{3+} ions inhibited the NBE recombination process of ZnO. This study suggested that Ce^{3+} doped ZnO NPs have a great potential for application in visible-light photocatalysis.

Keywords: Ce^{3+} doping, photoluminescence, ZnO/ CeO_2 nanoparticles, $\text{Zn}_{1-x}\text{O}:x\text{Ce}^{3+}$ nanoparticles.

Classification number: 2.9

đã chứng minh rằng, ZnO pha tạp Ce có hiệu suất tốt nhất (97,72%) sau 90 phút chiếu sáng UV. Ở một nghiên cứu khác, vật liệu nano tổ hợp ZnO/ Ce_2O_3 có thể thu được hoạt tính quang xúc tác tốt dưới ánh sáng nhìn thấy [16].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày phương pháp chế tạo các hạt nano ZnO pha tạp Ce^{3+} bằng phương pháp sol-gel. Ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Ce^{3+} lên cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt, các liên kết, tính chất quang vật liệu nano ZnO được nghiên cứu thảo luận chi tiết. Mô hình giải thích cơ chế phát xạ trong vật liệu $\text{Zn}_{1-x}\text{O}:x\text{Ce}^{3+}$ đã được đề xuất.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng để chế tạo vật liệu nano ZnO và ZnO pha tạp Ce^{3+} bao gồm: muối kẽm nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, xuất xứ Merck với độ tinh khiết 99,0%); muối cerium nitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, xuất xứ Merck với độ tinh khiết 99,0%); Acid citric ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, xuất xứ Merck với độ tinh khiết 99,5% và nước khử ion.

2.2. Quy trình thực nghiệm

Quy trình thực nghiệm chế tạo $\text{Zn}_{1-x}\text{O}:x\text{Ce}^{3+}$ bằng phương pháp sol-gel được chỉ ra ở hình 1. Quy trình gồm có 4 bước chính sau: Đầu tiên là hoà tan 2,0748 g muối $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và khối lượng $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ tính toán tỷ lệ pha tạp theo số mol 1, 3, 5% Ce^{3+} trong 200 ml nước cất hai lần. Thêm lượng 2,8 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ và khuấy từ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, khuấy từ có gia nhiệt tại 80°C với thời gian 5 giờ trong môi trường không khí để thu được gel ướt. Trong bước tiếp theo, sấy gel ướt tại 150°C với thời gian 10 giờ trong môi trường không khí để thu được gel khô. Cuối cùng là thiêu kết gel khô tại 400°C với thời gian 12 giờ trong môi trường không khí thu được vật liệu nano ZnO pha tạp Ce^{3+} . Chú ý rằng, vật liệu nano ZnO cũng được chế tạo theo quy trình ở hình 1 nhưng không có thành phần muối $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.



Hình 1. Quy trình chế tạo vật liệu nano $\text{Zn}_{1-x}\text{O}:x\text{Ce}^{3+}$ bằng phương pháp sol-gel.

2.3. Các phép phân tích

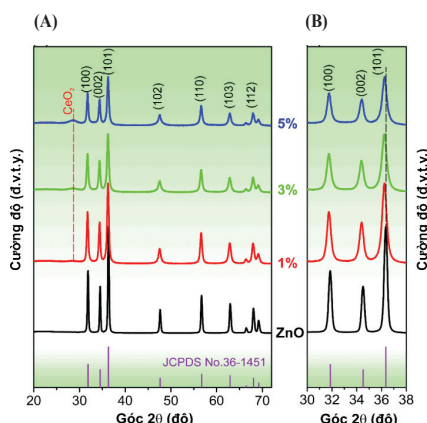
Cấu trúc của các mẫu nghiên cứu được xác định thông qua XRD sử dụng thiết bị D8 Advance, Bruker. Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố hóa học của các mẫu được quan sát bằng FESEM dựa trên thiết bị tích hợp FESEM-JEOL/JSM-7600F. Các liên kết của vật liệu được xác định bằng phổ tán xạ Raman trên cơ sở thiết bị Spectrum

Two™ spectrometer (Perkin Elmer, Mỹ). Nghiên cứu tính chất quang của vật liệu bằng phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến và PL sử dụng thiết bị quang phổ JASCO V-750 và Nanolog - Horiba Jobin Yvon kích thích bởi đèn Xenon công suất 450 W. Tất cả các phép đo đều được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Xác định cấu trúc của vật liệu

XRD của mẫu ZnO và ZnO pha tạp Ce^{3+} với các nồng độ khác nhau từ 1 đến 5% mol được trình bày ở hình 2. Trên hình 2A, nhóm nghiên cứu thấy rằng, giản đồ XRD của mẫu ZnO (đường màu đen) tồn tại các đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta=31,86, 34,51, 36,32, 47,60, 56,69, 62,94, 66,46, 68,05, \text{ và } 69,02^\circ$, tương ứng với các mặt tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) và (201) đặc trưng cho vật liệu ZnO với cấu trúc hexagonal (theo thẻ chuẩn JCP DS No. 36-1451) [17, 18]. Ở nồng độ pha tạp thấp, giản đồ XRD của mẫu $\text{ZnO:1\%Ce}^{3+}$ không xuất hiện bất cứ pha lạ nào khác so với mẫu ZnO. Tuy nhiên, có 3 sự khác biệt trong giản đồ XRD của mẫu $\text{ZnO:1\%Ce}^{3+}$ so với mẫu ZnO đó là: cường độ các đỉnh nhiễu xạ giảm mạnh; bán độ rộng vạch phổ có xu hướng tăng lên và có sự dịch đỉnh nhiễu xạ về phía góc 2θ nhỏ. Sự giảm mạnh về cường độ nhiễu xạ và bán độ rộng vạch phổ tăng lên có thể là liên quan đến giảm kích thước tinh thể ZnO [19]. Trong khi đó, sự dịch đỉnh nhiễu xạ có thể liên quan đến sự pha tạp của ion Ce^{3+} vào mạng nền ZnO. Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng, khi ion pha tạp có bán kính lớn thay thế vào vị trí ion bán kính nhỏ hơn trong mạng nền sẽ làm đỉnh nhiễu xạ dịch về góc 2θ nhỏ. Ngược lại, ion bán kính nhỏ thay thế vào vị trí ion bán kính lớn sẽ gây ra sự dịch đỉnh về góc 2θ lớn hơn. Trong trường hợp ion pha tạp vào vị trí điện kế của các ô cơ sở có thể không gây ra sự dịch đỉnh nhiễu xạ [20]. Có thể thấy rằng, ion Ce^{3+} có bán kính 1,03 Å lớn hơn so với ion Zn^{2+} là 0,74 Å [16]. Do đó, sự dịch đỉnh nhiễu xạ về góc 2θ nhỏ trong trường hợp này là do ion Ce^{3+} thay thế vào vị trí của ion Zn^{2+} trong mạng nền ZnO [21].



Hình 2. Giản đồ XRD của mẫu ZnO và $\text{Zn}_{1-x}\text{O:x\%Ce}^{3+}$ ($x=1-5$) chế tạo bằng phương pháp sol-gel.

Với nồng độ Ce^{3+} pha tạp 3 và 5%, chúng tôi nhận thấy, giản đồ XRD thể hiện 3 sự khác biệt sau đây: thứ nhất là xuất hiện pha tinh thể mới CeO_2 với đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta=28,86^\circ$, tương ứng với mặt tinh thể (111) [21]; thứ hai là cường độ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu ZnO giảm dần, trong khi bán độ rộng vạch phổ tăng dần

(hình 2A); thứ ba là vị trí đỉnh nhiễu xạ (ví dụ đỉnh 101) bị lệch mạnh về phía góc 2θ nhỏ hơn (hình 2B). Để giải thích sự thay đổi này, chúng tôi tiến hành tính toán các thông số hằng số mạng dựa trên các công thức sau [1]:

$$\sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{a^2 l^2}{c^2} \right] \quad (1)$$

trong đó: θ là góc nhiễu xạ (radian); λ là bước sóng tia X (trong phép đo này chúng tôi sử dụng $\lambda=1,54 \text{ Å}$); a, c là hằng số mạng (Å) và (h, k, l) là các chỉ số Miller. Từ công thức (1), chúng tôi lấy chỉ số Miller (h, k, l) trên 2 mặt tinh thể (100) và (002), khi đó các hằng số mạng (a, c) và thể tích ô cơ sở (V) được xác định bằng các công thức (2), (3) và (4). Kích thước tinh thể trung bình (D) sẽ được tính toán dựa vào công thức Debye-Scherrer's (5) [22, 23].

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (2)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (3)$$

$$V = 0,866 \times a^2 \times c \quad (4)$$

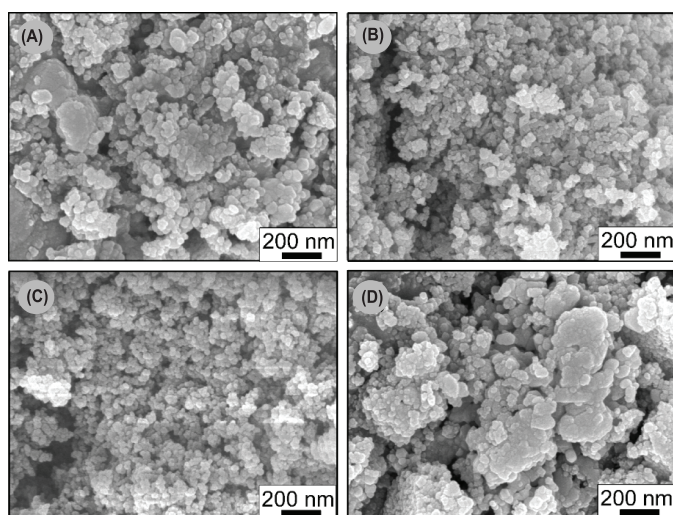
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \text{ (nm)} \quad (5)$$

Với β là bán độ rộng vạch phổ nhiễu xạ (radian) và K là hằng số Scherrer (ở đây $K=0,9$). Kết quả tính toán các thông số mạng (a, c), thể tích V và kích thước tinh thể trung bình D của các mẫu lần lượt là ZnO ($a=3,246 \text{ Å}$, $c=5,201 \text{ Å}$, $V=47,646 \text{ Å}^3$, $D=27,13 \text{ nm}$), $\text{ZnO:1\%Ce}^{3+}$ ($a=3,251 \text{ Å}$, $c=5,201 \text{ Å}$, $V=47,705 \text{ Å}^3$, $D=19,44 \text{ nm}$), $\text{ZnO:3\%Ce}^{3+}$ ($a=3,251 \text{ Å}$, $c=5,213 \text{ Å}$, $V=47,734 \text{ Å}^3$, $D=18,65 \text{ nm}$), và $\text{ZnO:5\%Ce}^{3+}$ ($a=3,251 \text{ Å}$, $c=5,210 \text{ Å}$, $V=47,699 \text{ Å}^3$, $D=19,44 \text{ nm}$). Chúng tôi thấy rằng, tỷ lệ hằng số mạng $c/a \sim 1,60$ cho tất cả các mẫu, điều này chứng tỏ cấu trúc ZnO hình thành là dạng hexagonal [17]. So với mẫu ZnO ($D \sim 27,13 \text{ nm}$), kích thước tinh thể trung bình D của ZnO pha tạp Ce^{3+} giảm mạnh (1%, $D \sim 19,44 \text{ nm}$). Các nhà khoa học lý giải khi Ce^{3+} thay thế cho Zn^{2+} trong mạng nền ZnO sẽ hình thành các trạng thái oxy trên bề mặt và làm giảm quá trình phát triển tinh thể ZnO [19]. Điều này dẫn đến kích thước tinh thể giảm xuống và mở rộng bán độ rộng vạch phổ. Nhóm nghiên cứu của T.K. Pathak và cs (2020) [24] cho rằng, khi pha tạp Ce^{3+} ở nồng độ cao sẽ hình thành các hạt CeO_2 trên bề mặt của ZnO và ngăn cản sự phát triển tinh thể ZnO. Trong khi đó, L. Wang và cs (2017) [25] chỉ ra sự giảm kích thước tinh thể của ZnO khi pha tạp Ce ở nồng độ cao là do có sự hình thành pha mới Ce(OH)_3 trong mẫu.

So với mẫu ZnO, hằng số mạng a, c của tất cả các mẫu ZnO:Ce^{3+} đều tăng, dẫn đến thể tích V cũng lớn hơn. Có thể thấy rằng, thể tích V tăng mạnh ở nồng độ 1%, sau đó tiếp tục tăng nhẹ ở 3% và giảm nhẹ tại 5%. Sự tăng mạnh thể tích V ở nồng độ 1% được lý giải là do các ion Ce^{3+} thay thế cho ion Zn^{2+} . Đến nồng độ 3% thể tích V tiếp tục tăng nhẹ có thể vừa xảy ra sự thay thế của ion Zn^{2+} bởi Ce^{3+} vừa hình thành các hạt CeO_2 trên bề mặt ZnO. Như đã biện luận phía trên, các hạt CeO_2 sẽ ngăn cản quá trình khuếch tán ion Ce^{3+} vào mạng nền ZnO, do đó thể tích V có xu hướng giảm khi tiếp tục tăng nồng độ lên 5%. Từ các kết quả phân tích trên, chúng tôi có thể kết luận rằng, mẫu ZnO pha tạp nồng độ thấp 1%, Ce^{3+} đã được thay thế Zn^{2+} , ở nồng độ cao hơn 3 và 5%, Ce^{3+} vừa thay thế cho Zn^{2+} và vừa tương tác với oxy để hình thành các hạt CeO_2 trên bề mặt ZnO. Kết quả này cũng khá phù hợp với nghiên cứu của M.L.A. Letswalo và cs (2021) [26].

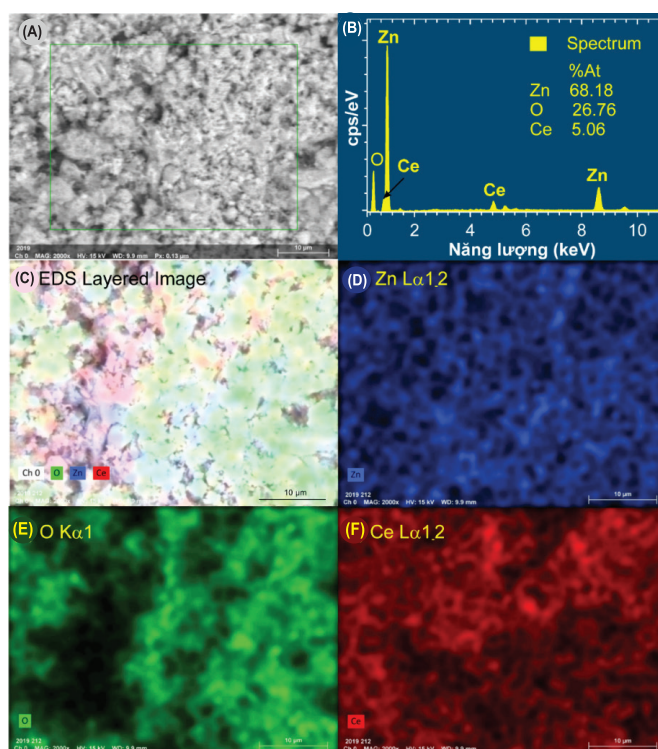
3.2. Xác định hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố hóa học

Chúng ta biết rằng, việc xác định hình thái bề mặt và các tính chất của vật liệu có ý nghĩa hết sức quan trọng trong định hướng nghiên cứu ứng dụng của chúng. Do đó, chúng tôi tiến hành đo ảnh FESEM của mẫu ZnO, ZnO:x%Ce³⁺ (x=1, 3 và 5) và kết quả được trình bày ở hình 3. Từ hình 3A có thể thấy rằng, các hạt ZnO chế tạo bằng phương pháp sol-gel có dạng gần cầu, phân bố khá đồng đều. Kích thước các hạt ZnO thu được với đường kính hạt từ vài đến vài chục nano mét và có xu hướng co cụm/kết tụ tạo thành các đám hạt với kích thước lớn hơn. Chúng tôi nhận thấy rằng, không có sự thay đổi nhiều về hình thái bề mặt của mẫu ZnO:x%Ce³⁺ (x=1, 3 và 5) so với mẫu ZnO.



Hình 3. Ảnh FESEM của mẫu ZnO (A) và ZnO:x%Ce³⁺ (x=1-5) chế tạo bằng phương pháp sol-gel: 1% (B), 3% (C) và 5% (D).

Để xác định độ sạch của các mẫu nghiên cứu, chúng tôi tiến hành đo phổ tán sắc năng lượng tia X. Ảnh FESEM tương ứng với phổ EDS, EDS mapping của mẫu ZnO:5%Ce³⁺ được trình bày ở hình 4. Ảnh FESEM trên hình 4A chỉ ra vùng đo phổ EDS (khung viền màu xanh) và tương ứng với kết quả phổ EDS chỉ ra trên hình 4B. Có thể thấy rằng, phổ EDS cho thấy chỉ tồn tại 3 nguyên tố Zn, O và Ce với tỷ lệ phần trăm nguyên tử lần lượt là 68,18, 26,76 và 5,06% mà không phát hiện bất kỳ nguyên tố nào khác. Điều này chứng tỏ mẫu nghiên cứu của chúng tôi chế tạo có độ sạch cao. Ở phép đo tinh tế hơn, phổ EDS mapping cho phép xác định sự phân bố các nguyên tố trong mẫu. Hình 4C trình bày kết quả phân tích phổ EDS mapping của mẫu ZnO:5%Ce³⁺. Quan sát phổ tổng trên hình 4C cho thấy, có 3 màu xanh lục (Zn), xanh lá (O) và màu đỏ (Ce) được phân bố trong toàn bộ mẫu. Hình ảnh các nguyên tố riêng lẻ cũng được minh chứng bằng các màu xanh lục, xanh lá và màu đỏ thông qua hình 4D. Kết quả EDS mapping một lần nữa khẳng định, mẫu ZnO:5%Ce³⁺ do nhóm nghiên cứu chế tạo có độ sạch cao và các nguyên tố pha tạp Ce được phân bố đồng đều trong mẫu.



Hình 4. Ảnh SEM (A), phổ EDS (B), phổ EDS mapping (C-F) nhận được của mẫu ZnO:5%Ce³⁺.

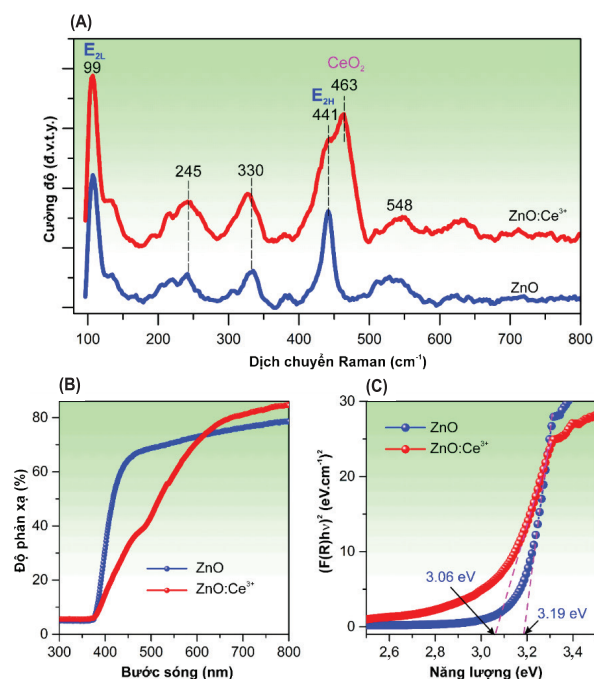
3.3. Phổ Raman và UV-Vis

Hình 5A trình bày kết quả đo phổ Raman của mẫu ZnO và ZnO:5%Ce³⁺ chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Ở đây chúng tôi muốn nhấn mạnh rằng, trong kết quả XRD đã khẳng định vật liệu ZnO và ZnO:Ce³⁺ đều có cấu trúc hexagonal và thuộc nhóm không gian P_{63mc} [27]. Do đó, theo lý thuyết các một dao động phonon quang của vật liệu trong phổ Raman có thể biểu diễn bởi công thức sau [28]:

$$A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad (6)$$

trong đó: A₁, E₁ lần lượt là một phonon quang ngang (TO) và quang dọc (LO); B₁ là một Raman tĩnh (not Raman active); E₂ tồn tại hai một với tần số khác nhau, một một với tần số cao có nguồn gốc từ nguyên tử O₂ (E_{2H}) và một một dao động với tần số thấp liên quan đến nguyên tử Zn (E_{2L}).

Từ hình 5A có thể thấy rằng, phổ Raman của ZnO tồn tại các một dao động tại các số sóng 99, 245, 330, 441 và 548 cm⁻¹. Các một dao động tại số sóng 99 và 441 cm⁻¹ có nguồn gốc tương ứng với E_{2L} và E_{2H} [28]. Trong khi đó, một dao động tại 245, 330 và 548 cm⁻¹ liên quan đến B₁, A₁(TO) và E₁ (LO) [27, 29]. So sánh với mẫu ZnO, phổ Raman của các mẫu ZnO:5%Ce³⁺ cho thấy xuất hiện thêm một dao động mới tại số sóng 463 cm⁻¹. Một dao động này được cho là liên quan đến cấu trúc fluorite của CeO₂ có không gian đối xứng F2g trong ô bát diện [CeO₈] [30]. Kết quả Raman thu được chứng tỏ tồn tại các hạt CeO₂ bám trên bề mặt ZnO và khá phù hợp với phân tích XRD ở hình 2.



Hình 5. Phổ Raman (A), phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến (B), đường cong Kubelka-Munk (C) của mẫu ZnO và ZnO pha tạp 5% Ce^{3+} chế tạo bằng phương pháp sol-gel.

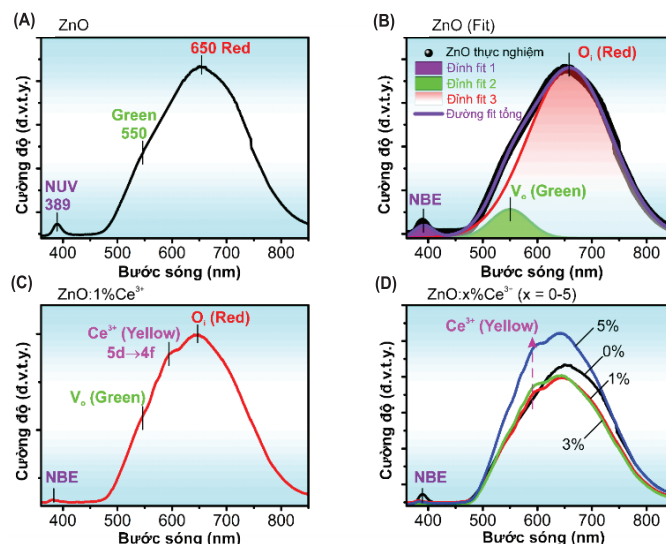
Để nhận biết được thông tin hấp thụ ánh sáng của vật liệu, chúng tôi tiến hành đo phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến. Đối với ZnO, độ rộng vùng cấm quang có thể được xác định dựa theo công thức sau (7) [24].

$$F(R) \times hv = A(hv - E_g)^2 \quad (7)$$

trong đó: $F(R)$, hv (eV) lần lượt là hàm Kubelka-Munk và năng lượng photon; A là hằng số Tauc và E_g (eV) là năng lượng vùng cấm quang.

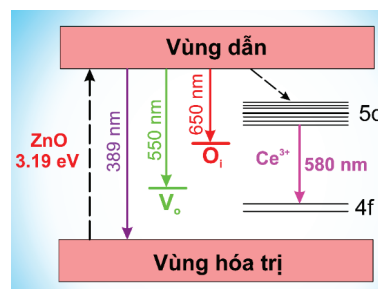
Hình 5B và 5C trình bày kết quả nhận được phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến và đường cong Kubelka-Munk của mẫu ZnO và ZnO pha tạp 5% Ce^{3+} . Quan sát đường phổ màu xanh trên hình 5B chúng tôi thấy rằng, phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến của ZnO có sự tăng mạnh cường độ phản xạ tại bước sóng lớn hơn 380-800 nm, nghĩa là mẫu sẽ hấp thụ mạnh bước sóng nhỏ hơn 380 nm (UV) và hấp thụ yếu hơn nhiều trong vùng 380-800 nm. Phần hấp thụ mạnh trong vùng UV được giải thích là hấp thụ vùng - vùng của ZnO do chuyển mức điện tử từ NBE lên vùng dẫn của ZnO [31]. So sánh với mẫu ZnO, phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến của mẫu $\text{ZnO:5\%Ce}^{3+}$ trên hình 5B cho thấy hai sự khác biệt rõ rệt, đó là sự dịch chuyển bờ vùng hấp thụ về phía bước sóng dài và cường độ phản xạ yếu hơn trong vùng nhìn thấy. Kết quả này cho thấy bờ hấp thụ bị thu hẹp và mở rộng về phía vùng nhìn thấy, của mẫu $\text{ZnO:5\%Ce}^{3+}$. Thực vậy, để xác định độ rộng vùng cấm của hai mẫu này chúng tôi sử dụng phương pháp Kubelka - Munk biểu diễn mối liên hệ giữa $[F(R) \times hv]^2$ và hv , kết quả được chỉ ra trên hình 5C [24]. Khi đó, chúng tôi tính giá trị độ rộng vùng cấm (E_g) của mẫu ZnO và $\text{ZnO:5\%Ce}^{3+}$ cỡ 3,19 và 3,06 eV. Sự giảm E_g của mẫu $\text{ZnO:5\%Ce}^{3+}$ so với ZnO chứng tỏ có sự tương tác mạnh giữa ion pha tạp Ce^{3+} và mạng nền ZnO. Sự tương tác mạnh này có thể do ion Ce^{3+} đã được thay thế cho ion Zn^{2+} trong mạng nền ZnO như một số kết quả trước đây đã công bố.

3.4. Phổ huỳnh quang (PL)



Hình 6. Phổ PL và các đường fit của mẫu ZnO (A và B), phổ PL của mẫu $\text{ZnO:1\%Ce}^{3+}$ và $\text{ZnO:x\%Ce}^{3+}$ ($x=0-5$) (C và D).

PL của mẫu ZnO dưới kích thích của bước sóng 325 nm được trình bày ở hình 6A. Có thể thấy rằng, phổ PL của ZnO tồn tại 2 vùng phát xạ chính tại bước sóng 389 và 650 nm. Ngoài ra, chúng tôi còn quan sát thấy một bờ vai tại bước sóng 550 nm. Để xác nhận điều này chúng tôi fit phổ PL theo hàm Gauss với 3 đỉnh và kết quả thu được ở hình 6B. Đỉnh phát xạ trong NUV tại bước sóng 389 nm được lý giải là do quá trình tái hợp giữa điện tử trên vùng dẫn với lỗ trống ở NBE [32]. Hai đỉnh phát xạ tại 550 và 650 nm còn lại được cho là có nguyên nhân từ nút V_o và oxy điện kè (O_i) do quá trình tổng hợp vật liệu gây ra. So sánh với ZnO, phổ PL nhận được của mẫu $\text{ZnO:1\%Ce}^{3+}$ có 2 sự khác biệt rõ rệt [32]. Thứ nhất là thêm một bờ vai phát xạ mới xung quanh bước sóng 580 nm, thứ hai là cường độ phát xạ NUV giảm mạnh. Đỉnh phát xạ mới tại 580 nm có nguồn gốc từ sự chuyển mức điện tử từ obitan 5d xuống 4f của ion Ce^{3+} trong mạng nền ZnO [33]. Sự giảm mạnh cường độ phát xạ NUV là minh chứng cho thấy điện tử khi được kích thích lên vùng dẫn thay vì tái hợp với lỗ trống ở NBE chúng dịch chuyển về obitan 5d của ion Ce^{3+} để gây phát xạ 580 nm, như được giải thích trong mô hình giải thích cơ chế phát xạ ở hình 7 [33]. Ảnh hưởng của nồng độ Ce^{3+} lên tính chất của vật liệu ZnO được chỉ ra ở hình 6D. Đỉnh phát xạ 580 nm có xu hướng tăng dần khi nồng độ Ce^{3+} tăng lên từ 1 đến 5%. Điều này sẽ dẫn đến quá trình tái hợp NBE bị ức chế và có thể làm tăng hoạt tính quang xúc tác của loại vật liệu này.



Hình 7. Cơ chế phát xạ chỉ ra nguồn gốc các đỉnh phát xạ trong vật liệu ZnO:Ce^{3+} .

4. Kết luận

Nhóm nghiên cứu đã xây dựng thành công quy trình công nghệ chế tạo $\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{xCe}^{3+}$ bằng phương pháp sol-gel. Bằng phân tích ảnh FESEM, giản đồ XRD, phổ Raman và EDS cho thấy, mẫu vật liệu thu được có dạng hạt với kích thước vài chục nano mét, độ sạch cao, có cấu trúc hexagonal và ion Ce^{3+} đã được thay thế cho ion Zn^{2+} trong mạng nền ZnO. Kết quả phân tích cũng chỉ ra rằng, ở nồng độ pha tạp cao (3 và 5%), bên cạnh sự thay thế còn có sự hình thành pha mới CeO_2 và gây cản trở đến quá trình khuếch tán ion Ce^{3+} vào mạng nền. Nghiên cứu phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến cho thấy có sự tương tác mạnh giữa ion Ce^{3+} dẫn đến tăng khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy. So sánh với ZnO, PL của mẫu $\text{ZnO}:\text{Ce}^{3+}$ xác nhận sự tồn tại đỉnh phát 580 nm đặc trưng cho chuyển mức $5d \rightarrow 4f$ của ion Ce^{3+} và cường độ đỉnh phát xạ này tăng dần theo nồng độ pha tạp tăng từ 1 đến 5%. Đồng thời, ion Ce^{3+} cũng gây ức chế quá trình tái hợp vùng - vùng (NBE) và có thể làm tăng hoạt tính quang xúc tác của loại vật liệu này.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Công nghệ Giao thông Vận tải trong đề tài mã số ĐTTĐ2022-02. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] U. Godavarti, V.D. Mote, M.V.R. Reddy, et al. (2019), "Precipitated cobalt doped ZnO nanoparticles with enhanced low temperature xylene sensing properties", *Phys. B Condens. Matter.*, **553**, pp.151-160, DOI: 10.1016/j.physb.2018.10.034.
- [2] K. Dib, M. Trari, Y. Bessekhouad (2019), "(S,C) co-doped ZnO properties and enhanced photocatalytic activity", *Appl. Surf. Sci.*, **505**, DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144541.
- [3] R. Ebrahimi, K. Hossienzadeh, A. Maleki, et al. (2019), "Effects of doping zinc oxide nanoparticles with transition metals (Ag, Cu, Mn) on photocatalytic degradation of direct blue 15 dye under UV and visible light irradiation", *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, **17**, pp.479-492, DOI: 10.1007/s40201-019-00366-x.
- [4] G. Thennarasu, A. Sivasamy (2018), "Mn doped ZnO nano material: A highly visible light active photocatalyst for environmental abatement", *Inorg. Nano-Metal Chem.*, **48(4-5)**, pp.239-246, DOI: 10.1080/24701556.2018.1504073.
- [5] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad (2018), "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **81(1)**, pp.536-551, DOI: 10.1016/j.rser.2017.08.020.
- [6] S. Kuriakose, B. Satpati, S. Mohapatra (2014), "Enhanced photocatalytic activity of Co doped ZnO nanodisks and nanorods prepared by a facile wet chemical method", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16(25)**, pp.12741-12749, DOI: 10.1039/c4cp01315h.
- [7] S.K. Yadav, P. Jeevanandam (2016), "Synthesis of $\text{ZnO}@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ core - shell nanocomposites by a facile thermal decomposition approach and their application in photocatalytic degradation of congo red", *J. Nanoparticle Res.*, **195**, DOI: 10.1007/s11051-016-3502-2.
- [8] C. Nanoscale, Y. Liu, L. Yu, et al. (2012), "A magnetically separable photocatalyst based on nest-like $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ double-shelled hollow structures with enhanced photocatalytic activity", *Royal Society of Chemistry*, **4**, pp.183-187, DOI: 10.1039/c1nr11114k.
- [9] S. Stojadinovi, R. Vasilii, N. Radic (2020), "Enhanced ultraviolet light driven photocatalytic activity of ZnO particles incorporated by plasma electrolytic oxidation into Al_2O_3 coatings co-doped with Ce^{3+} ", *Optical Materials*, **101**, pp.5-10, DOI: 10.1016/j.optmat.2020.109768.
- [10] N.X. Sang, N.M. Quan, N.H. Tho, et al. (2019), "Mechanism of enhanced photocatalytic activity of Cr-doped ZnO nanoparticles revealed by photoluminescence emission and electron spin resonance", *Semiconductor Science and Technology*, **34(2)**, DOI: 10.1088/1361-6641/aaf820.
- [11] M.K. Hussien, F.B. Dejene, M. Tsega (2019), "Effect of pH on material properties of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ nano particles prepared by sol-gel method", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **30**, pp.10191-10201, DOI: 10.1007/s10854-019-01355-4.

- [12] L. Kumaresan, A. Prabhu, M. Palanichamy, et al. (2011), "Synthesis and characterization of Zr^{4+} , La^{3+} and Ce^{3+} doped mesoporous TiO_2 : Evaluation of their photocatalytic activity", *J. Hazard. Mater.*, **186(2-3)**, pp.1183-1192, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.124.
- [13] P.T.L. Huang, N.V. Quang, D.Q. Trung, et al. (2022), "Excellent visible light photocatalytic degradation and mechanism insight of Co^{2+} -doped ZnO nanoparticles", *Appl. Phys. A.*, **128(24)**, pp.1-16, DOI: 10.1007/s00339-021-05140-1.
- [14] S. Kalpana, S.S. Krishnan, A. Bhaskaran (2018), "Effect of chromium doping on structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles", *Adv. Mater. Rapid.*, **12(5-6)**, pp.353-399.
- [15] J.C.G. Crisostomo, R.L. Juárez, V. Petranovskii (2021), "Photocatalytic degradation of rhodamine B dye in aqueous suspension by ZnO and M-ZnO ($\text{M}=\text{La}^{3+}$, Ce^{3+} , Pr^{3+} and Nd^{3+}) nanoparticles in the presence of $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ", *MDPI*, **9(10)**, DOI: 10.3390/pr9101736.
- [16] S. Rajendran, M.M. Khan, F. Gracia, et al. (2016), " Ce^{3+} -ion-induced visible-light photocatalytic degradation and electrochemical activity of ZnO/CeO_2 nanocomposite", *Scientific Reports*, **6**, pp.1-11, DOI: 10.1038/srep31641.
- [17] N.K. Singh, V. Koutu, M.M. Malik (2019), "Enhancement of room temperature ferromagnetic behavior of Co-doped ZnO nanoparticles synthesized via sol-gel technique", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **91**, pp.324-334, DOI: 10.1007/s10971-019-05004-4.
- [18] M. Shatnawi, A.M. Alsmadi, I. Bsoul, et al. (2016), "Magnetic and optical properties of Co-doped ZnO nanocrystalline particles", *J. Alloys Compd.*, **655**, pp.244-252, DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.166.
- [19] Sukriti, P. Chand, V. Singh, et al. (178), "Rapid visible light-driven photocatalytic degradation using Ce-doped ZnO nanocatalysts", *Vacuum*, **178**, DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109364.
- [20] N. Tu, H.V. Bui, D.Q. Trung (2019), "Surface oxygen vacancies of ZnO: A facile fabrication method and their contribution to the photoluminescence", *J. Alloys Compd.*, **791**, pp.722-729, DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.395.
- [21] M. Faisal, A.A. Ismail, A.A. Ibrahim (2013), "Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity", *Chemical Engineering Journal*, **229**, pp.225-233, DOI: 10.1016/j.cej.2013.06.004.
- [22] D. Anbuselvan, S. Muthukumaran (2015), "Defect related microstructure, optical and photoluminescence behaviour of Ni, Cu co-doped ZnO nanoparticles by co-precipitation method", *Opt. Mater. (Amst.)*, **42**, pp.124-131, DOI: 10.1016/j.optmat.2014.12.030.
- [23] G.L. Tan, D. Tang, D. Dastan, et al. (2021), "Effect of heat treatment on electrical and surface properties of tungsten oxide thin films grown by HFCVD technique", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **122**, DOI: 10.1016/j.msssp.2020.105506.
- [24] T.K. Pathak, E.C. Hugo, H.C. Swart, et al. (2020), "Preparation and characterization of Ce doped ZnO nanomaterial for photocatalytic and biological applications", *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, **261**, DOI: 10.1016/j.mseb.2020.114780.
- [25] L. Wang, Z. Ji, J. Lin, et al. (2017), "Preparation and optical and photocatalytic properties of Ce-doped ZnO microstructures by simple solution method", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **71**, pp.401-408, DOI: 10.1016/j.msssp.2017.09.001.
- [26] M.L.A. Letswalo, L. Reddy, A. Balakrishna, et al. (2021), "The role of sulfate ions on distinctive defect emissions in $\text{ZnO}:\text{Ce}^{3+}$ nanophosphors - A study on the application in color display systems", *Journal of Luminescence*, **240**, DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118462.
- [27] J. Yang, M. Gao, L. Yang, et al. (2008), "Low-temperature growth and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods", *Appl. Surf. Sci.*, **255(5)**, pp.2646-2650, DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.08.001.
- [28] D.N. Montenegro, V. Hortelano, O. Mart (2013), "Non-radiative recombination centres in catalyst-free ZnO nanorods grown by atmospheric-metal organic chemical", *J. Phys. D.*, **46(23)**, DOI: 10.1088/0022-3727/46/23/235302.
- [29] M. Wang, F. Ren, J. Zhou, et al. (2015), "N doping to zno nanorods for photoelectrochemical water splitting under visible light: Engineered impurity distribution and terraced band structure", *Sci. Rep.*, **5**, pp.1-13, DOI: 10.1038/srep12925.
- [30] B. Chouchene, T.B. Chaabane, L. Balan, et al. (2016), "High performance Ce-doped ZnO nanorods for sunlight-driven photocatalysis", *Beilstein J. Nanotechnol.*, **7**, pp.1338-1349, DOI: 10.3762/bjnano.7.125.
- [31] J.O. Primo, C. Bittencourt, S. Acosta, et al. (2020), "Synthesis of zinc oxide nanoparticles by ecofriendly routes: Adsorbent for copper removal from wastewater", *Front. Chem.*, **8**, pp.1-13, DOI: 10.3389/fchem.2020.571790.
- [32] D.Q. Trung, N.V. Quang, M.T. Tran, et al. (2021), "Single-composition Al^{3+} -singly doped ZnO phosphors for UV-pumped warm white light-emitting diode applications", *Dalt. Trans.*, **26**, pp.9037-9050, DOI: 10.1039/d1dt00971k.
- [33] Y.I. Jung, B.Y. Noh, Y.S. Lee, et al. (2012), "Visible emission from Ce-doped ZnO nanorods grown by hydrothermal method without a post thermal annealing process", *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, pp.1-5, DOI: 10.1186/1556-276x-7-43.

Mô hình tính toán chi phí vòng đời sản phẩm cho xe vận tải Kamaz

Vũ Ngọc Tuấn^{1*}, Nguyễn Trung Kiên¹, Lê Đình Sơn², Trần Văn An², Phùng Tuấn Anh³, Nguyễn Thanh Dương⁴

¹Viện Cơ khí Động lực, Học viện Kỹ thuật Quân sự, 236 Hoàng Quốc Việt, phường Cổ Nhuế 1, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Công nghệ Thông tin và Truyền thông, Học viện Kỹ thuật Quân sự, 236 Hoàng Quốc Việt, phường Cổ Nhuế 1, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

³Khoa Cơ khí, Học viện Kỹ thuật Quân sự, 236 Hoàng Quốc Việt, phường Cổ Nhuế 1, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

⁴Khoa Chỉ huy Tham mưu Kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật Quân sự, 236 Hoàng Quốc Việt, phường Cổ Nhuế 1, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 29/5/2023; ngày chuyển phản biện 31/5/2023; ngày nhận phản biện 22/6/2023; ngày chấp nhận đăng 26/6/2023

Tóm tắt:

Hiện nay, việc nghiên cứu về vòng đời cũng như quản lý vòng đời sản phẩm đang được nhiều nước quan tâm, đặc biệt là đối với những sản phẩm có độ phức tạp cao, tuổi thọ dài. Một trong những nội dung của quản lý vòng đời là tính toán, xác định chi phí vòng đời sản phẩm. Việc tính toán chi phí vòng đời sản phẩm sẽ cho phép nhà quản lý, người sử dụng biết chi phí cần phải bỏ ra để mua sắm sản phẩm, các chi phí cần phải dự trù trong quá trình khai thác như chi phí sửa chữa, bảo trì, chi phí thanh lý tiêu hủy, cũng như cho biết hiệu quả kinh tế của việc mua sắm và khai thác sử dụng sản phẩm đó. Bài báo trình bày mô hình tính toán chi phí vòng đời cho xe ô tô và thực hiện tính toán cụ thể cho xe Kamaz 43119/43118. Kết quả tính toán cho phép đánh giá mức độ đóng góp của các thành phần chi phí trong vòng đời sản phẩm, từ đó cho phép nhà quản lý xây dựng dự trù tài chính cho các giai đoạn vòng đời và so sánh được chi phí vòng đời của sản phẩm tính toán với các loại sản phẩm đang lưu hành để có lựa chọn phù hợp.

Từ khóa: chi phí theo vòng đời sản phẩm, dự đoán chi phí, mô hình tính toán chi phí, vòng đời sản phẩm.

Chỉ số phân loại: 2.11

1. Đặt vấn đề

Khái niệm vòng đời sản phẩm hiện nay được ứng dụng rộng rãi cho các sản phẩm công nghiệp có thời gian sử dụng dài, ví dụ như máy bay, tàu chiến, phương tiện cơ giới đường bộ, các trang bị công nghệ [1]. Thông thường vòng đời được hiểu gồm các giai đoạn: nghiên cứu và lập luận chứng thiết kế - thiết kế - chế tạo, sản xuất - khai thác, vận hành - thanh lý, tiêu hủy [2, 3].

Gắn với khái niệm vòng đời sản phẩm là khái niệm “chi phí vòng đời sản phẩm” (Lifecycle cost - LCC). Đây là một trong những đặc tính quan trọng của bất kỳ sản phẩm công nghiệp phức tạp nào. Chính vì vậy, việc tính toán chi phí vòng đời của các sản phẩm này cũng là một bài toán được các nhà quản lý và sản xuất quan tâm. Theo nghĩa đầy đủ, chi phí vòng đời sản phẩm thông thường bao gồm: chi phí nghiên cứu; chi phí thiết kế và chế tạo sản phẩm; chi phí đưa sản phẩm vào vận hành; chi phí khai thác; chi phí duy trì trạng thái kỹ thuật của sản phẩm (bảo dưỡng, sửa chữa) và chi phí thanh lý/tiêu hủy khi hết thời gian vòng đời [4]. Đối với các sản phẩm được mua, nhập về sử dụng thì khái niệm chi phí vòng đời sẽ bao gồm các chi phí chính sau: chi phí mua sắm ban đầu; chi phí khai thác, chi phí bảo trì, bảo dưỡng; chi phí sửa chữa; chi phí thanh lý/tiêu hủy [4].

Khi tính toán chi phí vòng đời sản phẩm, cần sử dụng các dữ liệu nhận được khi phân tích độ tin cậy: cường độ hỏng hóc, thời gian sửa chữa - khôi phục hoạt động... cũng như chi phí vật tư, phụ tùng, chi phí cho thiết bị và dụng cụ bổ trợ, chi phí nhân công. Các dữ liệu này càng chính xác thì kết quả tính toán chi phí vòng đời càng gần với thực tế và hiệu quả ra các quyết định quản lý càng cao... Kết quả tính toán chi phí vòng đời sản

phẩm sẽ cho phép nhà quản lý, người sử dụng biết chi phí cần phải bỏ ra để mua sắm sản phẩm, các chi phí cần phải dự trù trong quá trình khai thác, cũng như cho biết hiệu quả kinh tế của việc mua sắm và khai thác sử dụng sản phẩm đó. Chi phí vòng đời cũng có thể được tính cho các loại sản phẩm, trang bị từ các nhà sản xuất khác nhau hoặc với mức độ hiện đại khác nhau để giúp so sánh, lựa chọn trang bị phù hợp với khả năng công nghệ và tài chính.

Bài báo trình bày mô hình tính toán chi phí vòng đời cho xe ô tô Kamaz và ví dụ tính toán cụ thể cho xe Kamaz 43119/43118.

2. Mô hình tính toán chi phí vòng đời cho xe Kamaz

Theo E.B. Sudov và cs (2014) [1], thông thường tổng chi phí trong các chu kỳ trên được chia thành chi phí mua sắm, chi phí sở hữu và chi phí tiêu hủy. Đối với mô hình sơ bộ có thể chia LCC thành 5 nhóm:

$$LCC = C_p + C_{OMC} + C_{OMP} + C_{OMO} + C_D \quad (1)$$

trong đó: C_p : chi phí đầu tư mua sắm ban đầu (Purchase cost); C_{OMC} : chi phí sửa chữa; C_{OMP} : chi phí bảo trì dự phòng; C_{OMO} : chi phí khai thác sử dụng; C_D : chi phí thanh lý/tiêu hủy.

2.1. Chi phí đầu tư mua sắm ban đầu

Chi phí mua sắm có thể tính qua công thức sau:

$$C_p = C_{CD} + C_{DD} + C_M + C_S + C_G \quad (2)$$

trong đó: C_{CD} : chi phí của chu kỳ xác định yêu cầu đối với xe ô tô; C_{DD} : chi phí thiết kế và phát triển xe ô tô; C_M : chi phí chu kỳ sản xuất xe ô tô; C_S : chi phí của chu kỳ bán xe ô tô; C_G : chi phí đảm bảo sửa chữa trong thời gian bảo hành.

*Tác giả liên hệ: Email: tuan.vungoc@lqdtu.edu.vn

Mathematical model for the calculation of life cycle cost of the Kamaz truck

Ngoc Tuan Vu^{1*}, Trung Kien Nguyen¹, Dinh Son Le²,
Van An Tran², Tuan Anh Phung³, Thanh Duong Nguyen⁴

¹Vehicle and Energy Engineering, Military Technical Academy,

236 Hoang Quoc Viet Street, Co Nhue 1 Ward, Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

²Institute of Information and Communication Technology, Military Technical Academy,

236 Hoang Quoc Viet Street, Co Nhue 1 Ward, Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

³Faculty of Mechanical Engineering, Military Technical Academy,

236 Hoang Quoc Viet Street, Co Nhue 1 Ward, Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

⁴Faculty of Technical Management, Military Technical Academy,

236 Hoang Quoc Viet Street, Co Nhue 1 Ward, Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

Received 29 May 2023; revised 22 June 2023; accepted 26 June 2023

Abstract:

Currently, research on life cycle and product life cycle management is of interest in many countries, especially for products of high complexity and long service life. One of the issues of product life cycle management is the calculation and determination of product life cycle costs. Calculating the product life cycle costs will allow managers and users to know the cost that needs to be spent on acquiring the product (purchase cost), as well as corrective maintenance cost, preventive maintenance cost, operation cost, disposal cost, and also indicates the economic efficiency of purchasing, operating and using this product. This paper presents the mathematical model allowing a truck's life cycle cost calculation and performs calculations for a specific Kamaz 43119/43118 truck. The calculation results allow evaluation of the contribution level of the cost components in the product life cycle, thus allowing managers to build financial estimates for the life cycle stages and compare the calculated product life cycle costs with the types of products in suitable circulation.

Keywords: costing modelling, cost prediction, product lifecycle, product lifecycle cost.

Classification number: 2.11

2.2. Tính toán sửa chữa và chi phí bảo trì

Tổng chi phí bảo trì phương tiện bao gồm cả chi phí bảo trì sửa chữa vào bảo trì dự phòng được tính theo công thức sau:

$$C_{OM} = C_{OMC} + C_{OMP} \quad (3)$$

trong đó: C_{OM} : chi phí bảo trì; C_{OMC} : chi phí sửa chữa giữa các lần hỏng; C_{OMP} : chi phí bảo trì dự phòng.

Để tính toán dự trù chi phí cho bảo trì sửa chữa, các hàm toán học được mô tả như sau:

$$C_{OMC} = \left(C_R \cdot t + C_{scv} \cdot t \cdot t_0 \left(\frac{1}{t_{sc1}} - \frac{1}{t_{sc2}} \right) + C_{sc1} \cdot t \cdot t_0 \frac{1}{t_{sc1}} \right) (1 + L_p) \quad (4)$$

trong đó: C_{OMC} : chi phí dự trù cho sửa chữa trong quá trình sử dụng; t : thời gian sử dụng tính theo năm; t_0 : quãng đường trung

bình xe chạy trong 1 năm; Φ : quãng đường trung bình giữa các lần hư hỏng; C_R : chi phí trung bình cho mỗi lần sửa chữa, bao gồm cả vật tư và nhân công; C_{scv} , C_{sc1} là chi phí trung bình cho mỗi lần sửa chữa vừa, sửa chữa lớn bao gồm cả vật tư và nhân công; t_{scv} , t_{sc1} là quãng đường tiêu chuẩn đến sửa chữa vừa, sửa chữa lớn; L_p là tỷ lệ lạm phát trung bình năm.

Dự toán chi phí bảo dưỡng dự phòng được xác định như sau:

$$C_{OMP} = \left(C_M \cdot t + C_{bd1} \cdot t \cdot t_0 \left(\frac{1}{t_{bd1}} - \frac{1}{t_{bd2}} \right) + C_{bd2} \cdot t \cdot t_0 \frac{1}{t_{bd2}} \right) (1 + L_p) \quad (5)$$

trong đó: C_{OMP} : chi phí dự trù để đảm bảo bảo trì dự phòng trong giai đoạn khai thác sử dụng t ; C_M : chi phí trung bình đảm bảo cho bảo trì dự phòng, bao gồm các chi phí về nguyên vật liệu và nhân công trong 1 đơn vị thời gian lao động; C_{bd1} , C_{bd2} là chi phí trung bình cho mỗi lần bảo dưỡng 1 và 2, bao gồm cả vật tư và nhân công; t_{bd1} , t_{bd2} là quãng đường tiêu chuẩn đến sửa chữa vừa, sửa chữa lớn.

2.3. Dự đoán chi phí sử dụng phương tiện

Chi phí cho quá trình sử dụng phương tiện, hay chi phí cho khai thác vận hành được xác định qua các thành phần sau:

$$C_{OMO} = C_F + C_{OL} + C_T + C_{AB} + C_{IRT} + C_{MT} + C_{TC} + C_E \quad (6)$$

Với:

$$C_F = \frac{C_{aF}}{100} \cdot P_F \cdot t_0 \quad (7)$$

$$C_{OL} = \frac{C_{aOL}}{100} \cdot P_{OL} \cdot t_0 \quad (8)$$

$$C_T = \frac{t_0}{d_{aT}} \cdot n_T \cdot P_T \quad (9)$$

$$C_{AB} = \frac{t_0}{d_{aAB}} \cdot n_{AB} \cdot P_{AB} \quad (10)$$

$$C_{IRT} = C_I + C_{RT} \quad (11)$$

trong đó: C_{OMO} : chi phí dự đoán cho khai thác sử dụng; C_{aF} : mức tiêu thụ nhiên liệu trung bình (lít/100 km); P_F : đơn giá 1 lít nhiên liệu (giá/lít); t_0 : quãng đường hoạt động trong 1 năm (km); C_{OL} : mức tiêu thụ trung bình của dầu mỡ nhờn (lít/100 km); P_{OL} : đơn giá dầu mỡ nhờn (giá/lít); d_{aT} : quãng đường sử dụng trung bình của lốp (km); n_T : số lốp trên phương tiện; P_T : đơn giá lốp; d_{aAB} : quãng đường sử dụng trung bình của ắc quy; n_{AB} : số lượng ắc quy trên xe; P_{AB} : đơn giá ắc quy; C_I : chi phí mua bảo hiểm; C_{RT} : thuế đường; tất cả các chi phí trên đều được tính kèm theo tỷ lệ lạm phát theo trung bình năm.

2.4. Dự đoán chi phí thanh lý tiêu hủy phương tiện

Chi phí cho thanh lý, tiêu hủy phương tiện có thể được xác định thông qua các thành phần sau đây:

$$C_D = C_{DD} + C_{DR} \quad (12)$$

trong đó: C_{DD} : chi phí cho việc tháo dỡ và di chuyển các chi tiết máy; C_{DR} : chi phí cho việc tái sử dụng và tiêu hủy an toàn.

3. Kết quả và bàn luận

Số liệu đầu vào (được thống kê từ đơn vị sử dụng và tài liệu nhà sản xuất cung cấp) và kết quả tính toán cho 1 xe Kamaz 43119/43118 được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Số liệu đầu vào tính toán.

STT	Thông số	Ký hiệu	Giá trị	Đơn vị tính
1	Chi phí mua sắm ban đầu	C_p	830	Triệu đồng
2	Chi phí trung bình cho mỗi lần sửa chữa	C_R	20	Triệu đồng
3	Thời gian sử dụng	t	25	Năm
4	Hành trình trung bình giữa các lần hư hỏng	Φ	10.000	km
5	Chi phí trung bình cho bảo dưỡng dự phòng	C_M	2	Triệu đồng
6	Quãng đường tiêu chuẩn đến bảo dưỡng cấp 1	t_{bd1}	2.000	km
7	Quãng đường tiêu chuẩn đến bảo dưỡng cấp 2	t_{bd2}	10.000	km
8	Quãng đường tiêu chuẩn đến sửa chữa vừa	t_{scv}	35.000	km
9	Quãng đường tiêu chuẩn đến sửa chữa lớn	t_{scl}	70.000	km
10	Chi phí trung bình cho bảo dưỡng cấp 1	C_{bd1}	10	Triệu đồng
11	Chi phí trung bình cho bảo dưỡng cấp 2	C_{bd2}	25	Triệu đồng
12	Chi phí trung bình cho sửa chữa vừa	C_{scv}	25	Triệu đồng
13	Chi phí trung bình cho sửa chữa lớn	C_{scl}	45	Triệu đồng
14	Mức tiêu thụ nhiên liệu trung bình (theo tài liệu hướng dẫn sử dụng)	c_{af}	60	Lít/100 km
15	Đơn giá 1 lít nhiên liệu	p_f	0,025	Triệu đồng
16	Quãng đường hoạt động trung bình trong 1 năm	t_0	5.000	km
17	Mức tiêu thụ trung bình của dầu nhờn	c_{aOF}	0,05	Lít
18	Đơn giá dầu mỡ	p_{OL}	0,03	Triệu đồng
19	Số lốp trên phương tiện (không tính lốp dự phòng)	n_T	6	Cái
20	Đơn giá lốp	p_T	5,0	Triệu đồng
21	Quãng đường sử dụng trung bình của lốp	d_{aT}	40.000	km
22	Số lượng ắc quy trên xe	n_{AB}	2	Bộ
23	Đơn giá ắc quy	p_{AB}	5	Triệu đồng
24	Chi phí mua bảo hiểm	C_i	0	Triệu đồng
25	Thuế đường bộ	C_{RT}	8,64	Triệu đồng
26	Tỷ lệ lạm phát trung bình năm	L_p	6	%
27	Chi phí cho tháo dỡ và di chuyển	C_{DD}	10	Triệu đồng
28	Chi phí cho tái sử dụng và tiêu hủy	C_{DR}	20	Triệu đồng

Các thông số đầu vào, mô hình toán học tính toán được hoàn thiện trên hệ thống phần mềm hoạt động trên giao diện web giúp hỗ trợ, quản lý và tính toán dự trù chi phí theo vòng đời sản phẩm (hình 1).

Tính toán

Kết quả

Thông số tính toán

Chi phí mua sắm ban đầu(Triệu VNĐ)

800

Chi phí trung bình mỗi lần sửa chữa (Triệu VNĐ)

30

Quãng đường trung bình giữa mỗi lần hư hỏng (km)

10000

Số lượng acquy trên xe(cái)

2

Hành trình sửa chữa (năm)

5

Thông số mặc định

Quãng đường trung bình tuổi thọ lớp xe (km)

40000

Mức tiêu thụ nhiên liệu TB (lít/100km)

60

Đơn giá 1 lít nguyên liệu (Triệu VNĐ)

0.025

Tiêu hao trung bình dầu nhờn (lít/100km)

0.05

Số lượng lớp xe (cái)

6

Giá thành 1 lớp xe (Triệu VNĐ)

5

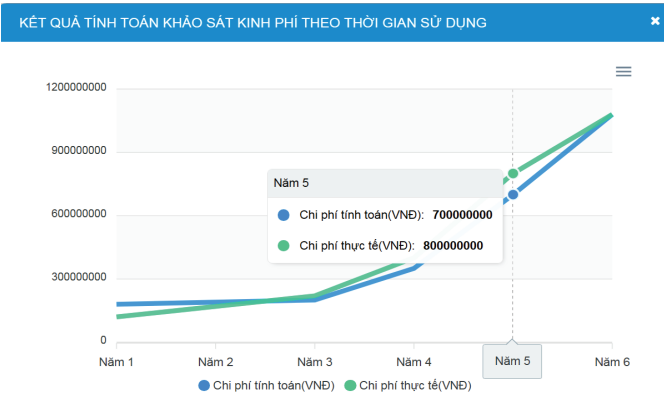
Hình 1. Giao diện nhập thông số đầu vào trên phần mềm Quản lý vòng đời sản phẩm.

Giá trị tổng chi phí theo vòng đời tính theo số năm sử dụng tương ứng được tính cùng với giá mua sắm ban đầu (830 triệu đồng).

Với mô hình toán học được thiết lập, chi phí theo vòng đời được tính toán cho 1 xe được thể hiện ở bảng 2 và hình 2. Với bộ thông số đầu vào, kết quả đầu ra là chi phí dự kiến theo năm sử dụng được so sánh với tổng chi phí thực tế cho từng xe. Các kết quả này giúp cho công tác lập kế hoạch dự trù kinh phí

Bảng 2. Kết quả tính toán chi phí theo vòng đời (triệu đồng).

Chi phí	Năm sử dụng (năm)						
	1	2	3	5	10	15	25
Bảo trì, sửa chữa	68,90	111,30	180,20	318,00	604,20	922,20	1950,40
Sử dụng	95,36	190,73	286,09	476,81	953,63	1430,44	2384,07
Tổng	1020,36	1155,73	1316,09	1636,81	2383,63	3160,44	5084,07



Hình 2. Kết quả tính toán khảo sát kinh phí theo thời gian sử dụng.

cũng như có thể cho phép đối sánh với kinh phí tiêu hao thực tế được cập nhật liên tục theo lý lịch hoạt động của xe (ví dụ ở hình 2). Mọi thao tác và kết quả trên được thực hiện dễ dàng thông qua giao diện hệ thống phần mềm là sản phẩm của đề tài.

Tuy nhiên, một số thông số đầu vào cần được xử lý qua bộ số liệu thống kê nhiều năm. Việc này hoàn toàn có thể thực hiện được nếu việc triển khai áp dụng phần mềm được liên tục theo nhiều năm tại nhiều đơn vị và được cập nhật thông số theo thời gian thực sử dụng trang thiết bị. Đồng thời, hướng phát triển tiếp theo là ứng dụng công nghệ trí tuệ nhân tạo nhằm phân tích đánh giá sơ bộ dữ liệu làm đầu vào cho quá trình tính toán ước lượng.

4. Kết luận

Thông qua việc thiết lập được mô hình toán học phục vụ tính toán chi phí theo vòng đời sản phẩm (ví dụ tính toán được thực hiện cho 1 xe Kamaz) đã giúp tính toán ước lượng được cụ thể tổng chi phí, cũng như các loại chi phí khác (chi phí bảo trì - sửa chữa, chi phí sử dụng). Mô hình toán được kiểm chứng với các kết quả tính toán được trình bày trên các nghiên cứu có liên quan thể hiện sự chính xác và độ tin cậy của kết quả tính toán. Mô hình toán học được cụ thể hóa thông qua phần mềm vận hành trên nền tảng web, với giao diện thân thiện, dễ

sử dụng hỗ trợ rất lớn cho các đơn vị trong công tác quản lý, lập kế hoạch, dự trù kinh phí. Việc hiệu chỉnh mô hình toán và tích hợp lên phần mềm cho phép tính toán chi phí cho các loại trang thiết bị khác sẽ là hướng phát triển tiếp theo của nghiên cứu này.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin cảm ơn Chương trình “Hỗ trợ nghiên cứu, phát triển và ứng dụng công nghệ của công nghiệp 4.0”, mã số KC-4.0/19-25 đã tài trợ thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] E.V. Sudov, A.I. Levin (2014), *Levin Logistics Support Analysis - Theory and Practices*, Inform - Beaurio, 260pp (in Russian).
- [2] T. Petrik (2007), *Process and Value Management of Companies in Organizations - Cost Technique Complex Management Method: ABC/ABM (Activity Based Costing/Activity Based Management)*, Linde, 911pp (in Czech).
- [3] J. Seif, M. Rabbani (2014), “Component based life cycle costing in replacement decisions”, *Journal of Quality in Maintenance Engineering*, **20(4)**, pp.436-452.
- [4] Military Technical Academy 2021 (2021), *Thesis of National Science and Technology Research Project: 'Research and Digital Transformation of Maintenance Model for Technical Equipments by Using Product Life Cycle Management' (code number: KC-4.0-21/19-25)* (in Vietnamese).

QUY ĐỊNH VỀ BÀI VIẾT ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài viết gửi đăng trên Tạp chí phải là bài viết nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài viết trên các tạp chí khác cho đến khi có quyết định xét duyệt của Ban Biên tập.

Bài báo dài không quá 10 trang (bao gồm cả bảng biểu, ghi chú, tài liệu tham khảo và phụ lục); font chữ: Times New Roman; cỡ chữ 13; khổ giấy A4, lề trên 2 cm, lề dưới 2 cm, lề trái 3 cm, lề phải 2 cm.

Bài viết gửi về Toà soạn dưới dạng file mềm và bản in; có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, Cầu Giấy, Hà Nội) hoặc qua hòm thư điện tử: khoahocvacongnghevietnam@most.gov.vn.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, không gạch chân hay viết nghiêng.
- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.
- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số (^{1,2,...}) ở phía trên. Dấu hoa thị (*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.
- Khi liệt kê cơ quan công tác của tác giả, cần nêu rõ tên cơ quan và địa chỉ cơ quan (tiếng Việt và tiếng Anh).

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh (khoảng 160-250 từ). Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khoá bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet (ít nhất 3 từ khóa). Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

Đặt vấn đề/dẫn nhập

Định nghĩa vấn đề; tóm lược vấn đề nghiên cứu đã được công bố trong và ngoài nước, nêu mục tiêu nghiên cứu và giải thích sự lựa chọn đề tài và mục tiêu nghiên cứu để thấy được tính thời sự, tính khoa học và sự cần thiết của vấn đề nghiên cứu.

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu cần trình bày tiêu chuẩn lựa chọn, đặc điểm đối tượng nghiên cứu. Phương pháp nghiên cứu cần nêu rõ cách tiếp cận nghiên cứu, loại hình nghiên cứu, phương pháp đo lường, công thức tính cỡ mẫu, phương pháp xử lý số liệu, mô tả kỹ các kỹ thuật tiến hành trong nghiên cứu; các quan điểm, lập luận, ý kiến tranh luận, các dẫn chứng...

Kết quả

Trình bày đầy đủ, khách quan các kết quả thu được sau nghiên cứu, các kết quả này phải phục vụ cho mục tiêu nghiên cứu. Các số liệu phải chính xác và khớp với nhau. Phần kết quả nghiên cứu chỉ trình bày các kết quả nghiên cứu của đề tài, không giải thích, so sánh và bàn luận.

Bàn luận (phần này có thể gộp với phần kết quả)

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài. Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài. Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

Kết luận

Nêu kết quả nghiên cứu chủ yếu của đề tài có tính khái quát liên quan đến mục tiêu nghiên cứu, đề xuất các vấn đề tiếp tục nghiên cứu.

Chú thích và tài liệu tham khảo

- Chú thích được đánh số theo thứ tự xuất hiện (^{1,2,3...}) và được trình bày ngay ở cuối trang viết (footnote).
- Các tài liệu tham khảo được đánh số theo thứ tự xuất hiện để chỉ dẫn chứng được trích dẫn ở đâu trong bài báo. Số thứ tự được đánh trong ngoặc vuông, ví dụ: [3] với một hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.
- Lưu ý:
- Đối với trích dẫn trong bài báo: tài liệu tham khảo có nhiều hơn một tác giả chỉ để tên tác giả đầu tiên và cộng sự, viết tắt là cs, ví dụ: T.V. Nguyen và cs (năm xuất bản) [thứ tự trong danh mục tài liệu tham khảo].
 - Đối với danh mục tài liệu tham khảo cuối bài: tài liệu tham khảo bằng tiếng Anh, các tài liệu không phải tiếng Anh cần được dịch sang tiếng Anh và chú thích ở cuối câu, ví dụ: (in Vietnamese), (in French)...
 - Tài liệu tham khảo là các đường link cần bổ sung ngày truy cập.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập (số)**, pp<trang đầu-trang cuối>, số DOI (nếu có)

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn: liệt kê đầy đủ tên tác giả với những tài liệu tham khảo có ≤ 3 tác giả; liệt kê 3 tác giả đầu tiên và theo sau là "et al." khi có từ 4 tác giả trở lên.

Năm xuất bản: năm xuất bản của tài liệu được tham khảo, trích dẫn; Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách...

Tên nguồn có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được *in nghiêng*).

Tập (số): dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này **in đậm**).

Trang đầu-trang cuối là số thứ tự các trang phản ánh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

Nếu có ≥2 tài liệu tham khảo do cùng 1 tác giả/nhóm tác giả, cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a).

Nếu có một số tài liệu tham khảo trong cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: Kitchen (1982, p.39).

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Toà soạn không trả lại bản thảo.
- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.
- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

- Toán học và thống kê
- Khoa học máy tính và thông tin
- Vật lý
- Hóa học
- Khoa học trái đất và môi trường
- Khoa học sự sống
- Khoa học nano
- Khoa học tính toán
- Các lĩnh vực khác của khoa học tự nhiên

2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

- Kỹ thuật dân dụng: kỹ thuật kiến trúc; kỹ thuật xây dựng; kỹ thuật kết cấu và đô thị; kỹ thuật giao thông vận tải; kỹ thuật thủy lợi; kỹ thuật địa chất công trình
- Kỹ thuật điện, kỹ thuật điện tử, kỹ thuật thông tin
- Kỹ thuật cơ khí, chế tạo máy
- Kỹ thuật hóa học
- Kỹ thuật vật liệu và luyện kim
- Kỹ thuật y học
- Kỹ thuật môi trường
- Công nghệ sinh học công nghiệp
- Công nghệ nano
- Kỹ thuật thực phẩm và đồ uống
- Các lĩnh vực khác của khoa học kỹ thuật và công nghệ

3. Khoa học y - dược

- Y học cơ sở
- Y học lâm sàng
- Y học dự phòng
- Dược học
- Các lĩnh vực khác của khoa học y - dược

4. Khoa học nông nghiệp

- Trồng trọt
- Chăn nuôi
- Thú y
- Lâm nghiệp
- Thủy sản
- Công nghệ sinh học trong nông nghiệp, thủy sản
- Các lĩnh vực khác của khoa học nông nghiệp

5. Khoa học xã hội và nhân văn

- Tâm lý học
- Kinh tế và kinh doanh
- Khoa học giáo dục
- Xã hội học
- Pháp luật
- Khoa học chính trị
- Địa lý kinh tế và xã hội
- Thông tin đại chúng và truyền thông
- Lịch sử và khảo cổ học
- Ngôn ngữ học và văn học
- Triết học, đạo đức và tôn giáo
- Nghiên cứu về khu vực và quốc tế
- Các lĩnh vực khác của khoa học xã hội và nhân văn

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

Volume 65 - Number 11 - November 2023

Phát triển bộ khuếch đại laser tử ngoại, băng hẹp điều chỉnh bước sóng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF định hướng nghiên cứu môi trường.

Nguyễn Văn Điệp, Nguyễn Xuân Tú, Phạm Văn Dương, Nguyễn Thị Khánh Vân, Nguyễn Văn Minh, Vũ Văn Thủ, Phạm Hồng Minh

Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến tốc độ cháy cao của vật liệu mang năng lượng trên nền cao su butadiene acrylonitrile có nhóm cacboxyl cuối mạch.

Nguyễn Đức Long, Nguyễn Văn Hùng, Trần Hữu Thành, Đoàn Văn Điệp, Hoàng Văn Hùng

Nghiên cứu *in silico* và *in vitro* về tác động lên quá trình chết theo chương trình của Markhacanasin A trên dòng tế bào ung thư vú MCF-7 thông qua cơ chế kích hoạt caspase-3.

Nguyễn Quốc Trung, Nguyễn Khánh Hưng, Ngô Trọng Nghĩa, Nguyễn Tấn Phát

Ảnh hưởng của bốc hơi nước ngầm đến nguồn bổ cập tự nhiên cho các thấu kính nước nhạt thuộc dải cồn cát ven biển khu vực Nam Trung Bộ.

Nguyễn Thành Công, Nguyễn Huy Vượng, Vũ Đình Hùng, Phan Việt Dũng, Phạm Tuấn, Vũ Bá Thao, Trần Thị Lựu

Đặc điểm của các nodule sắt-mangan chứa niken, coban trong sa khoáng cromit khu vực Cổ Định, Thanh Hóa.

Lê Tiến Dũng, Trần Văn Đức, Nguyễn Hữu Trọng, Nguyễn Khắc Giảng, Tô Xuân Bản, Nguyễn Thị Ly Ly

Đánh giá khả năng kháng chất tẩy rửa của vi khuẩn *Salmonella enterica* phân lập từ thịt gà tại Hà Nội.

Nguyễn Tuấn Thành, Ninh Thị Hạnh, Phạm Văn Quân, Nguyễn Hùng Thanh, Vũ Khánh Vân, Nguyễn Thành Trung

Graphene tách nhiệt biến tính với polyvinyl alcohol ứng dụng làm sơn nước dẫn điện trên cơ sở polyurethane.

Lê Ngọc Điệp, Nguyễn Thị Kim Oanh, Lê Hồ Phương Thảo, Nguyễn Duy Linh, Đặng Mậu Chiến, Đoàn Đức Chánh Tín

Mô hình số một chiều mô phỏng sạt lở đất trên mái dốc lớn: Lý thuyết và kiểm chuẩn với mô hình giải tích.

Phạm Văn Khôi, Vũ Văn Nghi

Ước lượng dòng điện phụ tải trạm điện kéo đường sắt đô thị.

Trần Văn Khôi

Chế tạo và tính chất vật liệu composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$.

Bùi Thị Hằng, Doãn Hà Thắng

Đánh giá vòng đời hệ thống quản lý chất thải rắn sinh hoạt tại TP Hồ Chí Minh.

Lê Phương Giang, Trịnh Hữu Hải

Ảnh hưởng của nồng độ Ce^{3+} lên cấu trúc và tính chất quang của vật liệu nano ZnO chế tạo bằng phương pháp sol-gel.

Đặng Thị Bích Hợp, Nguyễn Văn Cường, Hoàng Quốc Thuận, Lê Tiến Hà, Nguyễn Văn Quang, Nguyễn Văn Cường, Phạm Thị Lan Hương

Mô hình tính toán chi phí vòng đời sản phẩm cho xe vận tải Kamaz.

Vũ Ngọc Tuấn, Nguyễn Trung Kiên, Lê Đình Sơn, Trần Văn An, Phùng Tuấn Anh, Nguyễn Thanh Dương

1 Development of a tunable, narrow, and ultraviolet Ce:LiCAF crystal multipass laser amplifier for environmental application.

Van Diep Nguyen, Xuan Tu Nguyen, Van Duong Pham, Thi Khanh Van Nguyen, Van Minh Nguyen, Van Thu Vu, Hong Minh Pham

6 Study on the influence of some factors on the high burning rate of energy-carrying materials based on acrylonitrile butadiene rubber with end-chain carboxyl group

Duc Long Nguyen, Van Hung Nguyen, Huu Thanh Tran, Van Diep Doan, Van Hung Hoang

11 *In silico* and *in vitro* study on apoptosis in MCF-7 human breast cancer cells lines via caspase-3 activation of Markhacanasin A.

Quoc Trung Nguyen, Khanh Hung Nguyen, Trong Nghia Ngo, Tan Phat Nguyen

16 Effects of groundwater evaporation on the natural recharge to groundwater lenses residing in coastal dunes in Southern Central Vietnam.

Thanh Cong Nguyen, Huy Vuong Nguyen, Dinh Hung Vu, Viet Dung Phan, Tuan Pham, Ba Thao Vu, Thi Luu Tran

23 Characteristics of iron-manganese nodules containing nickel and cobalt in chromite deposits in Co Dinh, Thanh Hoa province.

Tien Dung Le, Van Duc Tran, Huu Trong Nguyen, Khac Giang Nguyen, Xuan Ban To, Thi Ly Ly Nguyen

32 Disinfectant resistance of *Salmonella enterica* isolated from retail chicken in Hanoi, Vietnam.

Tuan Thanh Nguyen, Thi Hanh Ninh, Van Quan Pham, Hung Thanh Nguyen, Khanh Van Vu, Thanh Trung Nguyen

37 Graphene thermally modified with polyvinyl alcohol applied as conductive water-based paints based on polyurethane

Ngoc Diep Le, Thi Kim Oanh Nguyen, Ho Phuong Thao Le, Duy Linh Nguyen, Mau Chien Dang, Duc Chanh Tin Doan

42 One-dimensional numerical model of landslide over high-steep slopes: Theory and verification to the analytical solution.

Van Khoi Pham, Van Nghi Vu

47 Load-current demand forecasting in substations of urban railway lines.

Van Khoi Tran

52 Fabrication and properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composite materials.

Thi Hang Bui, Ha Thang Doan

57 Life cycle assessment of municipal solid waste management systems in Ho Chi Minh City.

Phuong Giang Le, Huu Hai Trinh

63 Effect of the Ce^{3+} concentration on the crystallite structure and optical properties of ZnO nanomaterials synthesised by sol-gel method.

Thi Bích Hợp, Van Cuong Nguyen, Quoc Thuan Hoang, Tien Ha Le, Van Quang Nguyen, Van Cuong Nguyen, Thi Lan Huong Pham

69 Mathematical model for the calculation of the life cycle cost of the Kamaz truck.

Ngoc Tuan Vu, Trung Kien Nguyen, Dinh Son Le, Van An Tran, Tuan Anh Phung, Thanh Duong Nguyen