



p-ISSN 1859-4794 * e-ISSN 2615-9929

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

B

Tập 64 - Số 6 - Tháng 6 năm 2022

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 Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Trần Thanh Hải - Trường Đại học Mỏ - Địa chất
Phạm Huy Khang - Trường Đại học Giao thông Vận tải
Phạm Gia Khánh - Chủ tịch 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 - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Lê Quan Nghiêm - Trường Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh
Mai Trọng Nhuận - Đại học Quốc gia Hà Nội
Trần Hữu Phúc - Hội đồng GS 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

PHÓ TỔNG BIÊN TẬP PHỤ TRÁCH

Nguyễn Thị Hương Giang

PHÓ TỔNG BIÊN TẬP

Nguyễn Thị Hải Hằng

TRƯỞNG BAN BIÊN TẬP

Phạm Thị Minh Nguyệt

TRƯỞNG BAN TẠP CHÍ ĐIỆN TỬ

Vũ Văn Hưng

TRƯỞNG BAN TRỊ SỰ

Lương Ngọc Quang Hưng

TRÌNH BÀY

Đinh Thị Luận

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 - 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 - President of 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 of 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

EXECUTIVE DEPUTY EDITOR-IN-CHIEF

Nguyen Thi Huong Giang

DEPUTY EDITOR

Nguyen Thi Hai Hang

HEAD OF EDITORIAL BOARD

Pham Thi Minh Nguyet

HEAD OF E-JOURNAL BOARD

Vu Van Hung

HEAD OF ADMINISTRATION

Luong Ngoc Quang Hung

ART DIRECTOR

Đinh Thị Luận

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

Giá: 18000^d

PUBLICATION LICENCE

No. 459/GP-BTTTT 20th July 2021

Từ tính nửa kim loại của triazine $g-C_4N_3$ và $g-C_3N_4$ biến tính với H, Li và nguyên tố nhóm 2p

Phạm Nam Phong*

Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 19/7/2021; ngày chuyển phản biện 22/7/2021; ngày nhận phản biện 12/8/2021; ngày chấp nhận đăng 17/8/2021

Tóm tắt:

Cacbon nitơ dạng graphit $g-C_4N_3$ từ khi được thực nghiệm phát hiện, đặc biệt được coi là một vật liệu đơn lớp với tính chất sắt từ nửa kim loại (half - metal), đã được quan tâm nghiên cứu sâu rộng trong lĩnh vực spintronics (điện tử học spin). Trong công trình này, tác giả trình bày nghiên cứu dựa trên tính toán phiếm hàm mật độ (Density functional theory - DFT) về cấu trúc điện tử và trật tự từ của $g-C_4N_3$ và vật liệu gần gũi của nó là triazine $g-C_3N_4$ được biến tính với H, Li và nguyên tố nhóm 2p. Trước tiên, tính chất sắt từ nửa kim loại của $g-C_4N_3$ được làm sáng tỏ, nhấn mạnh ở mômen từ spin định xứ bởi các điện tử N- sp^2 pyridine. Tiếp đó, các lược đồ khác nhau được đề xuất để biến đổi cấu trúc những vật liệu này nhằm thu được từ tính linh động, hướng tới ứng dụng tiềm năng hơn nữa trong spintronics. Vấn đề then chốt nằm ở tính chất hóa học của H, Li và những nguyên tố nhóm 2p khác tại vị trí N hay C gCN và nút khuyết của mạng tinh thể. Đáng chú ý, trong một số lược đồ bao gồm 2 nguyên tử hấp phụ ở vị trí nút khuyết, tác giả đã thu được những cấu trúc vật liệu nửa kim loại mới với cả 2 cơ chế từ định xứ và linh động đồng tồn tại. Kết quả này được diễn giải thông qua một bức tranh lý - hóa về ảnh hưởng của hiệu ứng chuyển điện tích spin lên cấu trúc điện tử của những vật liệu đơn lớp tiên tiến.

Từ khóa: hấp phụ, nửa kim loại, phiếm hàm mật độ, triazine, từ tính linh động.

Chỉ số phân loại: 1.3

1. Đặt vấn đề

Nửa kim loại là một trong những vật liệu quan trọng với ứng dụng tiềm năng trong lĩnh vực spintronics [1-3]. Cấu trúc điện tử của chúng cho thấy sự đồng tồn tại của bản chất kim loại với một định hướng spin và bản chất bán dẫn với định hướng spin còn lại [4]. Chính đặc điểm khác thường này đã đem lại những ứng dụng thiết yếu như là sinh (generation) và bơm (injection) dòng phân cực hay các bộ lọc (filtering) spin [5]. Từ tính của các nửa kim loại bao gồm cả sắt từ, feri từ và phản sắt từ, hay là feri từ bù trừ hoàn toàn. Nhóm vật liệu này cũng thuộc tâm điểm nghiên cứu của lĩnh vực đang nổi lên là spintronics phản sắt từ [6-11]. Tính chất nửa kim loại đã được phát hiện trong những loại vật liệu khác nhau, như hợp kim Heusler [8, 12], đơn lớp MXenes [13] và cacbon nitơ dạng graphit gCN [14-16]. Nhóm vật liệu này gần đây được quan tâm nghiên cứu sâu rộng bởi tính chất đa dạng cũng như những ứng dụng tiên tiến không chỉ trong spintronics [14] mà còn như một chất xúc tác quang [17].

Vật liệu thuộc nhóm gCN, như triazine $g-C_4N_3$, thu hút sự chú ý từ góc độ nghiên cứu cơ bản cũng như ứng dụng trong spintronics với đặc trưng của một vật liệu đơn lớp nửa kim loại cùng trật tự sắt từ [15, 16] kể từ khi được tổng hợp trong thực nghiệm [18]. Tính chất đặc biệt đó là do các điện tử 2p với hàm lượng lớn các nguyên tử N trong mạng

cacbon gCN. Trong một nghiên cứu gần đây [19], nhóm tác giả đã đề xuất được các lược đồ thiết kế vật liệu với H và các nguyên tố nhóm 2p nhằm biến đổi mạng gCN nửa kim loại này thành bán dẫn từ (magnetic semiconductor), là những vật liệu trọng tâm khác của spintronics [1-3, 6, 7]. Phát hiện thú vị và quan trọng đó cho thấy những mối liên hệ cấu trúc điện tử và chuyển pha cấu trúc từ nửa kim loại tới bán dẫn từ trong vật liệu gCN, thông qua các trạng thái trung gian gọi là bán dẫn spin không gap (Spin gapless semiconductor - SGS), lớp vật liệu đóng vai trò cầu nối giữa nửa kim loại và bán dẫn từ [9, 12, 13, 20-22].

Trong nghiên cứu này, tính toán dựa trên lý thuyết DFT được vận dụng để nghiên cứu cấu trúc điện tử và trật tự từ của $g-C_4N_3$ cùng vật liệu gần gũi với nó là triazine $g-C_3N_4$ [23], được biến tính bằng H, Li với các nguyên tố nhóm 2p. Tác giả tập trung vào bài toán biến tính 2 vật liệu triazine $g-C_4N_3$ và $g-C_3N_4$ nhằm thu được từ tính linh động mà vẫn bảo tồn được tính chất nửa kim loại quý giá. Mục tiêu cuối cùng là tìm kiếm trong số các cấu trúc nửa kim loại mới này những ứng viên hứa hẹn với cả 2 cơ chế từ là định xứ và linh động đồng tồn tại, hướng tới ứng dụng tiềm năng hơn trong spintronics. Trong phần thứ hai, phương pháp nghiên cứu được trình bày chi tiết với các tính toán DFT và mô hình vật liệu. Phần tiếp theo là những đóng góp chính của nghiên cứu với các cấu trúc vật liệu mới và bàn luận về cấu trúc điện tử nhận được. Tác giả đưa ra diễn giải lý - hóa đơn giản cho

*Email: phong.phamnam@hust.edu.vn

Half-metallic magnetism in triazines g-C₄N₃ and g-C₃N₄ tailored with H, Li, and 2p elements

Nam Phong Pham*

School of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology,
1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Received 19 July 2021; revised 12 August 2021; accepted 17 August 2021

Abstract:

The graphitic carbon nitride g-C₄N₃, since its experimental realisation, and particularly being proven a free - standing monolayer with half - metallic ferromagnetism, has drawn growing research interest in spintronics. Here, the author presents a study using density functional calculations, on the electronic structure and magnetic ordering of g-C₄N₃ and its sister monolayer triazine g-C₃N₄, tailored with H, Li, and 2p elements. Half-metallic ferromagnetism of pristine g-C₄N₃ is first elucidated with an emphasis on its localised spin magnetic moments due to pyridinic N-sp² electrons. The author then proposes various scenarios tailoring the structure of these two materials, in order to induce itinerant magnetism therein, towards greater potential applications in spintronics. The key to that problem lies in the chemistry of H, Li, and other 2p atoms at the graphitic N or C and vacant sites of our crystal lattices. Interestingly, in certain elaborate scenarios involving pairs of 2p adatoms at the latter, the author have obtained new half-metallic material structures where both localised and itinerant magnetism mechanisms coexisted. This result is explained in a clear physicochemical picture where the effect of spin - charge transfer shapes the electronic structures of these new monolayers.

Keywords: adsorption, density functional, half - metal, itinerant magnetism, triazine.

Classification number: 1.3

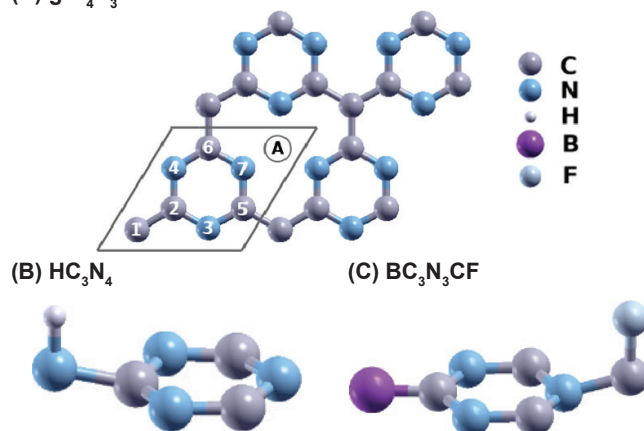
những kết quả thông qua cơ chế chuyển điện tích và tái sắp xếp của các mômen từ spin. Kết luận cùng những triển vọng nghiên cứu được tóm lược trong phần cuối bài báo.

2. Phương pháp nghiên cứu

Các cấu trúc dựa trên gCN trong nghiên cứu được ký hiệu bởi công thức HGC₃N₃AZ (hình 1), với G là nguyên tử (B, C, N) tại vị trí gCN, A tại vị trí nút khuyết mạng tinh thể, Z ở trên A và H tại vị trí G(1). Hình vẽ mô tả 2 trong số những cấu trúc điển hình như vậy và tất cả đều được mô

hình hóa với ô đơn vị (1×1). Để cho ngắn gọn, đôi chỗ khi trình bày thì phân mạng GC₃N₃ của hệ cũng được ký hiệu là C₄N₃ hay C₃N₄ với G tương ứng là nguyên tử C hay N.

(A) g-C₄N₃



Hình 1. Ô cơ sở của g-C₄N₃ và một số cấu trúc HGC₃N₃AZ điển hình.

Tính toán DFT trên cơ sở sóng phẳng được thực hiện với phiên bản PBEsol và HSE06 [24, 25], cài đặt trong bộ phần mềm hóa học tính toán Quantum ESPRESSO [26]. Giả thế Vanderbilt bảo toàn chuẩn tối ưu được lựa chọn trong các tính toán với năng lượng ở ngưỡng 80 Ry [27]. Ô mô phỏng được hồi phục cấu trúc tới khi lực tác dụng lên các nguyên tử và ứng suất dư nhỏ hơn các giá trị ngưỡng là 10⁻³ au và 3 kbar. Bề dày lớp chân không của mô hình khoảng 19 Å, đủ để mô phỏng các hệ 2 chiều. Miền Brillouin được chia lưới điểm (12×12) trong các tính toán với tham số smearing ('gaussian', tham số năng lượng 'degauss=0,005 au') thích hợp cho ô mô phỏng (1×1) đảm bảo hội tụ năng lượng toàn phần đến 1 mRy. Lưới điểm (24×24) được sử dụng trong phần tính toán không tự hợp (non-scf). Phân tích Bader được sử dụng khi ước lượng điện tích riêng phần của các nguyên tử trong ô mạng [28]. Mật độ điện tích và spin được minh họa nhờ chương trình VESTA [29], trong đó định hướng spin lên/xuống và giá trị (+/-) của hiệu mật độ điện tích hay spin được minh họa với màu vàng/lá mạ.

3. Kết quả và bàn luận

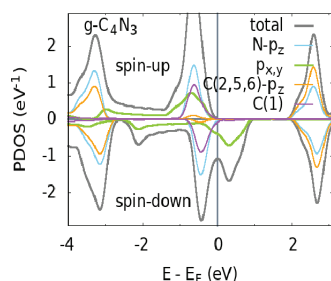
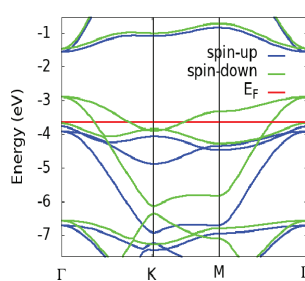
Vấn đề then chốt nằm ở tính chất hóa học của H, Li và những nguyên tố nhóm 2p khác tại vị trí N hay C gCN và nút khuyết của mạng tinh thể. Để thiết kế vật liệu với cấu trúc điện tử và tính chất từ mong muốn, cần phải thử nghiệm những lược đồ biến tính một cách chi tiết. Trong một nghiên cứu có hệ thống về cấu trúc điện tử và trật tự từ của g-C₄N₃, biến tính với H và nguyên tố nhóm 2p, tác giả đã thành công khi thu được tính chất bán dẫn sắt từ và nhất là phản sắt từ trong mạng gCN này [19]. Các thông số cấu trúc như hằng số mạng và độ dài liên kết của các vật liệu thu được từ các lược đồ thiết kế trong nghiên cứu được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Thông số cấu trúc của các hệ nửa kim loại $\text{HGC}_3\text{N}_3\text{AZ}$ khác nhau.

Cấu trúc	a	r_{HG}	r_{GC}	r_{CN}	r_{AN}	r_{AZ}
$\text{g-C}_4\text{N}_3$	4,83		1,44	1,35		
HC_3N_4	4,83	1,05	1,54	1,33		
$\text{C}_3\text{N}_4\text{Li}$	5,02		1,54	1,34	1,58	
$\text{HC}_3\text{N}_4\text{LiF}$	4,87	1,07	1,56	1,33	1,92	1,59
$\text{C}_4\text{N}_3\text{BN}$	4,85		1,43	1,37	1,54	1,48
$\text{C}_4\text{N}_3\text{BF}$	4,85		1,43	1,37	1,53	1,39
$\text{C}_4\text{N}_3\text{CO}$	4,81		1,41	1,37	1,57	1,22
$\text{C}_3\text{N}_4\text{BO}$	4,78		1,42	1,35	1,59	1,29
$\text{BC}_3\text{N}_3\text{CF}$	4,89		1,44	1,38	1,50	1,40

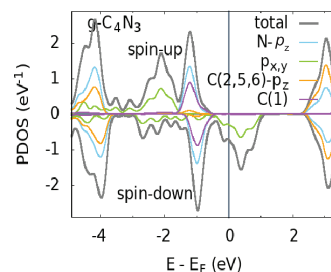
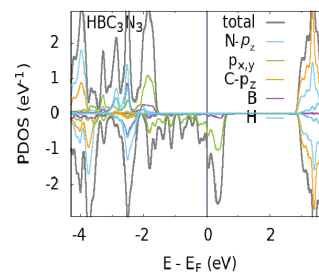
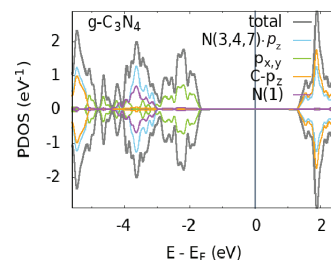
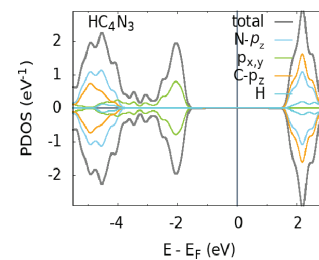
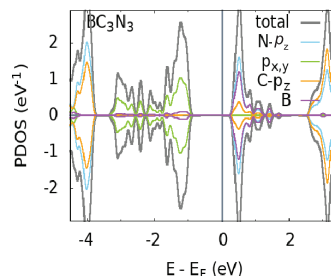
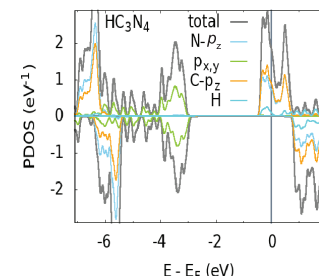
a , r_{HG} , r_{GC} , r_{CN} , r_{AN} và r_{AZ} tương ứng là hằng số mạng cùng các độ dài liên kết trong ô cơ sở (đơn vị Å).

Cấu trúc điện tử của vật liệu gốc $\text{g-C}_4\text{N}_3$ được thể hiện ở hình 2. Mật độ trạng thái riêng phần (PDOS) gồm có các obitan p_z liên kết và phản liên kết C-N gần giá trị năng lượng -4 và 3 eV (hình 2A). Nằm ngay bên dưới mức năng lượng Fermi là các obitan C(1)- và N- p_z không tham gia liên kết. Đặc điểm khác biệt đến từ các điện tử N- sp^2 pyridine với sự bất đối xứng giữa các trạng thái spin lên/xuống của chúng, dẫn đến tính chất nửa kim loại và từ tính. Mức năng lượng Fermi nằm ngay trong vùng hóa trị với phân cực spin - xuống biểu thị bản chất định xứ của những mômen từ spin đóng góp vào tính chất từ của mạng tinh thể này (hình 2B).

(A) PDOS

(B) Dải năng lượng

Hình 2. Cấu trúc điện tử của $\text{g-C}_4\text{N}_3$ tính toán với phiếm hàm PBEsol cho thấy rõ tính chất sắt từ nửa kim loại do các mômen từ spin định xứ N- sp^2 .

Tương phản với vật liệu nửa kim loại này là vật liệu đơn lớp gần gũi của nó gọi là triazine $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [23] với đồ thị PDOS trong hình 3C. Nguyên tử C(1) trong ô mạng $\text{g-C}_4\text{N}_3$ (hình 1) được thay thế bởi N trong triazine $\text{g-C}_3\text{N}_4$ là một chất bán dẫn. Việc thay thế sẽ bơm một điện tử vào mạng $\text{g-C}_4\text{N}_3$, hay ngược lại là một lỗ trống vào mạng $\text{g-C}_3\text{N}_4$ khi thay thế N(1) bởi C [15]. Điện tử/lỗ trống đó sẽ chiếm obitan N- sp^2 . Đối xứng giữa trạng thái spin - lên/xuống của các điện tử N- sp^2 được khôi phục, do đó phân cực spin cũng như từ tính sẽ bị mất đi.

Trong cấu trúc BC_3N_3 (hình 1), khác với C và N ở vị trí gCN, nguyên tử B(1) không còn điện tử p_z sau khi lai hóa. Điều này phản ánh một đặc điểm nổi bật của PDOS với obitan B- p_z giờ đây phải nằm ở trên mức Fermi (hình 3E). Bên cạnh đó, obitan N- sp^2 trước đó nằm thấp hơn obitan N- p_z , giờ đây bị bỏ trống, đã di dời tới vị trí obitan B- p_z . DFT lai HSE cho dự đoán là một chất bán dẫn phi từ trong khi phiếm hàm PBEsol dự đoán một kim loại sắt từ. Bề rộng vùng cấm theo phiếm hàm lai và dạng PBEsol có thể khác nhau đến hơn 1 eV trong những vật liệu này, do vậy việc xác định đúng giá trị bề rộng vùng cấm là tối quan trọng.

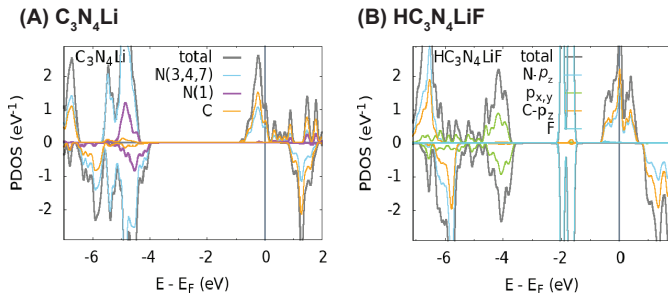
(A)

(B)

(C)

(D)

(E)

(F)

Hình 3. PDOS của GC_3N_3 (A, C, E) với G là nguyên tử (C, N, B) và các hệ được hydro hóa tương ứng (B, D, F), tính toán với phiếm hàm lai HSE cho ô cơ sở nhận được từ hồi phục cấu trúc với phiếm hàm PBEsol.

Có thể thấy, từ tính định xứ là do các điện tử N- sp^2 pyridine, trong khi cơ chế xuất hiện của nó lại được “bật/tắt” bởi các điện tử p_z ở vị trí gCN của vật liệu. Do vậy, vai trò của hydro hóa ở vị trí đó được cho là then chốt trong việc tìm kiếm từ tính linh động. Trước hết, tác giả xem xét triazine được hydro hóa HC_4N_3 (hình 3D). Khi đó, ta chú ý tới sự biến mất của obitan N- p_z không liên kết nằm ngay bên dưới mức Fermi. Nó bị loại ra khỏi hệ các điện tử p_z ,

dịch chuyển về phía orbital liên kết pi C-N và gần hơn về bản chất với orbital lai hóa sp^3 . Ngoài ra, PDOS của HC_4N_3 sẽ tương đồng với $g-C_3N_4$, là một cấu trúc đẳng điện tử với nó. Bên cạnh đó, cấu trúc HBC_3N_3 đẳng điện tử với $g-C_4N_3$ và cấu trúc điện tử của chúng là tương đồng với nhau (hình 3B). Sự khác biệt chỉ đáng kể ở orbital H-B(1) có năng lượng thấp hơn so với $N-sp^2$, mà giờ đây lại là nguồn gốc của tính chất nửa kim loại.

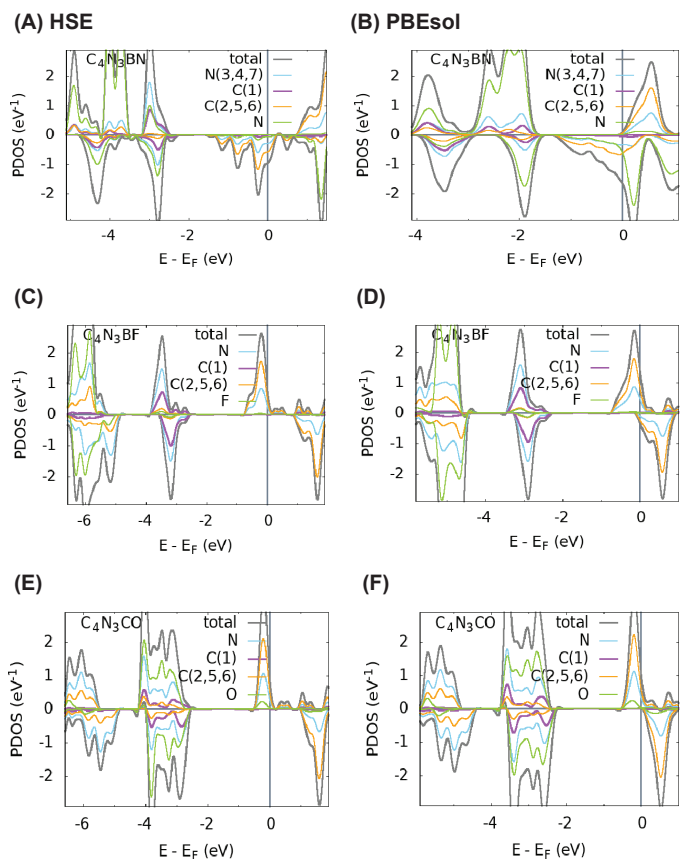
Hệ HC_3N_4 (hình 3F) cho thấy một đặc điểm mới đáng chú ý trong cấu trúc điện tử của nó. Mức năng lượng Fermi nằm trong vùng dẫn với phân cực spin - lên, được hình thành chủ yếu từ điện tử p_z của nguyên tử N và C trong ô cơ sở. Điều này thể hiện rõ tính chất nửa kim loại và từ tính linh động, đối lập với những mômen từ spin $N-sp^2$ định xứ trong mạng $g-C_4N_3$. Vật liệu gốc này rõ ràng thuộc về nhóm M_β , trong khi cấu trúc HC_3N_4 được xếp vào nhóm nửa kim loại M_α [30].

Ta hướng sự chú ý tới vị trí khuyết của mạng tinh thể. Những nghiên cứu trước đó đã chỉ ra rằng, cấu trúc C_4N_3A là bán dẫn phi từ với A là H [19] hay Li [31]. Vai trò của biến tính với Li cũng được khảo sát trong một nghiên cứu triazine $g-C_3N_4$ khác [32]. Trong số các cấu trúc vật liệu được thiết kế, BC_3N_3A là SGS, hoặc bán dẫn từ với bề rộng vùng cấm hẹp [19] và không phải là nửa kim loại nên không được xem xét ở đây.



Hình 4. PDOS từ các tính toán với phiếm hàm HSE của 2 hệ nửa kim loại điển hình với từ tính linh động. (A) $g-C_3N_4$ với Li tại vị trí nút khuyết; (B) $g-C_3N_4$ với H tại vị trí N(1) và Li/F tại vị trí nút khuyết.

Trong khi đó, các cấu trúc C_3N_4A với A là H hoặc Li là nửa kim loại với tính chất sắt từ tương đồng với HC_3N_4 (hình 4). Các lược đồ biến tính vật liệu khác với F và Li tại vị trí khuyết và/hoặc H ở vị trí G(1) của mạng tinh thể, tất cả được tập hợp trong bảng 2. Cũng cần chú ý rằng, so với các hệ trạng thái spin định xứ và mômen từ mang bản chất linh động, các trạng thái mở rộng hay phi định xứ sẽ chịu ảnh hưởng lớn hơn bởi biến dạng nén [33]. Thực tế cho thấy, hoàn toàn có thể thu được từ tính linh động trong những hệ khác được biến tính với Li hay các nguyên tố nhóm $2p$ tại vị trí nút khuyết của mạng tinh thể. Hai trong số những cấu trúc như vậy được thể hiện ở hình 4. Trong cả 2 trường hợp, sự chuyển điện tích từ Li gây ra phân cực spin, đặc biệt là của nguyên tử G(1) trong ô mạng cơ sở.

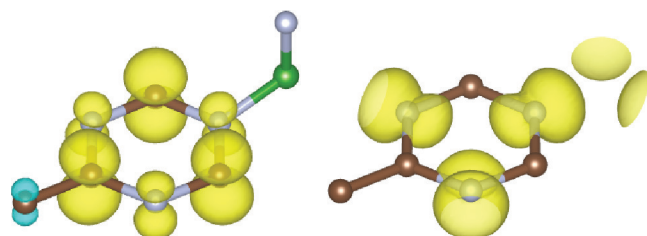


Hình 5. PDOS của C_4N_3AZ với $A=(B, C)$ và $Z=(N, F, O)$ sử dụng phiếm hàm HSE (A, C, E) và PBEsol (B, D, F) (sự đồng tồn tại của các mômen từ spin định xứ C(1)- p_z và linh động C- hay N- p_z được minh họa thêm ở hình 6).

Tiếp đó, xem xét khả năng phân cực spin đối với orbital C(1) không phân cực trong vật liệu $g-C_4N_3$ gốc, với các nguyên tử B và C tại vị trí nút khuyết A. Cấu trúc C_4N_3A trở thành kim loại phi từ, tức là nguyên tử A đã thay đổi triệt để cấu trúc điện tử của mạng $g-C_4N_3$ ban đầu. Do vậy, tác giả trông đợi rằng vai trò của nó cũng sẽ là then chốt trong việc xác định tính chất điện tử và từ của những cấu trúc vật liệu mới này.

Trong cấu trúc C_4N_3BF hay C_4N_3CO với F hay O tương ứng ở trên B hoặc C tại vị trí A, tính chất nửa kim loại quý giá được phục hồi cùng với những đặc điểm đáng chú ý trong cấu trúc điện tử (hình 5). Cả tính chất nửa kim loại và từ tính đều không phụ thuộc vào sự lựa chọn phiếm hàm. Phân cực spin chủ yếu do các điện tử p_z không chỉ của các nguyên tử N mà còn của C (hình 6) thay vì của các điện tử $N-sp^2$ như trong vật liệu gốc $g-C_4N_3$. Mức năng lượng Fermi tương ứng nằm trong vùng dẫn thay vì vùng hóa trị của những vật liệu mới đó và như thế từ tính đã dịch chuyển từ cơ chế định xứ sang linh động. Hơn nữa, dải năng lượng C(1) không phân cực spin trong $g-C_4N_3$ giờ đây lại phân cực spin trong những cấu trúc này, đóng góp khoảng 15% vào phân cực toàn phần của hệ (bảng 2, hình 5 và 6). Kết quả mới đáng chú ý này cho thấy các mômen từ spin định xứ và linh động đồng tồn tại trong những hệ như vậy.

(A) C_4N_3BF

 (B) C_4N_3


Hình 6. Mật độ spin ρ_s của C_4N_3BF và phân mạng C_4N_3 . Spin - lên/xuống được thể hiện bằng màu vàng và lá mạ (giá trị mật đồng mức là 0,007).

Bảng 2. Phân tích Löwdin của các hệ nửa kim loại HGC_3N_3AZ khác nhau.

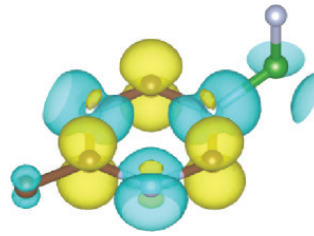
Cấu trúc	p_G	p_C	p_N	p_A	p_Z	$m_{tot/abs}$
g- C_4N_3	0,02	-0,04	0,37			1,00/1,16
HC_3N_4	-0,04	0,22	0,09			1,00/1,09
C_3N_4Li	-0,09	0,25	0,10	0,00		1,00/1,19
HC_3N_4LiF	-0,04	0,25	0,08	0,00	0,00	1,00/1,09
C_4N_3BN	0,12	-0,28	-0,01	-0,04	1,83	1,00/2,90
C_4N_3BF	-0,15	0,31	0,06	0,01	0,01	1,00/1,25
C_4N_3CO	-0,14	0,31	0,05	0,00	0,03	1,00/1,23
C_3N_4BO	-0,09	0,25	0,08	-0,01	0,07	1,00/1,18
BC_3N_3CF	-0,17	0,35	0,02	0,01	0,01	1,00/1,26

p_G, p_C, p_N, p_A và p_Z là (điện tích) phân cực spin của mỗi nguyên tử G, C, N, A và Z trong ô cơ sở (hình 1) với độ từ hóa tổng cộng/tuyệt đối $m_{tot/abs} (\mu_B)$.

Tác giả chọn cấu trúc C_4N_3BF làm đại diện và đưa ra giải thích đơn giản cho những kết quả chính này như sau: mật độ spin ρ_s của hệ ở hình 6A đóng vai trò hỗ trợ sinh động cho cấu trúc điện tử của nó trong hình 5C và 5D. Mômen từ spin định xứ của các điện tử N- sp^2 trong vật liệu gốc g- C_4N_3 trước đó (hình 6B) giờ đây chủ yếu đến từ các điện tử C- p_z linh động và một phần từ các điện tử C(1) định xứ. Cả 2 nguyên tử B và F trong ô mạng gần như không có đóng góp vào phân cực tổng cộng (cột p_A, p_Z của bảng 2). Vai trò của chúng chỉ là gây ra sự chuyển dịch cơ chế từ như vậy.

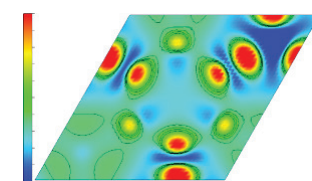
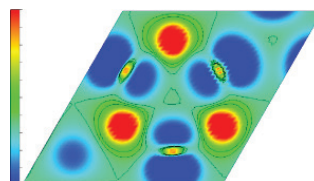
Kết quả này được diễn giải rõ ràng hơn nữa thông qua hiệu mật độ spin $\Delta\rho_s$ (hình 7A), được định nghĩa bằng hiệu số giữa mật độ spin ρ_s của hệ và các phân mạng của nó. Ngoài ra, hiệu ứng chuyển điện tích cũng được đánh giá thông qua hiệu mật độ điện tích $\Delta\rho$, được định nghĩa một cách tương tự và minh họa ở hình 7B. Khi thêm nguyên tử F vào cấu trúc ta thấy điện tích khoảng 1e của B được chuyển cho F (hình 7 và bảng 3), trong khi điện tích 2e còn lại được phân bố đều cho phân mạng C_4N_3 . Hình 7A, 7B và mặt cắt (C, D) cho thấy rõ sự dịch chuyển của phân cực từ các obitan N- sp^2 sang C- p_z .

 (A) $\Delta\rho_s(C_4N_3 + BF)$

 (B) $\Delta\rho(C_4N_3 + BF)$


(C) mặt cắt (0, 0, 1) của hình (A)

(D) mặt cắt (0, 0, 1) của hình (B)



Hình 7. Hiệu mật độ spin $^a\Delta\rho_s$ và điện tích $^b\Delta\rho$ từ C_4N_3BF và các phân mạng của nó, giá trị (+/-) được thể hiện bằng màu vàng/lá mạ với giá trị mật đồng mức 0,01. Các mặt cắt tương ứng và đường đồng mức thể hiện kết quả tốt hơn. $^a\Delta\rho_s(A+B)=\rho_s(AB)-\rho_s(A)-\rho_s(B)$; $^b\Delta\rho(A+B)=\rho(AB)-\rho(A)-\rho(B)$.

Bảng 3. Phân tích điện tích Bader.

Cấu trúc	q_G	q_C	q_N	q_A	q_Z
C_4N_3	3,79	1,47	7,60		
C_4N_3BN	4,20	1,47	8,10	0,00	6,09
C_4N_3BF	4,20	1,52	8,09	0,00	7,98
C_4N_3CO	4,21	1,53	7,60	1,35	8,10

q_G, q_C, q_N, q_A và q_Z tương ứng là số điện tử (trung bình) thuộc về nguyên tử G, C, N, A và Z (bảng 2 và hình 5).

Diễn giải lý - hóa này cũng phù hợp với các trường hợp khác như C_4N_3CO . Điểm khác biệt là C nhường 2 điện tử của nó cho O. Do đó, kết quả với $\rho_s, \Delta\rho_s, \Delta\rho$ và PDOS sẽ tương đồng đối với 2 hệ này và không được thể hiện ở đây (cũng như đối với 2 hệ đẳng điện tử khác là C_3N_4BO và BC_3N_3CF). Trường hợp đáng lưu ý duy nhất là C_4N_3BN , trong đó điện tích 3e của B được chuyển tới 2 phân mạng C_4N_3 và N với phân cực spin ngược nhau, dẫn tới trạng thái cơ bản với trật tự feri từ. Giá trị điện tích spin (điện tích ứng với spin xuống/lên) của chúng khoảng -0,9 và 1,9, vì thế giá trị mômen từ tổng cộng/tuyệt đối sẽ là 1,00/2,90 (hình 5, bảng 2 và 3).

Cơ chế chuyển điện tích và tái sắp xếp của các mômen từ spin nêu trên cũng đưa đến một bức tranh lý - hóa đơn giản, giải thích cho mối liên hệ về cấu trúc điện tử trong các thiết kế vật liệu đơn lớp bán dẫn từ dựa trên vật liệu nửa kim loại triazine g- C_4N_3 [19]. Cụ thể, trong cấu trúc C_4N_3BN , khi được hydro hóa ở vị trí C(1) sẽ thu được một nguyên mẫu bán dẫn phản sắt từ HC_4N_3BN . Nhờ H, chuyển điện tích spin sẽ được tăng cường, với giá trị xấp xỉ -1,8 và 1,8 cho 2 phân mạng nêu trên, dẫn đến giá trị mômen từ 3,6 μ_B của vật liệu [19]. Với 2 cấu trúc còn lại trong bảng 3, tương

ứng sẽ thu được 2 bán dẫn từ lưỡng cực là $\text{HC}_4\text{N}_3\text{BF}$ và $\text{HC}_4\text{N}_3\text{CO}$, những vật liệu với phân cực spin khả dĩ lý thú và hữu ích trong spintronics [34]. Chú ý rằng, các cấu trúc $\text{HC}_4\text{N}_3\text{A}$ tương ứng với A là nguyên tử B hoặc C [19], có đặc trưng cấu trúc điện tử của SGS đóng vai trò trạng thái trung gian trong chuyển pha cấu trúc từ nửa kim loại tới bán dẫn từ của vật liệu gCN này.

4. Kết luận

Tác giả đã trình bày nghiên cứu về từ tính nửa kim loại của một số vật liệu đơn lớp dựa trên cacbon nito gCN $\text{g-C}_4\text{N}_3$ và triazine $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Các lược đồ biến tính vật liệu khác nhau với H, Li và nguyên tố nhóm 2p được đề xuất dựa trên tính toán DFT, nhằm thiết kế những cấu trúc vật liệu 2 chiều mới với cấu trúc điện tử và từ tính mong muốn. Bằng cách làm sáng tỏ tính chất sắt từ nửa kim loại với mômen từ spin định xứ của các điện tử N- sp^2 pyridine cho thấy vai trò then chốt của H, Li và những nguyên tố nhóm 2p khác tại vị trí N hay C gCN cũng như nút khuyết của mạng tinh thể. Ở những lược đồ nhất định, với H tại vị trí gCN và Li/F tại nút khuyết, nghiên cứu đã thành công với những cấu trúc vật liệu nửa kim loại mới mang từ tính linh động. Hơn nữa, với cặp nguyên tử của những nguyên tố nhóm 2p ở vị trí nút khuyết, tác giả thu được những cấu trúc vật liệu nửa kim loại mới mà cả 2 cơ chế từ định xứ và linh động đồng tồn tại. Kết quả đáng chú ý này được diễn giải bằng một bức tranh lý - hóa về ảnh hưởng của hiệu ứng chuyển điện tích spin lên cấu trúc điện tử của chúng. Những vật liệu đơn lớp tiên tiến này có tiềm năng rất lớn, từ góc độ nghiên cứu cơ bản và ứng dụng, hướng tới những linh kiện thế hệ tiếp theo của spintronics.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.01-2017.359. Tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke (2007), "Spintronics: A challenge for materials science and solid-state chemistry", *Angew. Chem. Int. Edit.*, **46**(5), pp.668-699, DOI: 10.1002/anie.200601815.
- [2] I. Zutic, J. Fabian, S.D. Sarma (2004), "Spintronics: Fundamentals and applications", *Rev. Mod. Phys.*, **76**(2), pp.323-410, DOI: 10.1103/RevModPhys.76.323.
- [3] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, et al. (2001), "Spintronics: A spin-based electronics vision for the future", *Science*, **294**(5546), pp.1488-1495, DOI: 10.1126/science.1065389.
- [4] M.I. Katsnelson, V.Y. Irkhin, L. Chioncel, et al. (2008), "Half - metallic ferromagnets: From band structure to many - body effects", *Rev. Mod. Phys.*, **80**(2), DOI: 10.1103/RevModPhys.80.315.
- [5] A. Hirohata, K. Takanashi (2014), "Future perspectives for spintronic devices", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**(19), DOI: 10.1088/0022-3727/47/19/193001.
- [6] V. Baltz, A. Manchon, M. Tsoi, et al. (2018), "Antiferromagnetic spintronics", *Rev. Mod. Phys.*, **90**(1), DOI: 10.1103/revmodphys.90.015005.
- [7] T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley, et al. (2016), "Antiferromagnetic spintronics", *Nat. Nanotechnol.*, **11**(3), pp.231-241.
- [8] R. Sahoo, L. Wollmann, S. Selle, et al. (2016), "Compensated ferrimagnetic tetragonal Heusler thin films for antiferromagnetic spintronics", *Adv. Mater.*, **28**(38), pp.8499-8504, DOI: 10.1002/adma.201602963.
- [9] G.Y. Gao, K.L. Yao (2013), "Antiferromagnetic half - metals, gapless half - metals, and spin gapless semiconductors: The DO_3 -type Heusler alloys", *Appl. Phys. Lett.*, **103**(23), DOI: 10.1063/1.4840318.
- [10] X. Hu (2011), "Half - metallic antiferromagnet as a prospective material for spintronics", *Adv. Mater.*, **24**(2), pp.294-298, DOI: 10.1002/adma.201102555.

- [11] H. Akai, M. Ogura (2006), "Half - metallic diluted antiferromagnetic semiconductors", *Phys. Rev. Lett.*, **97**(2), DOI: 10.1103/physrevlett.97.026401.
- [12] Y. Du, G.Z. Xu, X.M. Zhang, et al. (2013), "Crossover of magnetoresistance in the zero - gap half - metallic Heusler alloy Fe_2CoSi ", *Europhys. Lett.*, **103**(3), DOI: 10.1209/0295-5075/103/37011.
- [13] G. Gao, G. Ding, J. Li, et al. (2016), "Monolayer MXenes: Promising half - metals and spin gapless semiconductors", *Nanoscale*, **8**(16), pp.8986-8994.
- [14] X. Zhang, M. Zhao, A. Wang, et al. (2013), "Spin - polarization and ferromagnetism of graphitic carbon nitride materials", *J. Mater. Chem. C*, **1**(39), DOI: 10.1039/c3tc31213e.
- [15] A. Du, S. Sanvito, S.C. Smith (2012), "First - principles prediction of metal - free magnetism and intrinsic half - metallicity in graphitic carbon nitride", *Phys. Rev. Lett.*, **108**(19), DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.197207.
- [16] X. Li, S. Zhang, Q. Wang (2013), "Stability and physical properties of a tri - ring based porous $\text{g-C}_4\text{N}_3$ sheet", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**(19), DOI: 10.1039/C3CP44660C.
- [17] W.J. Ong, L.L. Tan, Y.H. Ng, et al. (2016), "Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) - based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?", *Chem. Rev.*, **116**(12), pp.7159-7329, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00075.
- [18] J.S. Lee, X. Wang, H. Luo, et al. (2010), "Fluidic carbon precursors for formation of functional carbon under ambient pressure based on ionic liquids", *Adv. Mater.*, **22**(9), pp.1004-1007, DOI: 10.1002/adma.200903403.
- [19] N.P. Pham, T.N. Nguyen, T.L. Pham, et al. (2021), "From half - metallic to magnetic semiconducting triazine $\text{g-C}_4\text{N}_3$: computational designs and insight", *RSC Adv.*, **11**(62), pp.38944-38948.
- [20] X. Wang, Z. Cheng, G. Zhang, et al. (2020), "Spin gapless semiconductors for future spintronics and electronics", *Phys. Rep.*, **888**, DOI: 10.1016/j.physrep.2020.08.004.
- [21] D. Rani, L. Bainsla, A. Alam, et al. (2020), "Spin gapless semiconductors: Fundamental and applied aspects", *J. Appl. Phys.*, **128**(22), DOI: 10.1063/5.0028918.
- [22] Z. Yue, Z. Li, L. Sang, et al. (2020), "Spin gapless semiconductors", *Small*, **16**(31), DOI: 10.1002/sml.201905155.
- [23] E. Kroke, M. Schwarz, E.H. Bordon, et al. (2002), "Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichlorotri-s-triazine to graphitic C_3N_4 structures", *New J. Chem.*, **26**(5), pp.508-512.
- [24] J.P. Perdew, Ruzsinszky, G.I. Csonka, et al. (2008), "Restoring the density - gradient expansion for exchange in solids and surfaces", *Phys. Rev. Lett.*, **100**(13), DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.
- [25] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof (2006), "Erratum: Hybrid functionals based on a screened coulomb potential", *J. Chem. Phys.*, **124**(21), DOI: 10.1063/1.2204597.
- [26] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, et al. (2017), "Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO", *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**(46), DOI: 10.1088/1361-648X/aa8f79.
- [27] M. Schlipf, F. Gygi (2015), "Optimisation algorithm for the generation of ONCV pseudopotentials", *Comput. Phys. Commun.*, **196**, pp.36-44, DOI: 10.1016/j.cpc.2015.05.011.
- [28] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman (2009), "A grid - based Bader analysis algorithm without lattice bias", *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**(8), DOI: 10.1088/0953-8984/21/8/084204.
- [29] K. Momma, F. Izumi (2011), "VESTA3 for three - dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", *J. Appl. Cryst.*, **44**(6), pp.1272-1276, DOI: 10.1107/S0021889811038970.
- [30] J.M.D. Coey, S. Sanvito (2002), "Half - metallic ferromagnetism: Example of CrO_2 (invited)", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**(10), DOI: 10.1063/1.1447879.
- [31] A. Hashmi, T. Hu, J. Hong (2014), "Transition from half metal to semiconductor in Li doped $\text{g-C}_4\text{N}_3$ ", *J. Appl. Phys.*, **115**(12), DOI: 10.1063/1.4869778.
- [32] L. Ruan, G. Xu, L. Gu, et al. (2015), "The physical properties of Li-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ monolayer sheet investigated by the first-principles", *Mater. Res. Bull.*, **66**, pp.156- 162, DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.02.044.
- [33] I. Galanakis, K. Ozdogan, E. Sasioglu (2012), "Half - metallic antiferromagnetism in Cr_{2-x}Se ($0 \leq x \leq 1$): A first - principles study", *Phys. Rev. B*, **86**(13), DOI: 10.1103/physrevb.86.134427.
- [34] X. Li, X. Wu, Z. Li, et al. (2012), "Bipolar magnetic semiconductors: A new class of spintronics materials", *Nanoscale*, **4**, pp.5680-5685, DOI: 10.1039/C2NR31743E.

Nghiên cứu cơ chế ghép mạch và sulfo hóa của màng dẫn proton sử dụng trong pin nhiên liệu hydro

Đinh Trần Trọng Hiếu^{1,2}, Lâm Hoàng Hảo^{1,2}, Trần Thanh Danh^{1,2}, Trần Hoàng Long^{1,2}, Nguyễn Tiến Cường³,
Trần Văn Mẫn^{1,2}, Trương Thị Hồng Loan^{1,2}, Trần Duy Tập^{1,2*}

¹Trường 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

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

³Trường 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 24/9/2021; ngày chuyển phản biện 28/9/2021; ngày nhận phản biện 18/10/2021; ngày chấp nhận đăng 22/10/2021

Tóm tắt:

Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) ghép poly(styrene sulfonic acid) màng điện giải polymer (ETFE-PEM) được tổng hợp ghép mạch khơi mào bởi bức xạ gamma từ nguồn ⁶⁰Co thông qua 3 bước: (i) Chiếu xạ, (ii) Ghép polystyrene vào phim ETFE (PS-g-ETFE) và (iii) Sulfo hóa (ETFE-PEM). Cơ chế ghép mạch và sulfo hóa của ETFE-PEM với mức độ ghép 22% và sulfo hóa 93% được nghiên cứu bởi phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹³C rắn (solid ¹³C NMR), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM). Các kết quả cho thấy, styrene được ghép vào polymer nền ETFE bằng phản ứng phá vỡ liên kết π được gây ra bởi các gốc tự do và tạo thành chuỗi polystyrene trên bề mặt pha tinh thể. Các styrene vào sau vẫn tiếp tục khuếch tán vào sâu trong màng từ hai mặt do sự chênh lệch gradient nồng độ. Quá trình ghép mạch xảy ra trên cả vị trí C-H và C-F của mạch polymer ETFE nền, nhưng tại vị trí C-F nhiều hơn, trong khi đó các phản ứng sulfo hóa để tạo màng dẫn proton chỉ xảy ra tại vị trí para trên vòng thơm của polystyrene. Các phản ứng phụ, sản phẩm thứ cấp của quá trình ghép và sulfo hóa không được tìm thấy trên các phổ ¹³C NMR, FT-IR thu được, chứng tỏ các quá trình ghép, sulfo hóa đã được kiểm soát tốt.

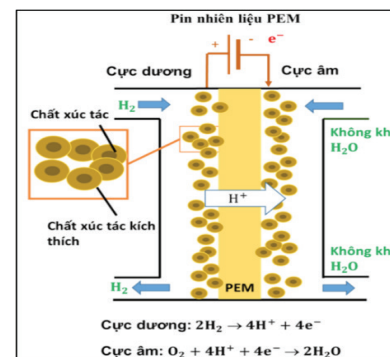
Từ khóa: ETFE, ghép mạch bức xạ, màng dẫn proton, pin nhiên liệu.

Chỉ số phân loại: 1.3

1. Mở đầu

Pin nhiên liệu màng trao đổi proton sử dụng hydro là thiết bị điện hóa chuyển năng lượng phản ứng hóa học của nhiên liệu hydro tại các điện cực thành năng lượng điện. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của pin nhiên liệu hydro được trình bày ở hình 1. Pin nhiên liệu cho hiệu suất cao nhất (khoảng 65%) khi so với các thiết bị điện hóa như siêu tụ điện, pin sạc... [1] nên phù hợp cho các ứng dụng trong nguồn điện đồng phát cung cấp trong hộ gia đình, các tòa nhà, bệnh viện... Ngoài ra, pin nhiên liệu hydro còn được sử dụng như là nguồn cung cấp điện cho các phương tiện giao thông vận tải, đặc biệt là xe ô tô [2]. Một công bố trên tạp chí quốc tế về năng lượng hydro dự đoán đến năm 2035, xe ô tô chạy bằng pin nhiên liệu hydro trên toàn cầu sẽ chiếm khoảng 20% tổng số phương tiện giao thông và tăng lên đến 60% hoặc cao hơn vào năm 2045 [3].

Thách thức lớn nhất hiện nay để ứng dụng rộng rãi pin nhiên liệu hydro như là một nguồn năng lượng mới vào đời sống là thiết bị này phải có giá thành cạnh tranh cùng với những tính chất của màng dẫn proton (hay màng điện cực polymer - PEM) chẳng hạn như tính dẫn proton, độ bền cơ lý, tính thấm thấu khí thấp, độ bền hóa học và độ bền nhiệt cao... để pin nhiên liệu hoạt động một cách ổn định, lâu dài và hiệu quả. Vật liệu thương mại màng dẫn proton Nafion đang được sử dụng phổ biến nhất cho pin nhiên liệu xe hơi [4]. Tuy nhiên, Nafion đang gặp phải một số hạn chế là tính thấm thấu khí qua màng cao, chỉ hoạt động trong khoảng nhiệt độ tương



Hình 1. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của pin nhiên liệu hydro.

đối thấp (<80°C) và có giá thành cao. Hơn nữa, tại điều kiện hoạt động khô khan hơn (>80°C, độ ẩm RH<50%), tính dẫn proton của Nafion giảm xuống, dẫn đến làm giảm hiệu quả hoạt động của pin [4]. Đó là lý do có rất nhiều nghiên cứu đang triển khai để tìm vật liệu mới thay thế Nafion [5, 6]. Phim ETFE có tính kháng bức xạ và ít bị khâu mạch do bức xạ hơn so với PTFE, dẫn đến tốc độ phản ứng trùng hợp ghép mạch nhanh hơn đáng kể so với PTFE [7]. Do đó, vật liệu màng dẫn proton ETFE-PEM tổng hợp bằng phương pháp ghép mạch polymer khơi mào bằng bức xạ hạt nhân là một trong những ứng viên tiềm năng trong các vật liệu màng dẫn proton mới đang được nghiên cứu để cạnh tranh với Nafion [8-11].

Phương pháp tổng hợp chiếu xạ ghép mạch khơi mào các phản ứng bằng cách chiếu xạ vật liệu bởi bức xạ hạt nhân nên không cần

*Tác giả liên hệ: Email: tdtap@hcmus.edu.vn

Study on the mechanism of graft polymerization and sulfonation of proton exchange membranes for fuel cell

Tran Trong Hieu Dinh^{1,2}, Hoang Hao Lam^{1,2},
Thanh Danh Tran^{1,2}, Hoang Long Tran^{1,2},
Tien Cuong Nguyen³, Van Man Tran^{1,2},
Thi Hong Loan Truong^{1,2}, Duy Tap Tran^{1,2*}

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

²Vietnam National University - Ho Chi Minh City,

Linh Trung Ward, Thu Duc District, Ho Chi Minh City, Vietnam

³University of Science, Vietnam National University - Hanoi,

334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

Received 24 September 2021; revised 18 October 2021; accepted 22 October 2021

Abstract:

Poly (styrenesulfonic acid)-grafted poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) polymer electrolyte membrane (ETFE-PEM) applied for fuel cells was prepared by radiation induced-grafting using gamma-ray from ⁶⁰Co source based on three steps (i) irradiation, (ii) polystyrene-grafted poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) (PS-g-ETFE), and (iii) sulfonation (ETFE-PEM). Mechanism of grafting and sulfonation of ETFE-PEM with grafting degree of 22% and sulfonation degree of 93% was revealed by solid ¹³C nuclear magnetic resonance (solid ¹³C NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The obtained results indicated that the styrene was grafted on the matrix of ETFE polymer by the π bond-breaking reaction which could be attributed to free radicals and formed the polystyrene chain at the surfaces of crystalline phases. The styrene migrated deep into the membrane due to the concentration gradient. The grafting reactions occurred at sites of C-H and C-F in the ETFE backbone but dominantly at the C-F sites while the sulfonation took place at the para position of polystyrene. The signatures related to side (secondary) reactions and by-products were not observed in the spectra indicating that the graft polymerization and sulfonation are well-controlled.

Keywords: ETFE, fuel cell, proton exchange membrane, radiation induced-grafting.

Classification number: 1.3

thêm bất kỳ hóa chất nào và có thể tổng hợp mẫu với quy mô lớn trong thời gian ngắn tại nhiệt độ phòng mà các phương pháp tổng hợp vật lý, hóa học truyền thống khác không thể so sánh [8-11]. Trong các nghiên cứu trước đây, cơ chế ghép mạch bởi monomer styrene vào polymer nền ETFE và sau đó là phản ứng sulfo trên phim đã ghép mạch để tạo thành màng dẫn proton vẫn chưa được làm rõ hoàn toàn bởi các phương pháp quang phổ như FT-IR hoặc Raman [10, 12, 13]. Lý do chủ yếu của tồn tại nêu trên là phổ FT-IR cho quá nhiều đỉnh chồng chập lên nhau trong khi phổ Raman cho nền phonon huỳnh quang rất lớn khiến cho các đỉnh đặc trưng

của mẫu bị chìm sâu trong nền phonon, gây khó khăn trong phân tích phổ và định danh các liên kết. Để vượt qua những thách thức nêu trên, trong nghiên cứu này, phổ ¹³C NMR rắn đã được sử dụng bởi vì phổ này rất nhạy với từng vị trí carbon trong màng (ngay cả với hàm lượng rất nhỏ). Ngoài ra, phổ ¹³C NMR có độ phân giải rất tốt, chỉ thể hiện một đỉnh đặc trưng duy nhất cho từng vị trí carbon nên rất thuận lợi trong định danh hay phân tích phổ. Làm sáng tỏ cơ chế ghép mạch trong phim ETFE ban đầu có ý nghĩa rất quan trọng trong việc hiểu được cơ chế động học của quá trình ghép mạch, độ dài chuỗi ghép mạch, phân bố của vật liệu ghép mạch và sự tương tác của vật liệu ghép mạch với phim ETFE ban đầu. Trong khi đó, xác định được cơ chế sulfo hóa trong phim polystyrene-grafted poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) (PS-g-ETFE) có ý nghĩa quan trọng trong việc hiểu được sự phân bố nhóm -HSO₃ và tính dẫn proton của màng. Đó là cơ sở để cải thiện mức độ ghép mạch (GD), sự phân bố của chúng, rộng hơn là cải thiện hiệu quả hoạt động và độ bền của màng.

2. Thực nghiệm

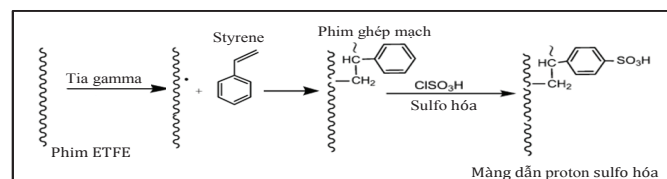
2.1. Tổng hợp mẫu

Phim ETFE với bề dày 50 μ m được mua từ Công ty Asahi Glass (Nhật Bản) có khối lượng riêng là 1,74 g/cm³, điểm nóng chảy tại 255-280°C, độ bền kéo ở 23°C là 47 MPa và độ giãn dài là 300%. Các tấm phim được chiếu xạ bằng tia gamma từ nguồn ⁶⁰Co với suất liều chiếu 15 kGy/giờ và liều chiếu 15 kGy trong môi trường khí argon ở nhiệt độ phòng. Sau khi chiếu xạ, phim được ngâm trong dung dịch styrene trong toluene ở 60°C để tạo thành phim ETFE PS-g-ETFE. Sau đó, mẫu PS-g-ETFE được ngâm trong axit chlorosulfonic 0,2 M trong 1,2-dichloroethane ở 50°C trong 6 giờ rồi rửa sạch bằng nước tinh khiết ở 50°C trong 24 giờ để thu được màng dẫn proton PSSA ghép mạch ETFE (ETFE-PEMs) [8-11]. Quy trình tổng hợp mẫu được minh họa ở hình 2. GD được xác định như sau:

$$GD(\%) = 100 \times (W_g - W_0) / W_0$$

trong đó W_0 và W_g lần lượt là khối lượng của phim trước và sau khi trùng hợp ghép.

Trong bài báo này, phim PS-g-ETFE và màng ETFE-PEM có GD=22% được nghiên cứu.



Hình 2. Quy trình tổng hợp phim ghép mạch PS-g-ETFE và màng dẫn proton ETFE-PEM bằng chiếu xạ gamma từ nguồn ⁶⁰Co.

2.2. Thực nghiệm đo mức độ sulfo hóa và khả năng trao đổi ion (IEC)

Mức độ sulfo hóa được xác định là tỷ lệ mol của axit sulfonic trên các đơn vị monomer của chuỗi polymer được ghép. Sulfo hóa có thể được xác định bằng cách sử dụng kết quả phân tích chuẩn độ bằng công thức sau:

$$SD (\%) = 0,01 V_{\text{NaOH}} M \times 100(100 + GD) / (W_{\text{dry}} \times GD)$$

trong đó V_{NaOH} là thể tích (ml) dung dịch NaOH 0,01 M; W_{dry} là khối lượng của màng được sấy chân không ở 40°C cho đến khi ghi nhận được khối lượng không đổi [9].

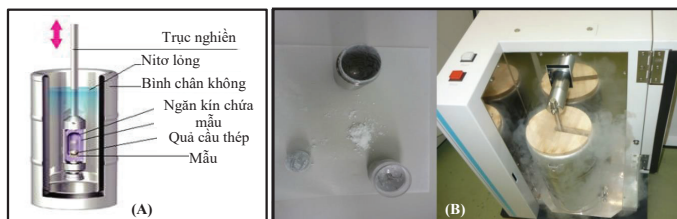
Trong bài báo này, ETFE-PEM có GD=22% và mức độ sulfon hóa có SD=93%. Khả năng IEC của màng được định nghĩa là một mol của nhóm axit sulfonic trên trọng lượng màng khô (mmol/g) và được xác định bằng cách sử dụng kết quả phân tích chuẩn độ ở nhiệt độ phòng. Các màng có nhóm sulfo (H^+) đầu tiên được chuyển đổi thành sulfonat (Na^+) bằng cách ngâm trong dung dịch NaCl nồng độ 3 M trong nước ở 50°C trong 7 giờ. Lượng HCl giải phóng khỏi màng sau đó được xác định bằng cách chuẩn độ sử dụng dung dịch NaOH 0,01 M và máy chuẩn độ tự động (Hiranuma com-555). Do đó, các giá trị IEC có thể được xác định bằng cách sử dụng kết quả chuẩn độ bởi công thức sau:

$$\text{IEC (mmol/g)} = 0,01 V_{\text{NaOH}} / (W_{\text{dry}}) [9].$$

Trong nghiên cứu này, màng ETFE-PEM có giá trị IEC=1,4 mmol/g được sử dụng.

2.3. Thực nghiệm chuẩn bị mẫu bột

Các phim ETFE ban đầu, phim ghép mạch PS-g-ETFE và màng dẫn proton ETFE-PEM dạng rắn được cắt nhỏ và cho vào ngăn chứa hình trụ rỗng bằng thép không gỉ của thiết bị nghiền mẫu. Phía trên mẫu đặt một quả cầu thép, mẫu và quả cầu thép nằm trong ngăn chứa bằng thép không gỉ được gắn vào một thanh nghiền. Cho thanh nghiền vào nitor lỏng (77K) để đông băng mẫu. Bước tiếp theo gắn thanh nghiền vào máy nghiền mẫu JFC. Sau đó, thanh nghiền chuyển động lên và xuống, làm cho quả cầu thép bên trong nghiền mẫu thành bột mịn (hình 3).



Hình 3. Mô hình thiết bị nghiền mẫu (A), máy JFC và mẫu sau khi nghiền (B).

2.4. Thực nghiệm đo phổ ^{13}C NMR rắn

Phổ ^{13}C NMR của các mẫu được đo bằng hệ Bruker Avance III 400 MHz tại Viện Năng lượng Nguyên tử Nhật Bản (Chi nhánh Takasaki). Hệ đo có tần số hoạt động 75,5 MHz và 300,1 MHz tương ứng cho ^{13}C NMR và ^1H NMR. Mẫu khi đo được đặt trong rotor ZrO_2 có đường kính 4 mm. Tần số magic-angle spinning (MAS) được thiết lập khi đo là 10 kHz và nhiệt độ của mẫu là 298K. Tổng số lần quét 600-2.500 được thu nhận trên một phổ rộng 23 kHz với độ trễ lặp lại 5 s để có đủ thống kê. Trong nghiên cứu này, đầu dò BBF/1 H bằng thông rộng được sử dụng. Ngoài ra, kỹ thuật khử ghép ^1H CP/MAS ^{13}C của các mẫu cũng được thực hiện bởi sự tương tác lưỡng cực với các proton có độ giàu cao bên cạnh khiến cho độ rộng đỉnh ^{13}C NMR được quan sát là khá rộng (khoảng

10 kHz). Với khoảng dịch chuyển hóa học rộng (khoảng 200 ppm hoặc 23 kHz) được quan sát, sự mở rộng đỉnh phổ ^{13}C NMR gây trở ngại trong việc phân tích tần số cộng hưởng theo độ dịch chuyển hóa học của chúng. Nếu không có sự loại bỏ ghép lưỡng cực này, phổ ^{13}C NMR và NMR rắn nói chung không cung cấp thông tin cấu trúc hữu ích. Kỹ thuật khử ghép điều khiển “lật” spin proton tại tốc độ đủ nhanh so với tương tác lưỡng cực ^{13}C - ^1H , khi đó đỉnh cộng hưởng được quan sát trong phổ ^{13}C NMR rắn sẽ không bị mở rộng do các tương tác lưỡng cực spin hạt nhân.

2.5. Thực nghiệm đo phổ FT-IR

Phổ FT-IR được đo bởi máy quang phổ hồng ngoại IRAffinity-1 với số lần quét phổ là 64 và độ phân giải là 4 cm trong vùng từ 400 đến 7.000 cm^{-1} . Chú ý rằng, trong nghiên cứu này, các mẫu được đo dưới dạng màng rắn nên có thể đo trực tiếp mà không cần trộn với KBr.

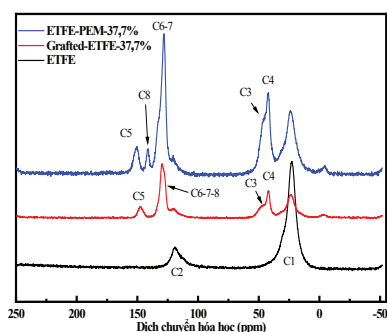
2.6. Thực nghiệm đo FE-SEM

Vì ảnh cấu trúc bề mặt và mặt cắt ngang của mẫu ETFE-PEM (GD=22%, IEC=1,4 mmol/g) thu được bằng FE-SEM JSM-6700F sử dụng chế độ đo điện tử thứ cấp ở điện áp gia tốc 5 kV. Ban đầu, màng được ngâm trong dung dịch AgNO_3 0,5 M (14 giờ) để gia tăng độ tương phản mặt độ điện tử giữa các pha ưa nước chứa nhóm PSSA và kỵ nước của mạch ETFE nền. Sau đó, màng được rửa bằng nước khử ion trong 1 ngày ở nhiệt độ phòng và sấy trong tủ chân không ở 40°C trong 12 giờ. Để thu được ảnh mặt cắt ngang, đầu tiên các mẫu được nhúng trong nhựa epoxy và sau đó cắt lát bằng máy microtome.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả phổ ^{13}C NMR rắn

Hình 4 trình bày phổ NMR khử ghép ^1H CP/MAS ^{13}C của các mẫu ETFE ban đầu, phim PS-g-ETFE (GD=22%) và màng ETFE-PEM (GD=22%, IEC=1,4 mmol/g). Cấu tạo phân tử của ETFE-PEM được minh họa ở góc trên bên phải của hình 4, trong đó các nguyên tử carbon trên các nhóm chức được gán số thứ tự từ 1 đến 8, tương ứng với carbon thuộc nhóm CH_2 (1), CF_2 (2) trên mạch chính ETFE và các carbon thuộc nhóm chức styrene (3-8). Phổ ^{13}C NMR của mẫu ETFE ban đầu thể hiện 2 đỉnh cộng hưởng đặc trưng ở khoảng 23 ppm đối với carbon gắn với hydro (CH_2) và 120 ppm với flo (CF_2). Các đỉnh này lần lượt được ký hiệu là C1 và C2 trên phổ. Đây là các đỉnh cộng hưởng đặc trưng cho các nhóm chức của polyethylene-tetrafluoroethylene [14, 15]. Phép gán đỉnh cộng hưởng cho các carbon có thể dựa vào hiệu ứng che chắn của chúng. Vì F là nguyên tử có độ âm điện cao ($\chi=3,98$) nên khi liên kết với C sẽ rút đôi điện tử hóa trị về phía nó, làm giảm sự che chắn từ trường ngoài nên C liên kết F cộng hưởng tại vùng trường thấp và có độ dịch chuyển hóa học lớn. Các nguyên tử C liên kết với H bị che chắn nhiều hơn vì H có độ âm điện thấp ($\chi=2,2$) nên cộng hưởng tại vùng trường cao và có độ dịch chuyển hóa học nhỏ. Phổ kế ^{13}C NMR trong nghiên cứu này chỉ có thể thực hiện một kênh khử ghép ^1H , trong khi khử ghép ^{19}F không được thực hiện. Do đó, đỉnh cộng hưởng của carbon CH_2 có cường độ lớn vì được khử ghép tốt với ^1H , trong khi đó, đỉnh cộng hưởng của carbon CF_2 tương đối rộng và có cường độ thấp [16].



Hình 4. Phổ ^{13}C NMR trạng thái rắn của các mẫu ETFE ban đầu, phim PS-g-ETFE (GD=22%) và màng ETFE-PEM (GD=22%, IEC=1,4 mmol/g).

Đối với mẫu PS-g-ETFE, ngoài 2 đỉnh C1 và C2 của ETFE ban đầu còn có sự xuất hiện của các đỉnh mới và được gán cho các carbon thuộc nhóm chức styrene được ghép mạch. Bên trái đỉnh C1 xuất hiện 2 đỉnh mới ở vị trí khoảng 47 và 42 ppm, chúng lần lượt được gán cho carbon CH và CH_2 trên polystyrene và được đặt tên lần lượt là C3 và C4. Dựa vào cấu trúc hóa học ở hình 4, cả 2 đỉnh C3, C4 đều nằm gần nhóm rút điện tử CF và vòng benzene, nên sau khi ghép mạch đỉnh C3, C4 cộng hưởng ở vùng trường thấp hơn C1 và có độ dịch chuyển hóa học cao hơn C1 ($\delta_{\text{C3-4}}=43$ so với $\delta_{\text{C1}}=23$ ppm). Ngoài ra, đỉnh C4 cộng hưởng ở vùng trường cao hơn đỉnh C3 (do C3 nằm gần nhóm CF) nên bị rút điện tử mạnh hơn C4 nằm cạnh vòng benzene. Các đỉnh cộng hưởng xuất hiện bên trái đỉnh C2 thuộc về các carbon của vòng benzene. Vị trí khoảng 129 và 147 ppm tương ứng với các carbon được ký hiệu là C6-7-8 của vòng thơm và C5 cho carbon không gắn hydro. Việc gán đỉnh như vậy dựa trên nghiên cứu trước đó về phổ ^{13}C NMR của PS (poly styrene) [17]. Sau ghép mạch các đỉnh C1 và C2 không có sự thay đổi nhiều về độ dịch chuyển hóa học so với mẫu ETFE ban đầu, chứng tỏ quá trình ghép mạch không làm thay đổi nhiều về liên kết hóa học của mạch polymer nền ETFE.

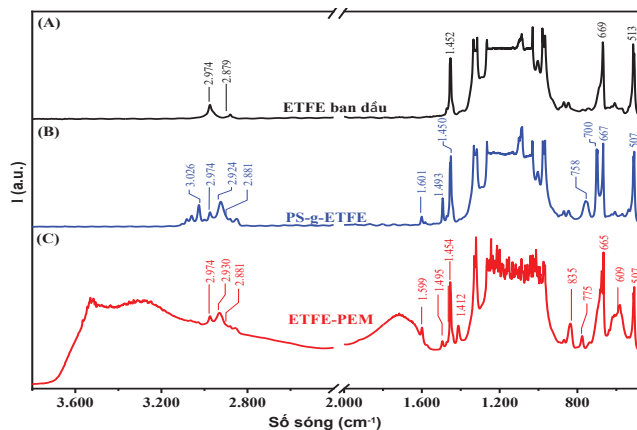
Đối với phổ ^{13}C NMR của mẫu ETFE-PEM, các đỉnh cộng hưởng của C1 và C2 không có sự thay đổi lớn về vị trí độ dịch chuyển hóa học. Tuy nhiên, có thể quan sát thấy sau quá trình sulfo hóa, cường độ của đỉnh C2 suy giảm lớn và gần như chìm vào đỉnh C6-7-8 bên cạnh trong khi đỉnh C1 tuy cường độ có suy giảm nhưng vẫn giữ nguyên hình dạng đỉnh. Ngoài ra, có một đỉnh mới xuất hiện tại vùng cộng hưởng của các carbon vòng benzene. Đỉnh này ở vị trí khoảng 141 ppm và được gán cho carbon vòng thơm gắn với nhóm chức $-\text{SO}_3\text{H}$ (được đặt tên là C8). Vì được liên kết với nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$ có độ âm điện cao nên đỉnh cộng hưởng C8 bị tách ra khỏi nhóm đỉnh của vòng benzene và dịch về phía độ dịch chuyển hóa học cao để hình thành một đỉnh riêng biệt. Lúc này, đỉnh cộng hưởng của carbon thuộc vòng thơm ở vị trí khoảng 128 ppm được gán cho các carbon C6-7. Đỉnh cộng hưởng C5 có sự dịch chuyển nhỏ về vùng trường thấp khoảng 151 ppm so với mẫu ghép mạch và là đỉnh có độ dịch chuyển hóa học lớn nhất trong các đỉnh của vòng benzene. Việc gán các đỉnh cộng hưởng được tham chiếu với bảng tương quan độ dịch chuyển hóa học NMR chung và theo các tài liệu phổ NMR trạng thái rắn ^{13}C của polystyrene [18, 19], được xác nhận lại bằng cách so sánh với phổ ^{13}C NMR lỏng cho styrene/MAA copolymer [20].

Việc so sánh các phổ ^{13}C NMR của mẫu ETFE ban đầu, phim PS-g-ETFE và màng ETFE-PEM cho thấy, quá trình ghép mạch và sulfo hóa đã được thực hiện thành công. Quá trình ghép mạch đã đưa chuỗi styrene vào trong mẫu và được gắn vào vị trí C-H, C-F nhưng chủ yếu lên carbon của CF_2 . Đánh giá này không những dựa trên đặc trưng phổ trình bày ở hình 4 mà còn dựa trên giả thuyết F có bậc số nguyên tử (Z) cao hơn H nên tạo ra gốc tự do nhiều hơn cho quá trình ghép mạch. Đây là kết quả tương tác của tia gamma với vật chất, trong đó tương tác này sẽ có tiết diện cao hơn cho nguyên tử có Z cao hơn [21-23]. Quá trình sulfo hóa đã gắn các gốc $-\text{SO}_3\text{H}$ vào vị trí carbon para trên vòng benzene. Ở đây, cường độ các đỉnh cộng hưởng không được đề cập và so sánh, bởi chúng có sự thay đổi lớn theo các tham số thực nghiệm, đặc biệt là phụ thuộc vào số lần quét. Trên phổ ^{13}C NMR còn có một đỉnh nhỏ xuất hiện tại vị trí dịch chuyển hóa học khoảng -2 ppm. Đây được xem là đỉnh nhiễu do sự quay mẫu trong quá trình thực nghiệm.

Chú ý rằng, các phổ ^{13}C NMR trình bày ở hình 4 không phát hiện các đỉnh lạ ngoài đỉnh C1-8 đã được định danh. Hay nói cách khác, các phản ứng phụ hay các sản phẩm thứ cấp có thể loại trừ hoặc thấp hơn ngưỡng đo của ^{13}C NMR. Kết quả này có thể giải thích là do việc chiếu xạ được thực hiện là chiếu xạ trước, trong môi trường có khí argon tại nhiệt độ phòng nên đã hạn chế hay ngăn cản các phản ứng oxy hóa của phim chiếu xạ với môi trường xung quanh. Ngoài ra, quá trình thực nghiệm ghép mạch cũng được thực hiện trong môi trường argon với dung môi toluen nên đã ngăn cản các phản ứng thứ cấp sinh ra các sản phẩm phụ.

3.2. Kết quả phổ FT-IR

Hình 5 trình bày phổ FT-IR của phim ETFE ban đầu, phim PS-g-ETFE với GD=22% và màng ETFE-PEM cùng giá trị GD tại vùng số sóng 4000-450 cm^{-1} . Thống kê các đỉnh hấp thụ đặc trưng cũng được trình bày chi tiết ở bảng 1. Phổ FT-IR của phim ETFE ban đầu (hình 5A) cho thấy, dao động hóa trị bất đối xứng $\text{V}_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ xuất hiện tại số sóng 2.974 và 2.879 cm^{-1} . Đỉnh ở số sóng 1.452 cm^{-1} là đặc trưng cho dao động biến dạng $\delta(\text{C-H})$. Trong khi đó, vùng có số sóng 1.000-1.300 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm CF_2 , CH và CH_2 [24]. Dao động biến dạng $\delta(\text{CH}_2)$ có tần số hấp thụ tại số sóng 669 và 513 cm^{-1} .



Hình 5. Phổ FT-IR của ETFE ban đầu (A), phim PS-g-ETFE với mức độ ghép mạch 22% (B) và màng ETFE-PEM với mức độ ghép mạch 22% (C).

Sau khi ghép styrene vào phim ban đầu ETFE như trình bày ở hình 5B, sự xuất hiện của vòng benzene được nhận thấy bằng dao động hóa trị trong mặt phẳng của liên kết C=C ở số sóng 1.493 cm^{-1} và dao động hóa trị của liên kết C=C ở 1.601 cm^{-1} . Vòng benzene có một vị trí nhóm thế được đặc trưng bởi các dao động biến dạng ngoài mặt phẳng $\delta(\text{C-H})^{\text{oop}}$ ở 700 và 758 cm^{-1} . Đỉnh ở số sóng 3.026 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị $\nu[\text{C-H}]$ và đỉnh 2.924 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị $\nu[\text{C-H}]$ của vòng thơm benzene. Bên cạnh đó, các đỉnh 3.099, 3.082, 3.059 và 3.001 cm^{-1} chưa xác định được là dao động của liên kết nào. Tuy nhiên, vì trong vòng thơm benzene của styrene, liên kết hydro với carbon có thể ở các vị trí khác nhau như othor, para và meta, nên rất có thể các đỉnh này cũng là dao động hóa trị $\nu[\text{C-H}]$ hoặc $\nu[\text{C-H}]$ nhưng ở những vị trí số sóng khác nhau. Ngoài ra, khi so sánh đỉnh phổ dao động biến dạng $\delta(\text{-CH}_2)$ của phim ETFE ban đầu với phim PS-g-ETFE tăng theo GD tại số sóng 669 cm^{-1} , chúng tôi nhận thấy sự suy giảm đáng kể cường độ đỉnh dao động biến dạng $\delta(\text{-CH}_2)$. Sự suy giảm này được giải thích là do tại vị trí nhóm styrene được ghép vào mạch chính của phim ban đầu ETFE liên kết của dao động biến dạng $\delta(\text{-CH}_2)$ đã bị ảnh hưởng. Sự thay đổi các đỉnh phổ của phim PS-g-ETFE so với ETFE ban đầu là cơ sở để đánh giá mức độ ghép mạch thành công của màng PS-g-ETFE. So sánh với phổ FT-IR của phim grafted-ETFE do Chen và cs (2006) [24] tổng hợp, các đỉnh 3.099, 3.082, 3.059 và 3.001 cm^{-1} không được tìm thấy. Bên cạnh đó, các vị trí của dao động biến dạng ngoài mặt phẳng $\delta(\text{C-H})^{\text{oop}}$ ở 700 và 758 cm^{-1} có sự chênh lệch đáng kể về số sóng. Có thể nhận thấy rằng sự khác biệt này chủ yếu xảy ra ở các dao động của liên kết C-H trên vòng benzene của styrene. Điều này được giải thích là do monomer và dung môi trong quá trình tổng hợp mẫu khác nhau [25]. Đối với phim PS-g-ETFE có tác nhân khâu mạch [25], hỗn hợp monomer sử dụng là styrene/divinylbenzene (DVB), 1,2-bis(*p,p*-vinylphenyl) ethane (BVPE) và triallyl cyanurate (TAC). Những dung môi này của styrene có tác dụng tạo ra phản ứng khâu mạch trong màng bên cạnh phản ứng ghép mạch. Đối với phim PS-g-ETFE trong nghiên cứu này, phản ứng khâu mạch diễn ra không đáng kể do chiếu xạ ở liều rất thấp (15 kGy) và thời gian chiếu ngắn (1 giờ) [9].

Đối với màng ETFE-PEM (hình 5C), sự hấp thụ mạnh hơn và rộng hơn trong phạm vi 1.000-1.300 cm^{-1} được quan sát thấy, do vùng này chồng chập rất nhiều dao động của các nhóm liên kết như CF_2 , CH, CH_2 , S-O và S=O. Ngoài ra, dải rộng trong phạm vi 3.000-3.600 cm^{-1} và 1.500-2.000 cm^{-1} tương ứng được quy cho sự hiện diện của dao động hóa trị $\nu[\text{O-H}]$ và dao động biến dạng $\delta[\text{H-O}]$ trong các phân tử nước liên quan đến các nhóm axit sulfonic. Sự xuất hiện của các đỉnh có số sóng 1.412, 609 và 835 cm^{-1} có nguồn gốc từ các vòng thơm đã sulfo hóa được phát hiện. Trong khi đó, một số nhóm mất đi sau khi sulfo hóa như dao động biến dạng ngoài mặt phẳng vòng thơm $\delta(\text{C-H})^{\text{oop}}$ ở vị trí số sóng 700 cm^{-1} (đỉnh đặc trưng cho benzene khi có một nhóm thế). Điều này được giải thích là khi gắn thêm nhóm $-\text{HSO}_3$ vòng benzene lúc này có 2 nhóm thế. Đồng thời, nhóm thế thứ 2 ($-\text{HSO}_3$) là nguyên nhân xuất hiện đỉnh dao động hóa trị $[\text{C=C}]$ tại 1.412 cm^{-1} . Sự xuất hiện đỉnh ở vị trí 1.412 cm^{-1} cũng là cơ sở để đánh giá phim PS-g-ETFE đã được sulfo hóa thành công. So sánh với phổ FT-IR của màng ETFE-PEM có tác nhân khâu mạch cũng cho kết quả

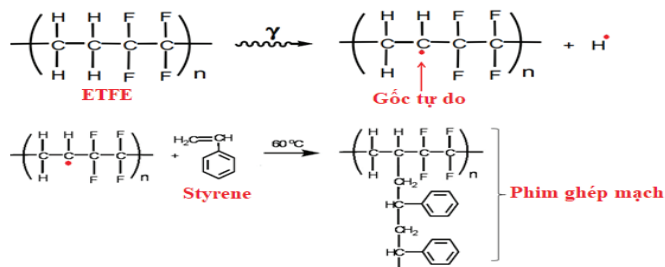
tương đồng về số đỉnh [24]. Tuy nhiên, dải rộng trong phạm vi 3.000-3.600 cm^{-1} và 1.500-2.000 cm^{-1} tương ứng được quy cho sự hiện diện của dao động hóa trị $\nu[\text{O-H}]$ và biến dạng $\delta[\text{H-O}]$ của nước có cường độ hấp thụ thấp hơn so với kết quả trong nghiên cứu này. Điều này được giải thích là do sự chênh lệch mật độ mẫu với chất nền, nhiệt độ sấy mẫu khác nhau, độ ẩm môi trường và đặc biệt là do tác nhân khâu mạch [24, 26].

Bảng 1. Vị trí đỉnh các nhóm chức của phim ETFE ban đầu, PS-g-ETFE ghép và màng ETFE-PEM với GD=22%.

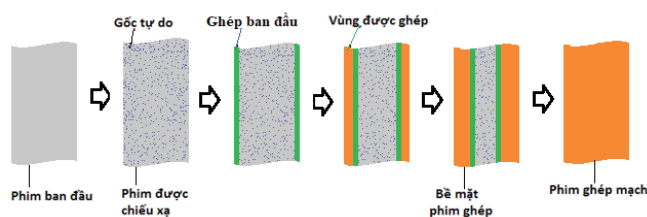
Loại liên kết, nhóm chức	ETFE ban đầu	PS-g-ETFE	ETFE-PEM
$\nu(\text{OH})$	-	-	3.700-2.400
$\nu(\text{C-H})$	-	3.026	-
	-	2.924	2.930
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2.974	2.974	2.974
$\nu(\text{CH})$	2.879	2.881	2.881
$\delta^{\text{as}}(\text{OH})$	-	-	2.000-1.600
$\nu(\text{C=C})$	-	1.601	1.599
	-	1.493	1.495
$\delta(\text{CH})$	1.452	1.450	1.454
$\nu(\text{C=C})$	-	-	1.412
$\nu(\text{CF}_2)$	1.400-1.000	1.400-1.000	1.400-1.000
$\nu(\text{S=O})$	-	-	835
$\delta(\text{C-H})^{\text{oop}}$	-	758	775
	-	700	-
$\delta(\text{CH}_2)$	669	667	665
	513	507	507
$\nu(\text{S=O})$	-	-	609

Hình 6 trình bày cơ chế ghép mạch của styrene vào phim ETFE ban đầu. Chú ý rằng, trong nghiên cứu này, gamma từ nguồn ^{60}Co phát ra có năng lượng 1,17 và 1,33 MeV, tức là rất lớn so với năng lượng liên kết hóa học của C-C, C-H, và C-F (vài eV). Do đó, tương tác của gamma với ETFE chắc chắn sẽ ion hóa các nguyên tử và phân tử để tạo ra các gốc tự do nhằm khơi mào cho các phản ứng ghép mạch sau đó. Chi tiết hơn, khi chiếu xạ tia gamma vào phim ETFE ban đầu gây ra sự mất điện tử tại các liên kết C-F, C-H và C-C, dẫn đến sự hình thành các gốc tự do trong cả pha tinh thể và vô định hình [24, 25]. Các gốc tự do trong pha vô định hình linh động hơn so với pha tinh thể do cấu trúc xếp chặt của 2 pha khác nhau. Sự linh động hay hoạt tính hóa học mạnh của các gốc tự do trong pha vô định hình dẫn đến xu hướng nhận lại điện tử của chúng để trở thành trung hòa. Do đó, thời gian tái hợp trong pha vô định hình diễn ra rất nhanh, trong khoảng 10^{-10} - 10^{-15} giây [27]. Còn trong pha tinh thể, sự chuyển động chuỗi polymer bị hạn chế mạnh nên các gốc tự do có thể tồn tại trong nhiều ngày, thậm chí nhiều tuần [28]. Hệ quả là mật độ gốc tự do trong pha tinh thể nhiều hơn rất nhiều lần trong pha vô định hình. Các gốc tự do này tồn tại bên trong các pha tinh thể và ở bề mặt đến ranh giới giữa pha tinh thể và vô định hình. Khi ngâm màng sau chiếu xạ trong dung dịch styrene, tại pha vô định hình của vật liệu styrene khuếch tán vào sâu trong màng theo cơ chế “ghép mạch khuếch tán”, được đề xuất bởi A. Chapiro (1979) [27] như được mô tả ở hình 7. Styrene tiếp tục di chuyển vào sâu trong màng đến bề mặt của pha tinh thể, nơi chúng gặp các gốc tự do. Do cấu tạo phân tử

của styrene là sự kết hợp của ethylene và benzene nên nó vừa có tính chất của một alkene vừa có tính chất của vòng thơm benzene. Mặt khác, do liên kết của nhóm ethylene trong styrene yếu hơn liên kết trong vòng benzene nên các gốc tự do ETFE sẽ phá vỡ liên kết này. Một điện tử kết hợp với gốc tự do tạo thành một cặp điện tử dùng chung được thể hiện ở hình 6. Đồng thời, điện tử còn lại (yếu hơn) xuất hiện trên mạch nhánh của styrene. Sự hình thành gốc tự do tại vị trí C-F của polymer nền ETFE và sau đó là quá trình ghép mạch cũng có thể trình bày tương tự. Tuy nhiên, gốc tự do tại vị trí C-F là nhiều hơn C-H do F có bậc số nguyên tử Z lớn hơn. Hay nói cách khác, styrene được giả thuyết là ghép vào vị trí C-F nhiều hơn C-H trên polymer nền ETFE.



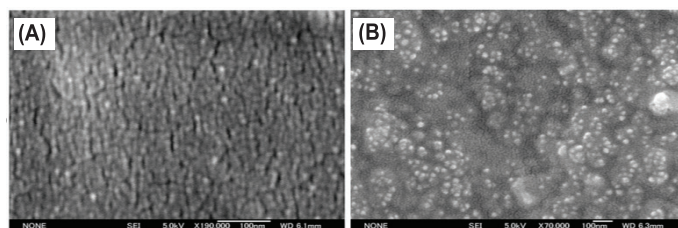
Hình 6. Phản ứng trùng hợp dây chuyền styrene khơi mào bởi gốc tự do.



Hình 7. Mô hình mô tả cơ chế “ghép mạch khuếch tán”.

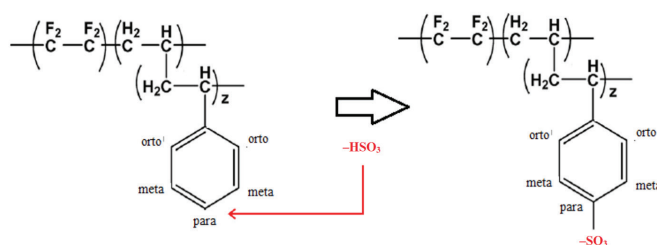
Hình 7 trình bày mô hình mô tả cơ chế “ghép mạch khuếch tán”. Sau khi các styrene (ban đầu) ghép hết các gốc tự do tại bề mặt của pha tinh thể, các styrene vào sau vẫn tiếp tục khuếch tán vào sâu trong màng do sự chênh lệch gradient nồng độ. Những styrene vào sau này sẽ phản ứng với styrene trước cũng thông qua phản ứng phá vỡ liên kết π và cứ thế tạo thành một chuỗi polystyrene. Styrene sẽ ngừng nổi đuôi khi hoạt tính hóa học của các điện tử yếu dần hoặc khi styrene không thể khuếch tán vào màng được. Theo cơ chế “ghép mạch khuếch tán”, được đề xuất bởi A. Chapiro (1979) [27], điều này được giải thích như sau: ở mức độ ghép mạch thấp, chuỗi polystyrene sẽ duỗi ra, đan xen vào trong pha vô định hình của polymer nền ETFE. Tuy nhiên ở mức độ ghép mạch cao, chúng sẽ đẩy các pha vô định hình của polymer nền làm pha vô định hình gắn kết chặt chẽ hơn và màng bị căng phồng. Các phép đo cơ học đã cho thấy, sự căng phồng của màng sau ghép mạch. Khi pha vô định hình sắp xếp chặt chẽ hơn, đến mức styrene không thể khuếch tán vào màng nữa được gọi là “giới hạn thâm nhập” của màng. Quá trình này diễn ra ở cả 2 bề mặt của phim ETFE ban đầu được thể hiện ở hình 7. Cơ chế động học này đã được xác nhận bằng thực nghiệm nhờ phương pháp cộng hưởng spin electron [29] và nhiễu xạ tia X [30]. Trong trường hợp ghép styrene vào phim ETFE, người ta đã tìm thấy chuỗi ghép PSSA được kéo dài trong các pha vô định hình [26].

Hình 8 trình bày vi ảnh FE-SEM cấu trúc bề mặt (A) và mặt cắt ngang (B) của mẫu ETFE-PEM (GD=22%, IEC=1,4 mmol/g). Sau khi được ngâm trong dung dịch bạc nitrat, mạch chính ETFE và mạch ghép PSSA xuất hiện dưới dạng các vùng tối và sáng tương ứng nhờ độ tương phản electron bổ sung từ nhóm trao đổi SO_3Ag . Hình 8A cho thấy, có ít sự hiện diện nhóm PSSA tại bề mặt trong khi có sự tồn tại đáng kể lượng PSSA dọc theo tiết diện ngang của mẫu (hình 8B). Sự phân bố của nhóm PSSA là rộng khắp và liên tục. Kết quả này cho thấy, nhóm PSSA đã khuếch tán từ bề mặt vào bên trong khối màng ETFE nền. Hay nói cách khác, bằng chứng trực tiếp từ vi ảnh FE-SEM cho thấy cơ chế “ghép mạch khuếch tán” đã diễn ra trong màng ETFE-PEM như đã trình bày ở hình 7.



Hình 8. Vi ảnh FE-SEM cấu trúc bề mặt (A) và mặt cắt ngang (B) của mẫu ETFE-PEM (GD=22%, IEC=1,4 mmol/g).

Hình 9 trình bày cơ chế sulfo hóa phim PS-g-ETFE. Việc biết vị trí nhóm $-\text{HSO}_3$ được thể vào vị trí nào của vòng benzene là hết sức quan trọng, bởi vì cấu trúc hóa học khác nhau sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả hoạt động của màng. Như đã biết, nhóm $-\text{HSO}_3$ sẽ liên kết với vòng benzene của styrene thông qua phản ứng thế. Khi trong vòng benzene đã có một nhóm thế thì sẽ có 2 vị trí ortho, 2 vị trí meta và 1 vị trí para được thể hiện ở hình 9. Vị trí mà nhóm $-\text{HSO}_3$ có thể định hướng thế vào vòng benzene là vị trí ortho và para, bởi vì ETFE là nhóm đẩy điện tử nên ta loại vị trí meta [31]. Như vậy, nếu $-\text{HSO}_3$ được thế một cách ngẫu nhiên (tức là không có sự ưu tiên) vào vòng benzene thì xác suất tạo sản phẩm thế ortho sẽ gấp đôi xác suất tạo sản phẩm thế para. Tuy nhiên, trong thực tế tỷ lệ đồng phân ortho/para luôn nhỏ hơn 2 và thậm chí trong nhiều trường hợp tỷ lệ này nhỏ hơn 1. Nguyên nhân cho điều này là do hiệu ứng không gian và các điện tử của nhóm thế có sẵn trong nhân benzene. Ngoài ra, kích thước của tác nhân ái điện tử cũng ảnh hưởng đến tỷ lệ này. Nhóm thế thứ nhất có kích thước càng lớn hay tác nhân ái điện tử có kích thước càng lớn thì tỷ lệ đồng phân ortho/para càng giảm. Do sự cản trở về mặt không gian khiến cho sự tấn công của các tác nhân ái điện tử vào vị trí ortho trở nên khó khăn hơn [32]. Nghiên cứu này đưa ra 2 nguyên nhân để kết luận rằng nhóm $-\text{HSO}_3$ định hướng thế vào vị trí para của vòng benzene. Nguyên nhân thứ nhất như đã được trình bày ở trên, vì nhóm thế thứ nhất của phim PS-g-ETFE là ETFE có kích thước rất lớn. Lý do



Hình 9. Phản ứng $-\text{HSO}_3$ thế vào màng PS-g-ETFE tại vị trí para.

thứ hai dựa trên việc quan sát phổ FT-IR của màng ETFE-PEM cho thấy, sự xuất hiện đỉnh ở số sóng 1.412 cm^{-1} , đỉnh này được xác định cho kiểu dao động ngoài mặt phẳng của C-H trong vòng benzene và chỉ xuất hiện khi được thế ở vị trí para “benzene para-disubstituted”. Điều này hoàn toàn phù hợp với những báo cáo trước đây [31, 32].

4. Kết luận

Màng ETFE-PEM (GD=22%, IEC=1,4 mmol/g) có mức độ sulfo hóa 93% được tổng hợp bằng phương pháp ghép mạch khơi mào bởi bức xạ gamma từ nguồn ^{60}Co thông qua 3 bước (i) Chiếu xạ, (ii) Ghép mạch (PS-g-ETFE) và (iii) Sulfo hóa (ETFE-PEM). Các kết quả nghiên cứu cơ chế ghép mạch và sulfo hóa của ETFE-PEM bởi ^{13}C NMR, FT-IR và FE-SEM cho thấy, styrene được ghép vào polymer ETFE nền bằng phản ứng phá vỡ liên kết π được gây ra bởi các gốc tự do và tạo thành chuỗi polystyrene ban đầu tại bề mặt pha tinh thể. Các styrene vào sau vẫn tiếp tục khuếch tán vào sâu trong màng do sự chênh lệch gradient nồng độ. Các phản ứng ghép mạch xảy ra trên cả vị trí C-H và C-F trên mạch polymer ETFE nền nhưng tại vị trí C-F là nhiều hơn, trong khi phản ứng sulfo hóa để tạo màng dẫn proton chỉ xảy ra trên vị trí para của vòng thơm polystyrene. Các phản ứng phụ, sản phẩm thứ cấp của quá trình ghép và sulfo hóa không được tìm thấy trên các phổ thu được chứng tỏ các quá trình ghép và sulfo hóa đã được kiểm soát tốt trong môi trường chiếu xạ có khí argon tại nhiệt độ phòng, ghép mạch trong môi trường khí trơ.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số B2021-18-06. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan (2005), “Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - A review”, *Journal of Membrane Science*, **259**, pp.10-26, DOI: 10.1016/j.memsci.2005.01.035.
- [2] Y. Wang, D.F.R. Diaz, K.S. Chen, et al. (2020), “Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells - A review”, *Materials Today*, **32**, pp.178-203, DOI: 10.1016/j.mattod.2019.06.005.
- [3] A. Veziroglu, R. Macario (2011), “Fuel cell vehicles: State of the art with economic and environmental concerns”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**(1), pp.25-43, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.145.
- [4] D. Brandell, J. Karo, A. Liivat, et al. (2007), “Molecular dynamics studies of the Nafion®, Dow® and Aciplex® fuel-cell polymer membrane systems”, *Journal of Molecular Modeling*, **13**, pp.1039-1046, DOI: 10.1007/s00894-007-0230-7.
- [5] Sigma-Aldrich (2015), <https://www.sigmaaldrich.com/VN/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/batteries-supercapacitors-and-fuel-cells/materials-issues-in-accessed-20-July-2021>.
- [6] D. Sebastian, V. Baglio (2017), “Advanced materials in polymer electrolyte fuel cells”, *Materials*, **10**, DOI: 10.3390/ma10101163.
- [7] H.A. Zen, G. Ribeiro, A.N. Geraldes, et al. (2013) “Effect of radiation induced crosslinking and degradation of ETFE films”, *Radiation Physics and Chemistry*, **84**, pp.136-139 DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.06.030.
- [8] T.D. Tap, S. Sawada, S. Hasegawa, et al. (2014), “Hierarchical structure-property relationships in graft-type fluorinated polymer electrolyte membranes using small-and ultrasmall-angle x-ray scattering analysis”, *Macromolecules*, **47**, pp.2373-2383, DOI: 10.1021/ma500111x.
- [9] T.T. Duy, S. Sawada, S. Hasegawa, et al. (2013), “Poly (ethylene-co-tetrafluoroethylene)(ETFE)-based graft-type polymer electrolyte membranes with different ion exchange capacities: Relative humidity dependence for fuel cell applications”, *Journal of Membrane Science*, **447**, pp.19-25, DOI: 10.1016/j.memsci.2013.07.041.
- [10] T.D. Tap, D.D. Khiem, L.L. Nguyen, et al. (2018), “Humidity and temperature effects on mechanical properties and conductivity of graft-type polymer electrolyte membrane”, *Radiation Physics and Chemistry*, **151**, pp.186-191, DOI: 10.1016/j.radphyschem.2018.06.033.
- [11] T.D. Tap, P.M. Hien, T.T.H. Loan, et al. (2015), “Study of lamellar structures of graft-type fluorinated proton exchange membranes by small-angle X-ray scattering: Preparation procedures and grafting degree dependence for fuel application”, *Science and Technology Development Journal*, **18**(4), pp.153-161 (in Vietnamese).
- [12] B. Mattsson, H. Ericson, L.M. Torell, et al. (2000), “Degradation of a fuel cell membrane, as revealed by micro-raman spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, **45**(8-9), pp.1405-1408, DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00351-5.
- [13] B. Mattsson, H. Ericson, L.M. Torell, et al. (1999), “Micro-raman investigations of PVDF-based proton-conducting membranes”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **37**, pp.3317-3327, DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(19990815)37:16<3317::AID-POLA30>3.0.CO;2-%23.
- [14] K. Jetsrisuparb, S. Balog, C. Bas, et al. (2014), “Proton conducting membranes prepared by radiation grafting of styrene and various comonomers”, *European Polymer Journal*, **53**, pp.75-89, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.01.021.
- [15] K. Yoshimura, H. Koshikawa, T. Yamaki, et al. (2014), “Imidazolium cation based anion-conducting electrolyte membranes prepared by radiation induced grafting for direct hydrazine hydrate fuel cells”, *Journal of the Electrochemical Society*, **161**, pp.889-893, DOI 10.1149/2.0511409jes.
- [16] J.R. Varcoe, R.C.T. Slade, E.L.H. Yee, et al. (2007), “Poly (ethylene-co-tetrafluoroethylene)-derived radiation-grafted anion-exchange membrane with properties specifically tailored for application in metal-cation-free alkaline polymer electrolyte fuel cells”, *Chemistry of Materials*, **19**(10), pp.2686-2693, DOI: 10.1021/cm062407u.
- [17] J. Li, K. Sato, S. Ichiduri, et al. (2004), “Pre-irradiation induced grafting of styrene into crosslinked and non-crosslinked polytetrafluoroethylene films for polymer electrolyte fuel cell applications. I: Influence of styrene grafting conditions”, *European Polymer Journal*, **40**, pp.775-783, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2003.11.018.
- [18] M.J. Canovas, I. Sobrados, J. Sanz, et al. (2006), “Proton mobility in hydrated sulfonated polystyrene: NMR and impedance studies”, *Journal of Membrane Science*, **280**, pp.461-469, DOI: 10.1016/j.memsci.2006.02.001.
- [19] T.K. Kwei, Y.K. Dai, X. Lu, et al. (1993), “Solid-state NMR analysis of blends of nylon 6 and zinc salts of sulfonated polystyrene ionomers”, *Macromolecules*, **26**, pp.6583-6588, DOI: 10.1021/ma00076a042.
- [20] A.S. Brar, S.K. Hekmatyar (2001), “Characterisation of styrene/methacrylic acid copolymers by 2D-NMR spectroscopy”, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**(10), pp.2444-2453, DOI: 10.1002/app.2095.
- [21] J. Weber, D.J.V.D. Berge (1969), “The effective atomic number and the calculation of the composition of phantom materials”, *The British Journal of Radiology*, **42**(497), pp.378-383.
- [22] J.H. Hubbell (2006), “Electron-positron pair production by photons: A historical overview”, *Radiation Physics and Chemistry*, **75**(6), pp.614-623, DOI: 10.1016/j.radphyschem.2005.10.008.
- [23] P. Duvauchelle, G. Peix, D. Babot (1999), “Effective atomic number in the rayleigh to Compton scattering ratio”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **155**(3), pp.221-228, DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00450-4.
- [24] J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, et al. (2006), “Preparation and characterisation of chemically stable polymer electrolyte membranes by radiation-induced graft copolymerization of four monomers into ETFE films”, *Journal of Membrane Science*, **269**(1-2), pp.194-204, DOI: 10.1016/j.memsci.2005.06.035.
- [25] J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, et al. (2006), “Effect of crosslinkers on the preparation and properties of ETFE-based radiation-grafted polymer electrolyte membranes”, *Journal of Applied Polymer Science*, **100**(6), pp.4565-4574, DOI:10.1002/app.22567.
- [26] K. Enomoto, S. Takahashi, T. Iwase, et al. (2011), “Degradation manner of polymer grafts chemically attached on thermally stable polymer films: Swelling-induced detachment of hydrophilic grafts from hydrophobic polymer substrates in aqueous media”, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, pp.9343-9349, DOI: 10.1039/C0JM04084C.
- [27] A. Chapiro (1979), “Radiation induced polymerization”, *Radiation Physics and Chemistry* (1977), **14**(1-2), pp.101-116, DOI: 10.1016/0146-5724(79)90015-3.
- [28] V.S. Ivanov (1992), *Radiation Chemistry of Polymers*, CRC Press, London, 320pp, DOI: 10.1201/9780429071003.
- [29] T. Seguchi, N. Tamura (1973), “Mechanism of decay of alkyl radicals in irradiated polyethylene on exposure to air as studied by electron spin resonance”, *The Journal of Physical Chemistry*, **77**(1), pp.40-44, DOI: 10.1021/j100620a008.
- [30] I. Smit, A. Bezjak (1981), “Structural changes in the grafted copolymer polyethylene-styrene”, *Polymer*, **22**(5), pp.590-596, DOI: 10.1016/0032-3861(81)90346-3.
- [31] Z. Su, S.L. Hsu, X. Li (1994), “Spectroscopic and thermal studies of sulfonated syndiotactic polystyrene”, *Macromolecules*, **27**(1), pp.287-291, DOI: 10.1021/ma00079a042.
- [32] G. Zundel (1969), “Hydration structure and intermolecular interaction in polyelectrolytes”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **8**(7), pp.499-509, DOI: 10.1002/anie.196904991.

Xử lý methylene blue bằng zeolite NaX với silica có nguồn gốc từ tro trấu

Trần Nguyễn Phương Lan^{1*}, Lý Kim Phụng¹, Lương Huỳnh Vũ Thanh¹,
Nguyễn Hồng Nam², Trần Thị Bích Quyên¹, Lê Phan Hưng³

¹Trường Đại học Cần Thơ, khu 2, đường 3/2, phường Xuân Khánh, quận Ninh Kiều, TP Cần Thơ, Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP Hồ Chí Minh, 1 Võ Văn Ngân, phường Linh Chiểu, quận Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 2/8/2021; ngày chuyển phản biện 4/8/2021; ngày nhận phản biện 27/8/2021; ngày chấp nhận đăng 31/8/2021

Tóm tắt:

Nghiên cứu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ methylene blue (MB) trong nước giả thải bằng zeolite NaX. Vật liệu zeolite được tổng hợp từ tro trấu (RHA) không thông qua tiền xử lý nhằm tận dụng nguồn phụ phẩm rẻ tiền và sẵn có tại Việt Nam. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như pH, nồng độ dung dịch MB, lượng chất hấp phụ và thời gian hấp phụ đã được khảo sát cụ thể. Bên cạnh đó, các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich, Dubinin - Radushkevich, mô hình động học hấp phụ giả kiến bậc 1 và 2 cũng được nghiên cứu. Kết quả là vật liệu zeolite NaX có khả năng hấp phụ MB với dung lượng hấp phụ cực đại và hiệu suất hấp phụ lần lượt là 16,67 mg/g và 87,03% ở pH 8, nồng độ MB là 15 mg/l, khối lượng vật liệu là 0,05 g và thời gian hấp phụ là 30 phút. Quá trình hấp phụ MB bằng zeolite NaX phù hợp với mô hình hấp phụ Freundlich và là quá trình hấp phụ vật lý tuân theo mô hình động học giả kiến bậc 2. Vật liệu zeolite NaX có thể được tái sử dụng 4 lần với độ giảm hiệu suất hấp phụ là 24,03%. Kết quả của nghiên cứu cho thấy tiềm năng ứng dụng của zeolite NaX trong xử lý chất màu hữu cơ và là tiền đề cho các nghiên cứu về xử lý kim loại nặng hay các loại chất khí.

Từ khóa: hấp phụ, methylene blue, tro trấu, zeolite NaX.

Chỉ số phân loại: 1.3

1. Đặt vấn đề

Ngày nay, hệ quả của sự phát triển kinh tế là môi trường sống ngày càng bị ô nhiễm nghiêm trọng hơn, điển hình là ô nhiễm kim loại nặng, chất thải hữu cơ như thuốc nhuộm... Các loại thuốc nhuộm được sử dụng phổ biến là methylene blue (MB), methylene orange, crystal violet, malachite green, congo red... là những nguồn chất thải gây ô nhiễm nghiêm trọng đến môi trường nước. Vì vậy, việc xử lý các loại thuốc nhuộm một cách hợp lý với giá thành rẻ là một vấn đề đáng quan tâm. Một số phương pháp xử lý phổ biến cho ngành công nghiệp sử dụng thuốc nhuộm có thể kể đến như kết tủa hóa học, oxy hóa bậc cao (Fenton), keo tụ, thẩm thấu ngược, hấp phụ. Trong đó phương pháp hấp phụ đã được sử dụng rộng rãi và cho thấy hiệu suất xử lý cao với giá thành hợp lý [1].

Hàng năm, lượng trấu thải ra từ quá trình xay xát lúa gạo ước tính khoảng 9 triệu tấn [2]. Đa số trấu được sử dụng như một loại nhiên liệu thay cho than và khí gas, từ đó tạo thành một loại phụ phẩm khác là RHA. Lượng RHA còn lại sau khi đốt chiếm khoảng 25% trọng lượng trấu ban đầu và gây ra ô nhiễm môi trường. Đây là nguồn nguyên liệu tiềm năng và rẻ tiền có khối lượng vô cùng lớn tại nước ta. RHA có thể được tận dụng làm phân bón, vật liệu xây dựng [3]. Tuy nhiên, phần lớn RHA vẫn được thải trực tiếp ra môi trường, gây lãng phí nguồn tài nguyên. Do đó, việc sử dụng RHA để tạo ra các vật liệu có giá trị sẽ góp phần bảo vệ môi trường. RHA đã được biết đến như là một nguồn nguyên liệu chứa phần lớn silica, cụ thể các nghiên cứu về sử dụng trấu hoặc RHA làm nguyên liệu để tổng hợp các vật liệu như silica, zeolite,

cordierite... [4-6], trong đó các nghiên cứu về tổng hợp zeolite từ RHA đã được nhiều nhà khoa học đặc biệt chú ý.

Zeolite là vật liệu vô cơ có cấu trúc vi xốp với kích thước đồng đều và đã được nghiên cứu rộng rãi. Cấu trúc của zeolite gồm mạng lưới liên kết của các tứ diện $[\text{SiO}_4]^{4-}$ và $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Các tứ diện này liên kết với nhau qua các cầu nối oxygen tạo nên một cấu trúc mở với các hốc trống [7], vì thế zeolite có nhiều ứng dụng như hấp phụ, trao đổi ion, chất xúc tác cho một số phản ứng. Một số nghiên cứu như hấp phụ thuốc nhuộm MB, crystal violet, khí CO_2 , kim loại nặng bằng zeolite NaA và NaX [8-11] đã được công bố. Trong các loại zeolite này, zeolite NaX thuộc họ FAU với kích thước lỗ rỗng lớn (khoảng 8 Å) [7], thể hiện hiệu quả tích cực trong hấp phụ thuốc màu hữu cơ, hấp phụ khí hay kim loại nặng. Zeolite NaX có thể được tổng hợp từ các nguồn hoá chất thương mại, các nguồn khoáng tự nhiên hoặc các loại phụ phẩm trong sản xuất công nghiệp và nông nghiệp như diatomite, cao lanh, tro bay, và RHA [5, 8, 12].

Qua quá trình lược khảo tài liệu, nhóm tác giả nhận thấy chưa có công trình nghiên cứu nào về xử lý thuốc nhuộm MB bằng zeolite NaX tổng hợp từ RHA được công bố ở Việt Nam. Tiếp nối kết quả nghiên cứu của P.L.T. Nguyen và cs (2021) [13], nghiên cứu này nhằm tìm ra điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý MB trong nước giả thải bằng zeolite NaX, với các yếu tố khảo sát như: pH, nồng độ dung dịch MB, lượng chất hấp phụ sử dụng, thời gian hấp phụ. Bản chất của quá trình hấp phụ và khả năng tái sử dụng của vật liệu NaX sau khi hấp phụ cũng được nhóm nghiên cứu đánh giá.

*Tác giả liên hệ: Email: tnplan@ctu.edu.vn

Removal of methylene blue using zeolite NaX with silica derived from rice husk ash

Nguyen Phuong Lan Tran^{1*}, Kim Phung Ly¹,
Huynh Vu Thanh Luong¹, Hong Nam Nguyen²,
Thi Bích Quyên Tran¹, Phan Hung Le³

¹Can Tho University,

Campus II, 3/2 Street, Xuan Khanh Ward, Ninh Kieu District, Can Tho City, Vietnam

²University of Science and Technology of Ha Noi, Vietnam Academy of Science and Technology,

18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

³Ho Chi Minh University of Technology and Education,

1 Vo Van Ngan Street, Linh Chiểu Ward, Thu Duc District, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 2 August 2021; revised 27 August 2021; accepted 31 August 2021

Abstract:

This work investigates some parameters affecting the adsorption of methylene blue (MB) in synthesised wastewater using NaX. Zeolite has been synthesised from rice husk ash (RHA) without pretreatment to make use of cheap and readily available by-products in Vietnam. The parameters affecting the adsorption process such as pH, the concentration of MB, adsorbent dose, and contact time were specifically investigated. In addition, the adsorption isotherm models such as Langmuir, Freundlich, Dubinin - Radushkevich, pseudo-first-order kinetic, and pseudo-second-order kinetic were performed. The results showed that the maximum adsorption capacity and efficiency of NaX on MB were 16.67 mg/g and 87.03%, respectively, at pH 8, MB concentration of 15 mg/l, adsorbent dose of 0.05 g, and contact time of 30 min. The adsorption of MB by NaX has followed the Freundlich model and was physical adsorption fitted to pseudo-second-order kinetic. Zeolite NaX was reused four times with a decrease of adsorption yield by 24.03%. This study reveals the potential application of NaX on the removal of organic dyes and future researches on the removal of heavy metals or gases.

Keywords: adsorption, methylene blue, rice husk ash, zeolite NaX.

Classification number: 1.3

2. Phương pháp nghiên cứu

RHA được thu từ Công ty Cổ phần Nam Tiến (Khu công nghiệp Trà Nóc, TP Cần Thơ). Hóa chất sử dụng gồm lá nhôm 99% (Union Chemical Industry Company Ltd.), sodium hydroxide 96% (Xilong), hydrochloric acid 36-38% (Xilong), MB 98,5% (Xilong), potassium fluoride dihydrate 99% (Sigma Aldrich), disodium tetraborate decahydrate 99,5% (Merck), bromothymol blue (Merck). Các hoá chất có nguồn gốc thương mại và không cần tinh chế trước khi sử dụng.

2.1. Tổng hợp vật liệu NaX

Vật liệu NaX được tổng hợp từ RHA không nung theo điều kiện tối ưu của nghiên cứu P.L.T. Nguyen và cs (2021) [13]. Đầu tiên, RHA và dung dịch NaOH được khuấy ở 90°C trong 3 giờ với tỷ lệ rắn:lỏng phù hợp. Sau phản ứng, hỗn hợp được lọc rửa với nước cất và loại bỏ cặn rắn. Phần dung dịch thu được chủ yếu gồm Na_2SiO_3 . Sau đó, thêm từ từ dung dịch NaAlO_2 vào dung dịch trên ở 50°C và khuấy đồng nhất trong 2 giờ. Sau khi đồng nhất, hỗn hợp được gia nhiệt lên 90°C, giữ cố định nhiệt độ trong 4 giờ. Cuối cùng, hỗn hợp được lọc, ly tâm và sấy để thu được bột zeolite NaX. Điều kiện phản ứng tổng hợp NaX: tỷ lệ mol $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=4$, tỷ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3=10$, thời gian phản ứng 4 giờ, nhiệt độ phản ứng 90°C và không gia nhiệt.

2.2. Hấp phụ MB của vật liệu NaX

Điện tích bề mặt và điểm đẳng điện của NaX được xác định bằng cách cho 25 ml dung dịch KCl 0,1 M vào cốc thủy tinh, điều chỉnh pH dung dịch từ 3 đến 12 bằng dung dịch NaOH 0,01 M và HCl 0,01 M. Cân 0,2 g zeolite NaX cho vào các cốc thủy tinh. pH của dung dịch được đo sau 24 giờ. Điện tích bề mặt tại các pH khác nhau và điểm đẳng điện của vật liệu được xác định bằng độ chênh lệch giữa pH trước và sau của dung dịch [14].

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ MB của zeolite NaX được khảo sát gồm: pH (4-12), khối lượng vật liệu (0,025-0,2 g), nồng độ dung dịch của MB (5-50 mg/l) và thời gian hấp phụ (15-120 phút). Khảo sát sự ảnh hưởng của pH được thực hiện bằng cách cho 30 ml dung dịch MB có nồng độ 20 mg/l vào bình tam giác 250 ml, sau đó điều chỉnh pH của dung dịch từ 4 đến 12 bằng NaOH 0,01 M hoặc HCl 0,01 M. Cho 0,05 g vật liệu zeolite NaX vào bình và lắc đều với tốc độ 100 v/ph ở nhiệt độ phòng trong 30 phút. Kết thúc thí nghiệm, vật liệu được tách ra khỏi dung dịch bằng cách ly tâm. Thực hiện tương tự đối với các yếu tố còn lại. Độ hấp thụ quang trong các mẫu dung dịch sau quá trình hấp phụ được xác định bằng phương pháp phân tích phổ hấp thụ phân tử (Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis model V730 Jasco) [15].

Dung lượng hấp phụ (mg/g) và hiệu suất hấp phụ (%) được xác định theo công thức (1) và (2):

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$H = \frac{C_0 - C_e}{C_0} (\%) \quad (2)$$

với C_0 (mg/l) là nồng độ ban đầu; C_e (mg/l) là nồng độ ở trạng thái cân bằng; V (l) là thể tích dung dịch và m (g) là khối lượng chất hấp phụ.

2.3. Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ và động học hấp phụ

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Dubinin - Radushkevich được sử dụng để đánh giá kết quả của quá trình hấp phụ MB bằng zeolite NaX [16].

Động học hấp phụ là một bộ thông số quan trọng trong việc áp dụng các quá trình hấp phụ vào xử lý nước thải, dùng để dự đoán tốc độ tách chất ô nhiễm ra khỏi dung dịch. Vì thế, phương trình động học giả định bậc 1 và 2 dạng tuyến tính đã được sử dụng trong nghiên cứu này [17].

2.4. Khả năng tái sử dụng của zeolite NaX

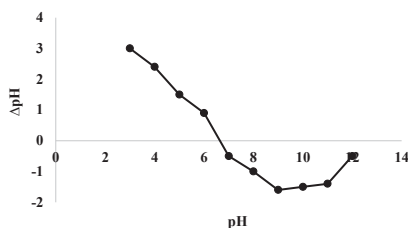
Vật liệu zeolite NaX được sử dụng cho quá trình hấp phụ MB theo các điều kiện tối ưu ở các khảo sát trên. Để khảo sát khả năng tái sử dụng, NaX được khuấy trong dung dịch NaOH 0,001 M trong 20 phút với tỷ lệ rắn:lỏng = 0,05:25 (g/ml) [18]. Sau đó, NaX được sấy đến khối lượng không đổi và tiếp tục được tái sử dụng cho lần hấp phụ MB tiếp theo. Sau khi tái sử dụng lần 1, vật liệu được giải hấp phụ và tái sử dụng lần 2. Các thí nghiệm tái sử dụng hấp phụ MB của zeolite NaX tiếp theo được thực hiện như đã mô tả.

3. Kết quả và bàn luận

Vật liệu zeolite NaX tổng hợp có diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ rỗng lần lượt là 388,41 m²/g và 12,37 Å. Ngoài ra, kết quả phân tích kích thước hạt của zeolite NaX cho thấy kích thước hạt chủ yếu nằm trong khoảng 0,3-0,7 µm và kích thước hạt trung bình tập trung ở khoảng 0,5 µm [13].

3.1. Xác định điện tích bề mặt và điểm đẳng điện của vật liệu

Điểm đẳng điện là một yếu tố quan trọng khi nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu, vì vậy việc xác định thông số này là rất cần thiết. Ở pH thấp (pH<3) vật liệu zeolite thường kém bền, do đó khoảng khảo sát được chọn từ 3 đến 12 [14] (hình 1).

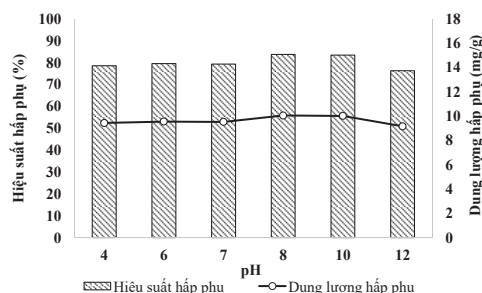


Hình 1. Điểm đẳng điện của zeolite NaX.

Từ hình 1 có thể xác định được điểm đẳng điện của vật liệu, tại pH 6,6 thì giá trị ΔpH=0. Vậy điểm đẳng điện (PHPZC) của vật liệu zeolite NaX là 6,6, tại đây bề mặt vật liệu không tích điện. Kết quả này cho thấy, ở môi trường pH<6,6 bề mặt vật liệu mang điện tích dương và ngược lại.

3.2. Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ MB của vật liệu được thể hiện trong hình 2.

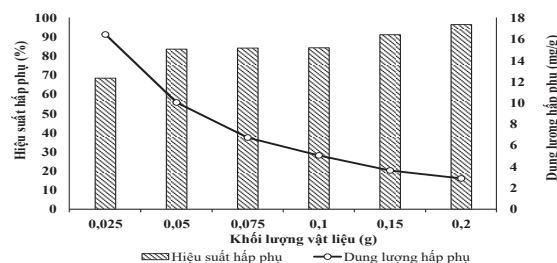


Hình 2. Sự ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ MB của zeolite NaX tại khối lượng vật liệu 0,05 g, nồng độ dung dịch 20 mg/l, thời gian hấp phụ 30 phút.

Khi thay đổi từ pH 4 đến 7 thì hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ hầu như không có sự chênh lệch lớn. Tuy nhiên, khi thay đổi pH từ 8 đến 10, hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ tăng và đạt cực đại tại 83,77% và 10,05 mg/g. Hiện tượng này là do trong môi trường acid (pH<7) các ion H⁺ sẽ cạnh tranh với các phân tử cation MB dẫn đến lực tương tác tĩnh điện giữa MB và bề mặt vật liệu giảm dần [14, 17], do đó hấp phụ MB tại các khoảng pH lớn hơn 7 sẽ tốt hơn. Tại các khoảng pH quá cao (pH 12), hiệu suất và dung lượng giảm (76,31% và 9,16 mg/g), có thể là do trong môi trường có nhiều ion OH⁻, có sự cạnh tranh cation MB giữa ion OH⁻ và zeolite khiến vật liệu hấp phụ bị giải hấp một phần [18]. Nhìn chung, zeolite NaX có khả năng hấp phụ dung dịch MB ở môi trường acid và kiềm với hiệu suất trên 75%. Đây là một ưu điểm của vật liệu do quá trình hấp phụ xử lý nước thải nhiễm thuốc nhuộm trong thực tế có thể ở nhiều khoảng pH khác nhau.

3.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Sự ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ MB của vật liệu được thể hiện ở hình 3.



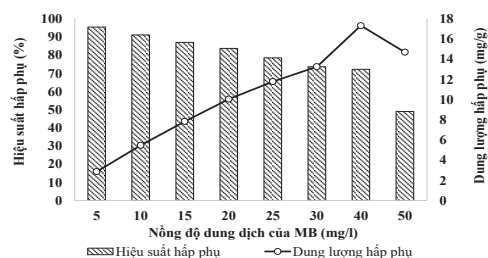
Hình 3. Sự ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ MB của zeolite NaX tại pH 8, nồng độ dung dịch 20 mg/l, thời gian hấp phụ 30 phút.

Từ kết quả có thể thấy rằng, hiệu suất hấp phụ tăng dần từ 68,58 đến 96,64% và dung lượng hấp phụ lại giảm (từ 16,46 đến 2,90 mg/g) khi tăng khối lượng chất hấp phụ từ 0,025 đến 0,2 g. Khi khối lượng chất hấp phụ ít (0,025 g), quá trình hấp phụ xảy ra với sự khuếch tán nhanh chóng của các phân tử MB lên bề mặt chất hấp phụ. Tuy nhiên, vì khối lượng vật liệu còn ít nên chưa thể hấp phụ đáng kể lượng MB có trong dung dịch, dẫn đến dung lượng hấp phụ cao nhưng hiệu suất lại thấp [15, 19].

Khi tăng khối lượng chất hấp phụ từ 0,05 đến 0,1 g, dung lượng hấp phụ lại giảm từ 10,05 đến 5,07 mg/g nhưng hiệu suất hấp phụ thay đổi không đáng kể vì quá trình hấp phụ dần đạt đến cân bằng. Hiệu suất tiếp tục tăng đến 96,64% khi khối lượng vật liệu là 0,2 g, nhưng dung lượng hấp phụ giảm còn 2,90 mg/g. Khi tăng khối lượng vật liệu, tâm hấp phụ được bổ sung thêm, dẫn đến hiệu suất hấp phụ tăng. T.S. Jamil và cs (2011) [8] đã kết luận rằng, hiệu suất xử lý MB của vật liệu zeolite tăng nhanh khi thay đổi khối lượng từ 0,1 đến 0,3 g. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng khối lượng vật liệu từ 0,3 đến 1 g thì hiệu suất hấp phụ không có sự thay đổi đáng kể [8]. Kết quả này cũng tương tự với các kết quả nghiên cứu đã công bố [15, 20]. Mặc dù dung lượng hấp phụ đạt cực đại khi sử dụng 0,025 g vật liệu nhưng hiệu suất chỉ đạt 68,58%. Do đó, để xử lý dung dịch MB đạt hiệu suất và dung lượng hấp phụ tối ưu, khối lượng vật liệu được chọn là 0,05 g.

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến khả năng hấp phụ MB của zeolite NaX được trình bày ở hình 4.

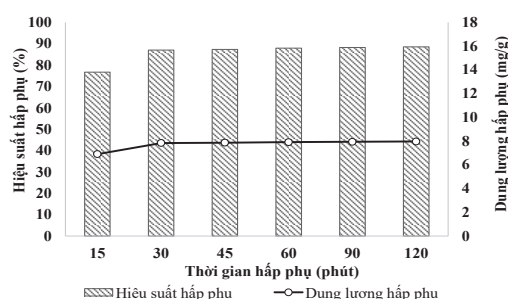


Hình 4. Sự ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến khả năng hấp phụ MB của zeolite NaX tại pH 8, khối lượng vật liệu 0,05 g, thời gian hấp phụ 30 phút.

Từ hình 4 có thể đánh giá được sự ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến khả năng hấp phụ MB của zeolite NaX. Khi tăng nồng độ dung dịch từ 5 đến 40 mg/l thì dung lượng hấp phụ tăng nhưng hiệu suất hấp phụ lại giảm. Tại các nồng độ từ 5 đến 30 mg/l, dung lượng hấp phụ tăng từ 2,86 đến 13,26 mg/g nhưng hiệu suất xử lý MB giảm 21,82% (từ 95,5 xuống 73,68%). Ở nồng độ thấp, các phân tử MB ít dẫn đến chúng dễ dàng bị hấp phụ bởi vật liệu zeolite, nên hiệu suất hấp phụ cao. Khi tăng nồng độ dung dịch, các phân tử MB tồn tại dày đặc hơn, đã lấp đầy các tâm hấp phụ và gây nên sự khó khuếch tán MB lên bề mặt vật liệu. Bên cạnh đó, các phân tử MB còn lại trong dung dịch có xu hướng cạnh tranh với các phân tử đã được hấp phụ nên hiệu suất hấp phụ giảm [15, 17, 21]. Do đó, nồng độ dung dịch là 15 mg/l đã được lựa chọn.

3.5. Ảnh hưởng của thời gian

Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ MB của zeolite NaX được trình bày ở hình 5.



Hình 5. Sự ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ MB của zeolite NaX với pH 8, khối lượng vật liệu 0,05 g, nồng độ dung dịch 15 mg/l.

Kết quả hình 5 cho thấy, các phân tử MB được hấp phụ nhanh chóng lên bề mặt của vật liệu, hiệu suất và dung lượng hấp phụ lần lượt là 76,66% và 6,90 mg/g ở 15 phút đầu tiên. Khi tiếp tục kéo dài thời gian từ 30 đến 120 phút, hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ đạt trạng thái cân bằng ở 87,03% và 7,83 mg/l. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu zeolite là khá ngắn (khoảng 30 phút) do các phân tử MB được khuếch tán vào trong các lỗ rỗng của zeolite NaX, dẫn tới các tâm hấp phụ được lấp đầy. NaX sử dụng

có diện tích bề mặt riêng khá lớn (388,41 m²/g), giúp tăng khả năng khuếch tán và tiếp xúc của các phân tử MB đến bề mặt vật liệu so với các vật liệu cùng loại khác [8, 13]. T.S. Jamil và cs (2011) [8] đã sử dụng zeolite NaA và NaX để xử lý MB từ 5 đến 150 phút và cho thấy thời gian cân bằng hấp phụ tối ưu là 60 phút. Nhóm tác giả cũng khẳng định NaX có diện tích bề mặt riêng lớn hơn NaA nên hiệu quả xử lý MB của NaX tốt hơn.

3.6. Cân bằng hấp phụ - các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Dữ liệu của các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt như Langmuir, Freundlich và Dubinin - Radushkevich được tính toán dựa trên các kết quả thực nghiệm và được miêu tả ở bảng 1. Qua đó, có thể thấy được sự tương tác của các phân tử MB và bề mặt zeolite NaX tại thời điểm cân bằng ở nhiệt độ không đổi [16]. Từ phương trình đường đẳng nhiệt Langmuir có thể xác định được $q_{\max}=16,67$ mg/g, $k_L=0,67$ l/mg, $R^2=0,9843$, trong khi các tham số của phương trình Freundlich là $k_f=5,69$ l/g, $n=2,28$ và $R^2=0,9936$. Hệ số hồi quy tuyến tính của cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir ($R^2=0,9843$) và Freundlich ($R^2=0,9936$) đều khá cao (bảng 1).

Bảng 1. Các giá trị tham số của các phương trình đẳng nhiệt.

Các tham số	Langmuir	Freundlich	Dubinin - Radushkevich
k_L (l/mg)	0,67	-	-
$q_{\max}$ (mg/g)	16,67	-	-
R^2	0,9843	0,9936	0,7992
k_f (l/g)	-	5,69	-
n	-	2,28	-
β (mol ² /J ²)	-	-	0,075
E (kJ/mol)	-	-	2,58

Đồng thời, khi xem xét giá trị n được tính toán từ phương trình đẳng nhiệt Freundlich cho thấy $n < 10$. Từ các kết quả trên, có thể kết luận rằng quá trình hấp phụ MB của vật liệu zeolite NaX tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich, trong đó mô hình Freundlich chiếm ưu thế do hệ số R^2 cao hơn. Nghiên cứu về quá trình hấp phụ MB của zeolite chỉ ra rằng bề mặt của zeolite được bao phủ không đồng nhất về mặt năng lượng, dẫn đến sự phân bố không đều của các phân tử MB tại các vị trí hấp phụ trên zeolite đã được trình bày ở những công bố trước đây [8, 22]. Từ mô hình đẳng nhiệt, có thể kết luận rằng quá trình hấp phụ MB của zeolite NaX diễn ra hiệu quả. Ngoài ra, giá trị năng lượng E được tính từ mô hình Dubinin - Radushkevich là 2,58 kJ/mol (< 8 kJ/mol) cho thấy quá trình hấp phụ MB của zeolite NaX phù hợp với quá trình hấp phụ vật lý. Một trong những yếu tố quan trọng giúp vật liệu zeolite NaX có thể hấp phụ vật lý thuận lợi đó là nhờ vào diện tích bề mặt riêng lớn và kích thước lỗ rỗng tương đối lớn, phù hợp với phân tử MB.

3.7. Động học hấp phụ

Bảng 2 biểu diễn phương trình động học giả định bậc 1 của quá trình hấp phụ với $R^2=0,7742$ và $q_e=0,953$ (mg/g). Hệ số hồi quy tuyến tính R^2 thấp và sự khác biệt giữa dung lượng hấp phụ cân bằng tính toán so với dung lượng hấp phụ cân bằng thực nghiệm lớn cho thấy phương trình bậc 1 không phù hợp với quá trình xử lý MB của zeolite NaX. Bảng 2 cũng cho thấy phương trình giả

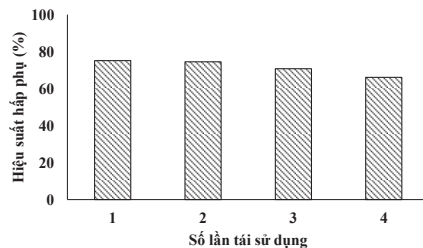
kiến bậc 2 có $R^2=0,9998$ và giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng tính toán rất gần so với giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng thực nghiệm. Vì vậy, phương trình động học bậc 2 phù hợp với quá trình hấp phụ MB của zeolite NaX. Hệ số góc của phương trình động học bậc 2 ($a=0,123$) tương đối nhỏ, cho thấy khả năng hấp phụ khá tốt của zeolite NaX. Khi hệ số góc càng nhỏ thì dung lượng hấp phụ của vật liệu càng cao. Đồng thời, hệ số tốc độ hấp phụ k_2 tỷ lệ nghịch với dung lượng hấp phụ, k_2 càng nhỏ dung lượng hấp phụ được trong thời gian t càng lớn, tốc độ hấp phụ nhanh. Điều này phù hợp với kết quả thí nghiệm khi $k_2=0,073$ thì $q_e=8,13$ mg/g.

Bảng 2. Các tham số của phương trình giả kiến bậc 1 và bậc 2.

	a	b	q_e tính toán (mg.g ⁻¹)	k_1 (phút ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .phút ⁻¹)	R^2
Bậc 1	-0,042	-0,048	0,953	-0,042	-	0,7742
Bậc 2	0,123	0,207	8,130	-	0,073	0,9998

3.8. Khả năng tái sử dụng của zeolite NaX

Khả năng tái sử dụng của vật liệu được trình bày ở hình 6.



Hình 6. Đồ thị thể hiện khả năng tái sử dụng của zeolite NaX.

Kết quả hình 6 cho thấy, hiệu suất xử lý MB của vật liệu sau quá trình giải hấp phụ nhìn chung vẫn khá cao (75,14-66,12% qua 4 lần tái sử dụng). Hiệu suất hấp phụ chỉ chênh lệch khoảng 0,7% ở lần 1 và lần 2. Khi so với hiệu suất hấp phụ ban đầu thì hiệu suất hấp phụ lần 2 giảm khoảng 13,65%. Hiệu suất hấp phụ chỉ đạt khoảng 70,76-66,12% (lần 3 và lần 4) và được dự đoán sẽ tiếp tục giảm ở những lần tái sử dụng sau. Do đó, có thể thấy rằng vật liệu zeolite NaX có khả năng tái sử dụng sau quá trình hấp phụ MB, tuy nhiên hiệu quả cao chỉ ở lần 1 và 2. Khi tiếp tục tái sử dụng zeolite NaX thì hiệu suất hấp phụ sẽ giảm.

4. Kết luận

Vật liệu zeolite NaX tổng hợp từ nghiên cứu có khả năng hấp phụ hiệu quả MB trong nước giả thải với dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ lần lượt là 16,67 mg/g và 87,03%. Điểm đẳng điện của vật liệu ở pH 6,6 và quá trình hấp phụ MB của vật liệu cho thấy hiệu quả ở môi trường kiềm. Các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ MB là ở pH 8, nồng độ MB 15 mg/l, khối lượng vật liệu 0,05 g và thời gian hấp phụ 30 phút. Kết quả cũng cho thấy quá trình hấp phụ MB bằng zeolite NaX phù hợp với mô hình hấp phụ Freundlich và hấp phụ vật lý, cũng như phù hợp với phương trình động học bậc 2. Những kết quả trong nghiên cứu cho thấy tiềm năng của zeolite NaX trong hấp phụ các loại thuốc nhuộm, kim loại nặng và chất khí.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển KH&CN quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 103.02-2020.64. Nhóm nghiên cứu xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.A. Mohammed, A. Shitu, A. Ibrahim (2014), "Removal of methylene blue using low cost adsorbent: A review", *Res. J. Chem. Sci.*, **4**(1), pp.91-102.
- [2] D.N. Vinh, T.T. Ha, Q.H. Le, et al. (2020), "Grain yield and biomass potential of rice varieties and orientations of rice residues application", *Vietnam Journal of Agricultural Sciences*, **18**(8), pp.570-579 (in Vietnamese).
- [3] S.S. Hossain, L. Mathur, P.K. Roy (2018), "Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review", *J. Asian Ceram. Soc.*, **6**(4), pp.299-313, DOI: 10.1080/21870764.2018.1539210.
- [4] V. Shelke, S.S. Bhagade, S.A. Mandavane (2010), "Mesoporous silica from rice husk ash", *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, **5**(2), pp.63-67, DOI: 10.9767/bcrec.5.2.793.63-67.
- [5] H. Katsuki, S. Komamene (2009), "Synthesis of Na-A and/or Na-X zeolite/porous carbon composites from carbonized rice husk", *J. Solid State Chem.*, **182**(7), pp.1749-1753, DOI: 10.1016/j.jssc.2009.04.022.
- [6] S. Sembiring, W. Simanjuntak, R. Situmeang, et al. (2016), "Preparation of refractory cordierite using amorphous rice husk silica for thermal insulation purposes", *Ceram. Int.*, **42**(7), pp.8431-8437, DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.02.062.
- [7] Z. Qiang, X. Shen, M. Guo, et al. (2019), "A simple hydrothermal synthesis of zeolite X from bauxite tailings for highly efficient adsorbing CO₂ at room temperature", *Micropor. Mesopor. Mat.*, **287**, pp.77-84, DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.05.062.
- [8] T.S. Jamil, H.H.A. Ghafar, H.S. Ibrahim, et al. (2011), "Removal of methylene blue by two zeolites prepared from naturally occurring Egyptian kaolin as cost effective technique", *Solid State Sci.*, **13**(10), pp.1844-1851, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2011.07.016.
- [9] S. Sivalingam, S. Sen (2019), "Efficient removal of textile dye using nanosized fly ash derived zeolite - X: Kinetics and process optimisation study", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **96**, pp.305-314, DOI: 10.1016/j.jtice.2018.10.032.
- [10] S. Krachumram, K.C. Chanapattarapol, N. Kamonsuthipajit (2021), "Synthesis and characterisation of NaX - type zeolites prepared by different silica and alumina sources and their CO₂ adsorption properties", *Micropor. Mesopor. Mat.*, **310**, DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110632.
- [11] S.A. Jubouri, H. Adil, H.A. Laft, et al. (2019), "Effect of synthesis parameters on the formation 4A zeolite crystals: Characterization analysis and heavy metals uptake performance study for water treatment", *Desalin. Water Treat.*, **165**, pp.290-300, DOI: 10.5004/dwt.2019.24566.
- [12] G. Yao, J. Lei, X. Zhang, et al. (2018), "One-step hydrothermal synthesis of zeolite X powder from natural low-grade diatomite", *Mater.*, **11**(6), pp.1-14, DOI: 10.3390/ma11060906.
- [13] P.L.T. Nguyen, K.P. Ly, L.H.V. Thanh, et al. (2021), "Facile synthesis of zeolite NaX using rice husk ash without pretreatment", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **123**, pp.338-345, DOI: 10.1016/j.jtice.2021.05.009.
- [14] X. Jin, M. Jiang, X. Shan, et al. (2008), "Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite", *Journal of Colloid and Interface Science*, **328**(2), pp.243-247, DOI: 10.1016/j.jcis.2008.08.066.
- [15] D.M.E. Mekki, F.A. Ibrahim, M.M. Selim (2016), "Removal of methylene blue from water using zeolites prepared from Egyptian kaolins collected from different sources", *J. Environ. Chem. Eng.*, **4**(2), pp.1417-1422, DOI: 10.1016/j.jece.2016.01.007.
- [16] M.A.A. Ghouti, D.A. Da'ana (2020), "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review", *J. Hazard. Mater.*, **393**, pp.122383, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- [17] C. Li, H. Zhong, S. Wang, et al. (2015), "Removal of basic dye methylene blue from aqueous solution using zeolite synthesized from electrolytic manganese residue", *J. Ind. Eng. Chem.*, **23**, pp.344-352, DOI: 10.1016/j.jiec.2014.08.038.
- [18] H.B. Mahmud, B.S. Chia, N.B.A.A. Hamid (1997), *Rice Husk Ash-an Alternative Material in Producing High Strength Concrete*, Proceedings of International Conference on Engineering Materials, pp.275-284.
- [19] D.T.T. Le, N.V. Hung, N.N. Bich, et al. (2015), "Preparation of porous structure SiO₂ nanomaterial from rice husk ash to adsorb methylene blue in water", *Vietnam Journal of Chemistry*, **53**(4), pp.491-496, DOI: 10.15625/0866-7144.2015-00168 (in Vietnamese).
- [20] X.B. Li, J. Ye, Z. Liu, et al. (2018), "Microwave digestion and alkali fusion assisted hydrothermal synthesis of zeolite from coal fly ash for enhanced adsorption of Cd(II) in aqueous solution", *J. Cent. South Univ.*, **25**(1), pp.9-20, DOI: 10.1007/s11771-018-3712-0.
- [21] K. Rida, S. Bouraoui, S. Hadnine (2013), "Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite", *Appl. Clay Sci.*, **83-84**, pp.99-105, DOI: 10.1016/j.clay.2013.08.015.
- [22] C.D.D. Sundari, S. Setiadj, R. Rohmatullah, et al. (2018), "Synthesis of zeolite L using rice husk ash silica for adsorption of methylene blue: Kinetic and adsorption isotherm", *MATEC Web of Conferences - EDP Sciences*, **197**, DOI: 10.1051/mateconf/201819705002.

Khảo sát mối liên quan của đa hình *DNAH1* rs12163565 với bệnh vô sinh nam ở người Việt Nam

Nguyễn Thùy Dương^{1,2*}, Lê Đức Duy¹, Nông Văn Hải^{1,2}

¹Viện Nghiên cứu Hệ gen, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 23/8/2021; ngày chuyển phản biện 27/8/2021; ngày nhận phản biện 17/9/2021; ngày chấp nhận đăng 22/9/2021

Tóm tắt:

Vô sinh nam là một bệnh ảnh hưởng tới sinh sản ở nam giới gây ra bởi nhiều yếu tố, gồm những bất thường về di truyền, các rối loạn miễn dịch hoặc nội tiết. Một số nghiên cứu đã chứng minh đa hình gen *DNAH1* có liên quan với nguy cơ mắc bệnh vô sinh nam. Do đó, với mục đích đánh giá sự liên quan của đa hình *DNAH1* rs12163565 với bệnh vô sinh nam ở người Việt Nam, các tác giả đã tách chiết DNA tổng số của 213 mẫu máu (110 mẫu bệnh vô sinh nam và 103 mẫu đối chứng). Kiểu gen của đa hình rs12163565 được xác định bằng phương pháp PCR-RFLP. Sự phân bố kiểu gen của đa hình và mối liên hệ với bệnh vô sinh nam được phân tích bằng các phương pháp thống kê sinh học. Kết quả cho thấy, sự phân bố kiểu gen của đa hình rs12163565 tuân theo định luật Hardy-Weinberg (HWE) ($p > 0,05$). Tuy nhiên, nhóm nghiên cứu không tìm thấy mối liên quan giữa đa hình *DNAH1* rs12163565 với nguy cơ mắc bệnh vô sinh nam ($p > 0,05$) ở người Việt Nam. Đây sẽ là tiền đề quan trọng cho các nghiên cứu về mối liên quan của gen *DNAH1* với bệnh vô sinh nam ở quần thể người Việt Nam sau này.

Từ khóa: *DNAH1*, PCR-RFLP, rs12163565, Việt Nam, vô sinh nam.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Đặt vấn đề

Vô sinh nam đã ảnh hưởng tới cuộc sống gia đình của hơn 20 triệu nam giới trên toàn cầu và đang trở thành một trong những vấn nạn sức khỏe nghiêm trọng [1]. Vô sinh nam có thể được gây ra bởi nhiều nhân tố khác nhau, gồm bất thường di truyền, các rối loạn hệ miễn dịch hoặc hệ nội tiết, giãn tĩnh mạch thừng tinh và các bệnh nhiễm trùng [2-4]. Trong đó, dị dạng ở đuôi tinh trùng là một nhân tố có tiềm năng cao gây ra vô sinh nam. Một bệnh nhân có thể có nhiều dạng khiếm khuyết khác nhau ở đuôi tinh trùng cùng một lúc như sai lệch cấu trúc sợi trục, không có thể đôi trung tâm và không có ty thể [5]. Đột biến ở họ gen *DNAH* (Dynein axonemal heavy chain) gây khiếm khuyết ở đuôi tinh trùng với nhiều mức độ khác nhau, dẫn tới tinh trùng dị dạng (teratozoospermia) hoặc tinh trùng yếu (asthenozoospermia) [5-7]. Trong đó, đột biến ở gen *DNAH1* được tìm thấy ở bệnh nhân vô sinh nam do tinh trùng yếu hoặc đuôi tinh trùng xuất hiện nhiều kiểu biến dạng (Multiple morphologic abnormalities of the flagella - MMAF) [5, 8, 9].

DNAH1 (NM_015512.5) nằm trên nhiễm sắc thể số 3 (3p21.1), có kích thước hơn 87 kb và mã hóa cho một chuỗi nặng của enzyme ở phía trong dynein. *DNAH1* giúp cho liên kết giữa thể đôi phía ngoài và radical spoke (RS) trở nên vững chắc, còn RS đóng vai trò kết nối các thể đôi phía

ngoài với thể đôi trung tâm [10]. Đột biến gây bệnh ở gen *DNAH1* có thể làm mất hoặc rối loạn chức năng của protein *DNAH1*, dẫn tới sự di chuyển vị trí của thể đôi trung tâm khỏi vị trí ban đầu [5]. Sự khiếm khuyết này còn có thể làm yếu liên kết giữa hai thể đơn trung tâm, dẫn tới cấu trúc bất thường “9+0” của sợi trục được phát hiện ở các bệnh nhân bị MMAF [11], và nó cũng có thể liên quan tới rối loạn vận động nhưng mao nguyên phát (Primary ciliary dyskinesia - PCD) ở các bệnh nhân nữ [10, 12, 13].

Ở Việt Nam, hiện tại chưa có nghiên cứu cụ thể nào về đa hình *DNAH1* rs12163565. Chính vì vậy, chúng tôi tiến hành nghiên cứu này nhằm xác định mối liên hệ của đa hình *DNAH1* rs12163565 (c.11402G>A) với bệnh vô sinh nam ở quần thể người Việt Nam.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Nghiên cứu bao gồm mẫu máu của 213 cá thể được thu thập từ một số bệnh viện lớn ở Việt Nam, trong đó 110 mẫu từ người bị mắc bệnh vô sinh nam và 103 mẫu đối chứng (không mắc bệnh vô sinh nam). Các tiêu chuẩn để lựa chọn mẫu bệnh bao gồm: (1) Không có con sau ít nhất 12 tháng khi quan hệ vợ chồng không sử dụng biện pháp tránh thai và chưa bao giờ có con; (2) Được chẩn đoán không có tinh trùng (azoospermia) hoặc số lượng tinh trùng thấp

*Tác giả liên hệ: Email: tnguyen@igr.ac.vn

Study on the association of *DNAH1* rs12163565 with male infertility in Vietnamese individuals

Thuy Duong Nguyen^{1,2*}, Duc Duy La¹, Van Hai Nong^{1,2}

¹Institute of Genome Research, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 23 August 2021; revised 17 September 2021; accepted 22 September 2021

Abstract:

Male infertility is a disease that affects men's fertility caused by various factors including genetic abnormalities, and immunological or endocrine diseases. Several studies have demonstrated the correlation between *DNAH1* polymorphisms and the risk of having male infertility. To assess the association of *DNAH1* rs12163565 with male infertility, we extracted total DNA from whole blood of 213 Vietnamese, including 110 patients with male infertility and 103 healthy controls. The genotypes of the polymorphism were determined by PCR-RFLP method. The distribution of genotypes and their relationship with male infertility were analyzed by statistical methods. The results indicated that *DNAH1* rs12163565 followed Hardy-Weinberg equilibrium ($p > 0.05$). However, no association was established between the polymorphism and male infertility in the three models (additive, dominant, and recessive) ($p > 0.05$). This study would provide the knowledge about the association of *DNAH1* with male infertility in Vietnamese population.

Keywords: *DNAH1*, male infertility, PCR-RFLP, rs12163565, Vietnam.

Classification number: 1.6

(oligospermia); (3) Được chẩn đoán vô tinh không do bế tắc (Non obstructive azoospermia - NOA); (4) Có bộ nhiễm sắc thể bình thường và không bị mất đoạn ở vùng AZF (Azoospermia factor); (5) Không có bệnh sử về các bệnh gây vô sinh như quai bị (làm teo tinh hoàn), các bệnh truyền nhiễm, hay nghiện ma túy. Các mẫu đối chứng được chọn từ nam giới có ít nhất một con mà không phải tìm đến công nghệ hỗ trợ sinh sản (Assisted reproductive technology - ART). Tất cả những đối tượng đáp ứng đủ các điều kiện trên đều đồng ý cung cấp máu sau khi được giải thích về việc lấy máu. Nghiên cứu này được chấp thuận bởi Hội đồng thẩm định cơ sở của Viện Nghiên cứu Hệ gen, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam.

2.2. Xác định kiểu gen của đa hình *DNAH1* rs12163565

DNA tổng số sau khi tách chiết từ mẫu máu sử dụng Kit GeneJET Whole Blood Genomic DNA Purification (Thermo Fisher Scientific Inc., Vilnius, Lithuania) được sử dụng để khuếch đại vùng gen *DNAH1* chứa đa hình rs12163565 với cặp mồi đặc hiệu được thiết kế sử dụng phần mềm Primer3 với trình tự như sau:

DNAH1-rs12163565-F: 5'-AGCCTGCCAGCAACAAG-3'.

DNAH1-rs12163565-R: 5'-TCCCATGGAACAAGCACAGAG-3'.

Thành phần của phản ứng PCR bao gồm: 1 μ l Dream Taq buffer (10X), 0,6 μ l dNTP (2,5 mM), 0,2 μ l mỗi xuôi và ngược (10 pmol), 0,05 μ l Taq polymerase, 2 μ l DNA (10 ng/ μ l) và H₂O, tổng thể tích 10 μ l. Chu trình nhiệt của phản ứng: 95°C/5 phút, 95°C/30 giây, 60°C/30 giây, 72°C/30 giây, 72°C/5 phút (35 chu kỳ). Sản phẩm PCR (2 μ l) được điện di kiểm tra trên gel agarose 1%.

Sản phẩm PCR được xử lý bằng enzyme *Eco*130I (Thermo Fisher) ở nhiệt độ 37°C trong 4 giờ. Thành phần của phản ứng cắt bao gồm: 0,3 μ l buffer O, 0,1 μ l enzyme *Eco*130I, 3 μ l DNA và 1,6 μ l H₂O, tổng thể tích 5 μ l. Sản phẩm sau khi xử lý được điện di kiểm tra trên gel agarose 2%. Dựa trên kích thước và số lượng các băng DNA thu được của sản phẩm PCR sau khi được xử lý bằng enzyme, kiểu gen của đa hình rs12163565 sẽ được xác định (bảng 1).

Bảng 1. Số lượng và kích thước các băng sản phẩm cắt tương ứng với các kiểu gen *DNAH1* rs12163565.

Kiểu gen	Số lượng băng DNA	Chiều dài băng (bp)
GG	1	108, 154
GA	2	108, 154, 262
AA	3	262

2.3. Giải trình tự Sanger

Để kiểm tra lại kết quả của phương pháp PCR-RFLP, khoảng 10% số mẫu được chọn ngẫu nhiên để tinh sạch bằng GeneJET PCR Purification kit (Thermo Fisher) và được giải trình tự bằng ABI PRISM 3500 Genetic Analyzer (Applied Bio-systems, Carlsbad, CA, USA). Kết quả thu được sau khi giải trình tự được dùng để so sánh với trình tự tham khảo của *DNAH1* (NG_052911.1) bằng phần mềm SnapGene Viewer.

2.4. Phân tích số liệu

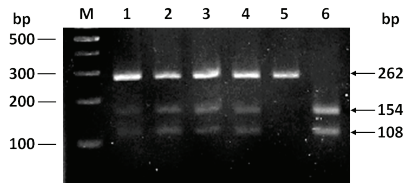
Việc phân tích số liệu được thực hiện trên phần mềm Microsoft Excel và R phiên bản 4.1.1 [14]. Kiểm định chi bình phương (χ^2) trong package "HardyWeinberg" [15] được sử dụng để kiểm tra trạng thái cân bằng HWE của quần thể. Thêm vào đó, package "epitools" [16] được dùng để đánh giá sự liên quan giữa đa hình và bệnh vô sinh nam trên 3 mô hình khác nhau, bao gồm cộng gộp (additive model), trội

(dominant model), lặn (recessive model) và được ước tính bằng chỉ số OR (odds ratio) với khoảng tin cậy 95%. Tất cả các phép kiểm định đều có tính chất hai phía. Các kiểm định được coi là có ý nghĩa thống kê khi giá trị $p < 0,05$.

3. Kết quả

3.1. Xác định kiểu gen đa hình của DNAH1 rs12163565

Vùng trình tự đích chứa đa hình DNAH1 rs12163565 được khuếch đại bằng PCR, sử dụng cặp mồi đặc hiệu DNAH1-rs12163565-F và DNAH1-rs12163565-R. Kết quả điện di cho thấy băng sản phẩm PCR sáng rõ và có kích thước đúng dự đoán. Sau đó, sản phẩm PCR được cắt bằng enzyme Eco130I. Kết quả điện di sản phẩm của một số mẫu đại diện cho thấy, ở các giếng 1, 2, 3, 4 có 3 băng DNA (108, 154 và 262 bp) tương ứng với kiểu gen GA; giếng 5 có duy nhất 1 băng DNA (262 bp) tương ứng với kiểu gen AA; giếng 6 xuất hiện 2 băng DNA (108 và 154 bp) tương ứng với kiểu gen GG (hình 1).



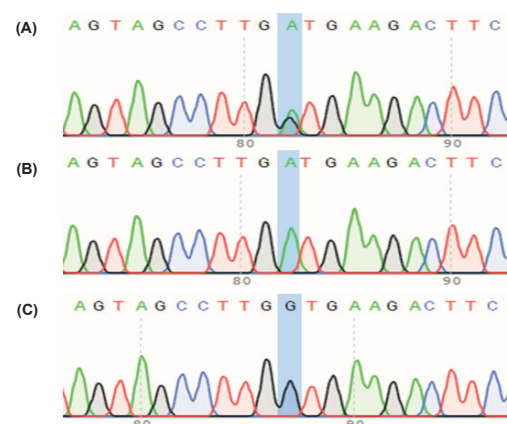
Hình 1. Ảnh điện di đại diện một số sản phẩm PCR cắt bằng enzyme Eco130I. M: marker 1 kb; giếng 1, 2, 3, 4: kiểu gen GA; giếng 5: kiểu gen AA; giếng 6: kiểu gen GG.

Kết quả xác định kiểu gen và tần số allele của đa hình rs12163565 của 213 mẫu nghiên cứu được thống kê ở bảng 2. Tỷ lệ kiểu gen (GG/GA/AA) quan sát được trên nhóm bệnh (30,9%/56,4%/12,7%) không sai lệch nhiều so với nhóm chứng (37,8%/48,5%/13,7%) và tỷ lệ này cũng không thay đổi trên toàn bộ nhóm đối tượng nghiên cứu (34,27%/52,58%/13,45%). Khi so sánh tần số allele A (allele nhỏ) ở nhóm bệnh (0,409) với nhóm đối chứng (0,379), chúng tôi không nhận thấy sự khác biệt đáng kể nào. Phân tích thống kê cho thấy, sự phân bố kiểu gen của đa hình rs12163565 (G>A) tuân theo định luật cân bằng HWE trên cả nhóm bệnh, nhóm chứng và trên toàn bộ nhóm đối tượng nghiên cứu ($p > 0,05$) (bảng 2). Ngoài ra, kết quả giải trình tự bằng phương pháp Sanger của 10% mẫu chọn ngẫu nhiên cho kết quả nhất quán với phương pháp PCR-RFLP (hình 2).

Bảng 2. Thống kê kiểu gen và tần số allele đa hình rs12163565.

	Kiểu gen			Tần số allele		Giá trị p	HWE
	GG	GA	AA	G	A		
Nhóm bệnh (n=110)	34 (30,9%)	62 (56,4%)	14 (12,7%)	0,591	0,409	0,114	+
Nhóm chứng (n=103)	39 (37,8%)	50 (48,5%)	14 (13,7%)	0,621	0,379	0,836	+
Tổng số	73 (34,27%)	112 (52,28%)	28 (13,45%)	0,606	0,394	0,195	+

+: tuân theo định luật HWE.



Hình 2. Kiểm tra kết quả của phương pháp PCR-RFLP bằng phương pháp giải trình tự Sanger. (A) Kiểu gen dạng dị hợp GA của mẫu đối chứng; (B) Kiểu gen dạng đồng hợp AA của mẫu vô sinh nam; (C) Kiểu gen dạng đồng hợp GG của mẫu đối chứng.

3.2. Phân tích mối tương quan giữa DNAH1 rs12163565 và bệnh vô sinh nam

Chúng tôi sử dụng kiểm định chi bình phương (χ^2) để đánh giá mối tương quan giữa kiểu gen và tần số allele của đa hình DNAH1 rs12163565 với khả năng mắc bệnh vô sinh nam. Kết quả phân tích cho thấy, giá trị p thu được ở cả 3 mô hình (cộng gộp, trội, lặn) đều lớn hơn 0,05, do đó các phép kiểm định không có ý nghĩa thống kê (bảng 3). Như vậy, kiểu gen cũng như allele của đa hình rs12163565 không liên quan đến nguy cơ mắc bệnh vô sinh nam ở nhóm đối tượng nghiên cứu.

Bảng 3. Phân tích mối liên hệ giữa đa hình rs12163565 với bệnh vô sinh nam.

Mô hình	Nhóm bệnh (n, %)	Nhóm chứng (n, %)	OR	95% CI	Giá trị p
Mô hình cộng gộp					0,844
GG	34 (30,91%)	39 (37,86%)	1,000		
GA	62 (56,36%)	50 (48,54%)	0,704	0,387-1,275	0,242
AA	14 (12,73%)	14 (13,59%)	0,873	0,360-2,116	0,757
Mô hình trội					
GG	34 (30,91%)	39 (37,86%)	1,000		
GA + AA	76 (69,09%)	64 (62,14%)	0,735	0,414-1,300	0,285
Mô hình lặn					
GG + GA	96 (87,27%)	89 (86,4%)	1,000		
AA	14 (13,73%)	14 (13,6%)	1,078	0,48-2,422	0,851
Allele					
G	65 (59,09%)	64 (62,13%)	1,000		
A	45 (40,91%)	39 (37,87%)	0,881	0,505-1,530	0,649

n (%): số lượng cá thể (phần trăm); OR: tỷ số odds; 95% CI: khoảng tin cậy 95%; p-value được tính bằng kiểm định Chi-square.

4. Bàn luận

Khiếm khuyết ở đuôi tinh trùng là một trong các nhân tố gây vô sinh nam, có ảnh hưởng trực tiếp tới quá trình thụ tinh của tinh trùng. Đuôi tinh trùng là một bộ phận rất phức tạp, được cấu thành bởi hàng loạt protein khác nhau mà bất kỳ bất thường nào của chúng cũng có thể ảnh hưởng đến quá trình lắp ráp và chức năng của đuôi tinh trùng. Đuôi tinh trùng đóng vai trò cốt lõi cho việc di chuyển của tinh trùng bằng việc tạo ra lực đẩy để tiến về phía trước. Thành phần chính của đuôi tinh trùng là sợi trục, kéo dài suốt chiều dài của đuôi. Sợi trục cấu tạo bởi 9+2 vi ống, bao gồm một cặp vi ống ở giữa và 9 thể đôi vi ống ở xung quanh theo một trật tự nhất định [17]. Chín thể đôi phía ngoài đều có các protein dynein đính ở mặt hướng vào thể đôi trung tâm, và ở mặt còn lại [18]. Dị dạng ở đuôi tinh trùng do các yếu tố ngoại sinh và nội sinh bao gồm các nhân tố di truyền có thể làm giảm khả năng di chuyển của tinh trùng [19, 20]. *DNAH1* mã hóa cho một chuỗi nặng của chuỗi enzyme ở phía trong của dynein - một thành phần cấu tạo nên sợi trục của tinh trùng. Sự vắng mặt của protein *DNAH1* làm mất vị trí đính của RS3 vào thể đôi phía ngoài, dẫn tới việc liên kết giữa hai vi ống trung tâm bị yếu đi [9], ảnh hưởng trực tiếp đến sự hình thành của sợi trục và cuối cùng dẫn đến đuôi tinh trùng xuất hiện nhiều kiểu biến dạng (MMAF) và phát triển không bình thường ở bao đuôi (dysplasia of the fibrous sheath - DFS) [5].

Một số nghiên cứu gần đây đã tìm thấy một số đột biến ở gen *DNAH1* có liên quan tới bệnh vô sinh nam do các nguyên nhân khác nhau [9, 10, 21, 22]. Nghiên cứu thực hiện trên 200 bệnh nhân không có tinh trùng người Trung Quốc đã phát hiện được 8 biến đổi của *DNAH1* trên 6 bệnh nhân [23]. Trong đó, 4 biến đổi đã được công bố tại các cơ sở dữ liệu thể giới 1000 genomes và ExAC và 4 biến đổi mới. 3 biến đổi mới g.52430536del, g.52412620del và g.52418050del gây dịch khung đọc của protein, còn biến đổi c.6446T>G được dự đoán ảnh hưởng nghiêm trọng đến chức năng của protein. Nghiên cứu khác của Y. Sha và cs (2017) [9] đã phát hiện được mối liên quan của hai đột biến trên *DNAH1* (c.11726_11727delCT, c.C7066T) với các kiểu biến dạng của đuôi tinh trùng MMAF ở quần thể người Hán. Trong đó, đột biến c.11726_11727delCT làm protein *DNAH1* ngắn hơn bình thường và ảnh hưởng nghiêm trọng tới vùng chuỗi nặng của dynein ở đầu C cũng như cấu trúc bậc 3 của protein này [21]. Gần đây, W. Yu và cs (2021) [24] đã chỉ ra rằng, đột biến c.11726_11727delCT và đa hình *DNAH1* rs12163565 có liên kết với nhau và khả

năng chúng có cùng nguồn gốc Nam Á. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã xem xét sự liên quan của đa hình *DNAH1* rs12163565 với nguy cơ mắc bệnh vô sinh nam ở người Việt Nam. Tuy nhiên, kết quả cho thấy đa hình này không có liên quan tới bệnh nhân vô sinh nam ở tất cả các mô hình phân tích ($p>0,05$).

5. Kết luận

Trong nghiên cứu này, sử dụng phương pháp PCR-RFLP chúng tôi đã xác định được kiểu gen của đa hình *DNAH1* rs12163565 ở quần thể người Việt với tỷ lệ kiểu gen GG/GA/AA lần lượt là 34,27%/52,28%/13,45%. Các phân tích thống kê dựa trên dữ liệu kiểu gen - kiểu allele của rs12163565 đều xác định đa hình này không liên quan đến nguy cơ mắc bệnh vô sinh nam ($p>0,05$). Để khẳng định những kết quả này, chúng tôi sẽ tiếp tục mở rộng nghiên cứu với số mẫu lớn hơn ở quần thể người Việt Nam.

LỜI CẢM ƠN

Công trình được hoàn thành với sự tài trợ từ nhiệm vụ khoa học và công nghệ cấp quốc gia do Bộ Khoa học và Công nghệ quản lý (mã số 60/19-ĐTĐL.CN-XNT). Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Boivin, L. Bunting, J.A. Collins, et al. (2007), "International estimates of infertility prevalence and treatment-seeking: Potential need and demand for infertility medical care", *Hum. Reprod.*, **22**(6), pp.1506-1512, DOI: 10.1093/humrep/dem046.
- [2] M. Luconi, G. Forti, E. Baldi (2006), "Pathophysiology of sperm motility", *Frontiers in Bioscience*, **11**, DOI: 10.2741/1894.
- [3] K.L.O. O'Brien, A.C. Varghese, A. Agarwal (2010), "The genetic causes of male factor infertility: A review", *Fertility and Sterility*, **93**(1), pp.1-12, DOI: 10.1016/j.fertnstert.2009.10.045.
- [4] K. Tremellen (2008), "Oxidative stress and male infertility - A clinical perspective", *Hum. Reprod. Update*, **14**(3), pp.243-258, DOI: 10.1093/humupd/dmn004.
- [5] M. Ben Khelifa, C. Coutton, R. Zouari, et al. (2014), "Mutations in *DNAH1*, which encodes an inner arm heavy chain dynein, lead to male infertility from multiple morphological abnormalities of the sperm flagella", *American Journal of Human Genetics*, **94**(1), pp.95-104, DOI: 10.1016/j.ajhg.2013.11.017.
- [6] D. Zuccarello, A. Ferlin, C. Cazzadore, et al. (2008a), "Mutations in dynein genes in patients affected by isolated non-syndromic asthenozoospermia", *Hum. Reprod.*, **23**(8), pp.1957-1962, DOI: 10.1093/humrep/den193.
- [7] D. Zuccarello, A. Ferlin, C. Cazzadore, et al. (2008b), "A possible association of a human tektin-t gene mutation (A229V) with isolated non-syndromic asthenozoospermia: Case report", *Hum. Reprod.*, **23**(4), pp.996-1001, DOI: 10.1093/humrep/dem400.

- [8] C. Coutton, A.S. Vargas, A.A. Yekta, et al. (2018), "Mutations in CFAP43 and CFAP44 cause male infertility and flagellum defects in Trypanosoma and human", *Nature Communications*, **9**(1), pp.1-18, DOI: 10.1038/s41467-017-02792-7.
- [9] Y. Sha, X. Yang, L. Mei, et al. (2017), "DNAH1 gene mutations and their potential association with dysplasia of the sperm fibrous sheath and infertility in the Han Chinese population", *Fertility and Sterility*, **107**(6), pp.1312-1318, DOI: 10.1016/j.fertnstert.2017.04.007.
- [10] C. Wambergue, R. Zouari, S.F.B. Mustapha, et al. (2016), "Patients with multiple morphological abnormalities of the sperm flagella due to DNAH1 mutations have a good prognosis following intracytoplasmic sperm injection", *Hum. Reprod.*, **31**(6), pp.1164-1172, DOI: 10.1093/humrep/dew083.
- [11] H.E. Chemes, V.Y. Rawe (2003), "Sperm pathology: A step beyond descriptive morphology. Origin, characterization and fertility potential of abnormal sperm phenotypes in infertile men", *Hum. Reprod. Update*, **9**(5), pp.405-428, DOI: 10.1093/humupd/dmg034.
- [12] A.A. Yekta, C. Coutton, Z.E. Kherraf, et al. (2016), "Whole-exome sequencing of familial cases of multiple morphological abnormalities of the sperm flagella (MMAF) reveals new DNAH1 mutations", *Hum. Reprod.*, **31**(12), pp.2872-2880, DOI: 10.1093/humrep/dew262.
- [13] F. Imtiaz, R. Allam, K. Ramzan, et al. (2015), "Variation in DNAH1 may contribute to primary ciliary dyskinesia", *BMC Medical Genetics*, **16**(1), DOI: 10.1186/s12881-015-0162-5.
- [14] The R Project for Statistical Computing (2021), "The project for statistical computing", <https://www.r-project.org/>, accessed 22 June 2021.
- [15] J. Graffelman (2015), "Exploring diallelic genetic markers: The Hardy Weinberg package", *Journal of Statistical Software*, **64**(3), DOI: 10.18637/jss.v064.i03.
- [16] T.J. Aragon, M.P. Fay, D. Wollschlaeger, et al. (2020), "epitools: Epidemiology Tools", <https://cran.r-project.org/package=epitools>, accessed 20 June 2021.
- [17] K. Inaba (2011), "Sperm flagella: Comparative and phylogenetic perspectives of protein components", *Molecular Hum. Reprod.*, **17**(8), pp.524-538, DOI: 10.1093/molehr/gar034.
- [18] M. Kikkawa (2013), "Big steps toward understanding dynein", *Journal of Cell Biology*, **202**(1), pp.15-23, DOI: 10.1083/jcb.201304099.
- [19] K. Inaba (2003), "Molecular architecture of the sperm flagella: Molecules for motility and signaling", *Zoological Science*, **20**(9), pp.1043-1056, DOI: 10.2108/zsj.20.1043.
- [20] R.D.P. Arias, C.Y. Vivenes, M.I. Camejo, et al. (2015), "ATPases, ion exchangers and human sperm motility", *Reproduction*, **149**(5), pp.475-484, DOI: 10.1530/REP-14-0471.
- [21] X. Wang, H. Jin, F. Han, et al. (2017), "Homozygous DNAH1 frameshift mutation causes multiple morphological anomalies of the sperm flagella in Chinese", *Clinical Genetics*, **91**(2), pp.313-321, DOI: 10.1111/cge.12857.
- [22] C. Coutton, C. Arnoult, P.F. Ray (2016), "Commentary on 'morphological characteristics and initial genetic study of multiple morphological anomalies of the flagella in China'", *Asian Journal of Andrology*, **18**(5), DOI: 10.4103/1008-682x.164195.
- [23] X. Yang, D. Zhu, H. Zhang, et al. (2018), "Associations between DNAH1 gene polymorphisms and male infertility - A retrospective study", *Medicine (United States)*, **97**(49), DOI: 10.1097/MD.00000000000013493.
- [24] W. Yu, M. An, Y. Xu, et al. (2021), "Mutational landscape of DNAH1 in Chinese patients with multiple morphological abnormalities of the sperm flagella: Cohort study and literature review", *Journal of Assisted Reproduction and Genetics*, **38**(8), pp.2031-2038, DOI: 10.1007/s10815-021-02201-5.

Thành phần, phân bố các loài ve sầu họ Cicadidae (Hemiptera: Auchenorrhyncha) ở khu vực Tây Bắc Việt Nam

Lưu Hoàng Yến^{1,2*}, Phạm Hồng Thái^{2,3}, Bùi Thu Quỳnh¹

¹Bảo tàng Tài nguyên rừng Việt Nam, Viện Điều tra Quy hoạch rừng (FIPI), đường Ngọc Hồi, xã Vĩnh Quỳnh, huyện Thanh Trì, Hà Nội, Việt Nam

²Bảo tàng Thiên nhiên Việt Nam, VAST, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Học viện Khoa học và Công nghệ, VAST, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 14/1/2022; ngày chuyển phản biện 18/1/2022; ngày nhận phản biện 8/2/2022; ngày chấp nhận đăng 11/2/2022

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, các tác giả đã thu thập được 63 loài, trong đó có 15 loài chỉ ghi nhận có mặt ở Việt Nam và mô tả 2 loài mới cho khoa học; 8 loài chỉ ghi nhận sự phân bố ở vùng Tây Bắc mà không bắt gặp ở khu vực khác, gồm: *Eopycna indochinensis* (Distant, 1913), *Gaeana vitalisi* (Distant, 1913), *Terpnosia rustica* (Distant, 1917), *Terpnosia mesonotalis* (Distant, 1917), *Semia majuscula* (Distant, 1917), *Karenia hoanglienensis* (Pham & Yang, 2012), *Huechys tonkinensis* (Distant, 1917) và *Scieroptera delineata* (Distant, 1917). Có thể nói, đây là các loài đặc hữu của vùng Tây Bắc Việt Nam.

Từ khóa: Bộ Cánh nửa - Hemiptera, phân bố loài ve sầu họ Cicadidae, Tây Bắc Việt Nam.

Chỉ số phân loại: 1.6

The composition and distribution of the Cicadidae family (Hemiptera: Auchenorrhyncha) from Northwestern in Vietnam

Hoang Yen Luu^{1,2*}, Hong Thai Pham^{2,3}, Thu Quynh Bui¹

¹Vietnam Forest Museum, Forestry Inventory and Planning Institute, Ngọc Hồi Street, Vĩnh Quỳnh Commune, Thanh Trì District, Hanoi, Vietnam

²Vietnam National Museum of Nature, VAST,

18 Hoang Quoc Viet Street, Nghĩa Đô Ward, Cầu Giấy District, Hanoi, Vietnam

³Graduate University of Science and Technology, VAST,

18 Hoang Quoc Viet Street, Nghĩa Đô Ward, Cầu Giấy District, Hanoi, Vietnam

Received 14 January 2022; revised 8 February 2022; accepted 11 February 2022

Abstract:

In this study, the authors collected 63 species, of which 15 species are only recorded in Vietnam, in which 2 species are described new to science, 8 species are recorded only distributed in the western north that is not found in other regions, including: *Eopycna indochinensis* (Distant, 1913), *Gaeana vitalisi* (Distant, 1913), *Terpnosia rustica* (Distant, 1917), *Terpnosia mesonotalis* (Distant, 1917), *Semia majuscula* (Distant, 1917), *Karenia hoanglienensis* (Pham & Yang, 2012), *Huechys tonkinensis* (Distant, 1917); and *Scieroptera delineata* (Distant, 1917) it can be said, these are endemic species of the northwest region, Vietnam.

Keywords: distribution of cicada species Cicadidae, Hemiptera, Northwest Vietnam.

Classification number: 1.6

1. Mở đầu

Vùng Tây Bắc nằm ở phía nam của dãy núi Hoàng Liên Sơn và sông Hồng, được coi là ranh giới phân tách giữa vùng Tây Bắc và Đông Bắc Việt Nam. Địa hình Tây Bắc hiểm trở, có nhiều khối núi và dãy núi cao chạy theo hướng Tây Bắc - Đông Nam. Dãy Hoàng Liên Sơn dài tới 180 km, rộng 30 km, với một số đỉnh núi cao 2.800-3.000 m. Dãy núi sông Mã dài 500 km, có những đỉnh cao trên 1.800 m. Giữa 2 dãy núi này là vùng đồi núi thấp và lưu vực sông Đà (còn gọi là địa máng sông Đà). Ngoài sông Đà là sông lớn, vùng Tây Bắc chỉ có sông nhỏ và suối gồm cả thượng lưu sông Mã. Trong địa máng sông Đà còn có một dãy cao nguyên đá vôi chạy suốt từ huyện Phong Thổ đến tỉnh Thanh Hóa nên có thể chia nhỏ thành các cao nguyên Tà Phình, Mộc Châu, Nà Sản. Đồng thời cũng có các lòng chảo như Điện Biên, Nghĩa Lộ, Mường Thanh [1].

Đã có nhiều công trình nghiên cứu về khu hệ động vật với các nhóm như thú lớn, chim, lưỡng cư, bò sát và một số họ côn trùng. Tuy nhiên, nghiên cứu cơ bản về phân loại học, địa sinh vật học và khu hệ học các loài Ve sầu họ Cicadidae ở khu vực Tây Bắc còn hạn chế và chưa đầy đủ [2].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã ghi nhận được 63 loài, thuộc 31 giống, 11 tộc, 3 phân họ của họ Cicadidae tại khu vực Tây Bắc. Trong bài báo này chúng tôi đưa ra danh lục và phân bố của 63 loài Ve sầu đã ghi nhận dựa trên mẫu vật đã có và những mẫu vật thu được trong một số đợt điều tra, khảo sát thực tế hiện đang được lưu giữ tại Bảo tàng Tài nguyên rừng Việt Nam, Bảo tàng Thiên nhiên Việt Nam và Bảo tàng Lịch sử Tự nhiên Paris.

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

2. Địa điểm, thời gian và phương pháp nghiên cứu

2.1. Địa điểm: Nghiên cứu tiến hành điều tra, thu thập mẫu vật tại một số Vườn quốc gia (VQG) và Khu bảo tồn thiên nhiên (KBTTN) ở Tây Bắc như: VQG Hoàng Liên (Lào Cai), KBTTN Mường Nhé (Điện Biên), KBTTN Ngõ Luông Ngọc Sơn và Thượng Tiến (Hòa Bình), KBTTN Mường Tè (Lai Châu).

2.2. Thời gian nghiên cứu: Nghiên cứu được thực hiện từ tháng 5/2015 đến tháng 12/2020.

2.3. Phương pháp nghiên cứu: Thu thập vật mẫu được thực hiện ban ngày bằng vợt côn trùng và ban đêm bằng bẫy đèn. Ngoài vật mẫu thu được ở thực địa, chúng tôi còn sử dụng thêm những mẫu vật đã có để phân tích, định loại những mẫu vật này được thu ở vùng Tây Bắc, hiện đang được lưu giữ tại Bảo tàng Thiên nhiên Việt Nam, Bảo tàng Tài nguyên rừng Việt Nam và Bảo tàng Lịch sử Tự nhiên Paris.

Sử dụng hệ thống phân loại của M.S. Moulds (2005) [3] để xây dựng khoá định loại đến phân họ, tộc, giống và loài của họ Cicadidae.

3. Kết quả và bàn luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành điều tra thu thập mẫu vật ngoài thực địa ở 5 khu vực thuộc 4 tỉnh nằm trong á đới có mùa đông lạnh khô của vùng Tây Bắc gồm: VQG Hoàng Liên (Lào Cai), KBTTN Mường Nhé (Điện Biên), KBTTN Ngõ Luông Ngọc Sơn và Thượng Tiến (Hòa Bình), KBTTN Mường Tè (Lai Châu). Trong quá trình nghiên cứu, chúng tôi đã thu được 63 loài, thuộc 31 giống, 11 tộc, 3 phân họ của họ Cicadidae tại khu vực Tây Bắc nước ta (bảng 1).

Kết quả bảng 1 cho thấy, chúng tôi đã phân tích và định loại được 63 loài thuộc họ Cicadidae thuộc 31 giống, 11 tộc, trong đó 15 loài chỉ ghi nhận có mặt ở Việt Nam, 8 loài chỉ bắt gặp ở khu vực Tây Bắc mà không bắt gặp ở nơi nào khác của Việt Nam và 2 loài mới cho khoa học. So sánh với tài liệu đã công bố trước đây của Y.J. Lee (2008) [5], L.H. Yen và cs (2017) [6], L.H. Yen và cs (2020) [7], H.T. Pham và cs (2017) [9], kết quả nghiên cứu của chúng tôi đã mô tả 2 loài mới cho khoa học là *Macrosemia sapaensis*. sp. nov và *Platylomia minhi* sp. nov, ghi nhận thêm 12 loài cho khu vực Tây Bắc gồm: *Chremistica sueuri* (Pham & Constant, 2011), *Cryptotympana aquila* (Walker, 1850), *Pomponia linearis* (Walker, 1850), *Pomponia piceata* (Distant, 1905), *Inthaxara flexa* (Lei & Li, 1996), *Platylomia bocki* (Distant, 1882), *Platylomia operculata* (Distant, 1913), *Dundubia hainanensis* (Distant, 1901), *Tosena splendida* (Distant, 1878), *Mogannia hebes* (Walker, 1858), *Mogannia saucia* (Noualhier, 1896), *Hea yunnanensis* (Chou & Yao, 1995).

Bảng 1. Danh sách thành phần loài và đặc điểm phân bố loài thuộc họ Cicadidae theo phân vùng địa lý.

TT	Phân họ, tộc, giống, loài	Phân bố		Thế giới	Vùng địa lý động vật học	
		Tây Bắc	Việt Nam			
I Phân họ Cicadinae						
L.1 Tộc Platyleurini						
1	Platyleura	<i>Platyleura kaempferi</i> (Fabricius, 1794)	HB, LC, L.cai	Hòa Bình, Lào Cai, Lai Châu, Quảng Nam, Vĩnh Phúc	VN, TQ, NB, HQ, IN, ML	O/P
2		<i>Platyleura hilpa</i> (Walker, 1850)	HB	Hà Giang, Hòa Bình, Vĩnh Phúc, Phú Thọ, Hà Nội, Hà Nam, Nam Định, Quảng Ninh, Hải Phòng.	VN, TQ, NB	O
3		<i>Platyleura badia</i> (Distant, 1888)	L.cai	Lào Cai	VN, TQ, ÁĐ, ML, TL, MY	O
4		<i>Eopycna indochinensis</i> (Distant, 1913)	L.cai	Lào Cai	VN (đặc hữu)	O
L.2 Tộc Cryptotympanini						
5	Chremistia	<i>Chremistia sueuri</i> (Pham & Constant, 2013)	HB, ĐB	Hòa Bình, Hà Nội, Điện Biên, TP Hồ Chí Minh	VN	O
6	Cryptotympana	<i>Cryptotympana aquila</i> (Walker, 1850)	HB	Hòa Bình, Lạng Sơn, Quảng Trị	VN, L, TL, ML, MI, S	O
7		<i>Cryptotympana atrata</i> (Fabricius, 1775)	HB, ĐB, LC	Hòa Bình, Điện Biên, Lai Châu, Quảng Trị, Quảng Nam, Bắc Việt Nam	VN,NB, HQ, TQ, IN, T	O/P
8		<i>Cryptotympana holsti</i> (Distant, 1904)	L.C, L.cai, HB	Yên Bái, Vĩnh Phúc, Phú Thọ, Lai Châu, Lào Cai, Hà Nội, Hà Nam, Ninh Bình, và Thừa Thiên - Huế	VN, NTQ, DL, L, CB.	O
9		<i>Cryptotympana mandarina</i> (Distant, 1891)	HB, LC	Bắc Kạn, Hà Nội, Hà Tĩnh, Hải Phòng, Hoà Bình, Lai Châu, Lạng Sơn, Ninh Bình, Phú Thọ, Quảng Bình, Quảng Nam, Quảng Trị, Thanh Hoá, Thừa Thiên - Huế, Tuyên Quang, Vĩnh Phúc	VN, TQ, TL, MY, L, CB	O
10		<i>Cryptotympana recta</i> (Walker, 1850)	HB	Bắc Kạn, Hoà Bình	BVN, TQ, ÁĐ, L, TL, BL.	O
L.3 Tộc Polyneurini						
11	Angamiana	<i>Angamiana floridula</i> (Distant, 1904)	HB, LC	Hòa Bình, Lào Cai	BVN, NTQ, TL	O
12	Formotosena	<i>Formotosena seebohm</i> (Distant, 1904)	HB, LC, ĐB, L.cai	Vĩnh Phúc, Hoà Bình, Lai Châu, Điện Biên, Lào Cai, Thừa Thiên - Huế	VN, TQ, ĐL, NB	O
L.4 Tộc Gaeanini						
Phân tộc Gaeanina						
13	Gaeanina	<i>Gaeana vitalisi</i> (Distant, 1913*)	L.cai	Lào Cai	VN (đặc hữu)	O
14		<i>Gaeana maculata</i> (Drury, 1773)	L.cai, L.C, ĐB, HB	Lào Cai, Yên Bái, Cao Bằng, Bắc Kạn, Lai Châu, Điện Biên, Hoà Bình, Hà Nội, Quảng Ninh, Vĩnh Phúc, Lạng Sơn, Thanh Hoá	BVN, TQ, ÁĐ, MY, NB, SL	O
15	Balinta	<i>Balinta delinenda</i> (Distant, 1888)	L.cai	Lào Cai	VN, ÁĐ	O
Phân tộc Becquartina						
16	Becquartina	<i>Becquartina electa</i> (Jacobi, 1902)	HB, LC	Lạng Sơn, Hoà Bình, Lai Châu	VN, TQ, TL	O
L.5 Tộc Talaingini						
17	Talainga	<i>Talainga binghami</i> (Distant, 1890)	L.cai, ĐB	Lào Cai, Điện Biên, Thanh Hoá, Kon Tum	TQ, VN, ÁĐ, L, CP	O
L.6 Tộc Cicadini						
Phân tộc Cicadina						
18	Terpnosia	<i>Terpnosia chapana</i> (Distant, 1917)	L.cai	Lào Cai	VN (đặc hữu)	O
19		<i>Terpnosia rustica</i> (Distant, 1917*)	L.cai	Lào Cai	VN (đặc hữu)	O
20		<i>Terpnosia mesonotalis</i> (Distant, 1917*)	L.cai	Lào Cai	VN (đặc hữu)	O
21	Pomponia	<i>Pomponia linearis</i> (Walker, 1850)	ĐB, LC	Vĩnh Phúc, Ninh Bình, Thừa Thiên - Huế, Điện Biên, Lai Châu	TQ, ID, TL, MY, CB, BL, NB, PL, S, IN	O
22		<i>Pomponia piceata</i> (Distant, 1905)	HB, ĐB	Cao Bằng, Hoà Bình, Điện Biên, Lâm Đồng	VN, NTQ	O
23	Pomponia	<i>Pomponia backanensis</i> Pham & Yang, 2009	HB, Lcai	Bắc Kạn, Hà Giang, Hoà Bình, Lào Cai, Phú Thọ, Vĩnh Phúc	VN, CB	O
24	Purana	<i>Purana guttularis</i> (Walker, 1858)	LC, ĐB	Bắc Việt Nam (Lai Châu, Điện Biên)	VN, TQ, ÁĐ, TI, ML, Br, IN, MY, PH	O
25		<i>Purana dimidia</i> (Chou & Lei, 1997)	BVN	Bắc Việt Nam	VN, NTQ	O
26		<i>Purana samia</i> (Walker, 1850)	BNV	Bắc Việt Nam	VN, TQ, ÁĐ	O
Phân tộc Cosmopsaltrina						
27	Leptopsaltria	<i>Leptopsaltria phra</i> (Distant, 1913)	L.cai	Hà Giang, Lào Cai	VN, L, CP	O
28	Inthaxara	<i>Inthaxara flexa</i> (Lei & Li, 1996)	LC	Phú Thọ, Lai Châu	VN, NTQ	O
29	Meimuna	<i>Meimuna subviridissima</i> (Distant, 1913)	L.cai, L.C, ĐB, HB	Lào Cai, Lai Châu, Điện Biên, Hoà Bình	BVN, TQ, L, TL	O
30		<i>Meimuna dura</i> (Distant, 1881)	BVN	Bắc Việt Nam	VN, NTQ, L, TL, ÁĐ	O
Phân tộc Dundubiina						
31	Haphsa	<i>Haphsa nana</i> (Distant, 1913)	ĐB, LC, HB	Điện Biên, Lai Châu, Hòa Bình	VN (đặc hữu)	O
32		<i>Haphsa scitula</i> (Distant, 1888)	L.cai, HB, ĐB	Lào Cai, Tuyên Quang, Hòa Bình, Điện Biên, Đắk Lắk, Kon Tum	VN, NTQ, CB, TL, MY, ÁĐ	O
33		<i>Haphsa conformis</i> (Distant, 1917)	BVN	Bắc Việt Nam	VN (đặc hữu)	O
34	Sinapsaltria	<i>Sinapsaltria annamensis</i> (Kato, 1940)	BVN	Bắc Việt Nam	VN (đặc hữu)	O

35	Macrosermia	<i>Macrosermia tonkiniana</i> (Jacobi, 1905)	SL, LCai, ĐB	Sơn La, Nghệ An, Lào Cai, Yên Bái, Điện Biên	VN, NTQ, L, TL, MY, ÁĐ	O
36		<i>Macrosermia sapaensis</i> sp. nov.	Lcai	Lào Cai	VN (Loài mới)	O
37	Platylomia	<i>Platylomia bocki</i> (Distant, 1882)	ĐB, LC, HB	Phủ Thọ, Vĩnh Phúc, Ninh Bình, Thanh Hoá, Kon Tum, Lâm Đồng, Điện Biên, Lai Châu, Hòa Bình	VN, NTQ, L, CB, TL	O
38		<i>Platylomia operculata</i> (Distant, 1913)	HB, DB, LCai	Hòa Bình, Điện Biên, Lào Cai, Vĩnh Phúc, Thừa Thiên - Huế	VN, TQ, ÁĐ, MY, L, CB, TL	O
39		<i>Platylomia minh</i> sp. nov.	Lcai	Lào Cai	VN Loài mới)	O
40	Dundubia	<i>Dundubia hainanensis</i> (Distant, 1901)	HB, DB	Cao Bằng, Vĩnh Phúc, Hà Nội, Quảng Ninh, Thanh Hoá, Điện Biên, Hà Tĩnh, Quảng Nam, Quảng Trị, Thừa Thiên - Huế, Quảng Bình, Hòa Bình	VN, NTQ, TL	O
41		<i>Dundubia feae</i> (Distant, 1892)	BVN	Bắc Việt Nam	TQ, ÁĐ, MY, L, TL	O
42		<i>Dundubia nagarsingna</i> (Distant, 1881)	Lcai, LC, HB	Bà Rịa - Vũng Tàu, Bắc Ninh, Hà Nội, Nghệ An, Lào Cai, Lai Châu, Hòa Bình	VN, NTQ, ÁĐ, MI, L, TL	O
<i>Phân tộc Tosenina</i>						
43	Tosena	<i>Tosena melanoptera</i> (White, 1846)	Lcai, LC, HB	Bắc Kạn, Tuyên Quang, Lào Cai, Hoà Bình, Lai Châu, Vĩnh Phúc, Hà Nội, Hà Tĩnh, Hà Nam, Yên Bái, Thái Nguyên	BVN, TQ, L, TL, ML, N, ÁĐ	O
44		<i>Tosena splendida</i> (Distant, 1878)	Lcai, ĐB, LC	Lào Cai, Điện Biên, Lai Châu, Ninh Bình, Vĩnh Phúc	VN, TQ, ÁĐ, ML, L, CB	O
<i>Phân tộc Psithyristriina</i>						
45	Ayuthia	<i>Ayuthia spectabile</i> (Distant, 1919)	VN	Việt Nam	TL, ML	O
46	Semia	<i>Semia majuscula</i> (Distant, 1917)*	Lcai	Lào Cai	VN (đặc hữu)	O
<i>L.7 Tộc Moganninni</i>						
47	Mogannia	<i>Mogannia aliena</i> (Distant, 1920*)	BVN	Bắc Việt Nam	VN (đặc hữu)	O
48		<i>Mogannia cyanea</i> (Walker, 1858)	BVN	Bắc Việt Nam	BVN, NTQ, ĐL, TL, ML, ÁĐ	O
49		<i>Mogannia hebes</i> (Walker, 1858)	Lcai, LC, ĐB	Đồng Nai, Lào Cai, Lai Châu, Điện Biên, Vĩnh Phúc	VN, TQ, ÁĐ, K, NB, ML	O
50		<i>Mogannia obliqua</i> (Walker, 1858)	HB	Hòa Bình, Gia Lai, Đồng Nai	VN, ML, IN, ML, ÁĐ	
51		<i>Mogannia saucia</i> (Noualhier, 1896)	Lcai	Lào Cai, Vĩnh Phúc, Phú Thọ, Hải Phòng	VN, NTQ, PH, IN, L, CB, TL	O
II Phân họ Cicadettinae						
<i>II.1 Tộc Taphurini</i>						
52	Lemuriana	<i>Lemuriana apicalis</i> (Germar, 1830)	Lcai	Lào Cai	VN, NE, ÁĐ	O
53	Hea	<i>Hea yunnanensis</i> (Chou & Yao, 1995)	ĐB, LC	Vĩnh Phúc, Điện Biên, Lai Châu	VN, NTQ	O
<i>II.2 Tộc Sinoeseni</i>						
54	Karenia	<i>Karenia hoanglienensis</i> (Pham & Yang, 2012*)	Lcai	Lào Cai	VN (đặc hữu)	O
<i>II.3 Tộc Huechysini</i>						
55	Huechys	<i>Huechys sanguinea</i> (De Geer, 1773)	LC, ĐB, HB, Lcai	Cao Bằng, Lai Châu, Điện Biên, Yên Bái, Lào Cai, Lạng Sơn, Bắc Kạn, Thái Nguyên, Vĩnh Phúc, Phú Thọ, Hà Nội, Hải Phòng, Ninh Bình, Thái Bình, Hưng Yên, Hải Dương, Thanh Hoá, Nghệ An, Quảng Bình, Thừa Thiên - Huế, Quảng Trị, Quảng Nam, Gia Lai	VN, TQ, ĐL, TL, ML, TM, IN, ML, ÁĐ	O
56		<i>Huechys beata</i> (Distant, 1892)	LC, ĐB, HB	Lai Châu, Điện Biên, Vĩnh Phúc, Hoà Bình, Thanh Hoá, Quảng Trị, Quảng Nam, Lâm Đồng, Ninh Thuận	VN, NTQ, TL, ML, IN, ÁĐ	O
57		<i>Huechys tonkinensis</i> (Distant, 1917*)	Lcai	Lào Cai	VN (đặc hữu)	O
58	Scieroptera	<i>Scieroptera splendidula</i> (Fabricius, 1775)	Lcai, ĐB, HB	Lào Cai, Hà Giang, Vĩnh Phúc, Điện Biên, Hoà Bình, Hà Tây (cũ), Hà Tĩnh, Gia Lai, Lâm Đồng	VN, TQ, ÁĐ, L, CB, ML, IN	O
59		<i>Scieroptera formosana</i> (Schmidt, 1918)	HB	Vĩnh Phúc, Hoà Bình, Hà Nội	VN, TQ, ÁĐ, ML, PH, IN, NB	O
60		<i>Scieroptera delineata</i> (Distant, 1917)	Lcai	Lào Cai	VN, L	O
61		<i>Scieroptera crocea</i> (Guérin - Méneville, 1838)	BVN	Bắc Việt Nam.	BVN, ML, IN, MY, ÁĐ	O
62		<i>Scieroptera orientalis</i> (Schmidt, 1918)	BVN	Bắc Việt Nam	VN, NTQ	O
III Phân họ Tettigadinae						
<i>III.1 Tộc Tibicinini</i>						
63	Katoa	<i>Katoa chlorotica</i> (Chou & Lu, 1997)	HB	Hoà Bình, Ninh Bình, Quảng Trị, Thừa Thiên - Huế, Quảng Nam, Kon Tum	VN, NTQ	O

HB: Hòa Bình; LC: Lào Cai; ĐB: Điện Biên; LC: Lai Châu; VN: Việt Nam; BVN: miền Bắc Việt Nam; TQ: Trung Quốc; NTQ: Nam Trung Quốc; NB: Nhật Bản; HQ: Hàn Quốc; IN: Ấn Độ; ML: Malaysia; PH: Philippines; AB: Ấn Độ; CB: Campuchia; TL: Thái Lan; MY: Myanmar; L: Lào; BL: Bangladesh; DL: Đài Loan; N: Nepal; S: Singapore; B: Brunei; SL: Syria; BH: Bhutan; O: Đông Phương; P: Cỏ Bắc [4-12].

Theo Y.J. Lee (2008) [5], N.T. Nguyen và cs (2020) [8], H.T. Pham và cs (2009) [10], số loài ve sầu họ Cicadidae đã ghi nhận và cung cấp danh sách ở Việt Nam là 111 loài, miền Bắc Việt Nam là 81 loài, khu vực Tây Bắc ghi nhận sự có mặt của 52 loài, trong danh sách này các tác giả đã đề loài *Pycna indochinensis* (Distant, 1913) thuộc giống *Pycna*, tộc Platyleurini, loài này đã được A.F. Sanborn (2020a) [4] mô tả lại và chuyển sang giống *Eopycna* thuộc tộc Platyleurini, như vậy tên *Pycna indochinensis* (Distant, 1913) là tên đồng vật của loài *Eopycna indochinensis* (Distant, 1913), trong nghiên cứu này chúng tôi cập nhật lại tên khoa học của loài *Eopycna indochinensis* (Distant, 1913).

Bảng 2. Cấu trúc thành phần loài họ Cicadidae tại khu vực Tây Bắc.

TT	Tên Tộc	Giống		Loài	
		Số lượng	Tỷ lệ (%)	Số lượng	Tỷ lệ (%)
1	Platypleurini	2	6,45	4	6,35
2	Cryptotympanini	2	6,45	6	9,52
3	Polyneurini	2	6,45	2	3,17
4	Gaeanini	3	9,68	4	6,35
5	Talaingini	1	3,23	1	1,59
6	Cicadini	14	45,16	29	46,03
7	Moganniini	1	3,23	5	7,94
8	Taphurini	2	6,45	2	3,17
9	Sinosenini	1	3,23	1	1,59
10	Huechysini	2	6,45	8	12,70
11	Tibicinini	1	3,23	1	1,59
Tổng		31	100	63	100

Kết quả bảng 2 cho thấy, tộc Cicadini có số lượng giống và loài nhiều nhất là 14 giống (chiếm 45,16% số giống thu thập được) và 29 loài (chiếm 46,03% tổng số loài thu thập được). Tiếp đến, tộc Huechysini thu thập được 2 giống (chiếm 6,45% số giống) và 8 loài (chiếm 12,70% số loài); tộc Gaeanini có 3 giống (chiếm 9,68% số giống). Tuy tộc Gaeanini thu được số giống nhiều hơn Moganniini, Cryptotympanini và Huechysini nhưng lại ít số loài hơn các tộc này. Số loài thu thập được trong mỗi tộc tương ứng là 5, 6 và 8, lần lượt chiếm 7,94, 9,52 và 12,70% tổng số loài thu thập được. Tộc Gaeanini có số loài bằng số loài của tộc Platyleurini với 4 loài, chiếm 6,35%. Hai tộc Polyneurini và Taphurini đều có số giống (2 giống, chiếm 6,45% tổng số giống) và số loài (2 loài, chiếm 3,17% tổng số loài) bằng nhau. Các tộc còn lại là Talaingini, Sinosenini và Tibicinini chỉ có 1 giống (chiếm 3,23% tổng số giống) và 1 loài (chiếm tỷ lệ 1,59% tổng số loài).

Tổng số 63 loài ve sầu thu thập tại khu vực Tây Bắc thuộc 31 giống, trong đó giống *Cryptotympana*, *Mogannia* và *Scieroptera* có số lượng loài nhiều nhất (5 loài, chiếm 7,94% tổng số loài thu thập được). Tiếp đến là các giống *Huechys*, *Dundubia*, *Haphsa*, *Purana*, *Pomponia*, *Terpnosia*, *Platyleura* (có 3 loài, chiếm 4,76% tổng số loài thu thập được).

Các giống Tosena, Platylomia, Meimuna và Gaeana có 2 loài, chiếm 3,17% tổng số loài thu được. Các giống còn lại như: Pycna, Chremistica, Angamiana, Formotosena, Balinta, Becquartin, Talainga... mỗi giống thu được 1 loài (chiếm 1,59%). Trong tổng số 31 giống thu thập được ở khu vực Tây Bắc có 17 giống chỉ có 1 loài (chiếm 54,84%), số giống có 2 loài là 3 (9,68%) và số giống có 3-5 loài (35,48%). Như vậy, chỉ có hơn 1/3 số giống thuộc họ Ve sầu có khả năng phân ly loài cao (đa dạng loài), còn hơn một nửa số giống ít phân ly loài.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, thành phần loài họ Cicadidae ở khu vực Tây Bắc rất đa dạng và phong phú, không những về số loài (chiếm 6,93% số loài trên thế giới) mà cả về số lượng giống (chiếm 20,95% tổng số giống của thế giới) [2]. Đồng thời, trong số 63 loài thu được có 15 loài ghi nhận ở Việt Nam, 8 loài đặc hữu của vùng Tây Bắc và 2 loài mới (chiếm 23,81% số loài xuất hiện ở khu vực Tây Bắc) (bảng 3). Điều này cho thấy, họ Cicadidae ở Việt Nam không chỉ đa dạng, mà còn có nét riêng biệt so với thành phần loài họ Cicadidae trên thế giới.

Bảng 3. So sánh thành phần loài ve sầu họ Cicadidae ở khu vực Tây Bắc với vùng địa lý động vật học.

TT	Phân bố	Số loài	Tỷ lệ (%)
1	Vùng Đông Phương và Cổ Bắc	2	3,18
2	Vùng Đông Phương	40	63,49
3	Nam Trung Quốc	6	9,52
4	Việt Nam	15	23,81
-	Loài mới	2	3,17
-	Tây Bắc	8	12,70
-	Bắc Việt Nam	5	7,94
Tổng số		63	100

Trong 63 loài ở khu vực Tây Bắc, có 2 loài có sự phân bố rộng ở cả khu vực Đông Phương và Cổ Bắc là *Platyleura kaempferi* (Fabricius), *Cryptotympana atrata* (Fabricius); 37 loài có sự phân bố ở Việt Nam và một số nước vùng Đông Phương; 6 loài ghi nhận phân bố ở khu vực phía Bắc Việt Nam và Nam Trung Quốc, gồm *Katoa chlorotica* (Chou & Lu, 1997), *Scieroptera orientalis* (Schmidt, 1918), *Hea yunnanensis* (Chou & Yao, 1995), *Inthaxara flexa* (Lei & Li, 1996), *Purana dimidia* (Chou & Lei, 1997), *Pomponia piceata* (Distant, 1905); 15 loài chỉ ghi nhận ở Việt Nam mà chưa ghi nhận được ở các nước khác, trong đó có 2 loài mới là *Macrosemia sapaensis*. sp. nov và *Platylomia minhi* sp. nov., có 8 loài chỉ ghi nhận ở khu vực Tây Bắc, gồm *Eopycna indochinensis* (Distant, 1913), *Gaeana vitalisi* (Distant, 1913), *Terpnosia chapana* (Distant, 1917), *Terpnosia rustica* (Distant, 1917), *Terpnosia mesonotalis* (Distant, 1917), *Semia majuscula* (Distant, 1917), *Karenia hoanglienensis* (Pham & Yang, 2012), *Huechys tonkinensis* (Distant, 1917) mà chưa ghi nhận ở các vùng khác của Việt Nam cũng như trên thế giới.

4. Kết luận

Như vậy đến thời điểm hiện tại đây là danh sách đầy đủ nhất của họ Cicadidae ở vùng Tây Bắc, qua danh sách này chúng ta thấy thành phần loài họ Cicadidae ở vùng Tây Bắc rất đa dạng và phong phú. Trong số 63 loài thu được ở vùng Tây Bắc có 8 loài đặc hữu (chiếm 12,70% số loài xuất hiện ở vùng Tây Bắc), 2 loài mới cho khoa học. Điều này cho thấy, họ Cicadidae ở Việt Nam không chỉ đa dạng mà còn có nét riêng biệt so với thành phần loài họ Cicadidae ở Việt Nam cũng như trên thế giới.

Dựa trên kết quả nghiên cứu này, các dữ liệu và phân bố địa lý sinh vật của các loài Ve sầu ở khu vực Tây Bắc và khu vực Đông Phương đã được bổ sung và hoàn chỉnh hơn. Đây là nền tảng cho các nghiên cứu sâu hơn về hệ thống sinh học của các loài Ve sầu trong tương lai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] V.T. Lap (1999), *Natural Geography of Vietnam*, Education Publishing House, 84pp (in Vietnamese).
- [2] N.T. Huyen (2020), *Study on Species Composition, Diversity and Distribution of Cicadas - Cicadidae (Hemiptera - Auchenorrhyncha) in The Northeastern Region, Vietnam*, PhD Thesis in Biology, Academy of Science and Technology (in Vietnamese).
- [3] M.S. Moulds (2005), "An appraisal of the higher classification of cicadas (Hemiptera: Cicadoidea) with special reference to the Australian fauna", *Records of The Australian Museum*, **57**(3), pp.375-446, DOI: 10.3853/j.0067-1975.57.2005.1447.
- [4] A.F. Sanborn (2020a), "Redescription of the cicada genus *Pycna* Amyot amp; audinet-serville, 1843 (Hemiptera: Cicadidae: Cicadinae: Platyleurini) with the formation of two new genera, one new species, one revised species status and twenty-four new combinations", *Zootaxa*, **4722**, DOI: 10.11646/zootaxa.4722.2.3.
- [5] Y.J. Lee (2008), "A checklist of Cicadidae (Insecta: Hemiptera) from Vietnam, with some taxonomic remarks", *Zootaxa*, **1787**, DOI: 10.11646/zootaxa.1787.1.1.
- [6] L.H. Yen, P.H. Thai (2017), "Study on the composition and distribution of cicadidae cicadas (Hemiptera: Auchenorrhyncha) in Hoang Lien National Park", *Scientific Report of The 9th National Entomological Conference*, Agricultural Publishing House (in Vietnamese).
- [7] L.H. Yen, P.H. Thai, B.T. Quynh, et al. (2020), "Catalogue of Cicadidae cicadas (Hemiptera: Auchenorrhyncha) in the Northwestern region, Vietnam", *Scientific Report of The 10th National Entomological Conference*, Agriculture Publishing House (in Vietnamese).
- [8] N.T. Nguyen (2020), "New records of the genus *Haphsa* Distant, 1905 (Hemiptera: Cicadidae) from Vietnam", *Scientific report of the 10th National Entomology Conference*, Agriculture Publishing House
- [9] H.T. Pham, L.Y. Hoang (2017), "Checklist of the Cicadidae (Hemiptera: Auchenorrhyncha) from North Vietnam", *Proceedings of The 7th National Scientific Conference on Ecology and Biological Resources*, Natural Science and Technology Publishing House, pp.375-381 (in Vietnamese).
- [10] H.T. Pham, J.T. Yang (2009), "A contribution to the Cicadidae fauna of Vietnam (Hemiptera: Auchenorrhyncha), with one new species and twenty new records", *Zootaxa*, **2249**, DOI: 10.11646/zootaxa.2249.1.1.
- [11] L.H. Yen, P.H. Thai, B.T. Quynh (2022), "Study on assessing the richness and similarity of cicadas (Hemiptera: Cicadidae) in the Northwest region, Vietnam", *Vietnam Journal of Science and Technology*, **64**(1), pp.27-31, DOI: 10.31276/VJST.64(1).27-31 (in Vietnamese).
- [12] A.F. Sanborn (2020b), "Replacement name for the cicada genus *Pycnoides* Sanborn, 2020. (Hemiptera: Cicadidae: Cicadinae: Platyleurini) and sixteen new combinations", *Zootaxa*, **4759**, pp.591-592, DOI: 10.11646/zootaxa.4759.4.10.

Khảo sát thực nghiệm biến dạng của dầm liên hợp thép bê tông với mức độ liên kết kháng cắt khác nhau

Lê Văn Phước Nhân*, Bùi Đức Vinh, Lê Thái Sơn

Khoa Kỹ thuật Xây dựng, Trường Đại học Bách khoa TP Hồ Chí Minh, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh,
268 Lý Thường Kiệt, phường 14, quận 10, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 30/6/2021; ngày chuyển phản biện 3/7/2021; ngày nhận phản biện 22/7/2021; ngày chấp nhận đăng 28/7/2021

Tóm tắt:

Chương trình thí nghiệm được thực hiện trên hai dầm liên hợp thép bê tông, sử dụng liên kết kháng cắt dạng perfobond nhằm khảo sát biến dạng của dầm liên hợp với mức độ liên kết kháng cắt khác nhau. Thép làm perfobond và dầm thép tiết diện T được cắt chung từ thép tấm mà không cần nối với nhau bằng đường hàn như khi áp dụng đối với tiết diện dầm thép chữ I. Số lỗ liên kết được bố trí trong 2 dầm lần lượt là 10 và 22 lỗ để tạo ra sự khác biệt về mức độ liên kết. Nghiên cứu tập trung đánh giá ảnh hưởng của mức độ liên kết đến biến dạng của dầm liên hợp. Các biến dạng được khảo sát bao gồm: biến dạng của bản bê tông, dầm thép và của liên kết perfobond. Kết quả cho thấy, mức độ liên kết có ảnh hưởng đáng kể đến các biến dạng của dầm liên hợp thép bê tông.

Từ khóa: biến dạng trượt tương đối, dầm liên hợp, hình thái liên kết kháng cắt perfobond, liên kết kháng cắt, ứng xử uốn.

Chỉ số phân loại: 2.1

1. Đặt vấn đề

Nghiên cứu ứng xử uốn của dầm liên hợp thép bê tông đã được tiến hành bởi nhiều nhà khoa học, với các liên kết kháng cắt truyền thống như liên kết chốt (stud) hay liên kết thép góc và U. Đó là các liên kết đã được đưa vào các tiêu chuẩn của nhiều nước trên thế giới. Riêng liên kết kháng cắt perfobond hiện vẫn chưa được áp dụng một cách chính thống, tuy nhiên nghiên cứu về dạng liên kết này ngày càng phát triển vì tính hiệu quả của liên kết mang lại. Khởi đầu là các nghiên cứu nén đẩy trên các mẫu nhỏ nhằm nghiên cứu khả năng chịu lực của liên kết, sau đó là các thí nghiệm được thực hiện trên các mẫu dầm thực nhằm đánh giá khả năng ứng dụng của loại hình liên kết này cho cấu kiện dầm liên hợp thép - bê tông. M.R. Veldanda và cs (1992) [1] đã thực hiện thí nghiệm nén đẩy trên 48 mẫu, sử dụng liên kết kháng cắt perfobond nhằm khảo sát ứng xử cơ học của loại hình liên kết này. Kết quả cho thấy, liên kết kháng cắt dạng perfobond có thể sử dụng hiệu quả cho dầm liên hợp thép - bê tông. E.C. Oguejiofor và cs (1994) [2] đã thực hiện trên 40 mẫu thí nghiệm nén đẩy để nghiên cứu ảnh hưởng của các tham số đến ứng xử cơ học của liên kết kháng cắt dạng perfobond. Các thông số đó là số lỗ perfobond, khoảng cách các lỗ, cốt thép ngang và cường độ chịu nén của bê tông. Từ đó, các tác giả đã đưa ra các công thức tính khả năng chịu cắt của liên kết kháng cắt dạng perfobond. Kết quả cho thấy, khả năng kháng cắt của liên kết perfobond tăng khi số lỗ liên kết tăng cũng như khoảng cách của các lỗ nên đặt cách nhau ít nhất 2,25 lần đường kính lỗ. I. Valente và

cs (2004) [3] đã nghiên cứu ứng xử của liên kết kháng cắt perfobond sử dụng bê tông nhẹ với mục tiêu chính là mô tả ứng xử của liên kết, phân tích và so sánh sự đóng góp của các thành phần khác nhau đối với độ trượt tương đối giữa thép và bê tông. Các thông số như: cường độ chịu nén của bê tông nhẹ, cách bố trí cốt thép và khoảng cách các lỗ perfobond được khảo sát để so sánh kết quả thu được với các kết quả thí nghiệm của các tác giả nghiên cứu trước khi sử dụng bê tông thường. J.D.C. Vianna và cs (2008) [4, 5] đã tiến hành thí nghiệm trên 12 mẫu nén đẩy nhằm nghiên cứu ứng xử kết cấu của liên kết kháng cắt dạng perfobond và T-perfobond để khảo sát khả năng kháng cắt, độ dai của liên kết và các dạng phá hoại. Kết quả cho thấy, các dạng liên kết này có khả năng mang lại tính kinh tế và là giải pháp hiệu quả cho việc truyền lực cắt trong kết cấu liên hợp.

Ngoài việc thí nghiệm trên các mẫu nhỏ nén đẩy, các tác giả cũng tiến hành thí nghiệm trên các mẫu lớn với kích thước thực, nhằm đánh giá ứng xử của dầm khi sử dụng các liên kết kháng cắt khi dầm chịu uốn. B.S. Jayas và cs (1989) [6] đã tiến hành thí nghiệm 4 dầm liên hợp tiết diện thực để nghiên cứu ứng xử uốn và dự đoán khả năng chịu tải của dầm liên hợp sử dụng liên kết kháng cắt dạng đinh chốt. E.G. Oguejiofor và cs (1995) [7] tiến hành thí nghiệm 6 mẫu dầm liên hợp bê tông - thép sử dụng liên kết kháng cắt perfobond với mục đích nghiên cứu ứng xử của liên kết kháng cắt trên tiết diện dầm thực và mối liên quan giữa kết quả khi nghiên cứu trên dầm thực và mẫu thí nghiệm nén đẩy. Trong đó, số thép qua lỗ liên kết và hình

*Tác giả liên hệ: Email: lvpnhan@hcmut.edu.vn

Experimental observation of steel-concrete composite beam with different shear connection degrees

Van Phuoc Nhan Le*, Duc Vinh Bui, Thai Son Le

Faculty of Civil Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology,
Vietnam National University - Ho Chi Minh City,
268 Ly Thuong Kiet Street, Ward 14, District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 30 June 2021; revised 22 July 2021; accepted 28 July 2021

Abstract:

The test program was carried out on two steel-concrete composite beams using perfobond shear connectors in order to investigate strains of steel-concrete composite beams with different shear connection degrees. The steel used for perfobond and steel girder with T inverse section was cut together from steel plate without using weld connection as applying to steel girder with I section. Some holes settled in beams were 10 holes and 22 holes to create the difference of shear connection degree. The study concentrated on evaluating the effect of shear connection degree on the steel-concrete composite strain. The observed strains included strain of concrete slabs, the strain of steel girders, and strain of perfobond shear connectors. The results showed that shear connection degree significantly affected strains of steel-concrete composite beams.

Keywords: bending behaviour, composite beam, figuration, perfobond shear connector strain, shear connector.

Classification number: 2.1

thái liên kết được thay đổi để đánh giá ảnh hưởng của các thông số này đến ứng xử uốn của dầm. B. Uy và cs (2006) [8] thực hiện nghiên cứu ảnh hưởng của liên kết kháng cắt một phần đến moment âm. Thí nghiệm đã làm rõ một số khái niệm quan trọng và làm nổi bật những lợi ích khi sử dụng liên kết kháng cắt một phần được yêu cầu. Đặc biệt, thí nghiệm cho thấy rằng, ảnh hưởng của liên kết kháng cắt không hoàn toàn đem đến khả năng xoay, không làm ảnh hưởng nhiều đến khả năng chịu lực của dầm. S.H. Kim và cs (2014) [9] đã nghiên cứu trên mẫu nén để kiểm tra ứng xử của liên kết kháng cắt dạng Y-perfobond (perfobond dạng chữ Y). W. Lorenc và cs (2014) [10] đã nghiên cứu trên 19 mẫu nén đẩy để đánh giá sức chịu tải của phần thép được bố trí qua lỗ perfobond. S.H. He và cs (2017) [11] đã thực hiện thí nghiệm nén đẩy đơn đối với các liên kết perfobond dùng với vữa có cường độ siêu cao (ultra-high performance concrete - UHPC) trong các mối nối cầu liên hợp thép - bê tông. Thí nghiệm được tiến hành trên 24 mẫu để tính toán

sử dụng cho các liên kết trong các mối nối cầu. Ảnh hưởng của nhiều thông số như liên kết bề mặt giữa bản perfobond với bê tông, các chốt liên kết trong các lỗ và thể tích của các sợi trong UHPC lên ứng xử của liên kết được thảo luận một cách sâu hơn. J.C. Gud và cs (2019) [12], đã nghiên cứu thực nghiệm khả năng kháng cắt của liên kết kháng cắt dạng perfobond tổ hợp bằng thí nghiệm nén đẩy. Đồng thời, mô phỏng phần tử hữu hạn được xây dựng để mô phỏng thí nghiệm và nghiên cứu sâu hơn cơ cấu trong suốt quá trình gia tải. S.M. Kalantari và cs (2019) [13] đưa ra phương pháp cơ bản dự đoán sự làm việc của liên kết perfobond trong kết cấu liên hợp. Nhiều thông số được xét đến trong việc dự đoán khả năng chịu lực của liên kết trong khung liên hợp. Các thông số bao gồm: cường độ chịu nén của bê tông, diện tích các chốt liên kết, diện tích thép qua lỗ và chiều cao liên kết. L. Tian và cs (2020) [14] đã nghiên cứu khả năng kháng cắt của liên kết perfobond sử dụng xi măng kết dính cao.

Ở Việt Nam, T.H.V Chu và cs (2016) [15] đã khảo sát thực nghiệm ứng xử kháng cắt của liên kết kháng cresbond sử dụng cho kết cấu liên hợp thép bê tông. Đây là một dạng liên kết có hình dáng giống với liên kết perfobond trước đây, có lỗ liên kết mở và tiết diện là một hình elip. Các vấn đề được khảo sát bao gồm: khả năng chịu lực, biến dạng trượt và ảnh hưởng của các tham số đến ứng xử cơ học của liên kết. J.H. Le và cs (2020) [16] đã nghiên cứu thực nghiệm ứng xử của dầm liên hợp sử dụng liên kết kháng cắt crestbond. Nghiên cứu được thực hiện trên 3 dầm liên hợp sử dụng thép hình chữ I nhằm khảo sát ứng xử uốn qua các đại lượng khả năng chịu lực, biến dạng trượt tương đối giữa bản bê tông và dầm thép, dạng phá hoại dầm. Trong nghiên cứu này, dầm thép sử dụng có tiết diện chữ T ngược, thép làm perfobond được cắt liên với thép làm dầm bằng CNC mà không cần sử dụng liên kết hàn. Việc đánh giá biến dạng của dầm liên hợp thông qua kết quả thực nghiệm trên hai dầm có mức độ liên kết khác nhau nhằm đánh giá ảnh hưởng của mức độ liên kết đến biến dạng của dầm liên hợp.

Đặc trưng vật liệu dùng trong chương trình thí nghiệm

Bê tông có mác C60/75 được sử dụng cho 2 dầm liên hợp, tiết diện thép hình dạng T ngược có cùng kích thước nhưng khác nhau về số lỗ liên kết kháng cắt với mục đích tạo ra sự khác nhau về mức độ liên kết trong 2 dầm. Số lỗ liên kết trong 2 dầm liên hợp thép bê tông lần lượt là 10 (dầm CB1) và 22 lỗ (dầm CB2). Từ thép tấm, dầm thép tiết diện T ngược và perfobond được cắt chung với nhau bằng máy CNC tạo thành một phần gắn liền nhau mà không cần đến đường hàn để nối liên kết perfobond với thép hình như thường được sử dụng đối với thép hình chữ I. Liên kết perfobond có hình dạng chữ ô-mê-ga (Ω) ngược. Hai dầm được thí nghiệm với mô hình 4 điểm uốn để nhận được ứng xử uốn thuần túy trong đoạn nằm giữa hai điểm đặt tải tập trung (bỏ qua trọng lượng bản thân dầm).

2.1. Bê tông

Thành phần cấp phối bê tông được trình bày ở bảng 1 với tỷ lệ tương ứng của xi măng PC40, cát, đá, nước, silica fume, tro bay và phụ gia giảm nước. Hai nhóm mẫu hình trụ (GC1 và GC2) D150×H300 được đúc và dưỡng hộ trong cùng điều kiện và thời điểm với mẫu dầm. Các thí nghiệm nén để xác định tính chất cơ học của mẫu bê tông sẽ được tiến hành cùng lúc với thí nghiệm uốn các dầm. Kết quả nén mẫu bê tông được trình bày ở bảng 2.

Bảng 1. Thành phần cốt liệu trong bê tông C60/75.

Thành phần	Đơn vị	Khối lượng/m ³
Xi măng PC40	kg	500,0
Cát sông	kg	607,0
Đá nghiền 10×20	kg	1023,0
Nước	l	170,0
Silica fume	kg	18,0
Tro bay	kg	70,0
Phụ gia tăng dẻo	kg	6,50

Bảng 2. Cường độ chịu nén của bê tông.

Nhóm mẫu	Đơn vị	Cường độ nén mẫu trụ $f_{c,dy}$	Giới hạn biến dạng nén ϵ_{limit} (%)
GC1	MPa	60,40	2,055
GC2	MPa	63,39	2,082

2.2. Thép hình và thanh

Thép thanh có gân đường kính 12 mm được bố trí ngang qua lỗ liên kết và thép thanh đường kính 10 mm với khoảng cách 150 mm được bố trí trong bản bê tông, gần với bề mặt của bản bê tông. Các đặc trưng cơ học của thép hình và thép thanh được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Các thông số của thép hình và thép thanh.

Thông số	Đơn vị	Thép thanh	Thép hình
Giới hạn chảy f_y	MPa	330	250
Giới hạn bền f_u	MPa	500	390
Biến dạng dẻo ϵ_y	%	1,8	1,8
Mô đun đàn hồi E	GPa	200	200

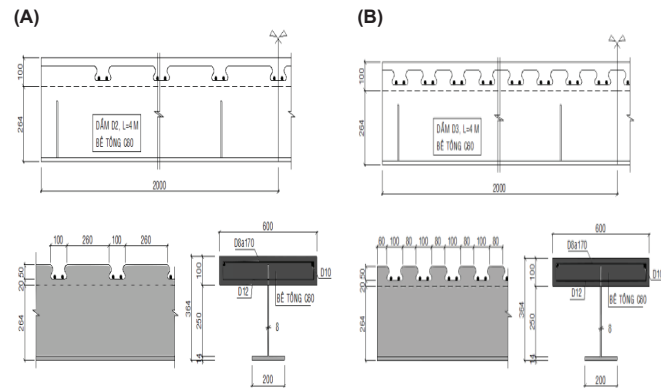
Chú thích: các thông số không thí nghiệm được sử dụng kết quả do nhà sản xuất cung cấp.

3. Chương trình thí nghiệm

3.1. Mẫu thí nghiệm

Hai dầm liên hợp thép - bê tông sử dụng liên kết kháng cắt dạng perfobond được ký hiệu là CB1 và CB2. Chi tiết dầm theo phương dọc và tiết diện ngang được thể hiện ở hình 1, trong đó số khoảng cách giữa các lỗ liên kết trong dầm

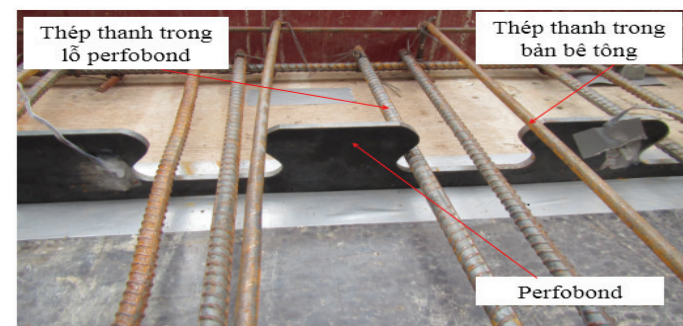
CB1 lớn hơn khoảng cách này ở CB2, do số lỗ liên kết được bố trí khác nhau trong 2 dầm. Các thông số về dầm cũng được mô tả ở bảng 4. Hình 2 minh họa thép thanh đặt trong bản bê tông và thép thanh đặt qua lỗ liên kết perfobond, hình 3 minh họa dầm thép chữ T ngược và perfobond được cắt ra từ thép tấm bằng máy CNC.



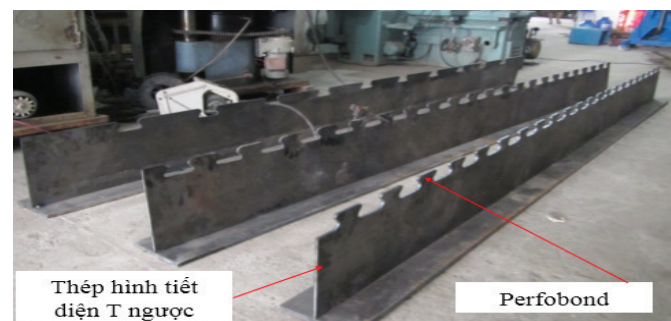
Hình 1. Tiết diện dầm liên hợp thép - bê tông CB1 (A) và CB2 (B).

Bảng 4. Các thông số của 2 dầm CB1 và CB2.

Dầm	Tiết diện	Bê tông	Chiều dày bản bê tông (mm)	Số liên kết
CB1	T264×200	C60	100	10
CB2	T264×200	C60	100	22



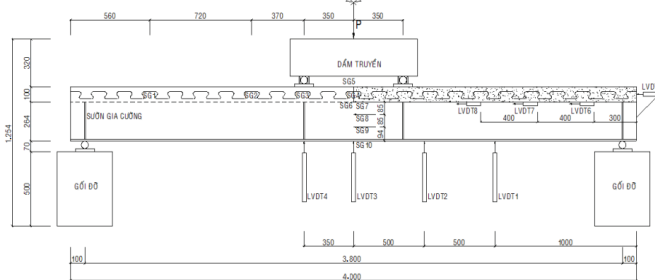
Hình 2. Thép thanh được bố trí trong lỗ perfobond và bản bê tông.



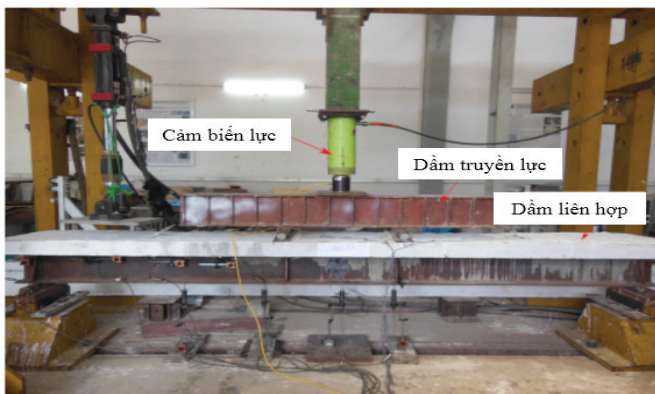
Hình 3. Cấu tạo của thép hình tiết diện T ngược và liên kết perfobond.

3.2. Lắp đặt thí nghiệm

Dầm được thí nghiệm có chiều dài 4 m được đặt trên 2 gối tựa cách nhau 3,8 m, lực tác dụng lên dầm truyền lực tạo ra hai lực tập trung cho mô hình thí nghiệm dầm 4 điểm uốn như ở hình 4. Các cảm biến dạng kế SG1, SG2, SG3 và SG4 được gắn trên liên kết kháng cắt perfobond tại vị trí cách đầu dầm tương ứng là 560, 1280, 1650 và 2000 mm (giữa dầm) để đo biến dạng của liên kết kháng cắt. Các biến dạng kế SG5 và SG6 được gắn vào mặt trên và dưới của bản bê tông để đo biến dạng của bản bê tông. Để khảo sát biến dạng của dầm thép, SG7 được gắn vào mặt dưới của cánh trên dầm thép, SG8 và SG9 được gắn vào bụng dầm thép và SG10 được gắn vào mặt dưới của cánh dưới dầm thép. Hình 5 minh họa thực tế thí nghiệm uốn của dầm liên hợp với cảm biến lực có cấp tải 1000 kN được sử dụng để ghi nhận giá trị tổng lực uốn tác dụng lên mẫu. Tất cả các thiết bị được lắp đặt, kiểm tra và hiệu chỉnh trước khi tiến hành thí nghiệm. Dữ liệu thí nghiệm được ghi nhận tự động bằng hệ máy tính với tần suất 1 lần/giây.



Hình 4. Sơ đồ thí nghiệm dầm 4 điểm uốn.



Hình 5. Thí nghiệm uốn dầm liên hợp.

3.3. Quy trình gia tải

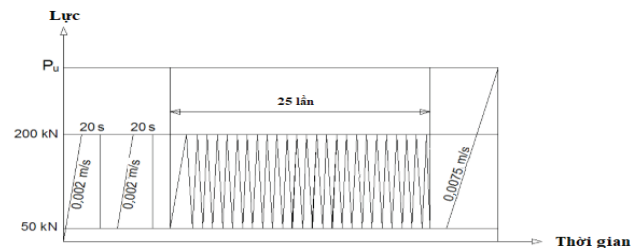
Thí nghiệm uốn của dầm được thực hiện với quy trình gia tải đã được hướng dẫn theo Eurocode 4 [17], các giai đoạn gia tải được tiến hành như sau:

Giai đoạn 1: Tăng tải từ 0 đến 40% P_u , với P_u là tải phá hoại được tính theo công thức cho bởi EC4 [17], mức độ liên kết giả định là hoàn toàn, các hệ số điều kiện làm việc

của bê tông, thép hình lấy bằng 1. Lắp lại 2 lần việc gia tải trong giai đoạn này.

Giai đoạn 2: Tải được tăng tải từ 10 đến 40% P_u . Việc gia tải này được lắp lại 25 lần với mục đích khử các biến dạng dư trong thí nghiệm. Vì vậy, khi xử lý kết quả thu được, biến dạng trong giai đoạn 1 và 2 sẽ bị loại bỏ và không được tính đến trong phân tích.

Giai đoạn 3: Tăng tải từ 10 đến 100% P_u và tiếp tục tăng tải cho đến khi dầm bị phá hoại. Quá trình gia tải thí nghiệm thể hiện ở hình 6. Dữ liệu đo sẽ được lưu lại một cách liên tục trong suốt quá trình thực hiện thí nghiệm.



Hình 6. Quy trình gia tải.

4. Kết quả thí nghiệm và phân tích ứng xử của dầm

Bảng 5 trình bày kết quả thí nghiệm về lực phá hoại, biến dạng tại mặt trên và dưới bản bê tông, tại mặt dưới của dầm thép và của perfobond tại vị trí giữa dầm. Sức chịu tải của dầm CB2 với 22 lỗ liên kết tăng 27,5% so với sức chịu tải của dầm CB1 với 10 lỗ liên kết.

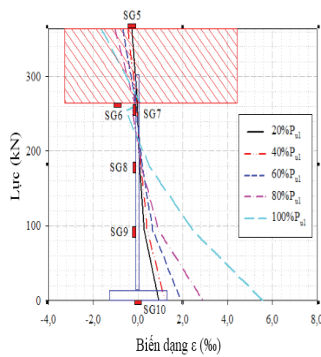
Bảng 5. Kết quả thí nghiệm.

Mẫu dầm	P_u (kN)	Biến dạng tại mặt trên của bản bê tông (%)	Biến dạng tại mặt dưới của bản bê tông (%)	Biến dạng tại mặt dưới của cánh dầm thép (%)	Biến dạng của liên kết kháng cắt perfobond tại giữa dầm (%)
CB1	487,9	-1,643	0,109	5,574	0,130
CB2	622,2	-1,786 (*)	2,067	14,370	0,004

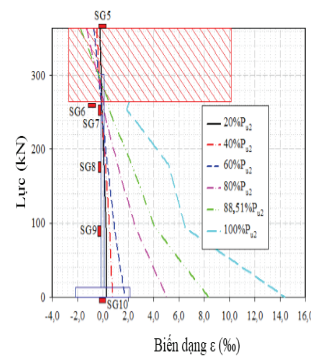
(*): đạt được với tải bằng 550,8 kN, sau giá trị này biến dạng kế bị đứt nên không thể nhận thêm được giá trị nào nữa.

4.1. Biến dạng trong dầm liên hợp

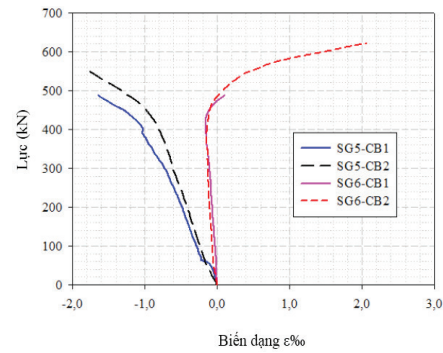
Biến dạng của dầm liên hợp được đo bởi các biến dạng kế được gắn trên bê tông là SG5 tại mặt trên và SG6 ở mặt dưới của bản bê tông. Các biến dạng kế SG7, SG8, SG9 và SG10 được gắn trên thép hình như ở hình 4. Kết quả nhận được cho thấy, biến dạng của dầm liên hợp tăng dần theo cấp tải, trong đó, mặt trên của bản bê tông của dầm CB1 chưa đạt đến biến dạng giới hạn của bê tông và biến dạng mặt trên bản bê tông của dầm CB2 đạt 1,786‰ ứng với cấp tải 550,8 kN (88,51% P_{u2}). Sau cấp tải này, cảm biến SG5 bị đứt nên không thể nhận được các giá trị biến dạng tại mặt trên bản bê tông dầm CB2 kể từ đó (hình 7 và 8). Đường không (zero line) của 2 dầm đều nằm phía trên mặt dưới bản bê tông, đồng nghĩa với việc biến dạng mặt dưới của bản bê tông sẽ chịu kéo.



Hình 7. Biến dạng của dầm CB1 qua từng cấp tải.



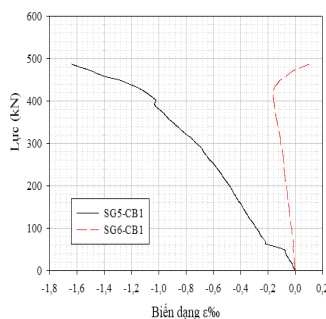
Hình 8. Biến dạng của dầm CB2 qua từng cấp tải.



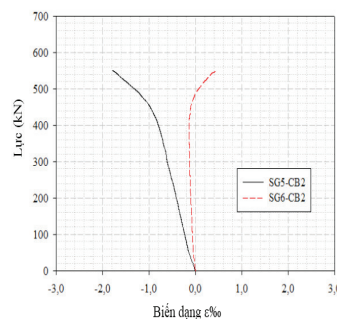
Hình 11. Biến dạng tại mặt trên và dưới của bản bê tông dầm CB1 và CB2.

4.2. Biến dạng của bản bê tông

Biến dạng của bản bê tông dầm CB1 và CB2 được khảo sát dựa trên số liệu thu được từ biến dạng kế SG5 và SG6 gắn tại mặt trên và dưới bản bê tông, kết quả này được biểu diễn ở hình 9 và 10. Cả 2 dầm có biến dạng mặt trên bản bê tông là nén và biến dạng mặt dưới là kéo. Biến dạng mặt trên của bản bê tông ứng với tải phá hoại đều bé hơn giới hạn biến dạng nén của bê tông C60 ($\epsilon_{\text{limit}}=2,082\%$), trong đó, biến dạng nén tại mặt trên bản bê tông dầm CB2 là 1,786% Trong khi đó, biến dạng ở mặt trên bản bê tông trong dầm CB1 chỉ là 1,64%. Hình 11 so sánh biến dạng của bản bê tông tại mặt trên và dưới của 2 dầm CB1 và CB2. Ở cùng giá trị tải trọng, biến dạng mặt trên bản bê tông của dầm CB2 nhỏ hơn CB1. Ứng với tải phá hoại của dầm CB1 ($P_u=487,9$ kN), biến dạng tại mặt trên bản bê tông dầm CB2 là 1,229%, tức là chỉ bằng 74,8% so với CB1. Biến dạng mặt dưới của bản bê tông trong 2 dầm không chênh lệch nhiều và đều là biến dạng kéo. Cụ thể, biến dạng mặt dưới bản bê tông dầm CB1 là 0,109%, CB2 là 0,013%, như vậy biến dạng mặt dưới của bản bê tông dầm CB2 bằng 0,12% so với dầm CB1. Biến dạng mặt dưới của bản bê tông dầm CB2 chuyển sang trạng thái chịu kéo nhiều hơn so với CB1. Điều này có thể giải thích do khả năng kháng cắt của liên kết perfbond trong dầm CB2 cao hơn so với CB1 đã làm cho bản bê tông kéo dài khả năng chịu nén, bê tông chậm phá hoại hơn so với CB1.



Hình 9. Biến dạng tại mặt trên và dưới của bản bê tông dầm CB1.

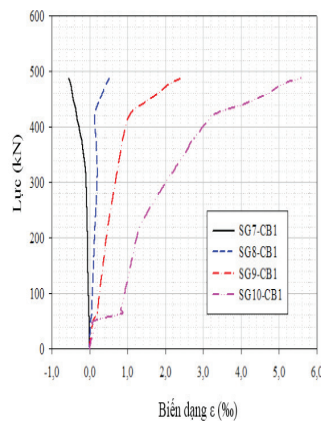


Hình 10. Biến dạng tại mặt trên và dưới của bản bê tông dầm CB2.

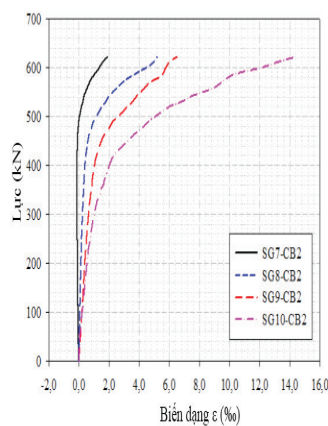
4.3. Biến dạng của dầm thép

Biến dạng trong thép hình của dầm CB1 và CB2 được khảo sát thông qua các biến dạng kế SG7, SG8, SG9 và SG10. Hình 12 và 13 biểu diễn biến dạng trong thép hình tại các vị trí của biến dạng kế. Biến dạng của thép hình tăng dần theo sự gia tăng của tải trọng, ban đầu biến dạng vẫn còn bé hơn biến dạng dẻo của thép, sau đó biến dạng tăng dần từ thớ chịu dưới cùng và lan dần lên phần bụng thép hình. Hình 14 trình bày so sánh biến dạng của thép hình trong 2 dầm tại các vị trí biến dạng kế SG7, SG8, SG9 và SG10. Kết quả cũng cho thấy, tại vị trí gần mặt dưới bản bê tông (SG7), biến dạng của thép hình trong dầm CB1 hoàn toàn chịu nén trong suốt quá trình chịu tải, kết quả này chứng tỏ do mức độ liên kết một phần nên dầm CB1 chưa có được ứng xử liên hợp hoàn toàn. Trong khi đó, tại vị trí này, biến dạng thép hình trong dầm CB2 ban đầu chịu nén, sau đó chuyển sang trạng thái chịu kéo khi cấp tải bắt đầu lớn hơn 500 kN và biến dạng tại vị trí này vẫn bé hơn biến dạng dẻo của thép khi dầm bị phá hoại. Điều đó cho thấy, vị trí này vẫn còn làm việc trong giai đoạn đàn hồi trong suốt quá trình chịu tải (hình 14A). Hình 14B cho thấy, biến dạng của thép hình trong 2 dầm CB1 và CB2 tại vị trí SG8 đều chịu kéo, cùng một mức tải tác dụng biến dạng trong thép hình tại vị trí này trong dầm CB1 bé hơn CB2 và cả 2 dầm đều có biến dạng bé hơn so với biến dạng dẻo của thép. Tại vị trí này, biến dạng của thép hình trong dầm CB2 cũng bắt đầu vượt quá biến dạng dẻo ở mức tải khoảng 560 kN. Hình 14C biểu diễn biến dạng của thép hình tại vị trí SG9. Tại vị trí này, biến dạng trong thép hình của dầm CB1 lớn hơn của CB2 không đáng kể và khi gần đạt tải tới hạn của dầm CB1 thì biến dạng tại vị trí này của 2 dầm bắt đầu vượt qua biến dạng dẻo của thép.

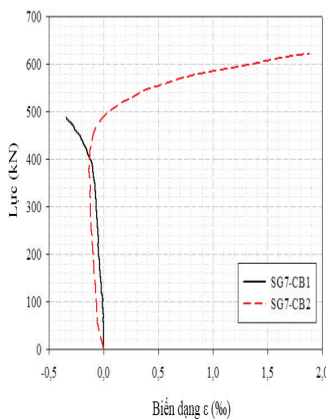
Tại vị trí đáy dầm (SG10), biến dạng dẻo xuất hiện với tải trọng khoảng 300 kN đối với dầm CB1 và 480 kN đối với CB2. Có thể thấy, vùng biến dạng dẻo trong dầm CB2 nhiều hơn vùng biến dạng dẻo trong CB1, giá trị biến dạng dẻo trong dầm CB2 cũng lớn hơn giá trị biến dạng dẻo trong CB1. Điều này được cho là do mức độ liên kết kháng cắt



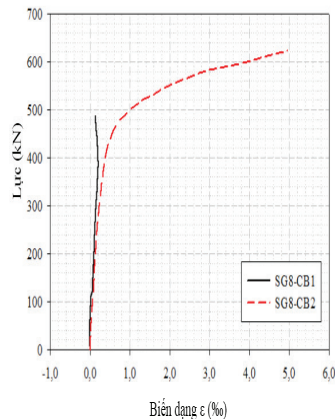
Hình 12. Biến dạng trong dầm thép của dầm CB1.



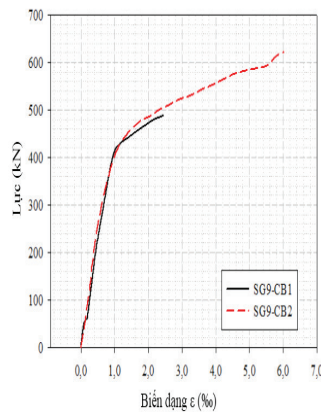
Hình 13. Biến dạng trong dầm thép của dầm CB2.



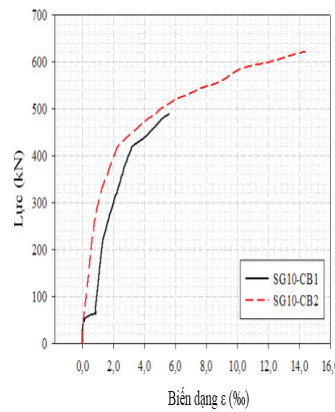
(A) Biến dạng tại SG7.



(B) Biến dạng tại SG8.



(C) Biến dạng tại SG9.



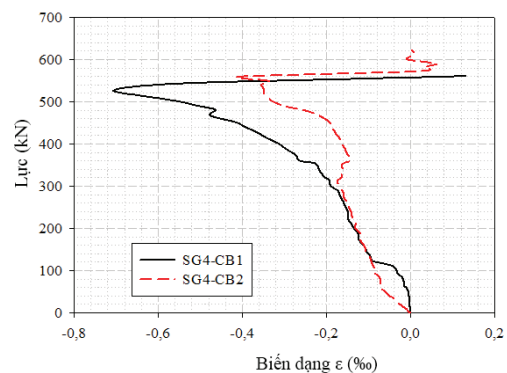
(D) Biến dạng tại SG10.

Hình 14. So sánh biến dạng của thép hình trong dầm CB1 và CB2.

của dầm CB2 lớn hơn so với CB1 nên có thể hình thành ứng xử uốn dẻo tốt hơn, vì vậy, sức chịu tải của dầm CB2 lớn hơn CB1. Ứng với tải phá hoại của dầm CB1, $P_{u1}=487,87$ kN ($\approx 78,4\% P_{u2}$), biến dạng tại mặt dưới của cánh dưới thép hình dầm CB1 là 5,574‰, CB2 là 4,649‰, tức là biến dạng tại vị trí này của thép hình CB2 bằng 83,4% so với CB1.

4.4. Biến dạng của perFOBOND

Hình 15 biểu diễn biến dạng của perFOBOND tại vị trí giữa dầm CB1 và CB2. Phần lớn trong suốt thời gian chịu tải, biến dạng của perFOBOND chủ yếu chịu nén. Đến khi dầm gần bị phá hoại thì biến dạng này có xu hướng chịu kéo. Điều này được cho là do dầm bắt đầu xuất hiện vết nứt, bản bê tông bắt đầu mất dần khả năng chịu lực nên giá trị biến dạng của perFOBOND bắt đầu đổi dấu (từ nén sang kéo). Biến dạng của perFOBOND ứng với tải phá hoại của dầm CB1 và CB2 lần lượt là 0,13 và 0,004‰. Ứng với tải phá hoại dầm CB1, $P_{u1}=487,87$ kN, biến dạng của perFOBOND vẫn còn chịu nén với giá trị là -0,392‰. Biến dạng trong perFOBOND còn rất bé so với biến dạng dẻo của thép. Rõ ràng, dầm liên hợp có mức độ liên kết cao hơn sẽ làm cho bản bê tông phía dưới chưa bị nứt nên dầm thép và bản bê tông vẫn còn duy trì ứng xử liên hợp lâu hơn so với dầm CB1.



Hình 15. Biến dạng của perFOBOND trong dầm CB1 và CB2 tại vị trí giữa dầm.

5. Kết luận

Nghiên cứu này đã phân tích ảnh hưởng của mức độ liên kết đến biến dạng của dầm liên hợp thép - bê tông sử dụng liên kết kháng cắt dạng perFOBOND. Kết quả cho thấy, mức độ liên kết ảnh hưởng đáng kể đến biến dạng của dầm liên hợp. Liên kết kháng cắt dạng perFOBOND có mức độ liên kết cao hơn sẽ cho biến dạng trong bản bê tông, thép hình và perFOBOND bé hơn, đồng thời sức chịu tải cũng tăng hơn so với dầm có ít lỗ liên kết perFOBOND hơn, cụ thể:

(1) Biến dạng của bản bê tông giảm đáng kể khi số lượng lỗ liên kết tăng. Tại thời điểm bị phá hoại, $P_{u1}=487,87$ kN $\approx 78,4\% P_{u2}$, biến dạng của mặt trên bản bê tông dầm CB2 bằng 74,8% so với biến dạng của bản bê tông CB1; biến dạng mặt dưới của bản bê tông CB2 bằng 0,12% so với biến dạng mặt dưới của CB1.

(2) Biến dạng trong thép hình bé hơn khi dầm liên hợp có số lỗ perFOBOND tăng. Ứng với tải phá hoại của dầm CB1 ($P_{u1}=487,87$ kN $\approx 78,4\% P_{u2}$), biến dạng tại mặt dưới của cánh dưới thép hình dầm CB2 bằng 83,4% so với biến dạng

tại mặt dưới CB1. Mặt khác, với mức độ liên kết cao hơn sẽ làm tăng phạm vi làm việc dẻo của thép hình trong dầm liên hợp.

(3) Biến dạng trong liên kết kháng cắt perfobond giảm khi mức độ liên kết tăng. Tại vị trí giữa dầm, ứng với tải phá hoại dầm CB1 ($P_{ul}=487,87$ kN), biến dạng của perfobond ở vị trí giữa dầm trong CB2 vẫn còn chịu nén, trong khi biến dạng perfobond trong dầm CB1 chịu kéo do một phần bê tông đã bị nứt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.R. Veldanda, M.U. Hosain (1992), "Behaviour of perfobond rib shear connectors: Push-out test", *Canadian Journal of Civil Engineering*, **19**(1), pp.1-10, DOI: 10.1139/192-001.
- [2] E.C. Oguejiofor, M.U. Hosain (1994), "A parametric study of perfobond rib shear connectors", *Canadian Journal of Civil Engineering*, **21**(4), pp.614-625, DOI: 10.1139/194-063.
- [3] I. Valente, P.J.S. Cruz (2004), "Experimental analysis of perfobond shear connection between steel and lightweight concrete", *Journal of Constructional Steel Research*, **60**(3-5), pp.465-479, DOI: 10.1016/S0143-974X(03)00124-X.
- [4] J.D.C. Vianna, L.F.C. Neves, P.C.G.D.S. Vellasco, et al. (2008a), "Experimental assessment of perfobond and T-perfobond shear connectors' structural response", *Journal of Constructional Steel Research*, **65**(2), pp.408-421, DOI: 10.1016/j.jcsr.2008.02.011.
- [5] J.D.C. Vianna, L.F.C. Neves, P.C.G.D.S. Vellasco, et al. (2008b), "Structural behaviour of T-perfobond shear connectors in composite girders: An experimental approach", *Engineering Structures*, **30**(9), pp.2381-2391, DOI: 10.1016/j.engstruct.2008.01.015.
- [6] B.S. Jayas, M.U. Hosain (1989), "Behaviour of headed studs in composite beams: Full-size tests", *Canadian Journal of Civil Engineering*, **16**(5), pp.712-724, DOI: 10.1139/189-106.
- [7] E.G. Oguejiofor, M.U. Hosain (1995), "Tests of full-size composite beams with perfobond rib connectors", *Canadian Journal of Civil Engineering*, **22**(1), pp.80-92, DOI: 10.1139/195-008.
- [8] B. Uy, H.Y. Loh, M. Bradford (2006), "The effects of partial shear connection in hogging moment regions of composite beams and joints", *Journal of Constructional Steel Research*, **60**(6), pp.897-919, DOI: 10.1016/j.jcsr.2003.10.007.
- [9] S.H. Kim, W.H. Heo, K.S. Woo, et al. (2014), "End-bearing resistance of Y-type perfobond rib according to rib width-height ratio", *Journal of Constructional Steel Research*, **103**(5), pp.101-116, DOI: 10.1016/j.jcsr.2014.08.003.
- [10] W. Lorenc, M. Kozuch, S. Rowinski (2014), "The behavior of puzzle-shaped composite dowels - Part I: Experimental study", *Journal of Constructional Steel Research*, **101**, pp.482-499, DOI: 10.1016/j.jcsr.2014.05.013.
- [11] S.H. He, Z. Fang, A.S. Mosallam (2017), "Push-out tests for perfobond strip connectors with UHPC grout in the joints of steel-concrete hybrid bridge girders", *Engineering Structures*, **135**, pp.177-190, DOI: 10.1016/j.engstruct.2017.01.008.
- [12] J.C. Gud, D. Liu, W.Q. Deng, et al. (2019), "Experimental study on the shear resistance of a comb-type perfobond rib shear connector", *Journal of Constructional Steel Research*, **158**, pp.279-289, DOI: 10.1016/j.jcsr.2019.03.032.
- [13] S.M. Kalantari, S.M. Mortazavi, M.S. Tafazzoli (2019), "Fuzzy-based approach to predict the performance of shear connectors in composite structures", *Journal of Soft Computing in Civil Engineering*, **3-4**, pp.1-11, DOI: 10.22115/SCCE.2020.215906.1165.
- [14] L. Tian, T. Liu, T. Li, et al. (2020), "Shear resistance of novel perforated shaped steel engineerf cemenetious composite (ECC) connectors", *Advanced Steel Construction*, **16**(1), pp.30-36, DOI:10.18057/IJASC.2020.16.1.4.
- [15] T.H.V. Chu, D.V. Bui, V.P.N. Le, et al. (2016), "Shear resistance behaviors of a newly puzzle shape of crestbond rib shear connector: An experimental study", *Lecture Notes in Civil Engineering*, **8**, pp.1157-1182, DOI: 10.1007/978-981-10-6713-6_23.
- [16] J.H. Ahn, D.K. Dao, V.P.N. Le, et al. (2016), "Behavior of steel and concrete composite beams with a newly puzzle shape of crestbond rib shear connector: An experimental study", *Structural Engineering and Mechanics*, **60**(6), pp.1001-1019, DOI: 10.12989/sem.2016.60.6.1001.
- [17] The European Standard EN 1994-1-1:2004 (2004), *Eurocode 4: Design of Composite Steel and Concrete Structures: Part 1-1: General Rules and Rules for Buildings*.

Nghiên cứu, thiết kế robot thông minh hình dáng giống người hỗ trợ dạy học tiếng Anh

Lê Đình Sơn*, Hà Huy Hưng, Nguyễn Đình Quân, Trần Văn An, Nguyễn Thế Hưng

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 20/1/2022; ngày chuyển phản biện 24/1/2022; ngày nhận phản biện 14/2/2022; ngày chấp nhận đăng 18/2/2022

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả thiết kế hệ thống cơ điện cho một robot thông minh hình dáng giống người nhằm hỗ trợ dạy học tiếng Anh. Robot có ngoại hình giống một cậu bé, cao khoảng 1,2 m, nặng 40 kg, gồm phần thân trên với 21 bậc tự do (1 đầu, 2 cánh tay, 2 bàn tay, 1 khung lồng ngực) và 1 mô đun di động có 3 bánh xe đa hướng. Hệ thống điều khiển bao gồm một máy tính điều khiển toàn bộ hoạt động của robot (tính toán các chuyển động, nhận dạng và đồng bộ giọng nói, nhận dạng khuôn mặt, cử chỉ, nhận mệnh lệnh từ trung tâm giám sát, điều khiển từ xa, thu nhận tín hiệu từ các microphone, camera, nhận và gửi tín hiệu cho bộ điều khiển mô đun di động) và bộ điều khiển phần thân trên. Các microphone, loa và camera được bố trí ở đầu và ngực của robot để thực hiện các chức năng giao tiếp bằng giọng nói, thu thập hình ảnh. Một màn hình cảm ứng được bố trí trước ngực của robot cho phép robot có thể tương tác với người và hiển thị các thông tin cần thiết. Robot có khả năng giao tiếp với người bằng giọng nói, thực hiện các thao tác như chào hỏi, thể hiện cảm xúc, biểu diễn múa, hát, ứng dụng cho việc hỗ trợ dạy học tiếng Anh trong trường tiểu học và có thể mở rộng dùng cho nhiều ứng dụng khác trong thực tế.

Từ khóa: robot dạy học tiếng Anh, robot hình dáng giống người, robot thông minh.

Chỉ số phân loại: 2.2

1. Đặt vấn đề

Hiện tại, việc áp dụng các kỹ thuật công nghệ cao của cuộc Cách mạng công nghiệp lần thứ 4 (CMCN 4.0) vào nhiều lĩnh vực xã hội đã mang lại những lợi ích to lớn, thiết thực. Lĩnh vực giáo dục đóng vai trò quan trọng trong việc góp phần xây dựng nền tảng nhân lực cho các ngành nghề khác. Thời gian qua, nhiều giải pháp khoa học và công nghệ đã được ứng dụng trong giáo dục thông minh như: công nghệ thông tin, mô hình hóa, mô phỏng... Trên thế giới, ở các nước như Mỹ, Nhật Bản, Hàn Quốc, Thụy Sĩ, các robot thông minh, hình dáng giống người đã được đưa vào dạy ngôn ngữ tại các trường mẫu giáo và tiểu học. Các nghiên cứu chỉ ra việc ứng dụng robot trong hỗ trợ dạy ngôn ngữ đã đem lại hiệu quả cao, giúp học sinh phát triển các kỹ năng ngôn ngữ nhanh hơn rất nhiều [1]. Ở nước ta, việc áp dụng các robot thông minh giống người vào dạy học tiếng Anh cho học sinh tiểu học còn hạn chế. Vì vậy, việc đưa robot vào hỗ trợ giảng dạy tiếng Anh sẽ góp phần nâng cao chất lượng dạy và học tiếng Anh cho học sinh tiểu học.

Một trong các lĩnh vực phát triển của CMCN 4.0 là lĩnh vực robot. Robot phục vụ ngày càng được ứng dụng phổ biến, chúng có thể tương tác, sống chung và phục vụ con người trong một số hoạt động, một số công việc của đời sống xã hội. Theo Hiệp hội robot thế giới, robot phục vụ được phân loại thành loại phục vụ cá nhân và chuyên dụng. Robot phục vụ cá nhân sử dụng cho mục đích phi thương mại, các ứng dụng cá nhân như: làm việc nhà, chăm sóc người tàn tật và người già, hỗ trợ phục hồi chức năng, hỗ trợ di chuyển... Loại robot phục vụ chuyên dụng được dùng cho mục đích thương mại, làm việc trong các môi trường đặc biệt, như robot phục vụ trong các viện bảo tàng, trung tâm triển lãm, xử lý các sự cố trong các nhà máy điện hạt nhân...

Robot phục vụ thông minh hình dáng giống người, có thể thực hiện một số chức năng như con người là sản phẩm tích hợp của nhiều lĩnh vực kỹ thuật công nghệ cao, bao gồm: cơ khí, điện, điện tử, tự động hóa,

xử lý tín hiệu, lập trình nhúng, quản trị cơ sở dữ liệu, trí tuệ nhân tạo... Vì vậy, việc nghiên cứu, thiết kế, chế tạo một robot thông minh có hình dáng giống người, ứng dụng hỗ trợ dạy học tiếng Anh có ý nghĩa lớn trong việc làm chủ các kỹ thuật công nghệ cao, tạo ra một nền tảng về hệ thống điều khiển, hệ thống phần mềm tương tác tự nhiên, góp phần thúc đẩy sự phát triển, ứng dụng của ngành công nghệ thông tin và thiết kế, chế tạo robot.

Bài báo trình bày việc thiết kế một robot thông minh, hình dáng giống người thuộc đề tài khoa học và công nghệ cấp quốc gia mã số KC-4.0.04/19-25, với mục tiêu robot có thể hỗ trợ dạy học tiếng Anh trong trường tiểu học.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Tính toán, thiết kế robot thông minh hình dáng giống người dùng hỗ trợ giảng dạy tiếng Anh trong trường tiểu học dựa trên cơ sở nghiên cứu, tích hợp các kiến thức từ các lĩnh vực khoa học khác nhau. Trước hết, nghiên cứu về giáo dục tiếng Anh tiểu học, tâm sinh lý trẻ em tiểu học, chương trình tiếng Anh của Bộ Giáo dục và Đào tạo, các hoạt động dạy và học tiếng Anh trong lớp học, những giải pháp để nâng cao chất lượng dạy học tiếng Anh. Tiếp đến nghiên cứu, ứng dụng, phát triển khoa học và công nghệ thiết kế, chế tạo robot, từ đó đưa ra các phương pháp, công cụ, chương trình, kịch bản sử dụng robot hỗ trợ dạy và học tiếng Anh cho giáo viên và học sinh nhằm nâng cao chất lượng học ngoại ngữ của học sinh.

Robot thông minh hình dáng giống người đã và đang được nghiên cứu, phát triển nhằm đưa vào phục vụ con người trong đời sống hàng ngày ở nhiều lĩnh vực khác nhau. Các robot này được thiết kế đa dạng theo mức độ tinh vi, phức tạp và độ thông minh khác nhau. Các loại robot có hình dáng hoàn toàn giống người, di chuyển bằng 2 chân đã được nghiên cứu và chế tạo như: ASIMO [2], NAO [3], HPR-4C [4]... Bản thiết kế hệ thống robot ASIMO được thể hiện như ở hình 1.

*Tác giả liên hệ: Email: sonld@mta.edu.vn

Researching and designing an intelligent humanoid robot for teaching English language

Dinh Son Le*, Huy Hung Ha, Dinh Quan Nguyen, Van An Tran, The Hung Nguyen

Military Technical Academy, 236 Hoang Quoc Viet Street, Co Nhue 1 Ward, Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

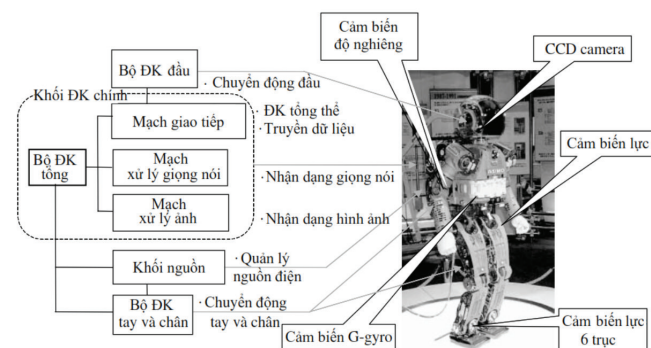
Received 20 January 2022; revised 14 February 2022; accepted 18 February 2022

Abstract:

This article presents the design of the mechatronic system for an intelligent humanoid robot, which is employed for teaching the English language. The robot's appearance looks like a boy, at 1.2 m tall and 40 kg weight. The robot consists of an upper-body with 21 degrees of freedom, a head, two arms, two hands, a ribcage; and a mobile platform with three omnidirectional wheels. The control system consists of a computer that controls the entire operation of the robot, including motion planning, voice recognition and synchronization, face recognition, gestures, receiving commands from the remote control and monitoring station, receiving signals from microphones, cameras, receiving and sending signals to the mobile module controller and the upper body controller. Microphones, speakers and cameras are located at the head and chest of the robot to perform voice communication and image acquisition functions. A touch screen is arranged in front of the robot's chest allowing the robot to interact with people and display the necessary information. The robot can communicate with people by voice, perform operations such as greetings, expressing emotions, performing dances, singing, applications for supporting English language teaching in primary schools and has extensible for many other practical applications.

Keywords: English teaching robot, humanoid robot, intelligent service robot.

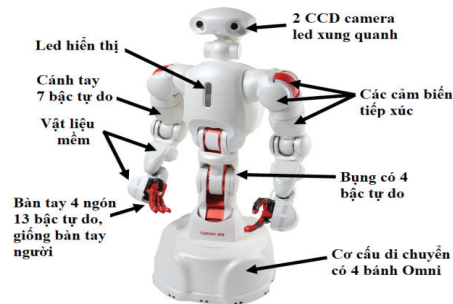
Classification number: 2.2



Hình 1. Thiết kế hệ thống của robot ASIMO [2].

ĐK: điều khiển.

Bên cạnh đó, các loại robot hình dáng giống người nhưng có thiết kế di chuyển nhờ mô đun di chuyển dạng các bánh xe như Twendy-One [5], Pepper [6], Armar [7], Aila [8]... Thiết kế tổng thể robot Twendy-One được thể hiện như ở hình 2. Hệ thống cơ điện của các robot thông minh hình dáng giống người rất phức tạp, do chúng thường có một lượng lớn các bậc tự do ở các bộ phận khác nhau, đồng thời mật độ thiết kế của các thiết bị rất cao. Các thiết bị bao gồm các cơ cấu chấp hành, cảm biến, mạch điều khiển, truyền thông, máy tính xử lý các thuật toán nhận dạng môi trường, con người, âm thanh và hình ảnh.



Hình 2. Thiết kế hệ thống của robot Twendy-One [5].

Thông số kỹ thuật của hệ thống robot Twendy-One được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Thông số kỹ thuật của hệ thống robot Twendy-One.

Tên thông số	Giá trị
Tổng số bậc tự do	47 + các bánh di động Omni
Tay	14 [dof] (7x2)
Bàn tay	26 [dof] (13x2)
Cổ	3 [dof]
Bụng	4 [dof]
Cơ cấu di chuyển	4 bánh đa hướng Omni
Khối lượng	111 kg
Cảm biến lực 6 trục	Tổng 13 cảm biến (4 ở mỗi tay, 1 ở mỗi cổ tay, 1 ở đầu, 1 ở bụng, 1 ở đế)
Cảm biến tiếp xúc	Tổng 562 điểm (241 điểm mỗi bàn tay, 54 điểm mỗi tay, 26 điểm ở bụng)
Camera	2 cái
Cảm biến siêu âm	12 cái xung quanh đế
Tốc độ di chuyển	0,75 m/s
Tải lớn nhất ở 2 cổ tay	34 kg
Số bộ điều khiển	7 bộ (Pentium M 1,8 GHz)

Trong phạm vi nghiên cứu, cấu trúc của robot được chọn để thiết kế là dạng robot hình dáng giống người như phần đầu, cổ, thân, 2 cánh tay, 2 bàn tay và một mô đun di chuyển bằng các bánh xe đa hướng.

3. Nội dung nghiên cứu

3.1. Thiết kế hệ thống cơ điện của robot

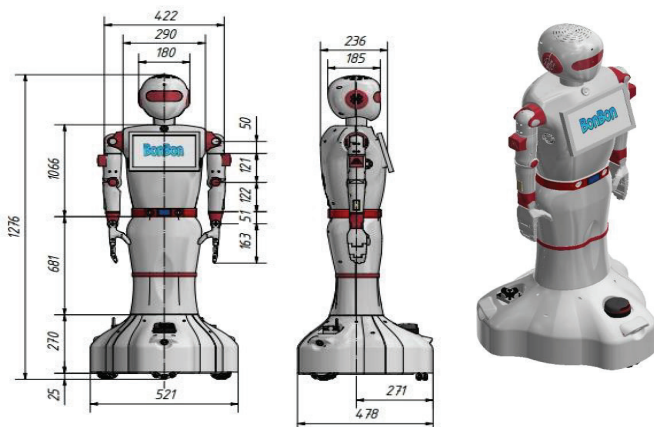
Kích thước và hình dáng của các bộ phận trên robot được thiết kế dựa trên tỷ lệ và kích thước giải phẫu của cơ thể người, có hiệu chỉnh cho phù hợp với robot. Ở phần thân trên, các bậc tự do của robot được lựa chọn và tính toán để đảm bảo robot có thể thao tác, biểu diễn gần giống với hoạt động của con người. Ở phần thân

dưới, mô đun di động dạng bánh đa hướng được chọn để đảm bảo khả năng di chuyển linh hoạt trên nền phẳng ở không gian hẹp trong nhà.

Thiết kế robot đảm bảo hài hòa và cân bằng giữa chức năng, hình dáng, công suất, trọng lượng, khả năng chế tạo của robot. Phần thân trên của robot gồm đầu và các cánh tay có đủ số bậc tự do để đảm bảo thao tác, biểu đạt, biểu diễn trong các hoạt động hỗ trợ dạy học tiếng Anh. Phần di chuyển đảm bảo linh hoạt, có khả năng phát hiện và tránh các chướng ngại vật. Robot được tích hợp các thiết bị và cảm biến để có thể tương tác với con người bằng giọng nói, hình ảnh, đáp ứng các yêu cầu trong hỗ trợ giảng dạy tiếng Anh cho trẻ em một cách hiệu quả. Trong quá trình làm việc, robot có tương tác với người nên chúng được thiết kế để đảm bảo an toàn cho người sử dụng. Robot có các cảm biến để tránh va chạm với người, các bộ phận của robot được thiết kế để không gây nguy hiểm cho người sử dụng. Ngoài ra, robot được thiết kế theo mô đun hóa để dễ dàng thay thế, phát triển, nâng cấp các thiết bị và tính năng mà không cần thiết kế chế tạo lại nhiều bộ phận.

Thiết kế tổng thể robot: Học sinh tiểu học có độ tuổi từ 6 đến 11, chiều cao trung bình từ 110 đến 150 cm, cân nặng từ 20 đến 42 kg. Do vậy, kích thước và hình dáng bên ngoài của robot được tính toán, thiết kế tương đương với kích thước và hình dáng của học sinh tiểu học nhằm đảm bảo sự phù hợp và thân thiện khi robot tương tác với học sinh. Ngoài ra, tâm lý học sinh tiểu học là tò mò, hiếu động, khả năng tập trung học tập không cao nên thiết kế robot đảm bảo được sự hấp dẫn và an toàn.

Robot được thiết kế có ngoại hình giống một cậu bé, cao khoảng 1,2 m, khối lượng khoảng 40 kg. Robot bao gồm phần thân trên giống người và thân dưới là một mô đun di động. Phần thân trên có tổng cộng 21 bậc tự do, bao gồm 1 thân trên; 2 cánh tay, mỗi cánh tay có 6 bậc tự do; 2 bàn tay, mỗi bàn tay có 3 bậc tự do; 1 đầu có 3 bậc tự do. Mô đun di động có 3 bánh xe đa hướng để robot có thể di chuyển tự do trên mặt phẳng nằm ngang. Thiết kế tổng thể của robot được thể hiện ở hình 3.



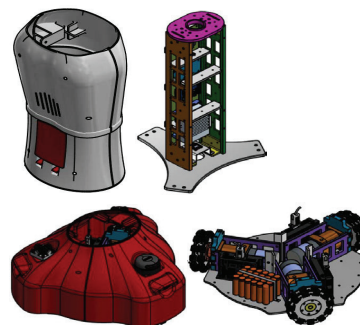
Hình 3. Thiết kế tổng thể của robot.

Các thiết bị có khối lượng lớn hầu hết được bố trí ở sàn mô đun di chuyển để trọng tâm của robot ở vị trí thấp nhất có thể, đảm bảo

sự ổn định khi di chuyển. Phần khung kết cấu chính của robot được thiết kế bằng nhôm hợp kim, có khoét lỗ để giảm khối lượng. Các chi tiết ngoại hình, vỏ được thiết kế để có thể chế tạo bằng công nghệ in 3D.

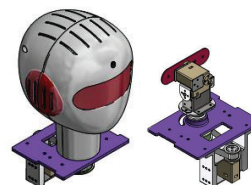
Thiết kế phần thân dưới và mô đun di chuyển của robot: Mô đun di động cho phép robot di chuyển tương tác với môi trường và con người. Tính linh hoạt di động của mô đun di động phụ thuộc vào loại bánh xe và việc bố trí các bánh xe. Các mô đun di động có thể sử dụng các bánh xe đa hướng (như mecanum, omni) để có thể di chuyển theo bất kỳ hướng nào mà robot không phải thực hiện lái quay vòng như với các bánh xe thông thường. Các mô đun di động dùng bánh đa hướng thường được sử dụng để tăng cường khả năng di động trong nhà của robot.

Mô đun di động của robot được thiết kế có 3 bánh đa hướng, được dẫn động bởi 3 động cơ DC servo có gắn với các hộp giảm tốc hành tinh, nhờ các bánh đa hướng mà robot có thể di chuyển linh hoạt theo các hướng khác nhau. Nguồn và các mạch điều khiển của mô đun di chuyển được bố trí bên trong đế của mô đun di chuyển. Để lập bản đồ đường đi, tránh chướng ngại vật, đảm bảo an toàn tránh va chạm, xung quanh mô đun di chuyển được trang bị các cảm biến quét laser, hồng ngoại, siêu âm và tiếp xúc (hình 4).



Hình 4. Thiết kế phần thân dưới và mô đun di chuyển.

Thiết kế phần đầu robot: Đầu robot được thiết kế tạo hình với đủ các bộ phận như: mắt, mũi, miệng, tai. Đôi mắt là tâm điểm của khuôn mặt, thể hiện những thông điệp và biểu cảm quan trọng. Mắt robot được thiết kế với các đèn LED, có thể thay đổi hình ảnh hiển thị theo trạng thái biểu cảm của con người. Các camera được bố trí bên trong các mắt của robot tại các vị trí quan sát giống như mắt người. Để lấy tín hiệu âm thanh phục vụ cho việc nhận dạng và đồng bộ giọng nói, một mạch các microphone định hướng âm thanh được bố trí trong đầu của robot. Ngoài ra, thiết kế còn dành không gian trong đầu robot để có thể bố trí các thiết bị nâng cấp thêm khi cần thiết. Thiết kế phần đầu robot hình dáng giống người được thể hiện ở hình 5.



Hình 5. Thiết kế đầu robot.

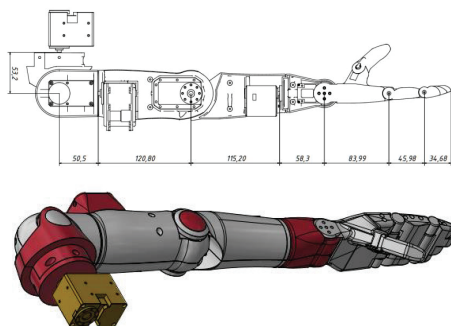
Đầu của robot có 3 bậc tự do. Trong đó, bậc tự do thứ nhất cho phép hiện thực hóa các cử động xoay quanh trục cổ và quan sát xung quanh để mở rộng tầm nhìn; bậc tự do thứ hai cho phép robot có thể ngẩng và gật đầu, nhìn lên và nhìn xuống; bậc tự do thứ ba cho phép đầu robot có thể lắc sang trái và phải.

Thiết kế phần thân trên của robot: Khung kết cấu phần thân trên có dạng hình chữ nhật được gắn chắc chắn vào tấm eo trên, các bộ phận khác như cánh tay, đầu, các thiết bị điện điều khiển được lắp trên khung này. Phần ngực bao gồm màn hình tương tác được bố trí ở trước ngực để hiển thị các thông tin trạng thái của robot và các thông tin giúp cho việc tương tác với con người. Máy tính điều khiển trung tâm, mạch nguồn, hiển thị nguồn, quạt tản nhiệt, loa, nút dừng khẩn cấp cũng được bố trí ở trong ngực và bụng của robot. Để phát hiện các đối tượng, các cảm biến siêu âm được đặt tại ngực và bụng của robot (hình 6).



Hình 6. Thiết kế phần thân trên.

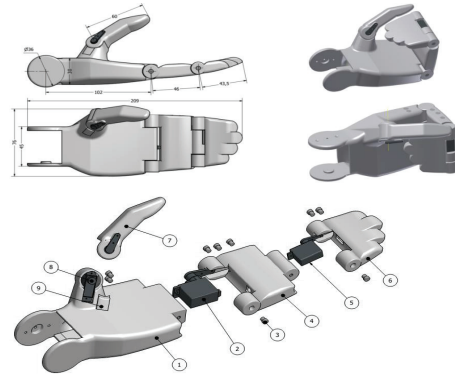
Thiết kế cánh tay robot: Cánh tay là một trong những bộ phận quan trọng nhất trong thiết kế robot thông minh hình dáng giống người, số bậc tự do của cánh tay quyết định tính linh hoạt của nó. Để đáp ứng khả năng hoạt động trong không gian thao tác, cánh tay cần có 6 bậc tự do. Thiết kế cánh tay cần đảm bảo khối lượng nhỏ, mô men quán tính thấp và độ cứng cao. Do vậy, kết cấu của cánh tay robot chủ yếu được làm bằng vật liệu có khối lượng nhẹ, độ bền đảm bảo. Trong 6 bậc tự do của một cánh tay robot có 3 bậc tự do ở khớp bả vai, 1 bậc tự do khớp khuỷu tay và 2 bậc tự do ở khớp cổ tay. Mỗi bậc tự do được dẫn động bởi một động cơ DC servo. Việc tính toán mô men các động cơ được tiến hành dựa vào việc tính các thông số động lực học như mô men quán tính của các khớp, vị trí khối tâm thông qua phần mềm thiết kế, kết hợp với tốc độ quay lớn nhất của các khớp. Thiết kế cánh tay robot được thể hiện ở hình 7.



Hình 7. Thiết kế cánh tay robot.

Thiết kế bàn tay robot: Bàn tay robot giống bàn tay người là một trong những bộ phận có thiết kế khó và phức tạp. Độ linh hoạt

của bàn tay càng cao thì độ phức tạp càng lớn. Trong bản thiết kế, các bàn tay của robot được thiết kế có 3 bậc tự do, gồm 1 bậc tự do ở ngón cái và 2 bậc tự do ở các khớp trên các ngón của bàn tay. Bàn tay robot được thiết kế đơn giản hóa bằng cách cho các ngón nhỏ chụm lại. Với thiết kế này, bàn tay robot có thể đóng mở, thực hiện các thao tác đơn giản như co, duỗi, cầm, nắm (hình 8).

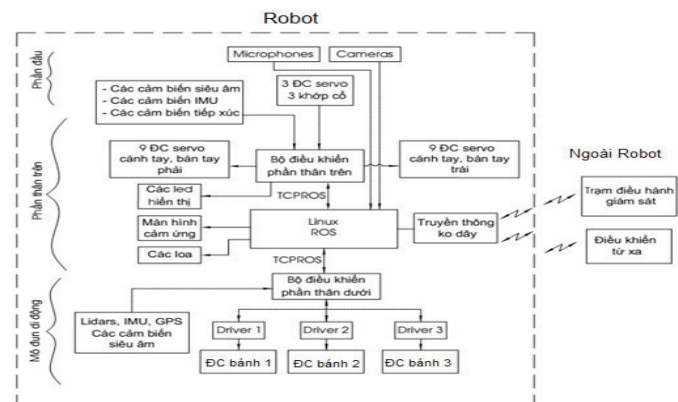


Hình 8. Thiết kế bàn tay robot.

3.2. Thiết kế hệ thống điều khiển của robot

Robot thông minh giống người bao gồm nhiều bộ phận như mô đun di chuyển, các cánh tay, bàn tay, cổ... Hệ thống điều khiển của robot là một hệ thống có tính phức tạp, tích hợp cao, đòi hỏi phải đạt được nhiều tiêu chí kỹ thuật đồng thời như: đảm bảo tích hợp hệ thống các máy tính nhưng đảm nhiệm việc giao tiếp bằng tiếng nói, xử lý ảnh kết hợp với hành động; điều khiển được mọi chuyển động của một hệ thống có nhiều động cơ dẫn động khác nhau; xử lý được tất cả các tín hiệu khác nhau từ các cảm biến; đảm bảo sự truyền thông giao tiếp nhanh và chính xác, khả năng kế thừa và phát triển, đồng thời phải gọn nhẹ và an toàn.

Hình 9 mô tả thiết kế sơ bộ của hệ thống điều khiển trên robot bao gồm 1 máy tính có chức năng điều khiển toàn bộ hoạt động của robot như tính toán các chuyển động cho các bộ phận của robot, xử lý tương tác tiếng nói, nhận dạng hình ảnh, nhận mệnh lệnh từ bộ điều khiển từ xa, thu nhận tín hiệu từ các microphone, camera và thông qua giao tiếp TCPROS/UDPROS nhận và gửi tín hiệu điều khiển cho bộ điều khiển phần thân trên và dưới.



Hình 9. Sơ đồ phân cứng hệ thống điều khiển. ĐC: động cơ.

Bộ điều khiển phần thân dưới gồm một máy tính đảm nhiệm việc điều khiển mô đun di động, bao gồm việc nhận và xử lý dữ liệu từ các cảm biến quét lade, định vị, định hướng, cảm biến an toàn phát hiện chướng ngại vật, đồng thời điều khiển các động cơ DC servo dẫn động ở các bánh xe thông qua các drivers. Bộ điều khiển phần thân trên đảm nhận việc điều khiển phần thân trên của robot, bao gồm việc nhận và xử lý tín hiệu từ các cảm biến phát hiện chướng ngại vật ở ngực và bụng của robot, các cảm biến cân bằng, tiếp xúc; điều khiển 21 động cơ ở các cánh tay, bàn tay và cổ của robot, đồng thời hiển thị các trạng thái của robot. Robot còn có các microphone, loa và camera được bố trí ở đầu và ngực để thực hiện các chức năng giao tiếp bằng tiếng nói, thu thập và xử lý hình ảnh. Các thiết bị này được kết nối với máy tính chủ trên ngực của robot. Một màn hình cảm ứng được bố trí trước ngực của robot để hiển thị phần mềm giao tiếp, điều khiển, tương tác giữa người và robot, cũng như các trạng thái của robot. Hệ thống điều khiển ngoài robot bao gồm một trạm máy tính điều hành, giám sát và một bộ tay cầm điều khiển từ xa. Hệ thống nguồn điện của robot có thể cung cấp năng lượng cho robot hoạt động liên tục trong ít nhất 6 tiếng đồng hồ, có khả năng tự bảo vệ ngắt nguồn khi xảy ra các sự cố để đảm bảo an toàn.

3.3. Sản phẩm nghiên cứu

Phiên bản robot được thiết kế trong bài báo đã được chế tạo, lắp ráp và thử nghiệm. Các thông số kỹ thuật quan trọng của robot được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Thông số kỹ thuật của robot.

Thông số	Giá trị	Đơn vị tính
Kích thước robot (rộng x sâu x cao)	520x480x1260	mm
Trọng lượng	40	kg
Đầu (3 bậc tự do)	1	cái
Cánh tay (6 bậc tự do)	2	cái
Bàn tay (3 bậc tự do)	2	cái
Mô đun di chuyển	1	Mô đun
Bánh Omni	3	bánh
Tốc độ di chuyển lớn nhất	0,5	m/s
Nguồn điện	24	VDC

Trong quá trình thử nghiệm, hệ thống cơ, điện, điều khiển của robot hoạt động ổn định, đáp ứng được các chức năng và yêu cầu cơ bản đề ra. Hình 10 thể hiện hình ảnh việc thử nghiệm robot tương tác tiếng Anh với trẻ em.

4. Kết luận

Bài báo đã trình bày việc tính toán, thiết kế chi tiết hệ thống cơ điện của robot thông minh có hình dáng giống người, ứng dụng cho việc dạy học tiếng Anh cho học sinh tiểu học. Robot được thiết kế có hình dáng giống một cậu bé, đảm bảo khả năng di chuyển, thực hiện các thao tác giống con người. Thiết kế đã tích hợp đầy đủ phần cứng của hệ thống điện, điều khiển, hệ thống cảm biến, truyền thông. Nghiên cứu đảm bảo việc thiết kế, chế tạo, mô đun



Hình 10. Thử nghiệm robot tương tác với trẻ em bằng tiếng Anh.

hóa, từ đó cho phép nâng cấp, phát triển sản phẩm theo các định hướng ứng dụng khác nhau.

Một trong những hướng tiếp theo đó là thiết kế, chế tạo để tăng các tính năng của robot. Khớp hông và eo của robot được thêm các bậc tự do, cho phép robot có thể cúi người, di chuyển phần thân trên linh hoạt hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] O. Mubin, C.J. Stevens, S. Shahid, et al. (2013), "A review of the applicability of robots in education", *Technology for Education and Learning*, 209, pp.1-7, DOI: 10.2316/Journal.209.2013.1.209-0015.
- [2] M. Hirose, K. Ogawa (2007), "Honda humanoid robots development", *Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 365(1850), DOI: 10.1098/rsta.2006.1917.
- [3] D. Gouaillier, V. Hugel, P. Blazevic, et al. (2009), "Mechatronic design of NAO humanoid", *2009 IEEE International Conference on Robotics and Automation*, DOI: 10.1109/ROBOT.2009.5152516.
- [4] K. Kaneko, F. Kanehiro, M. Morisawa, et al. (2011), "Humanoid robot HRP-4 - humanoid robotics platform with lightweight and slim body", *2011 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems*, DOI: 10.1109/IROS.2011.6094465.
- [5] H. Iwata, S. Sugano (2009), "Design of human symbiotic robot Twendy-One", *2009 IEEE International Conference on Robotics and Automation*, DOI: 10.1109/ROBOT.2009.5152702.
- [6] F. Tanaka, K. Isshiki, F. Takahashi, et al. (2015), "Pepper learns together with children: Development of an educational application", *2015 IEEE-RAS 15th International Conference on Humanoid Robots (Humanoids)*, DOI: 10.1109/HUMANOIDS.2015.7363546.
- [7] A. Albers, S. Brudniok, J. Ottinad, et al. (2006), "Upper body of a new humanoid robot - The design of Armar III", *2006 6th IEEE-RAS International Conference on Humanoid Robots*, DOI: 10.1109/ICHR.2006.321289.
- [8] J. Lemberg, J.D.G. Fernandez, M. Eich, et al. (2011), "AILA - Design of an autonomous mobile dual-arm robot", *2011 IEEE International Conference on Robotics and Automation*, DOI: 10.1109/ICRA.2011.5979775.

Hàm lượng, sự biến thiên và mối tương quan tới phương tiện giao thông cơ giới đường bộ của PAHs trong bụi mặt đường ở Hà Nội

Nguyễn Thúy Ngọc^{1,2*}, Trương Thị Kim^{1,2}, Phan Thị Lan Anh², Dương Hồng Anh^{1,2}, Phùng Thị Vĩ², Phạm Hùng Việt^{1,2}

¹Trường 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

²Phòng Thí Nghiệm Trọng điểm công nghệ phân tích phục vụ kiểm định chất lượng môi trường và an toàn thực phẩm, Trường 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 14/6/2021; ngày chuyển phản biện 27/5/2021; ngày nhận phản biện 30/6/2021; ngày chấp nhận đăng 8/7/2021

Tóm tắt:

Trong bụi mặt đường tại Hà Nội (n=27), trung bình tổng hàm lượng 16 hợp chất hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) là 1.226 ng/g, nằm trong khoảng 532-2.276 ng/g. Tổng độ độc TEQ_{BaP} của 16 PAHs trung bình là 121,58 ng/g, dao động trong khoảng 35,36-322,22 ng/g. Trong 16 PAHs, các hợp chất chiếm tỷ lệ cao nhất lần lượt là Pyr (16,4%)>BbF (14,0%)>Fluth (14,0%)>BgHiP (12,3%)>Phe (7,9%), nhưng BaP đóng góp đến 52,6% nồng độ độc, tiếp đến là DahA (15,9%) và BkF (14,2%). Trong các mẫu bụi mặt đường ở Hà Nội, tỷ lệ các PAHs đặc trưng như: Fluth/Fluth+Pyr là $0,46 \pm 0,04$; 60% giá trị BaA/Chr trong khoảng 0,27-0,49 và IcdP/BgHiP $0,40 \pm 0,11$ cho thấy, các nhóm chất trong bụi có nguồn gốc chính từ các phương tiện cơ giới có động cơ sử dụng nhiên liệu. Hàm lượng PAHs trong bụi mặt đường phố của Hà Nội trong những năm vừa qua có chiều hướng giảm (khoảng 10%) mặc dù lượng xe cộ tham gia giao thông tăng. Điều này cho thấy, thành phố Hà Nội quản lý các phương tiện cơ giới và giao thông đường bộ có xu hướng tốt hơn, giảm lượng khí ô nhiễm phát thải ra môi trường như PAHs.

Từ khóa: bụi mặt đường, Hà Nội, PAHs.

Chỉ số phân loại: 2.4

1. Đặt vấn đề

Bụi mặt đường là hỗn hợp các hạt rắn thuộc nhiều nguồn khác nhau (như đất, cát...), từ các công trình xây dựng, do sự mài mòn mặt đường và phanh xe; sự lắng đọng không khí khô và ướt; mảnh vụn của thực vật và nhiều nguồn khác từ hoạt động công nghiệp, nông nghiệp. Bụi đường, đặc biệt là bụi đô thị, chứa nhiều chất ô nhiễm hữu cơ như PAHs, hydrocacbon dầu mỏ... được phát thải từ các phương tiện giao thông và thực tiễn hoạt động đường bộ [1]. PAHs là nhóm chất có chứa số vòng benzene liên hợp trong phân tử từ 2 vòng trở lên, được biết đến là nhóm chất ô nhiễm lâu dài, phát thải không chủ định, có khả năng gây ung thư... [2]. Tổ chức bảo vệ môi trường Mỹ (US EPA) đã liệt kê 16 nhóm chất PAHs phổ biến trong môi trường và thường được quan trắc theo dõi. Trong đó, Benzo[a]Pyrene (BaP) là một hợp chất hydrocacbon thơm điển hình có khả năng gây ung thư và được xếp vào nhóm 1 (có độ độc cao nhất trong các hợp chất trong PAHs), với hệ số độc tương đương (TEF) là 1. Trong cơ thể, dưới tác động của các enzyme, PAHs bị chuyển hóa thành các hợp chất PAHs-diol, rồi tạo thành hợp chất PAHs-diol epoxide. Chất này phản ứng với nhóm NH_2 của axit amin trong phân tử ADN và tạo nên ADN bị lỗi, từ đó gây ra các khối u và dẫn đến ung thư [3].

PAHs là chất ô nhiễm không mong muốn được tìm thấy ở nhiều nơi trong môi trường do sự phát thải không chủ định từ tự nhiên và hoạt động của con người (chủ yếu từ đốt nhiên liệu hóa thạch, sinh khối, rác thải và sản xuất nhựa đường...). Nhiều nghiên cứu đã xác định PAHs trong bụi trên đường có nguồn gốc từ các phương tiện giao thông sử dụng nhiên liệu dầu mỏ, lớp của các phương tiện cơ

giới, lớp phủ trên mặt đường (nhựa asphalt) và dầu động cơ bị rò rỉ được tích lũy vào bụi đường [1]. Cùng với đó, nhiều nghiên cứu đánh giá hàm lượng PAHs trong bụi đường ở một số tỉnh, thành phố miền Bắc Việt Nam như: E.E. Mon và cs (2019) [4] tại Hà Nội, Quảng Ninh; L.H. Tuyen và cs (2014) [5] tại Hà Nội, Hưng Yên; H.Q. Anh và cs (2019) [6-8] tại Hà Nội, Thái Nguyên, Hải Phòng, Bắc Giang và Hà Nam đã được thực hiện. Các tác giả đã đưa ra một bức tranh khá đầy đủ về hàm lượng, thành phần, nguồn gốc cũng như những ảnh hưởng đến sức khỏe của người dân đối với nhóm hợp chất PAHs và alkyl-PAHs có trong bụi đường tại các khu vực đó.

Hà Nội là một thành phố phát triển và quá trình đô thị hóa diễn ra nhanh chóng trong những năm gần đây đã dẫn đến nhiều vấn đề về ô nhiễm môi trường. Chất lượng môi trường không khí luôn trong tình trạng vượt ngưỡng cho phép tại một số vị trí trong thành phố năm vừa qua [9]. Để đóng góp vào việc quản lý chất lượng môi trường của thành phố và cập nhật những số liệu về hàm lượng PAHs trong bụi đường những năm gần đây, nhóm tác giả đã tiếp tục thu thập mẫu bụi mặt đường của Hà Nội và có những đánh giá về hàm lượng, sự biến đổi và mối tương quan tới phương tiện giao thông của thành phố.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

Các dung dịch chuẩn được mua từ Hãng Ehrenstorfer, LGC (Đức) bao gồm: PAH Mix 63 nồng độ 1.000 mg/ml pha trong dung môi toluen gồm 16 PAHs theo US EPA: naphthalene

*Tác giả liên hệ: Email: ngthngoc@yahoo.com

Concentration, variation, and correlation with traffic vehicle volume of the pollutants - polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust in Hanoi

Thuy Ngoc Nguyen^{1,2*}, Thi Kim Truong^{1,2},
Thi Lan Anh Phan², Hong Anh Duong^{1,2},
Thi Vi Phung², Hung Viet Pham^{1,2*}

¹University of Science, Vietnam National University - Hanoi (VNU),
334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam
²Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety
Control (KLATEFOS), University of Science, VNU, Hanoi,
334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

Received 14 June 2021; revised 30 June 2021; accepted 8 July 2021

Abstract:

The average concentration of 16 PAHs in street dust in Hanoi (n=27) was 1,226 ng/g, ranging from 532 to 2,276 ng/g. The total toxic equivalent amount of 16 PAHs, in comparison with BaP, TEQ_{BaP} was 121.58 ng/g on average and varried in a range of 35.36 and 322.22 ng/g. Amongst 16 analysed PAHs, the most abundant compounds were Pyr (16.4%)>BbF (14.0%)~Fluth (14.0%)>BghiP (12.3%)>Phe (7.9%). However, BaP occupied up to 52.6% of the toxic equivalent amount, followed by DahA (15.9%) and BkF (14.2%). In Hanoi street dust, the ratios of some special PAHs such as Fluth/Fluth+Pyr (0.46±0.04); BaA/Chr in a range of 0.27-0.49 (occupied 60% of the dust sample amount), and IcdP/BghiP (0.40±0.11), showed that the main emission source of PAHs in Hanoi road dust was from traffic vehicles using gasoline. The PAHs concentrations in street dust in Hanoi tended to be reduced up to approximately 10% in the observation for a few recent years despite the increasing traffic vehicle volume of the city. That means the better traffic vehicles and road management in Hanoi, the lesser emission of toxic organic pollutants, especially PAHs, to the ambient air.

Keywords: Hanoi, PAHs, street dust.

Classification number: 2.4

(Nap), acenaphthylen (Acy), acenaphthen (Ace), fluoren (Flu), phenanthren (Phe), anthracen (Ant), fluoranthen (Fluth), pyren (Pyr), benzo[a]anthracen (BaA), chrysen (Chr), benzo[b]fluoranthen (BbF), benzo[k]fluoranthen (BkF), BaP, indeno[1,2,3-cd]pyren (IcdP), dibenz[a,h]anthracen (DahA), benzo[ghi]perylene (BghiP); hỗn hợp các chất đồng hành SR-PAH Mix 33 có nồng độ 2.000 mg/ml gồm: naphthalen-d8, acenaphthylen-d10, phenanthren-d10, chrysen-d12, perylene-d12 trong toluen để kiểm

soát sự mất mát của từng mẫu; dung dịch nội chuẩn (IS) pyrene-d10 có nồng độ 200 mg/ml trong isooctan. Các hóa chất khác như: dung môi diclometan (DCM), n-hexan, axeton và cyclohexan; muối NaCl, Na₂SO₄ khan và silicagel 60 chất lượng phân tích (PA) và sắc ký (GC) của Hãng Merck (Đức).

2.2. Thu thập mẫu bụi mặt đường

Mẫu bụi được lấy trên các trục đường chính trong thành phố Hà Nội. Tại các vị trí thu mẫu, bụi đường được lấy bằng chổi quét với diện tích 1 m², cách lề đường 0,5 m. Mẫu bụi (27 mẫu) được thu thập trong tháng 8-9 năm 2019. Mẫu sau khi lấy được gói vào giấy nhôm sạch và mang về phòng thí nghiệm, sàng qua rây 0,5 mm để loại đất, đá và rác. Mẫu được lưu trong tủ lạnh sâu trước khi phân tích. Danh sách mẫu và bản đồ từng vị trí thu thập mẫu bụi được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Vị trí lấy mẫu bụi tại Hà Nội.

TT	Địa điểm	Ký hiệu	Vĩ độ	Kinh độ
1	Văn Miếu	HN-01	21.028429	105.836225
2	Đại học Quốc gia Hà Nội - Xuân Thủy, Cầu Giấy	HN-02	21.03668	105.785
3	Bưu điện Hà Đông	HN-03	20.973682	105.77876
4	Cầu Diễn	HN-04	21.041454	105.762
5	Đường Nguyễn Văn Cừ (Gia Lâm)	HN-05	21.053958	105.887596
6	Đền Quán Thánh	HN-06	21.043069	105.836172
7	Trường Đại học Thăng Long	HN-07	20.975331	105.815531
8	Hoàng Quốc Việt - Bưởi	HN-08	21.046692	105.806223
9	Ngã tư Mai Dịch	HN-09	21.035886	105.780655
10	Công ty Cổ phần bóng đèn phích nước Rạng Đông	HN-10	20.98906	105.808504
11	Trường Đại học Luật Hà Nội	HN-11	21.021831	105.809491
12	Quốc lộ 5	HN-12	21.017306	105.944082
13	Gầm cầu vượt quốc lộ 5 - quốc lộ 1	HN-13	21.024749	105.929278
14	Nút giao quốc lộ 5 - quốc lộ 1	HN-14	21.024299	105.92998
15	Công viên Hòa Bình	HN-15	21.062431	105.786318
16	Ngã tư Sở	HN-16	21.002306	105.819179
17	Bến xe Nước Ngầm	HN-17	20.965761	105.842307
18	Vòng xoay Lê Quang Đạo	HN-18	21.010591	105.772973
19	Cầu Văn Diễn	HN-19	20.951682	105.844
20	Ngã tư Keangnam	HN-20	21.017712	105.783182
21	Nam cầu Vĩnh Tuy	HN-21	20.99967	105.871117
22	Ngã tư Vọng	HN-22	20.99713	105.841365
23	Ngã tư Trâu Quỳ	HN-23	21.021181	105.937888
24	Cầu Giấy	HN-24	21.030604	105.800617
25	Nam cầu Chương Dương	HN-25	21.036961	105.853641
26	Đường Thanh Niên	HN-26	21.047727	105.837433
27	Cầu Thanh Trì	HN-27	20.981472	105.891255

2.3. Xử lý mẫu

Mẫu bụi được xử lý trước khi phân tích trên thiết bị sắc ký. Mẫu (1 g) được cho vào chai thủy tinh có nắp với dung tích 100 ml. 5 g muối Na₂SO₄ khan và 50 µl hỗn hợp chất đồng hành Mix 33 nồng độ 2 ppm được thêm vào lọ có chứa mẫu bụi. Mẫu được chiết với 40 ml DCM bằng máy lắc trong 1 giờ. Phần dịch chiết được phân tách với mẫu bằng máy ly tâm trong 5 phút ở tốc độ 1.500 vòng/phút. Phần dịch phía trên được gạn và lọc qua lớp muối Na₂SO₄ khan vào bình cầu 250 ml. Phần cặn bên dưới được chiết tiếp 2 lần với 40 ml DCM như trên. Dịch chiết của 3 lần được gộp

lại trong bình cầu 250 ml, thêm 20 ml dung môi n-hexan và cô về khoảng 2 ml bằng thiết bị cô quay chân không. Dịch chiết được làm sạch trên cột silica gel 1,5 g và PAHs được rửa giải bằng 15 ml hỗn hợp dung môi DCM:n-hexan với tỷ lệ 1/9 về thể tích. Dịch rửa giải cuối cùng được cô cạn xuống dưới 1 ml bằng khí nitơ, thêm chất nội chuẩn pyren-d10 và định mức 1 ml bằng dung môi n-hexan trước khi phân tích trên thiết bị GC.

2.4. Phân tích

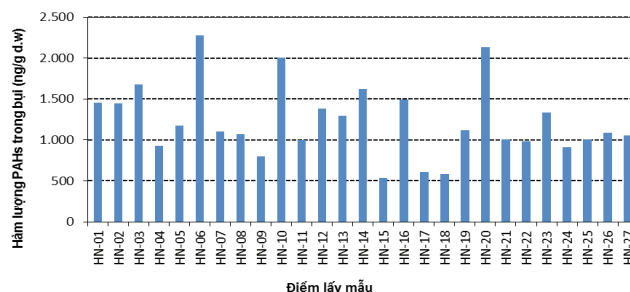
16 PAHs trong nghiên cứu này được định tính bởi thời gian lưu và mảnh phổ đặc trưng; định lượng bằng phương pháp nội chuẩn với pyrene-d10 trên thiết bị phân tích sắc ký khí khối phổ GC/MS 2010 (Shimadzu, Nhật Bản). Trong 16 PAHs, 5 chất đồng hành (SR) và 1 chất nội chuẩn (IS) được tách trên cột Rtx-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) của Hãng Restek (Mỹ). Điều kiện phân tích chi tiết các PAHs này tương tự như đã được trình bày trong nghiên cứu của N.T. Quynh và cs (2020) [10].

Kiểm soát và đảm bảo chất lượng (Quality Assurance/Quality Control: QA/QC): để kiểm soát chất lượng của quá trình phân tích, chất đồng hành luôn được thêm vào từng mẫu trước khi mẫu được chuẩn bị. Mẫu trắng, lặp và thu hồi (thêm chuẩn PAHs) luôn được thực hiện trong mỗi mẻ. Hiệu suất thu hồi đạt 54-106% đối với hỗn hợp chất đồng hành trong các mẫu thật và 70-124% với mẫu thu hồi. Đường chuẩn có hệ số tương quan $R^2 > 0,995$ trong khoảng nồng độ 1-200 ng/ml. Giới hạn phát hiện của thiết bị đối với các PAHs là 0,11-0,27 ng/ml. Giới hạn phát hiện của các PAHs trong mẫu bụi từ 0,11 đến 0,27 ng/g.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Hàm lượng PAHs trong bụi mặt đường tại Hà Nội

Hàm lượng của 16 PAHs trong bụi mặt đường của Hà Nội thu thập năm 2019 nằm trong khoảng 532-2.276 ng/g, trung bình là 1.226 ng/g (hình 1). Hầu hết, các điểm lấy mẫu (27 điểm) tại các đường phố với mật độ giao thông cao. Kết quả phân tích ghi nhận, hàm lượng tổng PAHs > 2.000 ng/g có 3 điểm, 1.000-2.000 ng/g 17 điểm và < 1.000 ng/g có 7 điểm. Điểm có hàm lượng PAHs cao hơn hẳn các điểm khác là tại đường Thanh Niên trước đèn Quán Thánh (HN-06), ngã tư Keangnam (HN-20), phố Hạ Đình và trước cửa Công ty Cổ phần bóng đèn phích nước Rạng Đông (HN-10). Một số điểm có hàm lượng PAHs phân tích được trong bụi mặt đường thấp nhất là gần công viên, sân vận động như: đường Xuân Đình gần công viên Hòa Bình (HN-15), vòng xoay Lê Quang Đạo gần sân vận động Mỹ Đình. Ngoại trừ điểm lấy mẫu gần bến xe nước ngầm (HN-17), nhìn chung, hàm lượng tổng PAHs trong bụi chênh lệch khoảng 4 lần giữa điểm có hàm lượng thấp nhất và điểm có hàm lượng cao nhất. Sự phát sinh và có mặt PAHs trong bụi mặt đường có thể đến từ nhiều nguồn khác nhau, nhưng nhiều nhất là từ các phương tiện cơ giới tham gia giao thông (bao gồm khí thải và lốp bị mài mòn), bề mặt đường, cách quản lý đô thị (như quét dọn, hút bụi hay rửa đường...). Tuy nhiên, nhiều nghiên cứu đã khẳng định, nguồn phát thải chính PAHs vào bụi đường là qua sự đốt nhiên liệu của động cơ xăng và sự mài mòn của lốp xe [1, 4, 6].



Hình 1. Hàm lượng tổng 16 PAHs trong bụi mặt đường tại các vị trí lấy mẫu.

3.2. Đánh giá độ độc tương đương so với BaP

Độ độc của mỗi chất hóa học nói chung và PAHs nói riêng tùy thuộc vào cấu tạo hóa học của từng chất. Trong nhóm hợp chất thơm đa vòng thường xuyên được theo dõi, hợp chất được biết đến nhiều vì có độ độc cao và khả năng gây ung thư ở người, động vật là BaP. BaP được xếp vào loại chất có độ độc cao nhất với hệ số độc là 1. Để ước lượng mức nguy hiểm của nhóm chất độc đối với cộng đồng, người ta dựa vào nồng độ chất đó được nhân với hệ số độc tương ứng khi so sánh với chất độc nhất, ở đây là BaP. I.C.T. Nisbet và cs (1992) [11] đã đưa ra các TEF ứng với BaP và được thế giới chấp nhận đến nay để ước lượng độ độc của nhóm chất PAHs trong các đối tượng mẫu môi trường và thực phẩm khác nhau. Bảng 2 trình bày hàm lượng và độ độc tương đương so với BaP của 16 PAHs trong 27 mẫu bụi tại Hà Nội.

Bảng 2. Hàm lượng PAHs và độ độc tương đương với BaP (TEQ_{BaP}) trong bụi mặt đường Hà Nội.

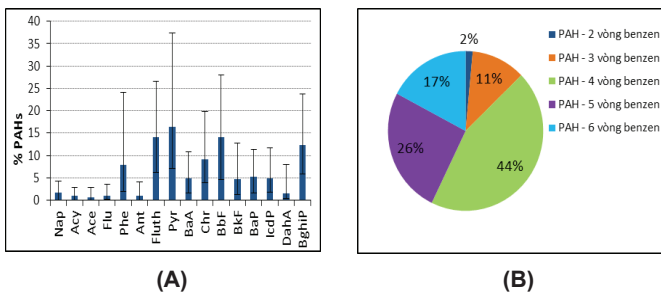
TT	Hợp chất	Hàm lượng trung bình (ng/g) (n=27)	TEF	TEQ _{BaP} (ng/g) (n=27)		
				Trung bình	Min	Max
1	Nap	19,7	0,001	0,02	0,00	0,05
2	Acy	12,0	0,001	0,01	0,00	0,03
3	Ace	8,2	0,001	0,01	0,00	0,03
4	Flu	12,8	0,001	0,01	0,00	0,04
5	Phe	96,9	0,001	0,10	0,02	0,29
6	Ant	12,2	0,01	0,12	0,01	0,49
7	Fluth	172,2	0,001	0,17	0,08	0,32
8	Pyr	201,5	0,001	0,20	0,09	0,46
9	BaA	59,8	0,1	5,98	1,89	13,31
10	Chr	111,5	0,01	1,11	0,49	2,43
11	BbF	172,8	0,1	17,28	5,55	34,37
12	BkF	57,3	0,1	5,73	1,44	15,71
13	BaP	64,0	1	64,00	19,40	139,72
14	IcdP	60,2	0,1	6,02	2,17	14,23
15	DahA	19,3	1	19,30	3,50	97,84
16	BghiP	151,4	0,01	1,51	0,72	2,90
Tổng		1.231,8		121,58	35,36	322,22

Nhìn chung, tổng độ độc TEQ_{BaP} của 16 PAHs trong bụi mặt đường tại Hà Nội trung bình là 121,58 ng/g, dao động trong khoảng 35,36-322,22 ng/g. Trong tổng độ độc của 16 chất, BaP đóng góp đến 52,6% nồng độ độc, tiếp đến là DahA 15,9% và BbF 14,2%. Trong các kết quả nghiên cứu trước đây, trung bình

tổng TEQ_{BaP} trong bụi mặt đường ở Hà Nội của Mon và cs (2019) [4] (thu thập mẫu năm 2012, n=6) là 162 ng/g; L.H. Tuyen và cs (2016) [12] (thu thập mẫu năm 2011, n=24) là 117 ng/g (6,5-546 ng/g); H.Q. Anh và cs (2019a) [6] (thu thập mẫu năm 2016, n=10) trong khoảng 81 đến 850 ng/g, với sự đóng góp chủ yếu của BaP và DahA. So sánh TEQ_{BaP} trong bụi đường của một số nước và vùng lãnh thổ trong khu vực như Đài Loan (173 ng/g), Myanmar (42 và 43 ng/g ứng với Yangon và Patheingyi), Kumamoto, Nhật Bản (31 ng/g) [4], Hà Nam, Trung Quốc (1.100 ng/g) [13], Bắc Kinh, Trung Quốc (90-1.330 ng/g) [14], mức TEQ_{BaP} trong bụi mặt đường ở Hà Nội trong nghiên cứu này cao hơn của Myanmar, Nhật Bản, thấp hơn Đài Loan, Trung Quốc, và thấp hơn mức an toàn do Tổ chức môi trường Canada đưa ra đối với chất lượng đất TEQ_{BaP} là 600 ng/g [6, 14].

3.3. Sự phân bố các PAHs trong bụi mặt đường tại Hà Nội

16 PAHs trong 27 mẫu bụi mặt đường tại Hà Nội đã được phân tích và đánh giá tỷ lệ phần trăm từng đơn chất và theo số vòng thơm trong phân tử. Kết quả được biểu diễn trong hình 2. Trong 16 PAHs, các chất chiếm thành phần cao nhất là Pyr (16,4%) > Fluth (14,0%) ~ BbF (14,0%) > BghiP (12,3%) > Phe (7,9%). Các PAHs còn lại đều chiếm tỷ lệ trung bình rất nhỏ cỡ 1% (Nap, Acy, Ace, Flu, Ant và DahA) và 5% (BaA, BkF, BaP và IcdP). Tỷ lệ của các PAHs hơi khác so với các nghiên cứu trước đó của L.H. Tuyen và cs (2014, 2016) [5, 12], H.Q. Anh và cs (2019a) [6], nhưng chiếm thành phần chính vẫn là Pyr, Fluth, BbF, BghiP và Phe. Tính theo số vòng benzen trong phân tử, nhóm PAHs có 4 vòng chiếm tỷ lệ lớn nhất (44%), tiếp đến là nhóm PAHs có 5 vòng (26%) và 6 vòng (17%) và thấp hơn cả là nhóm có 3 và 2 vòng thơm.



Hình 2. Tỷ lệ phần trăm từng PAHs (A) và theo số vòng thơm (B) trong mẫu bụi.

Nhiều nghiên cứu dựa vào tỷ lệ các PAHs đặc trưng để đưa ra nguồn gốc PAHs có mặt trong mẫu. Một trong những tỷ lệ PAHs thường dùng để xác định nguồn thải PAHs từ các nhiên liệu đốt là Fluth/Fluth+Pyr [4, 6]. Tỷ lệ này >0,5 cho thấy nguồn phát thải từ động cơ diesel, tỷ lệ <0,5 cho thấy nguồn phát thải từ động cơ có sử dụng xăng. Tỷ lệ Fluth/Fluth+Pyr trung bình trong các mẫu bụi đường của Hà Nội là 0,46±0,04. Số mẫu bụi có tỷ lệ Fluth/Fluth+Pyr từ 0,4-0,5 là 21 mẫu, trong khi 6 mẫu có giá trị >0,5 đến 0,55. Kết quả này tương tự như nghiên cứu về bụi đường Hà Nội năm 2012 và 2016 của E.E. Mon và cs (2019) [4] (0,47±0,03), H.Q. Anh và cs (2019a) [6] (0,46). Chứng tỏ, PAHs trong bụi đường của Hà Nội có nguồn gốc không thay đổi từ các phương tiện cơ giới có sử dụng xăng là chủ yếu. Ngoài ra, trong nghiên cứu của T.T. Hien và H.V. An (2013) [15] sử dụng 2 tỷ

số BaA/Chr và IcdP/BghiP để xác định nguồn phát thải PAHs từ động cơ sử dụng xăng hoặc diesel. 60% giá trị BaA/Chr trong các mẫu bụi đường tại Hà Nội trong khoảng 0,27-0,49 biểu thị cho sự phát thải từ động cơ sử dụng xăng và 20% giá trị BaA/Chr trong khoảng 0,49-0,66 đặc trưng cho sự phát thải từ động cơ diesel. Tỷ số IcdP/BghiP trong các mẫu là 0,4±0,1 cho thấy, các PAHs sinh ra từ động cơ sử dụng nhiên liệu là xăng. Như vậy, kết quả nghiên cứu khẳng định thêm nguồn gốc PAHs trong bụi mặt đường tại Hà Nội có nguồn gốc từ các phương tiện giao thông sử dụng xăng là chính, tiếp đến là động cơ diesel và các yếu tố khác như sự mài mòn lốp xe, bề mặt đường.

3.4. Sự biến thiên PAHs trong bụi mặt đường tại Hà Nội

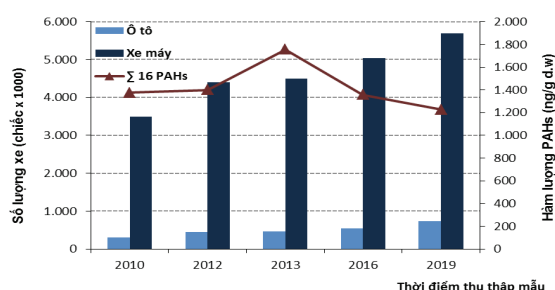
Hàm lượng PAHs trong bụi mặt đường ở Hà Nội của một số năm gần đây được thể hiện ở bảng 3. Nhìn chung, hàm lượng PAHs trong bụi năm 2019 của nghiên cứu thấp hơn so với các năm từ 2011 đến 2016. Tổng PAHs (gồm cả anky-PAHs) cao nhất trong nghiên cứu của L.H. Tuyen và cs (2016) [12] (thu thập mẫu năm 2012-2013) là 1.900 ng/g (giá trị trung bình của 23 PAHs, dao động trong khoảng 530-4.700 ng/g) và 1.756 ng/g (trung bình của 16 PAHs). Năm thu thập mẫu bụi 2011, 2012 và 2016 của các tác giả L.H. Tuyen và cs (2014) [5], E.E. Mon và cs (2019) [4], H.Q. Anh và cs (2019b) [7] cho thấy, khoảng nồng độ PAHs trong bụi mặt đường dao động khác nhau, nhưng dường như tương tự nhau với giá trị tổng nồng độ 16 PAHs là 1.356-1.400 ng/g. PAHs trong bụi mặt đường năm 2019 của nghiên cứu này thấp hơn hàm lượng trung bình 16 PAHs năm 2012 (1.226 so với 1.400 ng/g bụi).

Bảng 3. Hàm lượng PAHs trong bụi mặt đường tại Hà Nội từ năm 2011 đến 2019.

Thời điểm thu thập mẫu	Số mẫu	Số PAHs	Hàm lượng PAHs trong mẫu bụi (ng/g)				Tài liệu tham khảo
			Trung bình (ng/g)	Trung vị (ng/g)	Khoảng (ng/g)	Tổng 16 PAHs	
Tháng 1/2011	24	25	1.500		127-5.542	1.376	[5]
Năm 2012	6	16	1.400		max 3.300	1.400	[4]
Năm 2012-2013	16	23	1.900		530-4.700	1.756	[5]
Tháng 8-9/2016	18	19	1.500		830-5.000	1.356	[7]
Tháng 8-9/2016	18	34	1.800		1.100-5.500		[7]
Tháng 9/2019	27	16	1.226	1.103	532-2.276	1.226	Nghiên cứu này

3.5. Mối tương quan giữa PAHs và lượng xe cơ giới tại Hà Nội

PAHs trong bụi mặt đường tại Hà Nội theo nghiên cứu này và các nghiên cứu trước là do sự phát thải của các phương tiện giao thông sử dụng xăng là chủ yếu. Cũng giống như các thành phố lớn của cả nước, thủ đô Hà Nội có tốc độ phát triển nhanh, nhưng cơ sở hạ tầng không phát triển theo kịp. Sự ùn tắc giao thông không chỉ vào những giờ cao điểm mà có thể xảy ra bất cứ lúc nào do mật độ giao thông lớn, đường phố chật hẹp... Xe máy luôn là phương tiện chính của người dân Hà Nội [16]. Theo số liệu tổng kết [17-20] (hình 3), ước lượng năm 2019 số xe máy đạt 5,7 triệu, tăng hơn 1,6 lần so với năm 2010. Xe ô tô là phương tiện chiếm ưu thế số 2 sau xe máy tại thành phố Hà Nội. Số xe ô tô tính đến quý 1 năm 2019 đăng ký hoạt động trên địa bàn Hà Nội là 739.000 (tăng 2,4 lần so với năm 2010).



Hình 3. Mối tương quan giữa lượng xe ô tô, xe máy và hàm lượng PAHs trong bụi mặt đường ở Hà Nội.

Sự gia tăng các phương tiện cơ giới có sử dụng nguyên liệu dầu mỏ có thể làm phát sinh thêm các chất ô nhiễm vào môi trường không khí, trong đó có PAHs. Kết quả nghiên cứu hiện nay và những năm trước về PAHs trong bụi đường có chiều hướng giảm (hình 3), mặc dù các phương tiện giao thông ở thành phố vẫn tăng. Hàm lượng trung bình tổng 16 PAHs trong bụi các năm 2010, 2012 và 2016 tương tự nhau, cỡ 1.400 ng/g và giảm khoảng 10% trong năm 2019 (1.226 ng/g). Sự giảm này có thể do cách quản lý các phương tiện cơ giới có chiều hướng tốt hơn trong thành phố như xe máy cũ, xe ba gác ít xuất hiện trên đường phố, xe tải không được vào thành phố tại các giờ cao điểm... Ngoài ra, các hãng xe cũng đưa ra nhiều kỹ thuật mới giúp giảm khả năng phát khí thải như: xe có chức năng tắt máy khi tạm dừng, động cơ đốt nhiên liệu tốt hơn và các bộ lọc khí thải có xúc tác để hấp thụ triệt để khí thải hơn...

4. Kết luận

Bụi mặt đường là một trong những đối tượng môi trường thông qua đó đánh giá chất lượng môi trường không khí đô thị. PAHs trong bụi mặt đường là chất ô nhiễm phát thải từ động cơ của phương tiện giao thông có sử dụng xăng là chủ yếu và chiếm thành phần chính là các PAHs với số vòng benzen trong phân tử là từ 4 đến 6 vòng. Độ độc tương đương với BaP của 16 PAHs trong bụi mặt đường tại Hà Nội trong nghiên cứu này ở mức trung bình so với các nước trong khu vực và thấp hơn tiêu chuẩn (TEQ_{BaP} 600 ng/g) của Tổ chức môi trường Canada đưa ra đối với chất lượng đất. PAHs trong bụi mặt đường của thành phố Hà Nội có chiều hướng giảm so với các năm trước đây, mặc dù lượng xe cơ giới tham gia giao thông tăng. Điều này chứng tỏ, sự quản lý giao thông đường bộ trong nội đô Hà Nội có chiều hướng tốt hơn, giảm lượng khí ô nhiễm phát thải ra môi trường như PAHs.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí từ Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội cho các nhóm nghiên cứu mạnh, nhóm nghiên cứu tiềm năng cấp Đại học Quốc gia Hà Nội năm 2019 và 2020.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H.M. Hwang, M.J. Fiala, T.L. Wade, et al. (2018), "Review of pollutants in urban road dust: Part II. Organic contaminants from vehicles and road management", *Int. J. Urban Sci.*, **23**(4), pp.445-463, DOI: 10.1080/12265934.2018.1538811.
- [2] M. Saha, D. Maharana, R. Kurumisawa, et al. (2017), "Seasonal trends of atmospheric PAHs in five Asian megacities and source detection using suitable biomarkers", *Aerosol. Air Qual. Res.*, **17**(9), pp.2247-2262, DOI: 10.4209/aaqr.2017.05.0163.

- [3] H. Yu (2002), "Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: Photochemistry and phototoxicity", *Environ. Sci. Heal.*, **20**(2), pp.149-183, DOI: 10.1081/GNC-120016203.
- [4] E.E. Mon, N. Phay, T. Agusa, et al. (2019), "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust collected from Myanmar, Japan, Taiwan, and Vietnam", *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **78**(1), pp.34-45, DOI: 10.1007/s00244-019-00693-y.
- [5] L.H. Tuyen, N.M. Tue, G. Suzuki, et al. (2014), "Aryl hydrocarbon receptor mediated activities in road dust from a metropolitan area, Hanoi, Vietnam: Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and human risk assessment", *Sci. Total Environ.*, **491-492**, pp.246-254, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.086.
- [6] H.Q. Anh, S. Takahashi, D.T. Thao, et al. (2019), "Analysis and evaluation of contamination status of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in settled house and road dust samples from Hanoi", *VNU J. Sci. Nat. Sci. Technol.*, **35**(4), pp.63-71, DOI: 10.25073/2588-1140/vnunst.4943 (in Vietnamese).
- [7] H.Q. Anh, T.B. Minh, T.M. Tran, et al. (2019), "Road dust contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons and their methylated derivatives in northern Vietnam: Concentrations, profiles, emission sources, and risk assessment", *Environ. Pollut.*, **254B**, DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113073.
- [8] H.Q. Anh, T.M. Tran, N.T.T. Thuy, et al. (2019), "Screening analysis of organic micro-pollutants in road dusts from some areas in northern Vietnam: A preliminary investigation on contamination status, potential sources, human exposure, and ecological risk", *Chemosphere*, **224**, pp.428-436, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.02.177.
- [9] IQAir (2019), *World Air Quality Report 2019 - PM Rating 2.5 for Cities and Regions*, 35pp.
- [10] N.T. Quynh, N.T. Ngoc, T.T. Kim, et al. (2020), "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in some roasted and instant coffee products in Vietnam: Content and risk assessment for human health", *Vietnam Journal of Science and Technology - MOST*, **62**(3), pp.6-12 (in Vietnamese).
- [11] I.C.T. Nisbet, P.K. Lagoy (1992), "Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)", *Regul. Toxicol. and Pharmacol.*, **16**(3), pp.290-300, DOI: 10.1016/0273-2300(92)90009-X.
- [12] L.H. Tuyen, N.M. Tue, S. Takahashi, et al. (2016), "Methylated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust from Vietnam and India: Occurrence, distribution and *in vitro* toxicity evaluation", *Environ. Pollut.*, **194**, pp.272-280, DOI: 10.1016/j.envpol.2014.07.029.
- [13] Z. Cao, L. Zhao, Y. Shi, et al. (2017), "PAH contamination in road dust from a moderate city in north China: the significant role of traffic emission", *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, **23**(5), pp.1072-1085, DOI: 10.1080/10807039.2017.1300768.
- [14] Y. Li, N. Song, Y. Yu, et al. (2016), "Characteristics of PAHs in street dust of Beijing and the annual wash-off load using an improved load calculation method", *Sci. Total Environ.*, **581-582**, pp.328-336, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.133.
- [15] T.T. Hien, H.V. An (2013), "Distribution by size and origin of PAHs in air dust in Ho Chi Minh City", *Science & Technology Development*, **16**(M3), pp.30-43 (in Vietnamese).
- [16] A. Hansen (2017), "Hanoi on wheels: Emerging automobility in the land of the motorbike", *Mobilities*, **12**(5), pp.628-645, DOI: 10.1080/17450101.2016.1156425.
- [17] Portal of The Ministry of Transportation (2010) "Hanoi: Prioritize public transportation, limit the use of personal vehicles", <http://www.mt.gov.vn/phunu/tin-tuc/9578/ha-noi--uu-tien-van-tai-cong-cong-han-che-su-dung-phuong-tien-ca-nhan.aspx>, accessed 10 April 2021 (in Vietnamese).
- [18] VnExpress (2015), "How does transportation in Hanoi develop?", <https://vnexpress.net/phuong-tien-giao-thong-o-ha-noi-phat-trien-nhuthe-nao-3322639.html>, accessed 12 April 2021 (in Vietnamese).
- [19] Kinh tế do thi (2016) <http://kinhtedothi.vn/ha-noi-o-to-con-chiem-143-luong-phuong-tien-hung-chiem-toi-4218-dien-tich-giao-thong-274197.html>, accessed 12 April 2021 (in Vietnamese).
- [20] Traffic Newspaper (2019), "Hanoi not only bans motorbikes but also restricts cars", <https://www.baogiaothong.vn/ha-noi-khong-chi-cam-xe-may-ma-hanche-ca-o-to-d416590.html>, accessed 11 April 2021 (in Vietnamese).

Nghiên cứu chế tạo và đánh giá khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng của vật liệu hydrogel copolyme ghép khâu mạch bức xạ

Nguyễn Trọng Hoàng Phong*, Nguyễn Hồng Hoàng, Võ Hà Tuyết Hạnh,
Lê Văn Toàn, Lê Xuân Cường, Phạm Bảo Ngọc, Nguyễn Thanh Bình

Viện Nghiên cứu Hạt nhân, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam, 1 Nguyễn Tử Lực, phường 8, TP Đà Lạt, tỉnh Lâm Đồng, Việt Nam

Ngày nhận bài 29/6/2021; ngày chuyển phản biện 2/7/2021; ngày nhận phản biện 20/7/2021; ngày chấp nhận đăng 26/7/2021

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, kỹ thuật chiếu xạ được sử dụng để chế tạo vật liệu hydrogel copolyme AAc-g-PVP với các tỷ lệ axit acrylic (AAc) và polyvinyl pyrrolidone (PVP) khác nhau. Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu hydrogel copolyme với thành phần AAc/PVP=3:1 (w/w) cho hàm lượng gel tạo thành cao nhất (94,88%) và độ trương nước 4 g/g khi chiếu xạ với liều xạ 20 kGy. Khả năng hấp phụ các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} và Cd^{2+} của copolyme cũng đã được khảo sát. Kết quả cho thấy, sự hấp phụ các ion kim loại của vật liệu copolyme phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với hệ số tương quan cao ($R^2 > 0,99$). Dung lượng hấp phụ cực đại (q_{max}) của vật liệu copolyme đối với Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} và Cd^{2+} lần lượt là 222, 244, 167 và 170 mg/g. Vật liệu hydrogel copolymer AAc-g-PVP chế tạo được có tiềm năng ứng dụng để hấp phụ xử lý ion kim loại nặng trong nước.

Từ khóa: AAc-g-PVP, copolyme, ghép bức xạ.

Chỉ số phân loại: 2.4

1. Đặt vấn đề

Một trong những nhu cầu thiết yếu cho sự sống còn của con người là nước. Chất lượng nguồn nước là vô cùng quan trọng đối với sức khỏe và sự phát triển của con người. Các hợp chất đồng, cadmium, chì và các ion kim loại nặng thuộc loại độc tố tích lũy sinh học bền [1], được duy trì trong môi trường ở dạng các hợp chất hữu cơ, vô cơ, ion đều là các độc tố nguy hiểm. Làm sạch nguồn nước bằng cách tách các ion kim loại nặng theo phương pháp hấp phụ là phương pháp đơn giản, hiệu quả cao so với các phương pháp thông dụng như kết tủa hóa học, lọc cơ học, trao đổi ion, điện phân và thẩm thấu ngược. Phương pháp hấp phụ có nhiều ưu điểm như chi phí thấp, dễ vận hành, ứng dụng được cho nhiều nguồn nước ô nhiễm. Vấn đề cải tiến chất lượng vật liệu hấp phụ là cốt lõi, có tính chất quyết định đến chất lượng nguồn nước và giá thành.

Những năm gần đây, các loại vật liệu hấp phụ bản chất polyme chức năng như: polyme y sinh, polyme phân hủy sinh học, polyme bền nhiệt, polyme áp điện, polyme hấp phụ đang được tập trung nghiên cứu. Định hướng chế tạo và ứng dụng vật liệu copolyme bằng kỹ thuật bức xạ trong xử lý nước thải chứa kim loại nặng đang rất được quan tâm vì hiệu quả và sự thân thiện môi trường. Phương pháp điều chế copolyme bằng kỹ thuật chiếu xạ được cho là hiệu quả nhất do có tính ưu việt sau: tốc độ phản ứng nhanh, có thể kiểm soát tốc độ phản ứng, và đặc biệt là không cần sử dụng chất xúc tác nên sản phẩm thu được có độ sạch cao [2-4]. Trong công trình này, các tác giả trình bày kết quả nghiên cứu về khả năng hấp phụ các ion kim loại và khả năng kháng khuẩn của vật liệu copolyme chứa nano bạc điều chế bằng kỹ thuật chiếu xạ gamma Co-60 từ AAc và PVP.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên vật liệu và hóa chất

PVP khối lượng phân tử trung bình ~360.000 g/mol (Sigma, Mỹ); AAc độ tinh khiết 99,9% (Merck, Đức). Các hóa chất tinh khiết dùng cho phân tích sử dụng trực tiếp không tinh chế lại: $CuCl_2$, $MnCl_2$, $PbCl_2$, $CdCl_2$, HNO_3 , $NaOH$.

2.2. Điều chế copolyme AAc-g-PVP bằng kỹ thuật ghép bức xạ

Copolyme AAc-g-PVP được tổng hợp bằng phản ứng trùng hợp gốc tự do dưới tác dụng của bức xạ gamma Co-60: hòa tan 10 g PVP trong 90 ml nước cất, khuấy đều bằng máy khuấy cơ với tốc độ 250 vòng/phút. Dung dịch được khuấy liên tục trong 5 giờ rồi làm nguội đến nhiệt độ phòng. Sau đó thêm từ từ một lượng AAc vào để đạt các tỷ lệ AAc:PVP (w/w) là 0:1, 1:1, 2:1 và 3:1. Khuấy đều bằng máy khuấy cơ với tốc độ 500 vòng/phút trong 60 phút. Hỗn hợp sau khi khuấy được chia nhỏ vào các túi PE, sau đó chiếu xạ trên thiết bị chiếu xạ gamma chamber 5000 ở khoảng liều xạ 0-25 kGy. Mẫu sau khi chiếu xạ được sấy khô ở 40°C đến khối lượng không đổi [5, 6].

2.3. Khảo sát ảnh hưởng của liều chiếu xạ đến hàm lượng gel tạo thành của copolyme AAc-g-PVP

Các mẫu copolyme khô được ngâm trong nước cất trong 12 giờ ở 80°C, lấy ra và rửa bằng nước nóng để loại bỏ phần hòa tan, sau đó sấy khô đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ 40°C [7]. Hàm lượng gel tạo thành được tính theo công thức sau:

$$\text{Gel (\%)} = \frac{W_d}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

trong đó W_d và W_0 lần lượt là khối lượng mẫu khô sau và trước khi chiết.

*Tác giả liên hệ: Email: sharahio@yahoo.com

Research on synthesis and evaluation of heavy metal ions adsorption capacity of radiation crosslinked graft copolymer hydrogel

Trong Hoanh Phong Nguyen*, Hong Hoang Nguyen,
Ha Tuyen Hanh Vo, Van Toan Le, Xuan Cuong Le,
Bao Ngoc Pham, Thanh Binh Nguyen

Dalat Nuclear Research Institute, Vinatom,
1 Nguyen Tu Luc Street, Ward 8, Dalat City, Lam Dong Province, Vietnam

Received 29 June 2021; revised 20 July 2021; accepted 26 July 2021

Abstract:

In this study, irradiation technique was used to produce copolymer AAc-g-PVP with different ratios of acrylic acid (AAc) and polyvinyl pyrrolidone (PVP). The results showed that copolymer hydrogel with AAc/PVP ratio 3:1 (w/w) had the highest gel content (94.88%) and water swelling degree was found to be 4 g/g at an adsorbed dose of 20 kGy. The ability to adsorb Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , and Cd^{2+} ions of copolymer have been carried out. Results on adsorption isotherm models show that the adsorption of ions of the copolymer is consistent with the Langmuir adsorption model with a high correlation coefficient ($R^2 > 0.99$). The maximum adsorption capacities are 244, 222, 167, and 170 mg/g for Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , and Cd^{2+} , respectively. The AAc-g-PVP copolymer hydrogel material has potential applications for adsorbing heavy metal ions in water.

Keywords: AAc-g-PVP, copolymer, radiation crosslinked.

Classification number: 2.4

2.4. Khảo sát ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước của copolyme theo thời gian

Độ trương nước bão hòa (TNBH) được xác định bằng phương pháp Tea Bag [7]: cân 1 lượng copolyme đã tinh sạch M_1 cho vào túi vải không thấm nước có khối lượng là M_0 , ngâm trương trong nước 24 giờ. Sau đó để ráo nước hoặc thấm nước bằng giấy thấm cho tới khi không còn thấy nước nhỏ giọt và cân khối lượng (M_2). Thí nghiệm lặp lại 3 lần, lấy kết quả trung bình. Độ TNBH của vật liệu được tính theo công thức:

$$TNBH(\%) = \frac{M_2 - M_0}{M_1} \times 100 \quad (2)$$

2.5. Khảo sát khả năng hấp phụ ion kim loại của copolyme ở các liều chiếu xạ khác nhau

Cân 0,1 g copolyme rồi cho vào bình tam giác 250 ml chứa 100 ml dung dịch ion Cu^{2+} nồng độ 300 mg/l, khuấy với tốc độ 250 vòng/phút, thời gian khuấy 150 phút. Dung dịch sau khi khuấy được lọc và xác định nồng độ Cu^{2+} còn lại trong dung dịch

bằng phương pháp AAS trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử Shimadzu A4-6800 (Nhật Bản). Tiến hành thí nghiệm tương tự với các ion Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} .

Hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức:

$$H\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

trong đó C_0 là nồng độ ion kim loại ban đầu trong dung dịch (mg/l), C_e là nồng độ ion kim loại còn lại trong dung dịch (mg/l).

Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (4)$$

trong đó q_e là lượng ion kim loại bị hấp phụ (mg/g); C_0 là nồng độ ion kim loại ban đầu trong dung dịch (mg/l); C_e là nồng độ ion kim loại còn lại trong dung dịch (mg/l), W là khối lượng chất hấp phụ đã dùng (g); V là thể tích dung dịch (l).

2.6. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian và pH đến khả năng hấp phụ các ion kim loại của copolyme

Cân 0,1 g copolyme AAc-g-PVP rồi cho vào bình tam giác 250 ml chứa 100 ml dung dịch ion Cu^{2+} nồng độ 300 mg/l, khuấy ở tốc độ 250 vòng/phút, thí nghiệm với thời gian khuấy khác nhau 30, 60, 90, 120, 150, 180 và 240 phút. Dung dịch sau khi khuấy được lọc và xác định nồng độ Cu^{2+} còn lại trong dung dịch bằng phương pháp AAS. Tiến hành thí nghiệm tương tự với các ion Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} .

Cân 0,1 g copolyme khô vào bình tam giác có chứa 100 ml dung dịch Cu^{2+} nồng độ 300 mg/l. Khuấy trên máy khuấy từ với tốc độ 250 vòng/phút, chỉnh pH dung dịch nằm trong khoảng 2-6, tiếp tục khuấy trong 180 phút. Dung dịch sau đó được lọc tách hydrogel copolyme và xác định nồng độ Cu^{2+} còn lại trong dung dịch bằng phương pháp AAS. Tiến hành thí nghiệm tương tự với các ion Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} . Các dung dịch HNO_3 0,1 và 0,01 M; $NaOH$ 0,1 và 0,01 M được dùng để hiệu chỉnh pH.

2.7. Nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt hấp phụ giữa copolyme với các ion kim loại nặng

Để hiểu rõ sự tương tác giữa vật liệu hấp phụ và chất bị hấp phụ, mô hình đẳng nhiệt Langmuir [8, 9] được sử dụng nhằm làm rõ hơn các thông tin của quá trình hấp phụ giữa copolyme với các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} và Cd^{2+} .

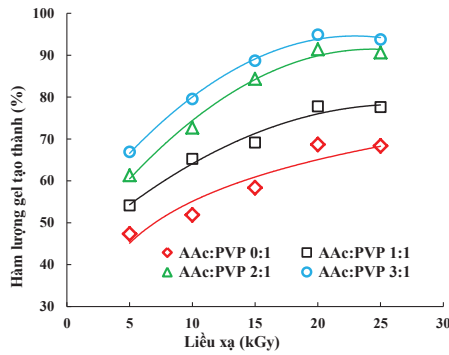
2.8. Xử lý số liệu thực nghiệm

Kết quả đánh giá và xử lý số liệu bằng phần mềm SPSS 16.0. Sử dụng phân tích phương sai một yếu tố với mức tin cậy là 95% ($p < 0,05$).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của liều xạ tới hàm lượng gel tạo thành

Ảnh hưởng của liều hấp thụ bức xạ đến hàm lượng gel tạo thành với các tỷ lệ AAc:PVP khác nhau được trình bày ở hình 1.

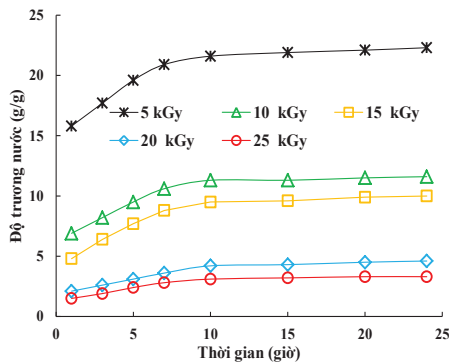


Hình 1. Ảnh hưởng của liều xạ tới hàm lượng gel tạo thành.

Kết quả cho thấy, liều xạ có ảnh hưởng rất lớn đến hàm lượng gel tạo thành. Hàm lượng gel tạo thành tăng theo liều xạ trong khoảng 5-20 kGy và hàm lượng AAc sử dụng. Tuy nhiên, khi ở khoảng liều xạ trên 20 kGy mức độ hình thành gel có xu hướng bão hòa, thậm chí có trường hợp suy giảm. Nguyên nhân có thể được lý giải là khi ở khoảng liều xạ 5-20 kGy quá trình khâu mạch bức xạ diễn ra và hàm lượng gel tạo thành bắt đầu tăng, nhưng ở khoảng liều xạ trên 20 kGy quá trình khâu mạch bức xạ và cắt mạch bức xạ copolymer xảy ra đồng thời với mức độ khác nhau, dẫn đến hàm lượng gel tạo thành bị hạn chế và có thể suy giảm. Cụ thể, trong khoảng liều xạ từ 5-20 kGy hàm lượng gel tạo thành tăng dần, đạt 94,88% tại liều xạ 20 kGy đối với mẫu copolymer có tỷ lệ AAc:PVP là 3:1 (w/w) và khi tăng liều xạ lên 25 kGy hàm lượng gel tạo thành suy giảm, chỉ đạt 93,75%. Điều này cũng phù hợp với nghiên cứu của N.C. Dafader và cs (2012) [10].

3.2. Ảnh hưởng của liều xạ tới độ trương nước của copolymer

Ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước của vật liệu copolymer tỷ lệ AAc:PVP 3:1 (w/w) theo thời gian được trình bày ở hình 2.

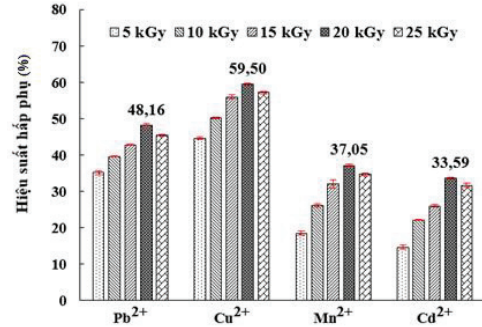


Hình 2. Ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước của copolymer theo thời gian.

Kết quả hình 2 cho thấy, độ TNBH của vật liệu copolymer giảm khi liều xạ tăng, tăng theo thời gian trương và đạt trạng thái bão hòa sau 15 giờ. Cụ thể, độ TNBH của vật liệu copolymer chiếu xạ 5, 10, 15, 20 và 25 kGy sau 15 giờ lần lượt là 22, 11, 9, 4 và 3 g/g. Điều này cho thấy, khi chiếu xạ ở liều xạ cao mức độ khâu mạch càng lớn và làm hạn chế khả năng trương nước của vật liệu.

3.3. Hiệu suất hấp phụ ion kim loại của copolymer ở các liều xạ khác nhau

Hiệu suất hấp phụ các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} và Cd^{2+} nồng độ 300 ppm của copolymer chiếu xạ với các liều xạ khác nhau trong 150 phút được trình bày ở hình 3.

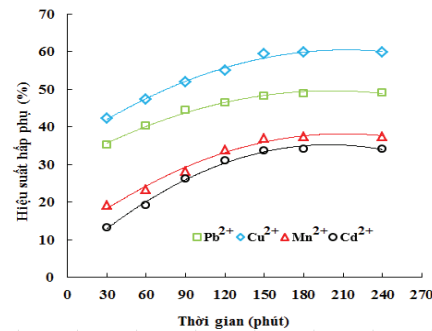


Hình 3. Hiệu suất hấp phụ ion kim loại của copolymer.

Kết quả hình 3 cho thấy, khi liều xạ tăng từ 5 lên 20 kGy thì hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu copolymer tăng. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy, copolymer chiếu xạ ở liều xạ 20 kGy có hiệu suất hấp phụ cao nhất đối với các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} và Cd^{2+} lần lượt là 48,16, 59,50, 37,05 và 33,59%. Mặt khác, copolymer chiếu xạ ở liều xạ 25 kGy cho hiệu suất hấp phụ thấp hơn. Nguyên nhân có thể là ở liều xạ cao hơn 20 kGy mật độ khâu mạch cao, độ trương nước giảm làm hạn chế sự hấp phụ các ion kim loại của vật liệu.

3.4. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến khả năng hấp phụ các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} và Cd^{2+} nồng độ 300 ppm của vật liệu copolymer tỷ lệ AAc:PVP 3:1 (w/w), liều xạ 20 kGy được trình bày ở hình 4.

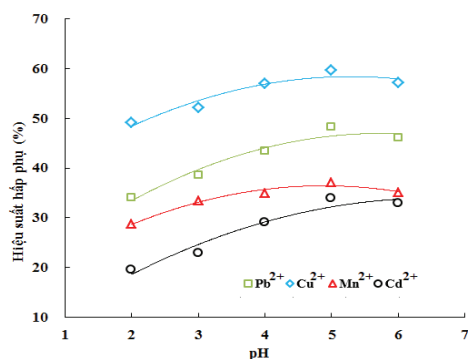


Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến khả năng hấp phụ của vật liệu.

Kết quả hình 4 cho thấy, hiệu suất hấp phụ của vật liệu copolymer tăng theo thời gian tiếp xúc và đạt trạng thái bão hòa ở 180 phút, sau khoảng thời gian này hiệu suất hấp phụ của vật liệu có tăng nhưng không đáng kể. Cụ thể, hiệu suất hấp phụ các ion kim loại sau 180 phút của copolymer tương ứng với các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} và Cd^{2+} lần lượt là 48,96, 59,78, 37,32 và 34,11%.

3.5. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu copolyme tỷ lệ AAc:PVP 3:1 (w/w), liều xạ 20 kGy, thời gian hấp phụ 180 phút trong khoảng pH 2-6 được trình bày ở hình 5.

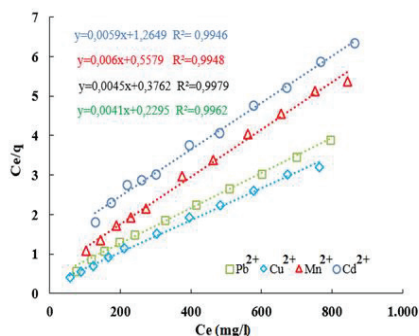


Hình 5. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu.

Kết quả hình 5 cho thấy, hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu tăng khi pH tăng trong khoảng 2-5. Khi tăng pH lên 6 thì hiệu suất hấp phụ của hầu hết copolyme có xu hướng giảm nhẹ. Nguyên nhân có thể là, khi pH thấp thì ion H⁺ trên bề mặt chất hấp phụ gia tăng, điều này gây nên tương tác tĩnh điện mạnh giữa bề mặt chất hấp phụ tích điện dương làm cản trở sự tương tác tĩnh điện giữa các nhóm chức trong phân tử copolyme với các ion kim loại Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ và Mn²⁺. Ngược lại, khi pH ≥ 6 thì có sự cạnh tranh hấp phụ giữa ion OH⁻ diễn ra ở bề mặt chất hấp phụ và trong dung môi, làm giảm khả năng hấp phụ của copolyme. Như vậy, pH ~ 5 là thích hợp cho quá trình hấp phụ các ion kim loại của vật liệu copolyme.

3.6. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir

Trên cơ sở các điều kiện: tỷ lệ AAc:PVP, liều xạ, thời gian hấp phụ và pH tối ưu đã xác định được, tiến hành khảo sát quá trình hấp phụ các ion kim loại Pb²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ và Cd²⁺ với nồng độ ban đầu khác nhau lên copolyme. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với các ion kim loại được biểu diễn ở hình 6.



Hình 6. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với các ion kim loại.

Từ các kết quả khảo sát ở phương trình đẳng nhiệt Langmuir, xây dựng được đồ thị quan hệ giữa (C_e/q) và nồng độ đầu C_e (hình 6), đồng thời từ các phương trình tuyến tính, xác định được hấp

dung cực đại q_{max} của copolyme đối với các ion Pb²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ và Cd²⁺ lần lượt là 222, 244, 167 và 170 mg/g. Với giá trị hệ số tương quan cao (R² > 0,99) cho thấy sự hấp phụ các ion kim loại của vật liệu copolyme phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

4. Kết luận

Sử dụng kỹ thuật ghép bức xạ và khâu mạch đồng thời AAc lên phân tử PVP được thực hiện trong khoảng liều xạ 5-25 kGy. Hàm lượng gel tạo thành phụ thuộc vào liều xạ và đạt 94,88% tại liều xạ 20 kGy. Độ trương nước bão hòa của vật liệu copolyme ~ 4 g H₂O/g copolyme. Sự hấp phụ các ion của vật liệu copolyme phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với hệ số tương quan cao (R² > 0,99). Kết quả nghiên cứu cũng xác định được dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} của vật liệu copolyme đối với Pb²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ và Cd²⁺ lần lượt là 222, 244, 167 và 170 mg/g. Chế tạo vật liệu copolyme AAc-g-PVP bằng kỹ thuật chiếu xạ sử dụng để hấp phụ ion kim loại nặng trong nước có tính khả thi ứng dụng cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L.H. Ba (2008), *Basic Environmental Toxicology*, Ho Chi Minh City National University Press, 639pp (in Vietnamese).
- [2] M.A. Barakat (2011), "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater", *Arabian Journal of Chemistry*, **4**(4), pp.361-377, DOI: 10.1016/j.arabj.2010.07.019.
- [3] M.A.Q. Bhuiya, M.S. Rahman, M.S. Rahaman, et al. (2015), "Improvement of swelling behaviour of poly (vinyl pyrrolidone) and acrylic acid blend hydrogel prepared by the application of gamma radiation", *Organic Chemistry Current Research*, **4**(2), pp.1-8, DOI: 10.4172/2161-0401.1000138.
- [4] V.V. Tran, D. Park, Y.C. Lee (2018), "Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment", *Environmental Science and Pollution Research*, **25**(25), pp.24569-24599, DOI: 10.1007/s11356-018-2605-y.
- [5] S.E.A.E. Aal, S.E.A. Hegazy, A.M. Dessouki (2005), "Radiation synthesis of copolymers for adsorption of dyes from their industrial wastes", *Journal of Applied Polymer Science*, **96**(3), pp.753-763, DOI: 10.1002/app.21514.
- [6] J. Vukovic, S.I.D. Brankovic, J. Filipovic, et al. (2011), "Swelling, mechanical and antimicrobial studies of Ag/P(HEMA/IA)/PVP semi-IPN hydrogel hybrids", *Acta Physica Polonica*, **120**, pp.279-283, DOI: 10.12693/APhysPolA.120.279.
- [7] K.R. Park, Y.C. Nho (2003), "Preparation and characterization by radiation of poly (vinyl alcohol) and poly (N-vinylpyrrolidone) hydrogels containing aloe vera", *Journal of Applied Polymer Science*, **90**(6), pp.1477-1485, DOI: 10.1002/app.12656.
- [8] Y.S. Ho, G. McKay (1998), "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents", *Process Safety and Environmental Protection*, **76**(4), pp.332-340, DOI: 10.1205/095758298529696.
- [9] V.N. Ban (2007), *Physical Chemistry Internship Textbook*, Hanoi National University Press, 101pp (in Vietnamese).
- [10] N.C. Dafader, T. Akter, M. Haque, et al. (2012), "Effect of acrylic acid on the properties of polyvinylpyrrolidone hydrogel prepared by the application of gamma radiation", *African Journal of Biotechnology*, **11**(66), pp.13049-13057, DOI: 10.5897/AJB-11-2333.

Tổng hợp và tính chất quang của vật liệu huỳnh quang $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pha tạp Mn^{4+} phát xạ đỏ đậm ứng dụng cho đèn LED chiếu sáng chuyên dụng cây trồng

Nguyễn Văn Quang*

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

Ngày nhận bài 25/1/2022; ngày chuyển phản biện 28/1/2022; ngày nhận phản biện 1/3/2022; ngày chấp nhận đăng 4/3/2022

Tóm tắt:

Bột huỳnh quang phát xạ đỏ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{4+}$ được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa và thiêu kết ở nhiệt độ 1000-1500°C trong không khí. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và nồng độ Mn^{4+} đến tính chất quang của vật liệu được nghiên cứu. Kết quả XRD chỉ ra rằng, cấu trúc tinh thể Al_2O_3 mạng tinh thể lục giác có cấu trúc không gian R_3C . Phổ kích thích tồn tại 2 vùng hấp thụ với 2 bước sóng cực đại tại 399 và 568 nm, được gán cho sự chuyển dịch năng lượng $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(F)$ và $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F)$. Dưới bước sóng kích thích 399 và 568 nm, bột huỳnh quang $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:0,1% Mn}^{4+}$ phát ra ánh sáng màu đỏ mạnh ở bước sóng 694 nm do chuyển mức năng lượng $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$. Một đèn LED đỏ được chế tạo bằng cách phủ bột $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:0,1% Mn}^{4+}$ lên chip violet nằm trong vùng ánh sáng đỏ đậm. Từ những kết quả thu được cho thấy, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{4+}$ có tiềm năng trong sản xuất LEDs phát xạ đỏ chiếu sáng chuyên dụng cho cây trồng.

Từ khóa: phát xạ đỏ đậm, phương pháp đồng kết tủa, tăng trưởng thực vật, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{4+}$.

Chỉ số phân loại: 2.5

1. Đặt vấn đề

Ánh sáng ảnh hưởng lớn đến quá trình tăng trưởng của cây trồng bởi nó rất cần thiết cho quá trình quang hợp [1, 2]. Diệp lục của cây trồng hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy gồm: ánh sáng xanh dương (425÷490 nm), đỏ (620÷700 nm) và đỏ xa (700÷740 nm) [1-3]. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ có nhiều tính chất ưu việt như: tính chất cơ học tốt, ổn định về mặt hoá học và không độc hại. Đặc biệt, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dễ dàng pha tạp với các kim loại chuyển tiếp và nguyên tố đất hiếm.

Trong số các kim loại chuyển tiếp, ion Mn^{4+} phát quang mạnh cho phát xạ vùng đỏ 660÷700 nm và đỏ xa 700÷740 nm tùy thuộc vào mạng nền nó tương tác. Đã có công trình nghiên cứu bột huỳnh quang Al_2O_3 pha tạp Mn^{4+} cho phát xạ vùng đỏ [4]. Tuy nhiên, chưa có công bố nào nghiên cứu tiềm năng ứng dụng cho LED tăng trưởng thực vật.

Trong nghiên cứu này, bột huỳnh quang $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pha tạp Mn^{4+} phát xạ màu đỏ đã được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với thiêu kết nhiệt trong môi trường không khí. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến cấu trúc mạng tinh thể, kích thước hạt, tính chất quang cũng như ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Mn^{4+} đã được nghiên cứu để tìm ra nồng độ tối ưu. Đặc biệt, thử nghiệm chế tạo LED phát xạ ánh sáng đỏ sử dụng vật liệu Al_2O_3 pha tạp Mn^{4+} và chip violet 410 nm cũng được nghiên cứu. Các kết quả sẽ được thảo luận chi tiết ở phần sau.

*Email: nguyenvanquang83@hpu2.edu.vn

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thực nghiệm

Vật liệu huỳnh quang pha tạp $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{Mn}^{4+}$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với thiêu kết nhiệt trong không khí sử dụng các tiền chất sau: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\geq 98\%$ (Sigma), dung dịch $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ nồng độ 48÷52% (Sigma); NH_3 nồng độ 25% (Sigma).

Quy trình tổng hợp được thực hiện như sau: đầu tiên $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ được hoà tan trong nước cất 2 lần và khuấy ở nhiệt độ phòng tạo hỗn hợp đồng nhất (dung dịch A). Sau đó chuẩn bị dung dịch NH_3 2 M vào cốc thủy tinh (dung dịch B). Đổ từ từ dung dịch A vào B thu được kết tủa. Tiếp theo sấy khô kết tủa ở 180°C, 3 giờ trong không khí. Cuối cùng nung kết tủa khô ở nhiệt độ 1000-1500°C, 5 giờ trong không khí (bảng 1).

Bảng 1. Khối lượng các chất tổng hợp bột huỳnh quang $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{4+}$.

Mn^{4+} (% mol)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (μl)
0,05	25,4959	7
0,1	25,48314	14
0,3	25,43212	42
0,5	25,3811	70
0,7	25,33	98
1,0	25,2535	140
1,2	25,2025	168
1,5	25,126	210

Synthesis and luminescence properties of deep-red emitting Mn⁴⁺ doped α-Al₂O₃ for professional LED grow light

Van Quang Nguyen*

Hanoi Pedagogical University 2,

Nguyen Van Linh Street, Xuan Hoa Ward, Phuc Yen District, Vinh Phuc Province, Vietnam

Received 25 January 2022; revised 1 March 2022; accepted 4 March 2022

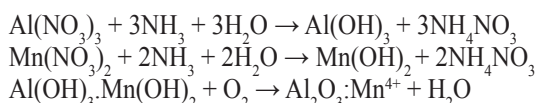
Abstract:

Red-emitting α-Al₂O₃:Mn⁴⁺ fluorescent powders were prepared by co-precipitation method and sintered at 1000 to 1500°C in the air. Effects of sintering temperature and Mn⁴⁺ concentration on the optical properties of the materials were investigated. The X-ray diffraction (XRD) showed that the crystallinity of Al₂O₃ belonged to hexagonal with R₃C space group. The excitation spectrum consisted of two broad intense bands centered at 399 and 568 nm and was assigned to ⁴A_{2g}(F)→⁴T_{1g}(F) and ⁴A_{2g}(F)→⁴T_{2g}(F) transitions, respectively. Under the excitation wavelengths of 399 and 568 nm, the α-Al₂O₃:0.1% Mn⁴⁺ phosphors emitted efficient red light at 694 nm caused by ²E_g→⁴A_{2g} transition. A red LED is made by coating Al₂O₃:0.1% Mn⁴⁺ powder on a violet chip located in the deep-red light region. These results showed that α-Al₂O₃:Mn⁴⁺ has the potential to produce red LED lightings for plants.

Keywords: co-precipitation method, deep-red emitting, plant growth, α-Al₂O₃:Mn⁴⁺.

Classification number: 2.5

Các phản ứng tổng hợp α-Al₂O₃:Mn⁴⁺ gồm:



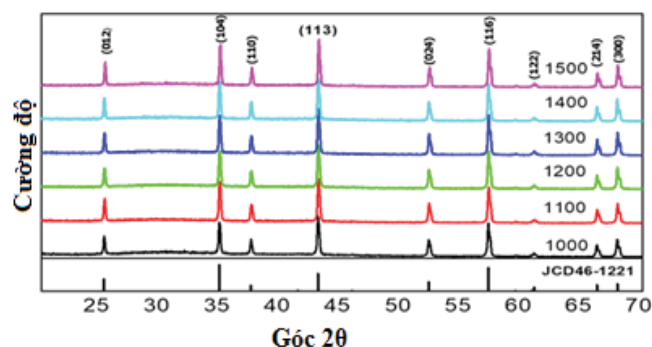
2.2. Phương pháp nghiên cứu

Hình thái bề mặt của vật liệu được quan sát bởi kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, JOLL LSM - 7600F), cấu trúc tinh thể được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD, Rigaku D/MAX-2500) có bước sóng tới λ_{Cu}=1,5406 Å, góc quét 20-70°. Nghiên cứu tính chất quang thông qua phép đo phổ huỳnh quang (PL) và phổ kích thích huỳnh quang (PLE) sử dụng thiết bị quang phổ NanoLog (Horiba Jobin Yvon) có nguồn kích thích là đèn Xenon với công suất 450 W. Các mẫu khảo sát được đo ở nhiệt độ phòng.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Cấu trúc tinh thể

Các mẫu XRD của vật liệu α-Al₂O₃:Mn⁴⁺ thiêu kết ở 1000-1500°C, 5 giờ trong không khí và thể chuẩn JCPDS #46-1221 được thể hiện ở hình 1.



Hình 1. XRD của vật liệu α-Al₂O₃:Mn⁴⁺ thiêu kết ở 1000-1500°C, 5 giờ trong không khí.

Kết quả hình 1 cho thấy, đã xuất hiện đỉnh nhiễu xạ ở các góc 2θ=25,511, 35,115, 37,697, 52,371, 57,471, 59,659, 60,999, 65,426 và 68,126 ứng với các mặt phẳng (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214) và (300) của cấu trúc tinh thể Hexagonal α-Al₂O₃ (JCPDS#46-1221). Kết quả nhận được cho thấy, không có sự lệch đỉnh nhiễu xạ bởi vì bán kính của Al³⁺ (0,535 Å) và Mn⁴⁺ (0,53 Å) không có sự khác biệt nhau nhiều [5-9]. Ngoài ra, quan sát kết quả hình 1 không thấy các pha tinh thể khác, điều này chứng tỏ vật liệu thu được đơn pha.

Kích thước tinh thể (D) được tính theo công thức của Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

trong đó K: hằng số (0,9); λ: bước sóng tới XRD (λ=1,54 Å); β: bán độ rộng đỉnh nhiễu xạ cực đại.

Kết quả tính kích thước tinh thể trung bình tương ứng với mặt phẳng (113) của vật liệu khi thiêu kết ở nhiệt độ 1000-1500°C được thể hiện ở bảng 2.

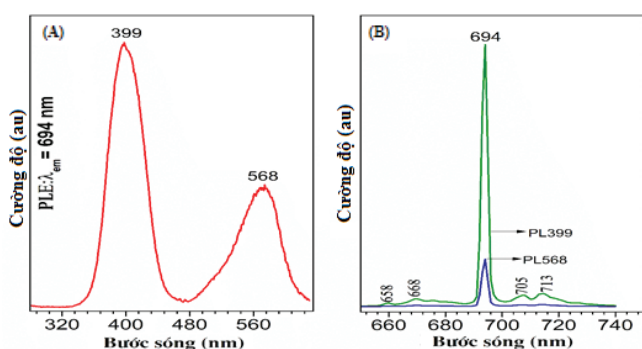
Bảng 2. Kích thước tinh thể trung bình của α-Al₂O₃:0,1%Mn⁴⁺ thiêu kết ở nhiệt độ 1000-1500°C, 5 giờ trong không khí.

Nhiệt độ (°C)	Kích thước (nm)
1000	38,702
1100	38,789
1200	39,627
1300	40,771
1400	41,661
1500	42,497

Kết quả bảng 2 cho thấy, kích thước tinh thể tăng khi nhiệt độ thiêu kết tăng và kích thước trung bình lớn nhất đạt ~42,497 nm, ứng với mẫu nung ở 1500°C, 5 giờ trong không khí.

3.2. Tính chất quang của vật liệu

PLE và PL: Kết quả PLE và PL Al₂O₃:0,1% Mn⁴⁺ thiêu kết ở 1500°C, 5 giờ trong không khí được thể hiện ở hình 2.



Hình 2. Kết quả PLE của $\text{Al}_2\text{O}_3:0,1\% \text{Mn}^{4+}$ tại bước sóng 694 nm (A) và PL $\text{Al}_2\text{O}_3:0,1\% \text{Mn}^{4+}$ tại bước sóng 399 và 568 nm (B).

Quan sát hình 2A cho thấy, khi kích thích tại bước sóng 694 nm phổ hấp thụ ở 2 vùng 320÷460, 480÷600 nm đạt cực đại ở bước sóng 399 và 568 nm. Nguyên nhân vùng hấp thụ này là do sự chuyển mức năng lượng $^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ và $^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ [9-11].

Kết quả hình 2B cho thấy, khi kích thích bằng bước sóng 399 và 568 nm nhận được phổ phát xạ đỉnh cao nhất ở 694 nm, nguyên nhân đỉnh phát xạ là do sự chuyển năng lượng $^2\text{E}_g \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ trong ion Mn^{4+} . Kết quả nhận được cũng chỉ cho rằng, ngoài đỉnh phát xạ 694 nm còn quan sát được các đỉnh nhiễu xạ khác với cường độ yếu hơn ở 658, 668, 705 và 713 nm [9-11]. Nguyên nhân của các đỉnh phát xạ này là do chuyển mức năng lượng spin cấm $^2\text{E}_g \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ và liên kết với sự chuyển tiếp được hỗ trợ phonon của ion Mn^{4+} [12, 13].

Dựa vào giản đồ Tanabe - Sunago tính được tỷ lệ D_q/B theo phương trình sau:

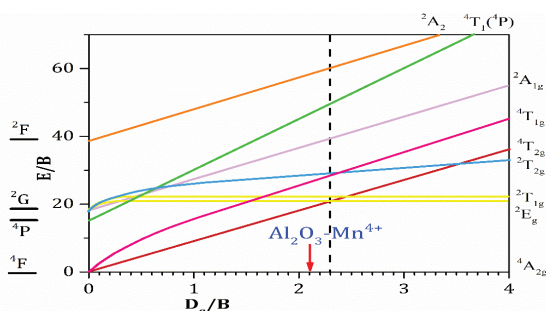
$$D_q = \frac{E(^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g})}{10} \quad (2)$$

$$E(^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}) \text{ là năng lượng chuyển mức } ^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$$

$$\frac{D_q}{B} = \frac{15(x-8)}{x^2-10x} \quad (3)$$

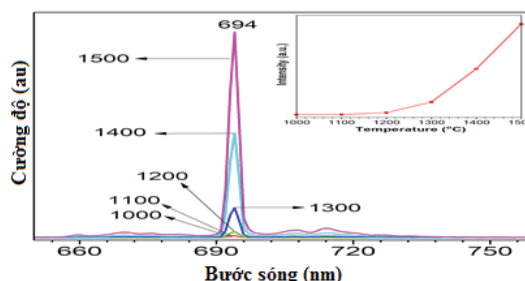
$$x = \frac{E(^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}) - E(^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g})}{D_q} \quad (4)$$

$E(^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g})$ là năng lượng chuyển mức $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$. Từ PLE ở hình 2 và phương trình (2-4) tính được $D_q = 1754,38 \text{ cm}^{-1}$, $x = 2,32$, $D_q/B = 2,32 > 2,3$ [14]. Vậy ion Mn^{4+} trong mạng tinh thể Al_2O_3 chịu tác động trường tinh thể mạnh nên phổ dạng vạch hẹp (hình 3).



Hình 3. Giản đồ Tanabe - Sunago của ion Mn^{4+} trong trường tinh thể $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

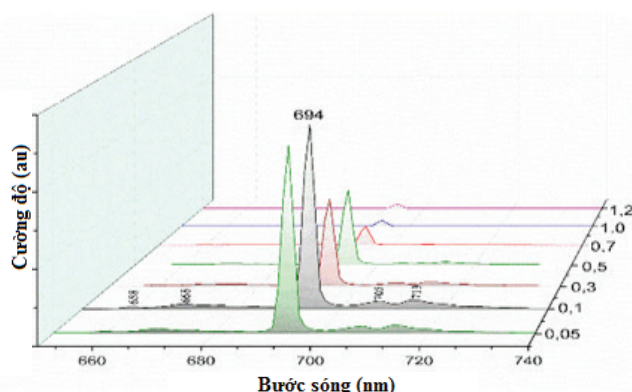
Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất quang của vật liệu: Nhiệt độ thiêu kết ảnh hưởng đến chất lượng tinh thể cũng như khả năng thay thế của ion Mn^{4+} vào ion Al^{3+} trong tinh thể Al_2O_3 . Vì vậy, nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất quang là cần thiết. Hình 4 thể hiện PL của mẫu $\text{Al}_2\text{O}_3:0,1\% \text{Mn}^{4+}$ kích thích tại bước sóng 399 nm khi thiêu kết ở 1000-1500°C, 5 giờ trong không khí.



Hình 4. PL của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3:0,1\% \text{Mn}^{4+}$ kích thích tại bước sóng 399 nm khi thiêu kết ở nhiệt độ khác nhau.

Có thể thấy, phổ PL của các mẫu ở nhiệt độ 1000-1500°C, 5 giờ trong không khí có hình dạng giống nhau. Tuy nhiên, cường độ PL có sự thay đổi, ở nhiệt độ thiêu kết 1000-1200°C thì cường độ huỳnh quang vẫn khá yếu, cường độ huỳnh quang mạnh hơn khi thiêu kết ở 1300°C, tăng khá mạnh khi nhiệt độ thiêu kết ở 1400°C và đạt cực đại ở 1500°C. Nếu tiến hành thiêu kết ở 1600°C thì vật liệu bị nóng chảy. Sự tăng cường độ huỳnh quang khi tăng nhiệt độ thiêu kết được giải thích là do chất lượng tinh thể tốt hơn và khả năng thay thế Al^{3+} bằng Mn^{4+} trong mạng nền Al_2O_3 tăng lên [15].

Ảnh hưởng của nồng độ đến tính chất quang của vật liệu: Nồng độ ion pha tạp cũng ảnh hưởng mạnh đến tính chất quang của vật liệu. Hình 5 là kết quả PL của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3:x\% \text{Mn}^{4+}$ ($x=0,05-1,2$) thiêu kết ở 1500°C, 5 giờ trong không khí khi kích thích tại bước sóng 399 nm.



Hình 5. PL của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3:x\% \text{Mn}^{4+}$ ($x=0,05-1,2$) thiêu kết ở 1500°C, 5 giờ trong không khí khi kích thích tại bước sóng 399 nm.

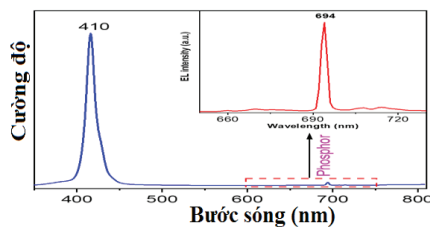
Kết quả hình 5 cho thấy, cường độ huỳnh quang thay đổi nồng độ khi tăng nồng độ pha tạp từ 0,05 đến 0,1%, cường độ huỳnh quang giảm khi tiếp tục tăng nồng độ và cường độ huỳnh quang rất yếu khi nồng độ pha tạp Mn^{4+} ở 1,2%.

Để giải thích cơ chế dập tắt huỳnh quang theo nồng độ, tính khoảng tới hạn R_c , nếu $R_c < 5 \text{ \AA}$ sẽ có sự tương tác giữa các ion Mn^{4+} [9]:

$$R_c \sim 2R = 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{1/3} \quad (5)$$

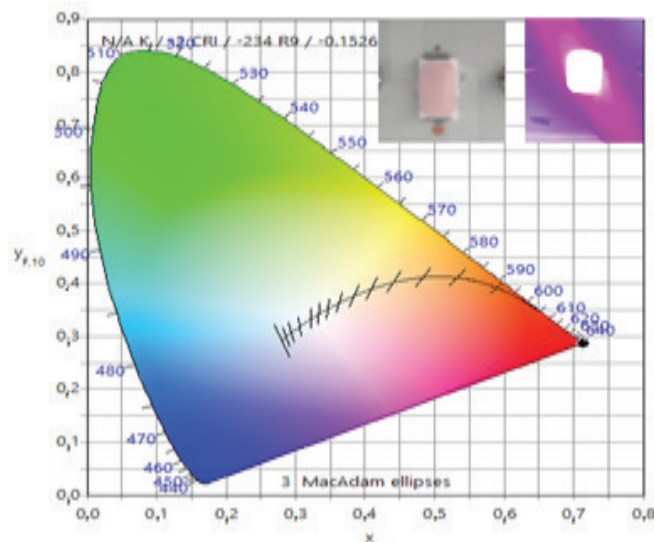
trong đó X_c là nồng độ pha tạp tới hạn; N là số phối trí trong ô cơ sở; V là thể tích ô cơ sở. Trong vật liệu $Al_2O_3:0,1\% Mn^{4+}$, $V=293,9 \text{ \AA}^3$, $X_c=0,1\%$ và $N=6$. Thay các giá trị vào phương trình (5) tính được $R_c=9,4 \text{ \AA}$, lớn hơn $5 \text{ \AA}$ nên không có sự truyền năng lượng giữa các ion Mn^{4+} [9]. Do đó, nguyên nhân dập tắt cường độ bởi nồng độ là do tương tác đa cực giữa các ion Mn^{4+} .

Để ứng dụng chế tạo LED ánh sáng đỏ cho chiếu sáng cây trồng, bột huỳnh quang $Al_2O_3:0,1\% Mn^{4+}$ được trộn với silicon và phủ trên 410 nm chip LED. Hình 6 là kết quả phổ điện quang của LED được chế tạo sử dụng bột huỳnh quang $Al_2O_3:0,1\% Mn^{4+}$ phủ trên chip 410 nm . Kết quả hình 6 cho thấy, khi bột được phủ trên chip 410 nm đã xuất hiện đỉnh phát xạ 694 nm và những đỉnh phát xạ khác với cường độ yếu hơn.



Hình 6. Phổ điện quang của LED khi phủ bột $Al_2O_3:0,1\% Mn^{4+}$ lên chip 410 nm .

Toạ độ màu của bột chế tạo được với $x=0,721$, $y=0,278$ và ánh phát xạ đỏ đậm khi sử dụng dòng điện 60 mA được thể hiện ở hình 7.



Hình 7. Toạ độ màu của bột $Al_2O_3:Mn^{4+}0,1\%$ thiêu kết ở 1500°C , 5 giờ trong không khí.

Các kết quả nhận được chỉ ra rằng, bột huỳnh quang $Al_2O_3:Mn^{4+}$ có tiềm năng trong việc chế tạo LED phát xạ ánh sáng đỏ cho chiếu sáng nông nghiệp.

4. Kết luận

Bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với thiêu kết nhiệt, nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu $\alpha-Al_2O_3$ pha tạp Mn^{4+} . XRD chỉ ra rằng, vật liệu $\alpha-Al_2O_3$ đơn pha cấu trúc hexagonal với cấu trúc không gian R_3C . PLE bước sóng 694 nm của vật liệu hấp thụ cực đại ở 2 đỉnh là 399 và 568 nm . Vật liệu phát xạ mạnh nhất ở đỉnh 694 nm , ngoài ra còn quan sát thấy các đỉnh phát xạ với cường độ yếu hơn ở $658, 668, 705$ và 713 nm . Mẫu cho cường độ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang cao nhất là Al_2O_3 pha tạp $Mn^{4+} 0,1\%$ và thiêu kết nhiệt ở 1500°C .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D.T. Nhut, N.P. Huy, H.T. Tung, et al. (2017), "LEDs and their potential in somatic embryogenesis of *Panax vietnamensis* Ha et Grushv", *Light Emitting Diodes for Agriculture*, **1**, pp.321-330, DOI: 10.1007/978-981-10-5807-3_14.
- [2] R. Wojciechowska, A. Kolton, O.D. Grochowska, et al. (2019), "LED lighting affected the growth and metabolism of eggplant and tomato transplants in a greenhouse", *Open Access CAAS Agricultural Journals*, **47(3)**, DOI: 10.17221/78/2019-HORTSCI.
- [3] R. Peterson, V. Oja, A. Laisk (2001), "Chlorophyll fluorescence at 680 and 730 nm and leaf photosynthesis", *Photosynthesis Research*, **70(2)**, pp.185-196, DOI: 10.1023/A:1017952500015.
- [4] W. Yang, et al. (2010), "Investigations of spin - hamiltonian parameters and defect structure for Mn^{4+} in Al_2O_3 from a two - mechanism mode", *Basic Solid State Phys.*, DOI: 10.1088/0953-8984/17/23/016.
- [5] Y. Zhu, S. i Liu, X.K. Zhang, et al. (2018), "Effects of Cr^{3+} concentration on the crystallinity and optical properties of Cr -doped Al_2O_3 powders by solid-state reaction method", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **382(2)**, DOI: 10.1088/1757-899X/382/2/022037.
- [6] K. Drdlikova, R. Klement, D. Drdlik, et al. (2020), "Processing and properties of luminescent Cr^{3+} doped transparent alumina ceramics", *Journal of The European Ceramic Society*, **40(7)**, pp.2573- 2580, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.010.
- [7] B.C. Gorelik, A.B. Freeman (2013), "Dispersion of electromagnetic waves of a globular resonant photonic crystal with pores filled with $Al_2O_3:Cr^{3+}$ ", *Inorganic Materials*, DOI: 10.7868/s0002337x13060031 (in Russian).
- [8] S. Wang, M.W. Shao, G. Shao, et al. (2008), "Room temperature and long-lasting blue phosphorescence of Cr -doped $\alpha-Al_2O_3$ nanowires", *Chem. Phys. Lett.*, **460(1)**, pp.200-204, DOI: 10.1016/j.cplett.2008.05.089.
- [9] L. Shi, S. Wang, Y. Han, et al. (2020), " $Sr_2LaSbO_6:Mn^{4+}$ far - red phosphor for plant cultivation: synthesis, luminescence properties and emission enhancement by Al^{3+} ions", *Journal of Luminescence*, **221**, DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117091.
- [10] D.Q. Trung, N. Tu, N.V. Quang, et al. (2020), "Non-rare-earth dual green and red - emitting Mn -doped $ZnAl_2O_4$ phosphors for potential application in plan-growth LEDs", *Journal of Alloys and Compounds*, **845**, DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156326.
- [11] Y. Zhong, S. Gai, M. Xia, et al. (2019), "Enhancing quantum efficiency and tuning photoluminescence properties in far - red - emitting phosphor $Ca_{14}Ga_{10}Zn_{10}O_{35}:Mn^{4+}$ based on chemical unit engineering", *Chemical Engineering Journal*, **374**, pp.381-391, DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.201.
- [12] Q. Sun, S. Wang, L. Sun, et al. (2019), " $Ca_2Al_2O_6:Mn^{4+}, Mg^{2+}$: An efficient far-red-emitting phosphor for indoor plant growth LEDs", *Journal of Alloys and Compounds*, **785**, pp.1198-1205, DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.01.298.
- [13] X. Huang, H. Guo (2018), "Finding a novel highly efficient Mn^{4+} - activated $Ca_3La_2W_2O_{12}$ far - red emitting phosphor with excellent responsiveness to phytochrome PFR: towards indoor plant cultivation application", *Dyes and Pigments*, **152**, pp.36-42, DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.01.022.
- [14] S. Adachi (2019), "Review - tanabe - sugano energy - level diagram and racah parameters in Mn^{4+} - activated red and deep red - emitting phosphors", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **8(12)**, DOI: 10.1149/2.0281912jss.
- [15] K. Choudhari, N.D. Hebbar, S.D. Kulkarni, et al. (2019), " Cr^{3+} doped nanoporous anodic alumina: Facile microwave assisted doping to realize nanoporous ruby and phase dependent photoluminescence", *Ceramics International*, **45(9)**, pp.12130-12137, DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.115.

Nghiên cứu xử lý nước thải chế biến bánh tráng quy mô sản xuất hộ gia đình bằng mô hình lọc dòng ngược bùn sinh học

Vũ Thị Minh Châu^{1*}, Nguyễn Trọng Hiệp¹, Lê Thu Thủy²

¹Chi nhánh phía Nam, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga, 3 đường 3/2, phường 12, Quận 10, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội, 41A Phú Diễn, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 29/11/2021; ngày chuyển phản biện 2/12/2021; ngày nhận phản biện 21/12/2021; ngày chấp nhận đăng 24/12/2021

Tóm tắt:

Bài báo giới thiệu kết quả nghiên cứu xử lý nước thải chế biến bánh tráng quy mô sản xuất hộ gia đình bằng mô hình lọc dòng ngược bùn sinh học (USBF - Upflow sludge blanket filtration) trong phòng thí nghiệm công suất 108 l/ngày. đêm. Bùn hoạt tính sau 12 ngày hoạt hóa đạt mật độ vi sinh vật $2,8 \times 10^{11}$ CFU/ml, SV30 (thể tích bùn lắng) 380 ml/l và SVI (thể tích bùn thường) 116,6 ml/g. Thí nghiệm xử lý nước thải trong phòng thí nghiệm với các thông số vận hành đã được khảo sát như: DO (ôxy hòa tan) = 2,5, pH=7, COD (nhu cầu ôxy hóa học) đầu vào khoảng 1.000 mg/l, thời gian lưu 16 giờ cho hiệu suất xử lý TSS (tổng rắn lơ lửng), COD và BOD₅ (nhu cầu ôxy sinh học) lần lượt tương ứng là 72, 91 và 95%, đạt tiêu chuẩn cột B theo QCVN 40:2011/BTNMT.

Từ khóa: bể USBF, bùn hoạt tính, nước thải chế biến bánh tráng, xử lý nước thải.

Chỉ số phân loại: 2.7

Research on the treatment of rice paper processing wastewater on a household scale by Upflow sludge blanket filtration model

Thi Minh Chau Vu^{1*}, Trong Hiep Nguyen¹, Thu Thuy Le²

¹Vietnam - Russia Tropical Center, Southern Branch,
3/2 Street, 12 Ward District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Hanoi University of Natural Resources and Environment,
41A Phu Dien Street, Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

Received 29 November 2021; revised 21 December 2021; accepted 24 December 2021

Abstract:

This paper presents wastewater treatment from the rice paper processing at the household level using the Upflow sludge blanket filtration (USBF) model. The research team set up the experiment at the laboratory level with a capacity of 108 l/day. After 12 days of activation, the activated sludge reached: microbial density 2.8×10^{11} CFU/ml, sludge volume SV30 380 ml/l, sludge volume index SVI 116.6 ml/g with tested parameters including DO=2.5; pH=7; COD=1,000 mg/l, and testing duration of 16 hours. The treating performance was relatively high with total suspended solids TSS, COD, and BOD₅ of 72, 91, and 95%, respectively. The quality of treated wastewater met the standards in Column B, the Vietnamese National Regulation for Industrial Wastewater Quality (QCVN 40:2011/BTNMT).

Keywords: activated sludge, rice paper processing wastewater, USBF tank, wastewater treatment.

Classification number: 2.7

1. Mở đầu

Bánh tráng là một sản phẩm đặc thù của Việt Nam được chế biến từ nguyên liệu chính là bột mì, gạo và muối. Một số làng nghề sản xuất bánh tráng nổi tiếng khắp miền Bắc, Trung, Nam như làng bánh Kinh Giao (Hải Phòng), Kế (Bắc Giang), Đô Lương (Nghệ An), Tam Quan (Bình Định), Trảng Bàng (Tây Ninh), Cù Lao Mây (Vĩnh Long), Phú Hòa Đông (TP Hồ Chí Minh)... Làng nghề bánh tráng xã Phú Hòa Đông có 149 cơ sở, hộ dân trực tiếp tham gia sản xuất. Tuy nhiên, các hộ dân tại làng nghề chưa có biện pháp xử lý chất thải phù hợp, hiệu quả từ hoạt động sản xuất bánh tráng. Đặc biệt, chất thải từ hoạt động tráng bánh của các hộ sản xuất nhỏ vẫn được xả trực tiếp vào cống thoát nước dân sinh [1]. Theo khảo sát 20 hộ sản xuất của nhóm tác giả, công đoạn vo, ngâm gạo, bột rơi vãi và quá trình vệ sinh dụng cụ, nhà xưởng, máy móc đã thải ra một lượng nước đáng quan tâm, thành phần chủ yếu là các hợp chất hữu cơ ở dạng hòa tan hoặc lơ lửng có khả năng phân hủy sinh học. Đặc biệt, nước thải từ hoạt động tráng bánh của các hộ sản xuất (trung bình khoảng 3÷5 m³/ngày) vẫn được xả trực tiếp ra môi trường xung quanh. Nước thải sản xuất bánh tráng ở xã Phú Hòa Đông có giá trị BOD₅ là 472÷2.132 mg/l, COD 938÷4.930 mg/l và TSS 316÷1.098 mg/l [2]. Tỷ lệ BOD₅/COD lớn hơn 0,5 nên rất thích hợp để xử lý bằng phương pháp sinh học [3].

Do các hộ sản xuất nằm rải rác nên nước thải của làng nghề khó thu gom tập trung. Địa hình dốc từ hướng tây sang đông và độ cao địa hình là 5÷10 m so với mực nước biển [4], nên khó có thể triển khai xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học trong điều kiện tự nhiên. Để đảm bảo vệ sinh an toàn thực phẩm, khu sản xuất tách biệt hẳn với khu nhà ở, chăn nuôi bò sữa và chăn nuôi tăng gia (nếu có), vì vậy nước thải sản xuất bánh tráng khó trộn chung với các dạng nước thải khác để tăng hàm lượng N và P tự nhiên.

*Tác giả liên hệ: Email: chauvu.vrtc@gmail.com

Hiện nay có nhiều phương pháp khác nhau được sử dụng trong xử lý nước thải chứa hàm lượng chất hữu cơ cao. Trong đó, phương pháp ứng dụng công nghệ sinh học đang được sử dụng phổ biến nhất trong hầu hết các hệ thống xử lý nước thải, đặc biệt là nước thải chứa hàm lượng chất hữu cơ dễ phân hủy như nước thải làm bánh trắng. Một số nghiên cứu về khả năng xử lý nước thải do sản xuất bánh trắng bằng USBF - công nghệ được sử dụng phổ biến để xử lý nước thải đô thị, chế biến thủy sản cũng như sinh hoạt đã được thực hiện ở Việt Nam [5-8]... Trong đó, nghiên cứu của L.H. Viet và cs (2013) [8] về xử lý nước thải bánh trắng xuất khẩu, các khâu sản xuất từ tiếp nhận nguyên liệu đến khâu cuối cùng là đóng gói đều thực hiện trên dây chuyền tiên tiến nên lưu lượng và giá trị một số chỉ tiêu trong nước thải ổn định: COD khoảng 1.267 mg/l và BOD₅ là 825 mg/l. Để nước đầu ra đạt quy chuẩn QCVN 40:2011/BTNMT cột B, tác giả đã kết hợp xử lý keo tụ trước khi xử lý sinh học. Tuy nhiên, giá trị một số chỉ tiêu nước thải làng nghề dao động lớn: COD 900÷4.000 mg/l, BOD₅ 643÷2.355 mg/l, ngoài ra trong quá trình sản xuất các hộ gia đình còn bổ sung dầu ăn, muối và một số chất phụ gia làm trắng có tên thương mại như Star Fresh 9, TiO₂. Do vậy, chúng tôi thực hiện nghiên cứu xử lý nước thải chế biến bánh trắng quy mô hộ gia đình tại làng nghề xã Phú Hòa Đông bằng mô hình công nghệ USBF cải tiến.

2. Phương pháp thí nghiệm

2.1. Lấy mẫu và phân tích trong phòng thí nghiệm

Nước thải được lấy vào buổi trưa sau khi quá trình tráng bánh hoàn thiện và bảo quản theo TCVN 6663-3:2016 [9]. Một số chỉ tiêu được phân tích theo QCVN 40:2011/BTNMT bao gồm: pH, TSS, BOD₅, COD, N tổng (N_t), P tổng (P_t), độ mặn và một số chỉ tiêu phân tích trong quá trình xử lý là DO, SV30, rắn lơ lửng trong hỗn hợp bùn lỏng (MLSS) và rắn lơ lửng bay hơi trong hỗn hợp bùn lỏng (MLVSS). Mẫu được phân tích tại phòng thí nghiệm theo các quy trình hướng dẫn bởi các Tiêu chuẩn Việt Nam về phân tích nước thải (bảng 1).

Bảng 1. Các chỉ tiêu và phương pháp phân tích.

Chỉ tiêu	Phương pháp	Phương tiện, thiết bị
pH	TCVN 5979:2007	Máy đo pH Horiba F-72G
DO	TCVN 7325:2016	Sension 156 Multiparameter Meters
Độ mặn [10]	SMEWW 2520 B, C:2017	Máy đo độ mặn Apel SM-802
SV30, SVI [10]	SMEWW 2710 C&D:2017 [8]	Cốc chân phễu 1.000 ml
TSS, MLSS, MLVSS [10]	SMEWW 2540D:2017	Giấy lọc sợi thủy tinh Whatman, bơm hút chân không, tủ sấy, lò nung, cân phân tích
N _t	TCVN 6638:2000	TOC-L Shimadzu
P _t	TCVN 6202:2008	Thiết bị UV-Vis Thermo serie 300
COD [10]	SMEWW 5220C:2017	Bếp phá mẫu Velp, buret tự động
BOD ₅	TCVN 6001-2:2008	Chai BOD, tủ ủ BOD ₅ Velp
Mật độ vi sinh vật	TCVN 4884-1:2015	Máy đếm khuẩn lạc Colony counter 560 suntex

2.2. Nuôi tạo bùn hoạt tính

Bùn hoạt tính hiếu khí được nuôi cấy tại Phòng thí nghiệm Phân tích Môi trường, Chi nhánh phía Nam, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga. Hai lít bùn hoạt tính được nuôi trong bể kính có bổ sung 20 l nước thải đã được pha loãng theo tỷ lệ 1:1, điều chỉnh pH về 7 và

bổ sung N_t, P_t đúng tỷ lệ, sục khí liên tục 24/24 với hàm lượng DO 2,0÷4,0 mg/l. Thêm 1 ml mỗi dung dịch muối MgSO₄·7H₂O (22,5 g/l), CaCl₂ (27,5 g/l) và FeCl₃·6H₂O (0,25 g/l) vào 1.000 ml mẫu nước thải bánh trắng và trộn đều. Nước thải trong thùng sau khi đã được thay định kỳ mỗi ngày một lần vào một giờ cố định cho vi sinh vật thích nghi. Tăng dần thể tích nước thải đã được pha loãng theo tỷ lệ 1:1 theo thời gian đến khi đầu ra đạt chuẩn thì bắt đầu tăng dần tải lượng COD đầu vào đến khi không cần pha loãng nước thải. Theo dõi các thông số pH, DO, SV30 đạt 200÷400 ml/l, SVI đạt 100÷150 ml/g, MLSS đạt 2.000÷3.500 mg/l và MLVSS đạt 0,65÷0,8 thì quá trình hoạt hóa bùn thành công [3].

Vận hành bể USBF: nạp bùn vào bể và thêm nước thải theo đúng công suất hoạt động với các thông số khảo sát pH, DO, thời gian lưu, giá trị COD. Năm ngày đầu thay nước định kỳ mỗi ngày một lần vào một giờ cố định, sang ngày thứ 6 bắt đầu vận hành cho chạy hệ thống liên tục, phân tích các thông số nước thải đầu ra: pH, TSS, COD, BOD₅, N_t và P_t (3 lần mỗi thí nghiệm).

2.3. Bố trí thí nghiệm

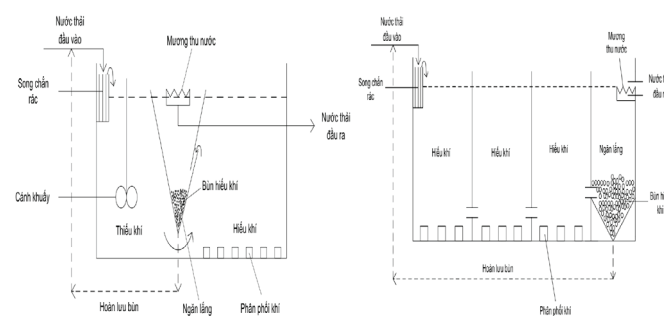
Nước thải chế biến bánh trắng được thu thập tại hộ sản xuất bánh trắng điển hình ở làng nghề Phú Hòa Đông, huyện Củ Chi (TP Hồ Chí Minh). Nước thải có N_t và P_t thấp không đảm bảo tỷ lệ BOD₅:N:P là 100:5:1 nên phải bổ sung thêm P từ 2,33 mg DAP (trong 2,33 mg DAP có 0,42 mg N) và 39 mg Urea trên 1 l nước thải.

Mô hình bể thí nghiệm dựa trên mô hình bể USBF có cải tiến cho phù hợp với đặc thù nước thải được trình bày ở hình 1. Mặt khác, do hàm lượng N_t trong nước thải thấp so với COD nên không có quá trình thiếu khí để phản nitrate, chính vì vậy ngăn thiếu khí này sẽ lắp thêm thanh sục khí. Ngăn lọc bùn sinh học dòng ngược cũng được điều chỉnh thiết kế bằng cách lắp thiết bị gạt bùn và hoàn lưu bùn sao cho vận hành trong phòng thí nghiệm được thuận lợi để bùn không bị chết. Vì vậy, mô hình sẽ điều chỉnh thành 2 ngăn hiếu khí và 1 ngăn lọc bùn sinh học dòng ngược [8].

+ Thể tích hữu dụng bể hiếu khí 72 l chia làm 3 ngăn, kích thước dài x rộng x cao là 750x215x450 mm.

+ Bể lắng có đáy hình chóp ngược, thể tích hữu dụng 16 l, có lắp một stepping motor và bơm bùn được cài đặt tự động.

Khảo sát sự thích nghi của bùn và hiệu quả xử lý: SV30, mật độ bùn, chỉ số COD, thời gian lưu nước.



Hình 1. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của bể USBF và USBF cải tiến.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả khảo sát và thành phần mẫu nước thải ở một số hộ gia đình

Mẫu nước thải được thu thập tại 20 hộ gia đình (có quy mô hơn 200 kg sản phẩm/ngày) của làng nghề bánh tráng Phú Hòa Đông vào khoảng thời gian 9÷12 giờ sau khi hoạt động tráng bánh kết thúc. Làng nghề bánh tráng có địa hình phân bố không nhiều kênh rạch, các hộ sản xuất lại tách xa nhau nên nước thải phân tán dẫn đến khó thu gom và xử lý tập trung, nhà xưởng sản xuất tách riêng với khu sinh hoạt của gia đình, đường nước thải sản xuất đi riêng (trung bình khoảng 3÷5 m³/ngày) được gom tập trung qua bể lắng nhiều ngăn rồi cho thấm xuống đất. Các chất ô nhiễm có trong nước thải bánh tráng được phân tích lặp lại 3 lần và kết quả được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Giá trị một số chỉ tiêu ô nhiễm có trong nước thải bánh tráng.

TT	pH	Độ mặn (g/l)	COD (mg/l)	BOD ₅ (mg/l)	N _t (mg/l)	P _t (mg/l)	TSS (mg/l)	BOD ₅ /COD
Hộ 1	3,6±0,10	0,2±0,00	2.600±46	1.740±85	15±0,6	3,6±0,10	624±9	0,67
Hộ 2	4,7±0,06	3,9±0,06	4.000±44	2.670±40	17±1,2	4,7±0,06	961±15	0,67
Hộ 3	4,0±0,10	1,9±0,06	3.500±36	2.355±48	19±1,2	4,0±0,10	709±8	0,67
Hộ 4	3,9±0,06	0,4±0,06	3.000±26	2.030±73	21±1,5	3,9±0,06	407±7	0,68
Hộ 5	5,4±0,06	4,3±0,10	900±10	643±12	18±0,9	5,4±0,06	152±6	0,71
Hộ 6	4,4±0,10	0±0,00	2.800±35	1.866±67	25±1,6	4,4±0,10	508±18	0,67
Hộ 7	3,5±0,06	1,9±0,06	1.510±36	1.025±36	15±1,3	3,5±0,06	190±7	0,68
Hộ 8	4,9±0,06	4,7±0,10	3.150±44	1.990±128	22±1,7	4,9±0,06	397±15	0,63
Hộ 9	3,6±0,10	0,5±0,06	2.170±26	1.320±35	18±1,4	3,6±0,10	419±10	0,61
Hộ 10	4,4±0,23	1,3±0,10	1.330±26	830±40	13±1,1	4,4±0,23	322±6	0,62
Hộ 11	4,7±0,06	3,9±0,06	2.370±44	1.580±106	23±1,9	4,7±0,06	282±8	0,67
Hộ 12	3,8±0,06	2,9±0,15	1.170±53	720±50	12±1,0	3,8±0,06	218±10	0,62
Hộ 13	5,2±0,06	1,1±0,10	2.440±40	1.530±46	20±1,3	5,2±0,06	326±16	0,63
Hộ 14	3,8±0,10	1,2±0,06	950±26	670±17	15±1,0	3,8±0,10	221±17	0,71
Hộ 15	3,5±0,06	1,6±0,00	3.260±53	1.870±61	19±1,3	3,5±0,06	674±23	0,57
Hộ 16	4,6±0,10	0,7±0,06	1.280±44	770±35	16±1,3	4,6±0,10	335±16	0,60
Hộ 17	4,1±0,12	0,9±0,06	1.520±35	890±39	18±1,1	4,1±0,12	278±20	0,59
Hộ 18	4,3±0,12	2,3±0,06	2.270±85	1.460±53	21±1,2	4,3±0,12	453±15	0,64
Hộ 19	4,3±0,06	2,5±0,10	3.180±70	1.990±95	24±1,3	4,3±0,06	773±31	0,63
Hộ 20	4,0±0,10	0,7±0,06	1.830±46	1.130±58	17±1,3	4,0±0,10	538±22	0,62
QCVN 40:2011/BTNMT, cột B								
5,5÷9								
-								
150								
50								
40								
6								
100								

Qua khảo sát một số hộ sản xuất bánh tráng ở làng nghề cho thấy, nước thải sản xuất bánh tráng chủ yếu ở công đoạn vo, ngâm, lọc gạo, tráng bánh và vệ sinh dụng cụ nhà xưởng; các chỉ tiêu pH, COD, BOD₅ và TSS đều không đạt quy chuẩn cho phép của QCVN 40:2011/BTNMT cột B: pH 3,5÷5,4 (quy định 5,5÷9); BOD₅ 643÷2.355 mg/l (quy định 50 mg/l); COD 900÷4.000 mg/l (quy định 150 mg/l) và TSS 152÷961 mg/l (quy định 100 mg/l). Chỉ tiêu COD vượt chuẩn cao nhất xấp xỉ 27 lần và TSS cao nhất vượt 7 lần. Tỷ lệ BOD₅/COD lớn hơn 0,57 do nước thải chứa thành phần hữu cơ cao nên xử lý nước thải này bằng phương pháp sinh học là phù hợp. Riêng giá trị N_t và P_t đều nằm dưới ngưỡng và không đạt tỷ lệ BOD₅:N:P là 100:5:1, do đó trong quá trình xử lý cần bổ sung N từ phân Urea và P từ phân DAP. Kết quả về thành phần một số chất ô nhiễm trong nước thải bánh tráng của nghiên cứu này tương đồng với [2].

3.2. Kết quả nuôi tạo bùn hoạt tính

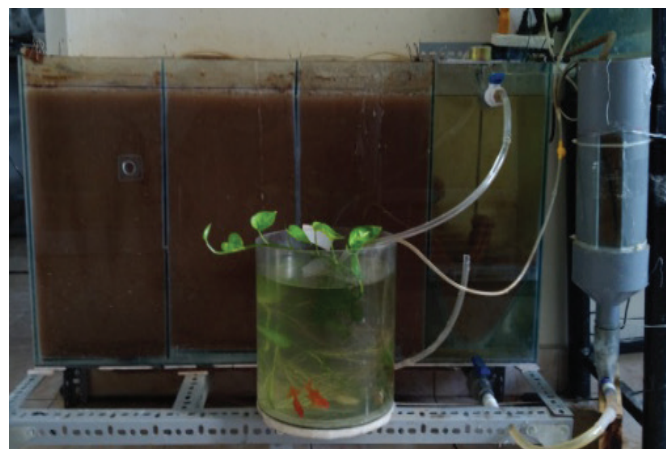
Nước thải đầu vào chọn ở hộ số 7, vì đây là hộ sản xuất ổn định nhất. Sau khi điều chỉnh giá trị pH=7 bằng dung dịch NaOH (10%) thì COD=1.438 mg/l, BOD₅=927 mg/l, N_t và P_t lần lượt điều chỉnh về 46 và 9,3 mg/l để đạt tỷ lệ dinh dưỡng BOD₅:N:P là 100:5:1 được nuôi cấy tạo bùn hoạt tính. Các chỉ số của bùn trước và sau một số ngày nuôi cấy được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Một số chỉ tiêu có trong nước thải nuôi tạo bùn hoạt tính.

Thời gian	Ban đầu	2 ngày	4 ngày	6 ngày	8 ngày	10 ngày	12 ngày
Mật độ vi sinh vật (CFU/ml)	3,8x10 ¹¹	3,2x10 ⁶	9,9x10 ⁶	4,8x10 ⁷	7,3x10 ⁸	9,6x10 ⁹	2,8x10 ¹¹
SV30 (ml/l)	395	105	120	150	190	245	380
MLSS (g/l)	3,56	0,38	0,56	0,87	1,15	2,18	3,26
SVI	111,0	276,3	214,3	172,4	165,2	112,4	116,6
MLVSS (g/l)	2,81	0,17	0,2	0,32	0,72	1,59	2,48
MLVSS/MLSS	0,79	0,45	0,36	0,37	0,54	0,68	0,76
pH	8	7,1	7,2	7,4	7,7	8	8,1

Kết quả bảng 3 cho thấy, sau khi nuôi và thích nghi bùn hoạt tính mật độ vi sinh vật tăng dần theo thời gian, ở 6 ngày đầu vi sinh vật đang ở giai đoạn thích nghi nên tăng trưởng không đáng kể. Từ ngày thứ 10 đến 12, số lượng vi sinh vật tăng trưởng rất nhanh, đạt 2,8x10¹¹ CFU/ml, tương đương với mật độ vi sinh vật của bùn được lấy từ nhà máy bia (3,8x10¹¹ CFU/ml).

Cùng với đó là các thông số: SV30, MLSS, pH cũng tăng dần từ ngày thứ 2 đến 12. Chỉ số SVI 30 ngày thứ 2 đến 8 còn cao do vi sinh vật đang thích nghi với nước thải mới, đến ngày thứ 10 và 12 đạt 112,4 và 116,6, bùn lắng tốt. Bùn có thể đưa vào xử lý nước thải sản xuất bánh tráng (hình 2). Kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu [6, 7]. pH tăng dần trong 12 ngày nuôi bùn do có các hoạt động phân hủy hợp chất carbohydrate như tinh bột, đường, các loại axit hữu cơ (lactic)... của các vi sinh vật và quá trình vi sinh vật sử dụng các hợp chất chứa nitơ tạo thành NH₄⁺, CO₂, CH₄... và dần ổn định ở ngày thứ 10 và 12. Về cảm quan, bùn có màu nâu đỏ, mùi đất, bông bùn lớn, lắng nhanh và độ kết dính tốt có thể đưa vào xử lý nước thải sản xuất bánh tráng (hình 2).



Hình 2. Hệ thống xử lý nước thải bánh tráng.

3.3. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến khả năng làm sạch nước thải

Trước khi vận hành hệ thống xử lý nước thải cần đảm bảo duy trì một số thông số cơ bản như: DO, pH, COD đầu vào, thời gian lưu... [3].

Tỷ lệ thành phần nguyên liệu sản xuất bánh trắng không cố định mà tùy thuộc vào đơn đặt hàng. Chính vì vậy, nước thải sản xuất cũng luôn biến động theo quá trình sản xuất bánh, COD đầu vào sẽ được điều chỉnh để các mẻ thí nghiệm được tương đối đồng đều.

Ảnh hưởng của hàm lượng DO: Ôxy là chất cần thiết cho quá trình ôxy hóa và sinh trưởng của vi sinh vật hiếu khí. Vì vậy, để đảm bảo cho bể hiếu khí có khả năng ôxy hóa chất hữu cơ với hiệu suất cao phải đảm bảo cung cấp ôxy đầy đủ và liên tục cho vi sinh vật sinh trưởng và phát triển. Xác định hàm lượng DO thích hợp cho xử lý nước thải sản xuất bánh trắng bằng công nghệ USBF 1,5÷4,0 mg/l cho cùng một mẫu nước thải có COD đầu vào là khoảng 1.015±16 mg/l.

Bảng 4. Ảnh hưởng của DO tới hiệu suất quá trình xử lý.

DO (mg/l)	COD vào (mg/l)	COD ra (mg/l)	Hiệu suất (%)
1,5	1.015±16	164±5,6	83,8±0,55
2,0		147±3,5	85,5±0,34
2,5		122±3,5	88,0±0,34
3,0		120±4,0	88,2±0,39
3,5		128±3,6	87,4±0,36
4,0		146±2,6	85,6±0,26

Kết quả bảng 4 cho thấy, dải DO 2÷4 mg/l thì nước đầu ra đều đạt loại B QCVN 40:2011/BTNMT và ở hàm lượng DO 2,5÷3 mg/l thì hiệu suất xử lý đạt cao nhất 88% với MLSS là 3,26 g/l. Tuy nhiên, để tiết kiệm năng lượng chúng tôi chọn nồng độ DO ở mức 2÷2,5 mg/l. Tác giả L.H. Viet và cs (2013) [8] nghiên cứu xử lý nước thải chế biến bánh trắng của Xi nghiệp Xuất khẩu với DO≥3 mg/l, pH 7,0±0,0, thời gian lưu 14 giờ thì hiệu quả xử lý COD đạt trên 92% với MLSS khoảng 4 g/l.

Ảnh hưởng của pH: Tiến hành với mẫu nước thải có giá trị pH dao động trong khoảng 6÷8,5 cùng giá trị COD đầu vào.

Bảng 5. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất quá trình xử lý.

pH	COD vào (mg/l)	COD ra (mg/l)	pH
6,0	1.015±16	350±3,6	6,0
6,5		208±7,2	6,5
6,8		149±4,2	6,8
7,0		124±4,5	7,0
7,5		139±7,0	7,5
8,0		144±6,1	8,0
8,5		156±8,7	8,5

Kết quả bảng 5 cho thấy, giá trị pH tối ưu là 7,0÷8,0 thì nước thải đầu ra có COD đạt QCVN 40:2011/BTNMT cột B và khi pH=7,0 hiệu suất xử lý đạt 88%. Vì vậy, điều chỉnh nước thải đầu vào có pH 7,0÷7,5 để hiệu quả xử lý tốt và tiết kiệm hóa chất. L.H. Viet và cs (2013) [8] kiểm soát giá trị pH thí nghiệm tại 7 để xử lý nước thải bánh trắng. L.T.C. Chi và cs (2018) [6] kiểm soát giá trị pH thí nghiệm ở 6,5÷7,0.

Ảnh hưởng của COD đầu vào: Xác định khoảng giá trị của COD đầu vào để hệ thống không bị quá tải và đạt hiệu suất xử lý cao nhất. Tiến hành với các COD đầu vào khác nhau nhưng ở cùng điều kiện thực nghiệm 500÷1.500 mg/l.

Bảng 6. Ảnh hưởng của COD tới hiệu suất quá trình xử lý.

COD vào (mg/l)	COD ra (mg/l)	Hiệu suất (%)
500	56±2,1	88,9±0,4
750	86±3,6	88,6±0,5
1.000	118±3,2	88,2±0,3
1.250	148±6,1	88,1±0,5
1.500	193±4,4	87,5±0,3

Kết quả bảng 6 cho thấy, khi đầu vào COD càng cao thì hiệu suất xử lý càng giảm, COD đầu vào là 1.500 mg/l thì nước thải sau xử lý không đạt cột B theo QCVN 40:2011/BTNMT. Giá trị COD đầu vào là 1.250 mg/l, nước thải đầu ra bắt đầu chạm ngưỡng trên loại B. Vì vậy, những nghiên cứu tiếp theo COD đầu vào khuyến cáo nên nhỏ hơn 1.250 mg/l với mô hình này. Khi nước thải có giá trị COD lớn hơn 1.250 mg/l nên xử lý bằng hệ thống xử lý yếm khí trước như UASB để tận thu năng lượng (CH₄) mà ít ảnh hưởng đến N_t và P_t đang còn thiếu.

L.H. Viet và cs (2013) [8] nghiên cứu xử lý nước thải bánh trắng với giá trị COD đầu vào khoảng 1.372 mg/l, đầu ra 114 mg/l, hiệu suất đạt 92%; V.K. Hanh và cs (2018) [7] xử lý nước thải sinh hoạt với giá trị COD đầu vào khoảng 640 mg/l, đầu ra 85 mg/l, hiệu suất đạt 83%, T.T. Canh và cs (2006) [5] nghiên cứu xử lý nước thải đô thị với giá trị COD đầu vào khoảng 500÷700 mg/l, đầu ra COD đạt tối đa 40 mg/l, hiệu suất đạt 92%; L.T.C. Chi và cs (2018) [6] nghiên cứu xử lý nước thải chế biến thủy sản với giá trị BOD₅ đầu vào cao nhất khoảng 250 mg/l, BOD₅ đầu ra cao nhất 60 mg/l. Tất cả các nghiên cứu này, COD và BOD₅ đầu ra đều đạt QCVN 40:2011/BTNMT cột B.

Ảnh hưởng của thời gian lưu nước thải: Xác định khoảng thời gian lưu nước thải để hiệu suất xử lý là cao nhất và bước tiếp theo là thiết kế công suất xử lý thực tế của hệ thống. Tiến hành với mẫu nước thải có cùng giá trị COD đầu vào nhưng ở thời gian lưu khác nhau, dao động từ 6 đến 18 giờ, kết quả được trình bày ở bảng 7.

Bảng 7. Ảnh hưởng của thời gian lưu tới hiệu suất quá trình xử lý.

STT	Thời gian lưu (giờ)						
	6	8	10	12	14	16	18
COD ra (mg/l)	307±14	285±9	254±11	190±5	158±10	307±14	285±9
Hiệu suất (%)	69,3±1,4	71,5±0,9	74,6±1,1	81±0,5	84,2±1,0	69,3±1,4	71,5±0,9

Kết quả ở bảng 7 cho thấy, thời gian được khảo sát trong khoảng 6÷18 tiếng, thời gian lưu càng dài hiệu quả xử lý càng tăng lên. Ở thời gian lưu 16÷18 tiếng nước thải đầu ra đạt QCVN 40:2011/BTNMT cột B. Chọn thời gian phù hợp cho mô hình này là 16 tiếng để có thể tăng công suất xử lý. Theo nghiên cứu của một số tác giả như V.K. Hanh và cs (2018) [7] thời gian lưu 10 giờ, L.H. Viet và cs thời gian lưu 14 giờ [8] khi xử lý các đối tượng nước thải khác nhau là nước thải sinh hoạt và nước thải bánh tráng thời gian lưu thông thường khoảng 10÷14 tiếng.

3.5. Kết quả vận hành bể USBF

Sau khi tối ưu một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng làm sạch nước thải và nuôi bùn hoạt tính thích nghi tốt sẽ đưa vào hệ thống USBF vận hành với các thông số DO=2,5, pH=7, COD đầu vào khoảng 1.000 mg/l, thời gian lưu 16 giờ.

Bảng 8. Giá trị một số chỉ tiêu trước và sau xử lý.

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Đầu vào	Đầu ra	QCVN 40:2011 BTNMT (cột B)	Hiệu suất (%)
1	pH	-	7,1±0,2	8,0±0,2	5,5÷9	Đạt
2	TSS	mg/l	135,7±7,8	38,2±3,5	50	72
3	COD	mg/l	1.004±61	103±23	150	91
4	BOD ₅	mg/l	658±22	44,5±3,3	50	95
5	N _t	mg/l	14,6±0,6	8,0±0,2	40	Đạt
6	P _t	mg/l	1,93±0,2	38,2±3,5	6	Đạt

Quá trình vận hành bể USBF cải tiến trong 12 ngày theo dõi với các thông số vận hành như trên thì hiệu quả xử lý của bể đạt được được thể hiện ở bảng 8. Hiệu suất xử lý TSS trung bình ở khoảng 72, COD 91, BOD₅ 95%, P_t đạt quy chuẩn. Như vậy, hiệu suất xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải sản xuất bánh tráng là khá cao, nước đầu ra đạt chuẩn theo QCVN 40:2011/BTNMT cột B về chất lượng nước thải công nghiệp. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với một số tác giả đã nghiên cứu trước đây về ứng dụng công nghệ USBF như L.H. Viet và cs (2013) [8] khi xử lý nước thải bánh tráng sản xuất theo quy mô công nghiệp lưu lượng và chất lượng ổn định chưa keo tụ bằng PAC hiệu suất xử lý BOD₅ và COD đạt tương ứng 91 và 92%; V.K. Hanh và L.H. Viet (2018) [7] xử lý nước thải sinh hoạt hiệu suất xử lý BOD₅ và COD đạt tương ứng 85 và 83%; T.T. Canh và cs (2006) [5] xử lý nước thải đô thị hiệu suất xử lý BOD₅ và COD đạt tương ứng 90 và 85%. Một số nghiên cứu cho thấy, với các mẫu nước thải có đặc tính tương tự như nước thải sinh hoạt điển hình thì hiệu suất xử lý BOD₅ và COD đạt tương ứng 82,2 và 85,7% [11, 12].

Kết luận

Bùn hoạt tính ban đầu được thích nghi nhanh trong 12 ngày nuôi tạo với đặc tính của nước thải làng nghề bánh tráng, ở ngày thứ 12 mật độ vi sinh vật đạt $2,8 \times 10^{11}$ CFU/ml, SV30 380 ml/l, SVI 116,6 ml/g chứng tỏ bùn đã được hoạt hóa thành công.

Mô hình USBF cải tiến ngăn thiếu khí thành ngăn hiếu khí với nguyên lý dòng chảy ngược có lớp bùn lơ lửng phù hợp cho xử lý nước thải làng nghề sản xuất bánh tráng. Hiệu quả xử lý nước thải có TSS, COD và BOD₅ đạt QCVN 40:2011/BTNMT (cột B). Vì vậy, có thể kết luận bể USBF cải tiến rất thích hợp cho xử lý nước thải chế biến bánh tráng quy mô sản xuất hộ gia đình khi COD nhỏ hơn 1.500 mg/l.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hoàn thành với sự hỗ trợ của đề tài: “Nghiên cứu công nghệ vi sinh xử lý nước thải làng nghề bánh tráng quy mô hộ gia đình” thực hiện tại Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Ho Chi Minh City Department of Agriculture and Rural Development (2019), *Official Dispatch No. 1053/CCPTNT-CD*.
- [2] IHU Digital Library (2020), “Research on the phosphate processing ability of *Bacillus subtilis* bacteria isolated from seafood processing wastewater”, <http://opac.iuh.edu.vn/TraCuuTaiLieuSo2XemChiTiet.aspx?Id=104402>, accessed 20 October 2020
- [3] L.D. Pham (2017), *Wastewater Treatment Technology Using Biological Methods*, Education Publishing House, 198pp.
- [4] N.V. An, N.H. Anh, T.V. Son, et al. (2020), “Proposed zoning of environmental functions in Cu Chi district, Ho Chi Minh City”, *Environment Magazine*, **3**, p.30-37 (in Vietnamese).
- [5] T.T. Canh, T.C. Tan, N.Q. Nga, et al. (2006), “Research on urban wastewater treatment using biotechnology combined with USBF reverse flow filtration”, *Journal of Science and Technology Development*, **9**(7), pp.66-67 (in Vietnamese).
- [6] L.T.C. Chi, T.K.N. Thao, T.V. Anh (2018), “Determining the kinetic parameters of microorganisms in a continuous flow activated sludge tank model for treating seafood processing wastewater products”, *CTU Journal of Science*, **20**(2), pp.90-96 (in Vietnamese).
- [7] V.K. Hanh, B.T.T. Thuy (2018), “Application of biotechnology based on the principle of upflow with suspended sludge layer (USBF) to treat domestic wastewater on a laboratory scale”, *Transport and Communications Science Journal*, **5**, pp.66-72 (in Vietnamese).
- [8] L.H. Viet, L.T. Soan, V.M. Quang, et al. (2013), “Research on wastewater treatment of rice paper processing using USBF tanks”, *CTU Journal of Science*, **29**, pp.23-30 (in Vietnamese).
- [9] National standards (2016), *TCVN 6663-3:2016 - Water Quality - Sampling - Part 3: Preserving and Processing Water Samples*.
- [10] Ministry of Natural Resources and Environment (2011), *National Technical Regulation on Industrial Wastewater QCVN 40:2011/BTNMT*.
- [11] A. Naghizadeh, A.H. Mahvi, R. Saeedi, et al. (2010), “Upflow sludge blanket filtration (USBF): an innovative technology in activated sludge process”, *Iran J. Public Health*, **39**(2), pp.7-12.
- [12] APHA (2017), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

Nghiên cứu chế tạo nano selen ổn định trong β -glucan tan nước bằng phương pháp chiếu xạ gamma Co-60

Nguyễn Thị Dung^{1,2}, Trần Đức Trọng¹, Nguyễn Thanh Vũ¹, Nguyễn Trọng Nghĩa¹, Lê Quang Luân^{1*}

¹Trung tâm Công nghệ Sinh học TP Hồ Chí Minh, 2374 quốc lộ 1, khu phố 2, phường Trung Mỹ Tây, quận 12, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Khoa Khoa học Sinh học, Trường Đại học Nông Lâm TP Hồ Chí Minh, khu phố 6, phường Linh Trung, TP Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 3/8/2021; ngày chuyển phản biện 5/8/2021; ngày nhận phản biện 27/8/2021; ngày chấp nhận đăng 31/8/2021

Tóm tắt:

Dung dịch keo nano selen (SeNPs) ổn định trong β -glucan tan nước có kích thước hạt 64,9-110,1 nm đã được chế tạo thành công bằng phương pháp chiếu xạ tia gamma (Co-60). Liều chuyển hóa bão hòa của dung dịch Se^{4+} ở các nồng độ 40, 60, 80, 100 và 120 ppm được xác định lần lượt là 4, 6, 8, 10 và 12 kGy. Đặc trưng cấu trúc và kích thước hạt của chế phẩm sau khi chế tạo được xác định bằng phổ hồng ngoại (FTIR) và tán xạ ánh sáng động (DLS). Kết quả đạt được cho thấy, khi tăng nồng độ β -glucan từ 1 lên 4% hoặc độ pH trong mẫu chiếu xạ từ 5 lên 10 đã làm thay đổi không nhiều về kích thước hạt nhưng có ảnh hưởng mạnh đến sự phân bố kích thước hạt trong sản phẩm. Kích thước hạt của chế phẩm hầu như không gia tăng sau 60 ngày bảo quản ở 0 và 4°C nhưng có tăng nhẹ sau 30 ngày lưu giữ ở nhiệt độ phòng. Thêm vào đó, chế phẩm SeNPs/ β -glucan chế tạo được có hoạt tính kháng oxy hóa cao hơn nhiều so với vitamin C ở cùng nồng độ và hoạt tính này có xu hướng gia tăng theo thời gian phản ứng. Chế phẩm SeNPs/ β -glucan có kích thước hạt càng nhỏ thì khả năng kháng oxy hóa càng cao. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy, chế phẩm SeNPs/ β -glucan chế tạo bằng phương pháp chiếu xạ rất có triển vọng ứng dụng trong lĩnh vực mỹ phẩm và thực phẩm bảo vệ sức khỏe.

Từ khóa: kháng oxy hóa, nano selen, tia gamma, β -glucan tan trong nước.

Chỉ số phân loại: 2.9

1. Đặt vấn đề

Selen là nguyên tố vi lượng quan trọng, rất cần thiết cho người và động vật. Nó có ảnh hưởng lớn đến các hoạt động sinh học như các hoạt tính chống oxy hóa, chống ung thư, kháng vi rút, vi khuẩn, đặc biệt là hoạt tính tăng cường miễn dịch. Selen có mặt trong cơ thể tuy với hàm lượng rất thấp nhưng lại đóng vai trò vô cùng quan trọng đối với sức khỏe. Sự thiếu hụt selen có thể dẫn đến một số bệnh nghiêm trọng như ung thư, tim mạch và rối loạn hoặc ức chế miễn dịch. Việc bổ sung selen với liều thấp có thể làm gia tăng hoặc phục hồi các chức năng miễn dịch [1, 2]. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng, nano selen (SeNPs) có độc tính rất thấp, trong khi hoạt tính sinh học cao hơn so với các dạng vô cơ và hữu cơ khác [3, 4].

Hiện nay hầu hết các nghiên cứu để tạo sản phẩm nano selen chủ yếu áp dụng các phương pháp truyền thống với các tác nhân vật lý (sử dụng nhiệt độ, vi sóng, áp suất...) [5-7], hóa học (sử dụng hóa chất) [8, 9], hoặc sinh học (sử dụng dịch chiết thực vật, vi sinh vật...) [10, 11], nên kích thước hạt tạo thành trong sản phẩm thường lớn, nồng độ, độ đồng đều và độ tinh khiết của sản phẩm lại không cao, đồng thời vẫn còn tồn dư các chất khử trong sản phẩm. Trong khi đó chế tạo nano selen bằng phương pháp chiếu xạ được cho là có nhiều ưu điểm, như độ khử đồng đều nên tạo sản phẩm có độ đồng nhất cao, không sử dụng chất khử nên độ tinh khiết cao, dễ dàng điều chỉnh kích thước hạt và nồng độ sản phẩm, vì thế có thể tạo sản phẩm ổn định như mong muốn, dễ triển khai ở quy mô lớn [12]. Thêm vào đó, β -glucan là một nhóm polysaccharide

phổ biến trong nhiều loài vi sinh vật và thực vật, đã và đang được quan tâm do có nhiều hoạt tính sinh học quý như: chống oxy hóa, hỗ trợ tăng cường chức năng miễn dịch, ức chế tế bào ung thư, kháng viêm, bảo vệ gan và giảm cholesterol. Mặc dù đã có một số công trình nghiên cứu chế tạo nano selen trong và ngoài nước sử dụng chitosan, oligochitosan, dextran, carboxymethyl cellulose... làm chất ổn định [8, 12, 13], nhưng hầu như chưa có công trình nào công bố về việc sử dụng β -glucan làm chất ổn định trong chế tạo nano selen, đặc biệt chế tạo bằng phương pháp bức xạ. Chính vì vậy, việc sử dụng β -glucan tan nước làm chất ổn định trong chế phẩm nano selen hứa hẹn nhiều triển vọng ứng dụng, vì sản phẩm sẽ có hiệu ứng kết hợp giữa nano selen và polysaccharide quý này trong hướng ứng dụng chống oxy hóa và miễn dịch, từ đó định hướng làm nguyên liệu trong sản xuất thực phẩm bảo vệ sức khỏe.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

β -glucan tan trong nước tách chiết từ thành tế bào nấm men theo quy trình được công bố của N.T. Long và cs (2019) [14] do Trung tâm Công nghệ Sinh học TP Hồ Chí Minh cung cấp. Selenium dioxide; 2,2'-azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS); $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$... là sản phẩm tinh khiết của hãng Scharlau (Đức).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Chế tạo SeNPs/ β -glucan bằng phương pháp chiếu xạ: Dung dịch Se^{4+} /2% β -glucan với các nồng độ Se^{4+} lần lượt là 40, 60, 80,

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

Study on preparation of selenium nanoparticles stabilised in water-soluble β -glucan by gamma Co-60 irradiation

Thi Dung Nguyen^{1,2}, Duc Trong Tran¹,
Thanh Vu Nguyen¹, Trong Nghia Nguyen¹, Quang Luan Le^{1*}

¹Biotechnology Center of Ho Chi Minh City, 2374 National Highway 1,
Quarter 2, Trung My Tay Ward, District 12, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Faculty of Biological Science, Nong Lam University,
Quarter 6, Linh Trung Ward, Thu Duc City, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 3 August 2021; revised 27 August 2021; accepted 31 August 2021

Abstract:

The colloidal solutions of selenium nanoparticles (SeNPs) stabilised in water-soluble β -glucan were successfully prepared by the gamma ray (Co-60) irradiation method. The saturation dose for complete reduction of solutions contained 40, 60, 80, 100, and 120 ppm Se^{4+} were determined at 4, 6, 8, 10, and 12 kGy, respectively. The structural characteristic and particle size were analysed by Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) and Dynamic light scattering (DLS). The obtained results showed that the increase of β -glucan concentration from 1 to 4% or pH of sample from 5 to 10 caused a slight change of particle size but strongly affected the particle size distribution in the product. The particle size of the product was almost unchanged after 60 days stored at 0 and 4°C conditions, but a slight increase was observed in the sample stored at room temperature after 30 days. In addition, the antioxidant activity of SeNPs/ β -glucan was much higher than that of vitamin C at the same tested concentration and this activity was increased by the increase of reaction time. The smaller particles size in the product displayed the higher antioxidant activity. These results indicated that SeNPs/ β -glucan prepared by irradiation method is a very promising product for application in the fields of cosmetic and functional food.

Keywords: antioxidant, gamma ray, selenium nanoparticle, water-soluble β -glucan.

Classification number: 2.9

100 và 120 ppm được chiếu xạ trên nguồn gamma Co-60 (GC-5000, BRIT, Ấn Độ) với liều xạ 2-14 kGy ở suất liều 10 kGy/giờ để chế tạo SeNPs/ β -glucan.

Xác định liều chiếu xạ chuyển hóa bão hòa: Liều xạ chuyển hóa bão hòa là liều chiếu xạ mà tại đó toàn bộ Se^{4+} bị khử thành Se^0 được xác định trên cơ sở phân tích hàm lượng ion Se^{4+} còn lại trong dung dịch sau khi chiếu xạ theo phương pháp của M. Mathew và cs (2006) [15].

Khảo sát ảnh hưởng nồng độ Se^{4+} : Dung dịch Se^{4+} / β -glucan với các nồng độ Se^{4+} lần lượt là 40, 60, 80, 100 và 120 ppm được ổn định trong dung dịch β -glucan tan nước 2% (w/v) được tạo ra bằng cách phối trộn 2 dung dịch stock Se^{4+} 800 ppm và β -glucan

tan nước 10% theo tỷ lệ phù hợp. Chiếu xạ các dung dịch này với các liều xạ chuyển hóa bão hòa để chế tạo SeNPs/ β -glucan.

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chất ổn định: Mẫu Se^{4+} / β -glucan với nồng độ Se^{4+} là 80 ppm ổn định trong 1, 2, 3 và 4% β -glucan được chiếu xạ liều 8 kGy.

Nghiên cứu ảnh hưởng của pH: Dung dịch Se^{4+} / β -glucan với nồng độ Se^{4+} là 80 ppm được ổn định trong dung dịch β -glucan có nồng độ là 2% (w/v) ở điều kiện pH là 5, 6, 7, 8 và 9 và chiếu xạ ở 8 kGy.

Khảo sát độ ổn định chế phẩm theo thời gian bảo quản: Mẫu SeNPs/ β -glucan sau khi chiếu xạ được lưu trữ ở các điều kiện 0, 4 và 25°C (nhiệt độ phòng). Kích thước hạt SeNPs của dung dịch SeNPs/ β -glucan được xác định sau 30 và 60 ngày lưu trữ.

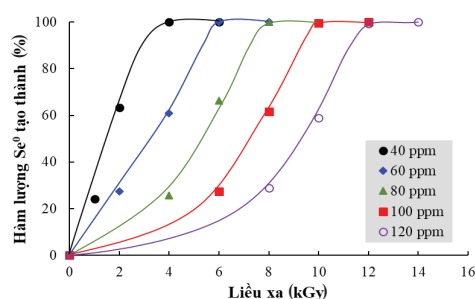
Xác định đặc trưng của sản phẩm: Phổ hồng ngoại (FTIR) của mẫu SeNPs/ β -glucan được xác định trên máy FTIR-4700 (Jasco, Nhật Bản) trong khoảng số sóng 4000-500 cm^{-1} ở dạng viên nén với tỷ lệ 3 mg mẫu/100 mg KBr. Kích thước và phân bố kích thước của hạt SeNPs trong mẫu được xác định bằng phương pháp tán xạ ánh sáng động (DLS) trên máy Zetasizer Nano ZSP (model ZEN5600, Malvern, Anh) ở 25°C sử dụng nguồn laser 632,8 nm với chỉ số khúc xạ là 1,590 và hệ số hấp thụ 0,01.

Xác định hoạt tính kháng oxy hóa: Hoạt tính kháng oxy hóa dựa vào khả năng bắt gốc ABTS^{•+} của SeNPs/ β -glucan theo phương pháp của P. Chen và cs (2007) [16] sử dụng mẫu blank là nước cất và mẫu đối chứng là β -glucan tan nước 2%. Hoạt tính bắt gốc tự do được tính theo công thức: $H(\%) = (1 - A/A_0) \times 100$. Trong đó: A và A_0 lần lượt là độ hấp thụ của mẫu thử và mẫu đối chứng ở bước sóng 734 nm.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ Se^{4+} đến kích thước hạt SeNPs

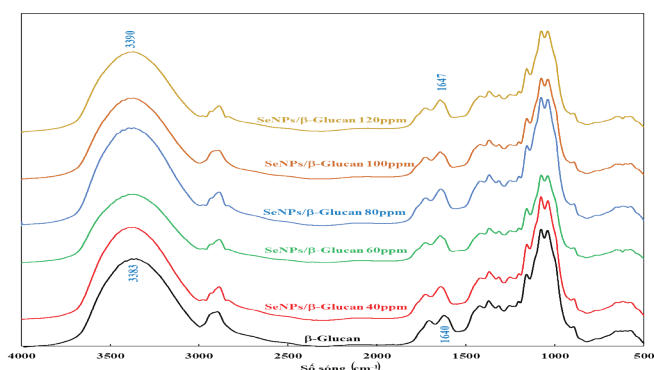
Chiếu xạ là phương pháp hữu hiệu để khử các ion kim loại như bạc (Ag^+), đồng (Cu^{2+}), vàng (Au^{3+}) trở về dạng nano kim loại (Ag^0 , Cu^0 , Au^0), trong đó e-aq, $\text{H}^•$ và $\text{OH}^•$ sinh ra trong quá trình chiếu xạ sẽ khử Se^{4+} thành Se^0 [12, 16]. S. Remita và cs (2005) [17] cho rằng, liều xạ tối thiểu để khử 1 mM kim loại hoá trị I từ dạng ion về dạng bão hòa điện tích là ~1,67 kGy, tuy nhiên giá trị này có thể tăng lên khi trong dung dịch phản ứng có chứa các hợp chất có khả năng phản ứng với gốc tự do e-aq, $\text{H}^•$ và $\text{OH}^•$ như linoleic acid, chitosan... Cho đến nay có rất ít nghiên cứu ứng dụng bức xạ để chế tạo SeNPs được công bố, đặc biệt là chế tạo SeNPs ổn định trong β -glucan như chưa được nghiên cứu. Nghiên cứu này sử dụng β -glucan tan trong nước làm chất ổn định. Kết quả xác định liều xạ bão hòa và màu sắc của sản phẩm được thể hiện ở hình 1 và 2. Kết quả từ hình 1 cho thấy, liều chuyển hóa bão hòa (là liều chiếu xạ mà tại đó toàn bộ Se^{4+} được khử thành Se^0) của các dung dịch Se^{4+} ở các nồng độ 40, 60, 80, 100 và 120 ppm lần lượt là 4, 6, 8, 10 và 12 kGy, màu sắc của dung dịch SeNPs/ β -glucan chuyển dần từ cam sang đỏ cam khi nồng độ SeNPs tăng từ 40 lên 120 ppm (hình 2). Kết quả này khá phù hợp với kết quả nghiên cứu đã công bố của S. Remita và cs (2005) [17], L.T.A. Nien và cs (2018) [18] cũng như của N.Q. Hien và cs (2018) [12].



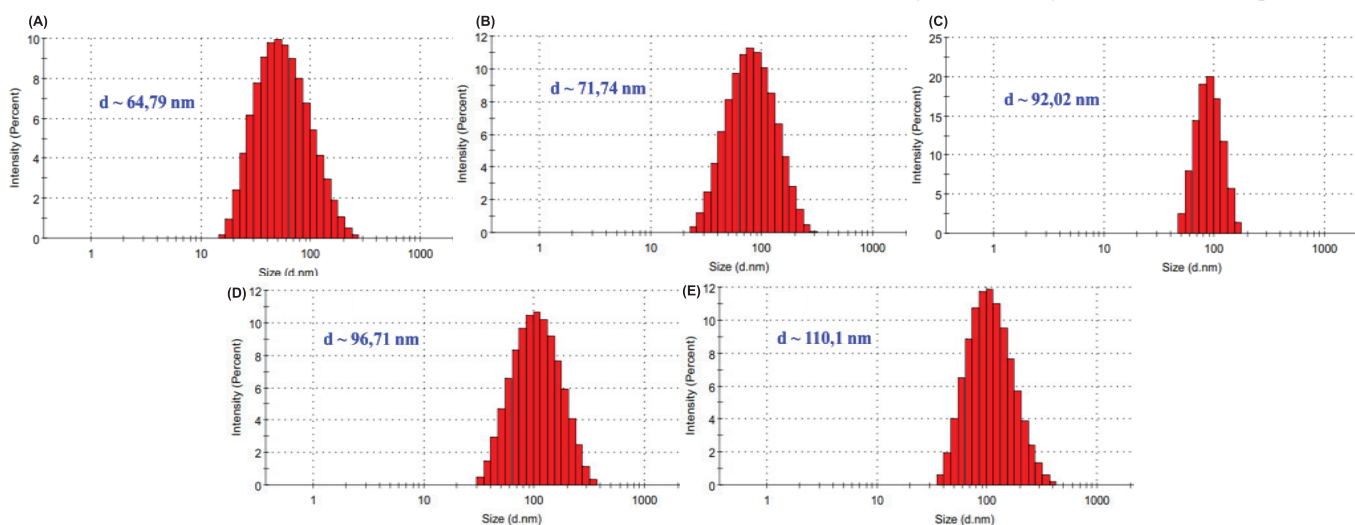
Hình 1. Liều chuyển hóa bão hòa của mẫu có nồng độ Se^{4+} ban đầu khác nhau.



Hình 2. Mẫu SeNPs/β-glucan có nồng độ Se^{4+} ban đầu khác nhau sau khi chiếu xạ.



Hình 3. Phổ FTIR của mẫu SeNPs/β-glucan có nồng độ Se^{4+} ban đầu khác nhau.



Hình 4. Kích thước hạt của mẫu SeNPs/β-glucan chế tạo ở các nồng độ Se^{4+} ban đầu là 40 (A), 60 (B), 80 (C), 100 (D) và 120 ppm (E).

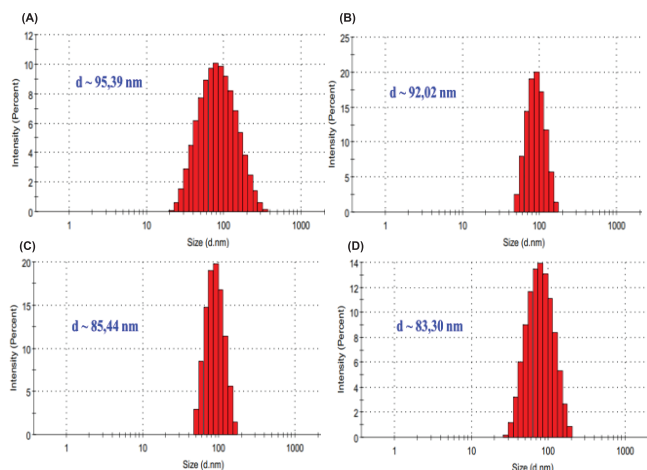
3.2. Đặc trưng của chế phẩm SeNPs/β-glucan chế tạo bằng phương pháp chiếu xạ

Các đặc trưng của chế phẩm SeNPs/β-glucan ở các nồng độ 40-120 ppm cũng được phân tích trên cơ sở phổ FTIR như ở hình 3. Kết quả từ hình 3 cho thấy, phổ FTIR của các mẫu SeNPs/β-glucan có hiện tượng dịch chuyển đỉnh hấp thụ của liên kết (-OH) tại số sóng 3383 cm^{-1} của dung dịch β-glucan đối chứng sang số sóng cao hơn là 3390 cm^{-1} và đỉnh hấp thụ đặc trưng cho liên kết (-COO) tại vị trí 1640 cm^{-1} của dung dịch β-glucan đối chứng sang số sóng 1647 cm^{-1} trong mẫu SeNPs/β-glucan. Điều này cho thấy SeNPs tạo thành các liên kết tĩnh điện của các hạt SeNPs với các phân tử của chất ổn định β-glucan qua các nhóm (-OH) và (-COO). Kết quả nghiên cứu này khá tương đồng với các công bố của A.A. Menazea và cs (2020) [19] và N.Q. Hien và cs (2018) [12] khi cho rằng, SeNPs sau khi được tạo thành dễ dàng tạo liên kết hydro với các phân tử polysaccharide như dextran, chitosan, carboxymethyl chitosan và được ổn định trong mạng lưới của chúng.

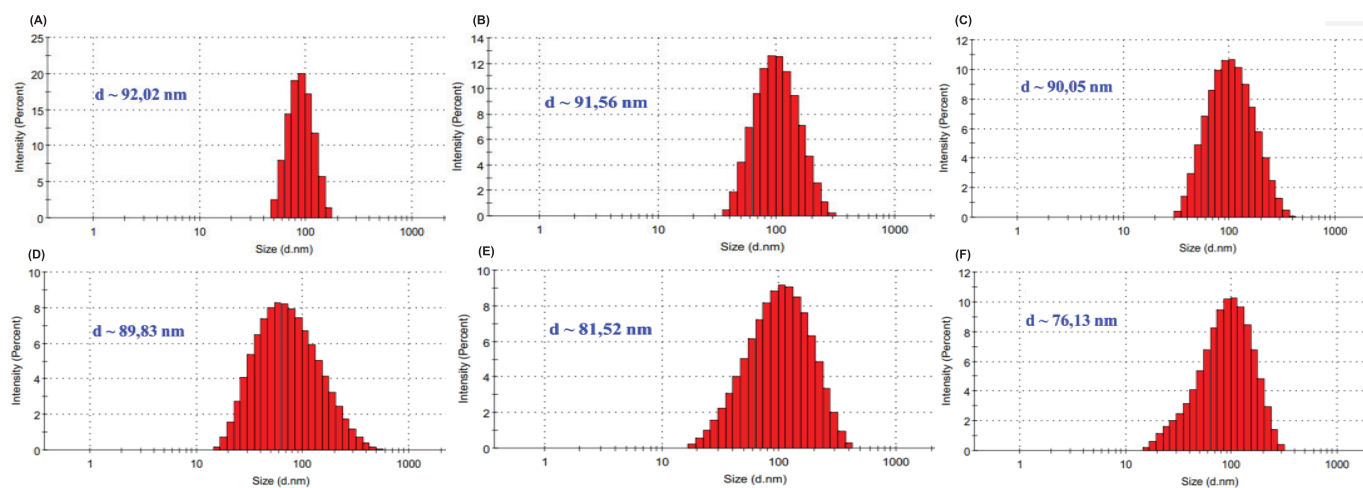
Bức xạ là một phương pháp được cho là có ưu thế trong việc chế tạo các chế phẩm nano có kích thước hạt nhỏ và đồng đều hơn các phương pháp hóa học và sinh học [12]. Thông thường, kích thước hạt nano trong trong mẫu sau khi chế tạo tăng tỷ lệ thuận với nồng độ muối ban đầu. Trong nghiên cứu này, phương pháp DLS được sử dụng để xác định kích thước hạt của các mẫu SeNPs có nồng độ khác nhau và kết quả được trình bày ở hình 4. Kết quả từ hình 4 cho thấy, kích thước hạt SeNPs tăng dần khi tăng dần nồng độ Se^{4+} trong mẫu, cụ thể ở nồng độ Se^{4+} ban đầu là 40 ppm, kích thước hạt SeNPs trung bình là 64,79 nm. Tuy nhiên, khi gia tăng nồng độ Se^{4+} trong mẫu lên 60, 80, 100 và 120 ppm thì kích thước trung bình hạt SeNPs cũng tăng lên tương ứng là 71,74, 92,02, 96,71 và 110,1 nm. Trong đó, mẫu có nồng độ nồng độ Se^{4+} ban đầu là 80 ppm thì phân bố kích thước hạt hẹp hơn và tập trung chủ yếu trong khoảng 80-100 nm. Kết quả này tương đối phù hợp với công bố của X. Jia và cs (2015) [20] khi cho rằng, các hạt SeNPs được tạo thành ở dung dịch có nồng độ Se^{4+} ban đầu cao có xu hướng kết cụm nhiều hơn dẫn đến kích thước hạt trung bình sẽ lớn hơn so với các hạt SeNPs ở dung dịch có nồng độ Se^{4+} ban đầu thấp.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ β -glucan đến kích thước hạt SeNPs/ β -glucan

Nồng độ chất ổn định có ảnh hưởng rất nhiều đến kích thước hạt của hệ keo nano và thông thường khi tăng nồng độ chất ổn định thì sẽ có tác dụng làm giảm kích thước hạt. Kết quả xác định ảnh hưởng của nồng độ chất ổn định đến kích thước hạt của mẫu SeNPs được trình bày trong hình 5. Có thể thấy, mẫu SeNPs ổn định trong 1% β -glucan có kích thước hạt trung bình là 95,39 nm và có phân bố rộng trong khoảng 20-300 nm. Các hạt phân bố tập trung ở khoảng 80-150 nm. Trong khi các mẫu SeNPs ổn định trong 2 và 3% β -glucan có kích thước hạt trung bình tương ứng là 92,02 và 85,44 nm, tập trung ở khoảng phân bố hẹp 50-190 nm. Khi tiếp tục tăng nồng độ β -glucan lên 4% thì kích thước trung bình của hạt trong mẫu SeNPs giảm nhanh xuống còn 83,02 nm nhưng phân bố lại rộng hơn (30-200 nm). Như vậy kích thước trung bình của hạt SeNPs giảm dần khi gia tăng nồng độ chất ổn định β -glucan trong mẫu. Điều này có lẽ là do khi



Hình 5. Kích thước hạt SeNPs trong mẫu SeNPs/ β -glucan ở các nồng độ chất ổn định β -glucan khác nhau. A, B, C, D: mẫu có nồng độ β -glucan lần lượt là 1, 2, 3 và 4%.



Hình 6. Kích thước hạt SeNPs trong chế phẩm SeNPs/ β -glucan ở các pH khác nhau. A, B, C, D, E, F: mẫu có độ pH tương ứng là 5, 6, 7, 8, 9, 10.

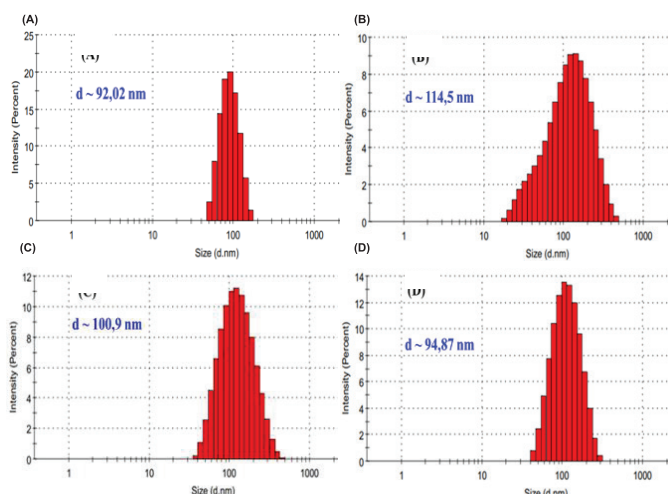
tăng nồng độ β -glucan làm tăng mật độ mạng lưới bao bọc SeNPs, làm SeNPs khó kết cụm lại với nhau, dẫn đến kích thước hạt SeNPs giảm dần. Kết quả này khá tương đồng với các kết quả đã công bố của N.N. Duy và cs (2021) [13] khi chế tạo SeNPs/oligochitosan, sự hình thành liên kết Se-O giữa SeNPs và oligochitosan làm ổn định SeNPs trong mạng lưới oligochitosan.

3.4. Ảnh hưởng của pH đến kích thước hạt SeNPs/ β -glucan

Sự thay đổi của kích thước hạt trong mẫu SeNPs/ β -glucan chế tạo ở các điều kiện pH khác nhau trong nghiên cứu này được trình bày trên hình 6. Có thể dễ dàng nhận thấy rằng kích thước trung bình của hạt nano phụ thuộc khá nhiều vào độ pH của mẫu và có xu hướng giảm khi pH tăng từ 5 lên 7 và sau đó giảm mạnh hơn khi pH tăng lên 9 và 10. Cụ thể, kích thước hạt SeNPs lần lượt là 92,02, 91,56, 90,05, 89,83, 81,52 và 76,13 nm, tương ứng với các khoảng pH của mẫu là 5, 6, 7, 8, 9 và 10. Tuy nhiên, khi tăng dần pH của dung dịch keo SeNPs/ β -glucan, phân bố kích thước hạt trong mẫu SeNPs có xu hướng rộng hơn và pH ~ 5,0 có độ phân bố hẹp và tập trung nhất. Nguyên nhân có thể là do sự gia tăng độ trương nở của phân tử β -glucan trong dung dịch có pH cao hơn, dẫn đến cấu trúc mạng của chất ổn định bị lỏng lẻo. Trong công bố của X. Jia và cs (2015) [20] cũng cho thấy rằng, β -glucan tách chiết từ quả thể nấm hương (*Lentinus edodes*) có vai trò quan trọng đối với sự ổn định và phân tán của SeNPs trong dung dịch.

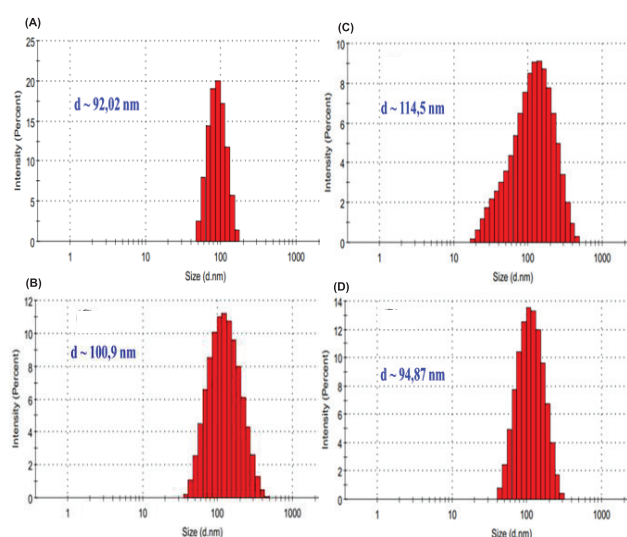
3.5. Độ ổn định của SeNPs/ β -glucan sau khi chế tạo

Độ ổn định của keo SeNPs/ β -glucan được khảo sát trong vòng 2 tháng ở điều kiện nhiệt độ khác nhau được trình bày ở hình 7 và 8. Kết quả hình 7 cho thấy, sau 30 ngày thì các mẫu SeNPs/ β -glucan bảo quản ở nhiệt độ 25 và 4°C có sự gia tăng kích thước hạt. Cụ thể, kích thước hạt của mẫu bảo quản ở 25°C là 114,5 nm (tăng 22,48 nm) và kích thước hạt của mẫu bảo quản ở 4°C là 100,9 nm (tăng 8,88 nm). Tuy nhiên, khi bảo quản mẫu ở 0°C thì sau 30 ngày có kích thước hạt hầu như không thay đổi và độ phân bố kích thước hạt thay đổi rất ít so với mẫu SeNPs/ β -glucan sau khi chế tạo.



Hình 7. Kích thước hạt SeNPs trong chế phẩm sau 30 ngày bảo quản ở điều kiện 25°C (B), 4°C (C) và 0°C (D) so với kích thước hạt SeNPs sau khi chế tạo (A).

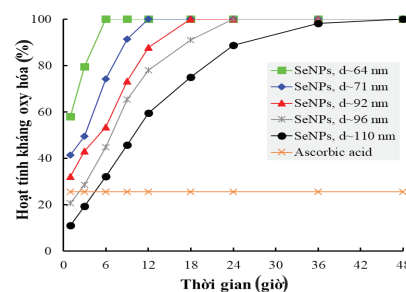
Kết quả phân tích kích thước hạt SeNPs của chế phẩm sau 60 ngày bảo quản ở các điều kiện khác nhau (hình 8) cũng cho thấy kích thước hạt của mẫu SeNPs/ β -glucan bảo quản ở nhiệt độ 25 và 4°C sau 60 ngày lần lượt là 132,3 nm (tăng 40,28 nm) và 106,3 nm (tăng 14,28 nm). Đối với mẫu bảo quản ở 0°C thì sau 60 ngày kích thước hạt là 97,15 nm và chỉ tăng 5,13 nm so với SeNPs/ β -glucan ban đầu. Tuy nhiên, độ phân bố của mẫu SeNPs/ β -glucan bảo quản ở 0°C sau 60 ngày hầu như không thay đổi. Kết quả này khá phù hợp với công bố của N.N. Duy và cs (2021) [13] khi cho rằng, kích thước SeNPs trong SeNPs/oligochitosan được bảo quản ở 27°C tăng nhanh hơn ở 4°C. Nhóm tác giả cũng thông báo rằng, SeNPs/oligochitosan trở nên không ổn định sau khi bảo quản hơn 28 ngày và chuyển sang kết tủa đen sau 42 ngày bảo quản ở 25°C.



Hình 8. Kích thước hạt SeNPs trong chế phẩm sau 60 ngày bảo quản ở điều kiện 25°C (B), 4°C (C) và 0°C (D) so với kích thước hạt SeNPs sau khi chế tạo (A).

3.6. Hoạt tính kháng oxy hóa của dung dịch keo SeNPs/ β -glucan

Phương pháp khảo sát khả năng bắt gốc tự do ABTS là một phương pháp thường được sử dụng để đánh giá hoạt tính oxy hóa. Kết quả khảo sát hoạt tính kháng oxy hóa của mẫu SeNPs/ β -glucan có kích thước hạt khác nhau được thể hiện ở hình 9. Kết quả cho thấy, hoạt tính kháng oxy hóa của chế phẩm SeNPs/ β -glucan giảm khi kích thước hạt SeNPs tăng và sản phẩm có kích thước càng nhỏ thì hoạt tính chống oxy hóa càng cao. Cụ thể, sau 1 giờ phản ứng, hoạt tính chống oxy hóa của chế phẩm SeNPs/ β -glucan ở nồng độ 10 ppm và kích thước hạt ~64,79 nm đạt 58,06% nhưng giảm xuống còn 41,36% khi kích thước hạt tăng lên 71,74 nm và giảm còn 32,11% khi kích thước hạt tăng lên 92,02 nm. Khi tiếp tục tăng kích thước hạt lên 96,71 và 110,1 nm thì hoạt tính kháng oxy hóa tiếp tục giảm tương ứng còn 20,7 và 11,13% (thấp hơn ascorbic acid ở cùng nồng độ). Khi tăng thời gian phản ứng lên 6 giờ thì hoạt tính kháng oxy hóa của mẫu SeNPs/ β -glucan có kích thước 64,79 nm đạt 100%. Trong khi đó, các mẫu có kích thước hạt 71,74, 92,03, 96,72 và 110,1 nm thì cần thời gian để phản ứng kháng oxy hóa đạt 100% lần lượt là sau 12, 18, 24 và 48 giờ. Điều này có thể giải thích được là khi ở cùng một hàm lượng nhưng kích thước hạt nano selen càng nhỏ thì hiệu ứng bề mặt cũng tăng lên, dẫn đến hoạt tính chống oxy hóa tăng. Từ những kết quả trên có thể thấy mẫu SeNPs/ β -glucan có kích thước hạt càng nhỏ thì hoạt tính chống oxy hóa càng cao. Kết quả này khá phù hợp với nghiên cứu của N.Q. Hien và cs (2018) [12] khi cho SeNPs/dextran có nồng độ 25 ppm ($d \sim 74$ nm) phản ứng với ABTS $^{\bullet+}$ trong 60 phút cho hoạt tính chống oxy hóa là 78% và đạt 100% ở nồng độ 100 ppm trong 5 phút.



Hình 9. Hoạt tính kháng oxy hóa của SeNPs/ β -glucan có kích thước hạt khác nhau.

Có thể thấy việc gia tăng hoạt tính kháng oxy hóa của chế phẩm SeNPs/ β -glucan là sự khác biệt đáng chú ý và có ý nghĩa quan trọng trong ứng dụng thực tiễn. Mặc dù vitamin C có hoạt tính kháng oxy hóa mạnh nhưng lại kém bền, rất dễ bị oxy hóa bởi các gốc tự do có mặt trong không khí. Từ những kết quả trên có thể thấy, SeNPs là hoạt chất chống oxy hóa rất tiềm năng với những ưu điểm như bền, khó bị oxy hóa, hoạt tính được duy trì lâu và ổn định. Chính vì vậy nếu bổ sung vào cơ thể theo đường uống thì hoạt chất này sẽ không bị mất hoạt tính hoàn toàn ở dạ dày. Đây là một trong

các ưu điểm của SeNPs được quan tâm, chú ý nhiều nhất và cũng được xem như là chất có hoạt tính chống oxy hóa rất hiệu quả và tiềm năng để sản xuất các sản phẩm chống oxy hóa ứng dụng trong lĩnh vực mỹ phẩm và thực phẩm chức năng.

4. Kết luận

Đã chế tạo thành công chế phẩm SeNPs ổn định trong β -glucan tan trong nước bằng phương pháp chiếu xạ Co-60 và xác định được liều chuyển hóa bão hòa của các dung dịch Se^{4+} ở các nồng độ 40, 60, 80, 100 và 120 ppm lần lượt là 4, 6, 8, 10 và 12 kGy. Kích thước hạt SeNPs giảm từ 95,39 xuống 83,3 nm khi tăng nồng độ β -glucan từ 1 lên 4% và giảm từ 92,02 xuống 76,13 nm khi tăng độ pH trong mẫu từ 5 lên 10. Kích thước hạt của chế phẩm hầu như không tăng sau 30 ngày bảo quản ở 0°C và 4°C nhưng có tăng nhẹ sau 60 ngày lưu giữ ở nhiệt độ phòng. Hoạt tính kháng oxy hóa của SeNPs/ β -glucan cao hơn nhiều so với vitamin C ở cùng nồng độ và có xu hướng tăng theo thời gian phản ứng. SeNPs/ β -glucan có kích thước hạt càng nhỏ thì khả năng kháng oxy hóa càng cao. Kết quả nghiên cứu này cho thấy, chế phẩm SeNPs/ β -glucan chế tạo bằng phương pháp chiếu xạ có tiềm năng ứng dụng rất tốt trong mỹ phẩm và thực phẩm bảo vệ sức khỏe.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu xin trân trọng cảm ơn Sở KH&CN TP Hồ Chí Minh đã tài trợ kinh phí cho nghiên cứu này (Hợp đồng số 100/2019/HĐ-QPTKHCN ngày 23/12/2019).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] H.W. Tan, H.Y. Mo, A.T.Y. Lau, et al. (2019), "Selenium species: Current status and potentials in cancer prevention and therapy", *International Journal of Molecular Sciences*, **20**(1), pp.1-26, DOI: 10.3390/ijms20010075.

[2] S. Skalickova, V. Milosavljevic, K. Cihalova, et al. (2017), "Selenium nanoparticles as a nutrition supplement", *Nutrition*, **33**, pp.83-90.

[3] M.P. Rayman, D. Phil (2000), "The importance of selenium to human health", *The Lancet*, **356**(9225), pp.233-241, DOI: 10.1016/S0140-6736(00)02490-9.

[4] S. Chhabria, K. Desai (2016), "Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology", *Chapter: Selenium Nanoparticles and Their Applications*, American Scientific Publishers, pp.1-32.

[5] J.Y. Hou, S.I. Ai, W. Shi (2011), "Preparation and characterization of nano-Se/silk fibroin colloids", *Chemical Research in Chinese Universities*, **27**(1), pp.158-160.

[6] B. Yu, P. You, M. Song, et al. (2016), "A facile and fast synthetic approach to create selenium nanoparticles with diverse shapes and their antioxidation ability", *New Journal of Chemistry*, **40**(2), pp.1118-1123.

[7] M. Ahmad (2016), "Solvothetmal synthesis of selenium nano and microspheres deposited on silicon surface by microwave-assisted method", *Materials Research Express*, **3**(10), pp.105031-105040, DOI: 10.1088/2053-1591/3/10/105031.

[8] S.Y. Zhang, J. Zhang, H.Y. Wang, et al. (2004), "Synthesis of selenium nanoparticles in the presence of polysaccharides", *Materials Letters*, **58**(21), pp.2590-2594.

[9] P.K. Verma, S. Maheshwari (2018), "Preparation of silver and selenium nanoparticles and its characterization by dynamic light scattering and scanning electron microscopy", *Journal of Microscopy and Ultrastructure*, **6**(4), pp.182-187, DOI: 10.4103/JMAU.JMAU_3_18.

[10] C. Ramamurthy, K.S. Sampath, M.S. Kumar, et al. (2013), "Green synthesis and characterization of selenium nanoparticles and its augmented cytotoxicity with doxorubicin on cancer cells", *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **36**, pp.1131-1139.

[11] S. Shoeibi, M. Mashreghi (2017), "Biosynthesis of selenium nanoparticles using *Enterococcus faecalis* and evaluation of their antibacterial activities", *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **39**, pp.135-139.

[12] N.Q. Hien, P.D. Tuan, D.V. Phu, et al. (2018), "Gamma Co-60 ray irradiation synthesis of dextran stabilized selenium nanoparticles and their antioxidant activity", *Materials Chemistry and Physics*, **205**, pp.29-34.

[13] N.N. Duy, D.V. Phu, L.A. Quoc, et al. (2021), "Preparation and effect of selenium nanoparticles/oligochitosan on the white blood cell recovery of Mice exposed to gamma-ray radiation", *Journal of Chemistry*, **2021**, pp.1-9, DOI: 10.1155/2021/6635022.

[14] N.T. Long, T.L.T. Ha, H.N. Son, et al. (2019), "Radiation degradation of β -glucan extracted from brewer's yeast for enhancing growth promotion and immunostimulant activities on broilers", *International Journal of Polymer Science*, **2019**, pp.1-9, DOI: 10.1155/2019/8901824.

[15] M. Mathew, B. Nayarana (2006), "An easy spectrophotometric determination of selenium using azure B as a chromogenic reagent", *Indian Journal of Chemical Technology*, **13**, pp.155-158.

[16] P. Chen, L. Song, Y. Liu, et al. (2007), "Synthesis of silver nanoparticles by γ -ray irradiation in acetic water solution containing chitosan", *Radiation Physics and Chemistry*, **76**(7), pp.1165-1168.

[17] S. Remita, P. Fontaine, C. Rochas, et al. (2005), "Radiation induced synthesis of silver nanoshells formed onto organic micelles", *European Physical Journal D*, **34**, pp.231-233.

[18] L.T.A. Nhen, N.D. Luong, L.T.T. Tien, et al. (2018), "Radiation synthesis of silver nanoparticles/chitosan for controlling leaf fall disease on rubber trees causing by *Corynespora cassiicola*", *Journal of Nanomaterials*, **3**, pp.1-9, DOI: 10.1155/2018/7121549.

[19] A.A. Menazea, A.M. Ismail, N.S. Awwad, et al. (2020), "Physical characterization and antibacterial activity of PVA/Chitosan matrix doped by selenium nanoparticles prepared via one-pot laser ablation route", *Journal of Materials Research and Technology*, **9**(5), pp.9598-9606.

[20] X. Jia, Q. Liu, S. Zou, et al. (2015), "Construction of selenium nanoparticles/ β -glucan composites for enhancement of the antitumor activity", *Carbohydrate Polymers*, **117**, pp.434-442.

Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt tính chất quang của dung dịch hạt cacbon nano được chế tạo từ hạt đậu xanh

Ngô Khoa Quang*

Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, TP Huế, tỉnh Thừa Thiên Huế, Việt Nam

Ngày nhận bài 22/12/2021; ngày chuyển phản biện 24/12/2021; ngày nhận phản biện 14/1/2022; ngày chấp nhận đăng 19/1/2022

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, tác giả trình bày kết quả chế tạo thành công vật liệu hạt cacbon nano (CDs) bằng cách thủy nhiệt hạt đậu xanh ở các nhiệt độ khác nhau. Các mẫu chế tạo ở nhiệt độ 180, 200 và 220°C đều cho thấy hiệu ứng phát quang đặc trưng của CDs và phổ phát quang (PL) phụ thuộc vào bước sóng kích thích. Cùng với việc gia tăng nhiệt độ thủy nhiệt, phổ hấp thụ cũng cho thấy sự mở rộng đỉnh phổ đặc trưng tại vị trí ~280 nm. Kết quả phân tích số liệu thực nghiệm nhận thấy, nhiệt độ có ảnh hưởng rõ rệt đến phân bố kích thước hạt và giá trị hiệu suất lượng tử của CDs. Khi nhiệt độ gia tăng, kích thước hạt trung bình tăng từ 9,0 lên 13,8 nm, đồng thời giá trị hiệu suất lượng tử tăng tỷ lệ từ 3,50 đến 12,18%. Kết quả nghiên cứu là cơ sở để tối ưu tính chất quang của vật liệu CDs cho các ứng dụng cụ thể trong tương lai.

Từ khóa: CDs (hạt cacbon nano), hạt đậu xanh, hiệu suất lượng tử, thủy nhiệt.

Chỉ số phân loại: 2.9

Effect of reaction temperature on optical properties of carbon nanoparticles derived from mung bean

Khoa Quang Ngô*

University of Sciences, Hue University,

77 Nguyen Hue, Hue City, Thua Thien Hue Province, Vietnam

Received 22 December November 2021; revised 14 January 2022; accepted 19 January 2022

Abstract:

In this study, the authors presented the successful fabrication of carbon nanoparticles (CDs) by the hydrothermal carbonisation of mung beans at different temperatures. Samples fabricated at 180, 200, and 220°C showed the characteristic photoluminescence (PL) effect of CDs, excitation-dependent PL. The broader UV peaks were detected as the reaction temperature was increased with a characteristic peak at ~280 nm. Notably, the experimental data showed that reaction temperature clearly influenced the particle size distribution and quantum yield (QY) of the obtained CDs. The particle diameter increased from 9.0 to 13.8 nm as the temperature increased. Together, QY proportionally increased from 3.50 to 12.18%. The work is therefore expected to provide new information in the adjustment of the optical properties of the obtained CDs for functional applications in the future.

Keywords: carbon nanoparticles (CDs), hydrothermal method, mung bean, quantum yield.

Classification number: 2.9

*Email: nkquang@hueuni.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Trong những thập kỷ qua, sự phát triển nhanh chóng của khoa học nano và công nghệ nano đã tác động đến hầu hết các lĩnh vực như sinh học, y học, điện tử, lượng tử ánh sáng, năng lượng... [1, 2]. Trong ứng dụng sinh học, vật liệu phát quang - chấm lượng tử bán dẫn thường được sử dụng để làm các đầu dò, chụp ảnh và đánh dấu sinh học [3]. Tuy nhiên, sự có mặt của một số kim loại nặng như cadimi, chì trong vật liệu nêu trên dẫn đến những lo ngại về an toàn, có thể gây độc đối với con người và tác động không tốt đến môi trường [4-9]. Một số giải pháp khắc phục độc tính từ kim loại nặng như bọc bề mặt vật liệu bằng silica hay polymer đã được thực hiện. Tuy nhiên hiệu suất lượng tử cũng như quá trình chế tạo tốn kém đã dẫn đến những hạn chế nhất định [10, 11].

Kể từ lần đầu tiên được phát hiện vào năm 2004, vật liệu phát quang CDs đã cho thấy những ưu điểm nổi trội như tính phát quang ổn định, độc tính thấp, tính tương thích sinh học tốt và quy trình chế tạo thân thiện với môi trường [12]. Ở kích thước xấp xỉ 10 nm, CDs còn được gọi là chấm lượng tử cacbon [13]. Cấu trúc vật liệu C-dot gồm lõi là khối cầu cacbon lai hóa sp^2/sp^3 ở dạng vô định hình hoặc tinh thể, bao bọc bên ngoài là các nhóm chức [1, 14]. Với sự xuất hiện đa dạng các nhóm chức bao quanh, vật liệu cacbon nanodot có khả năng tan tốt trong nước và tương tác với tế bào, dễ dàng kết hợp với các cơ chất để phục vụ cho các ứng dụng trong sinh học. Những điều này đã cho thấy, C-dot là vật liệu đầy tiềm năng, thay thế cho các vật liệu phát quang truyền thống ứng dụng trong sinh học [14].

Trong ứng dụng chụp ảnh sinh học (bioimaging), bên cạnh tính ổn định quang học và tính bền vững trong bảo quản thì hiệu suất lượng tử của vật liệu cũng là một tham số rất quan trọng để có thể thu được ảnh huỳnh quang có chất lượng cao [15]. Một số công bố trước đây cho thấy, tính chất quang nói chung, giá trị hiệu suất lượng tử và kích thước của hạt CDs nói riêng có thể được thay đổi

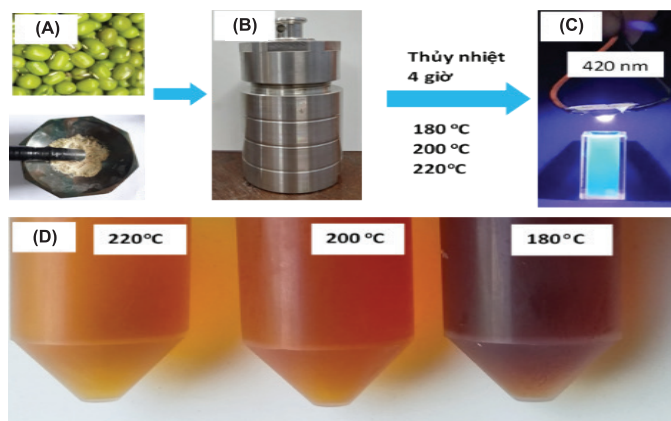
một cách đáng kể khi chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt [16-18]. Đây là kỹ thuật chế tạo sử dụng nước ở áp suất và nhiệt độ cao nhằm tạo ra sự phân hủy nhiệt hóa các vật liệu có nguồn gốc từ sinh khối [19]. Ưu điểm của phương pháp này là sự đơn giản, dễ thực hiện và có thể áp dụng với nguyên liệu đầu vào có nguồn gốc tự nhiên cũng như là hóa chất [20]. Tuy nhiên, với nỗ lực để cải thiện phương pháp chế tạo, hướng đến sự thân thiện với môi trường và hạn chế sử dụng hóa chất trong quá trình tổng hợp CDs, các vật liệu có nguồn gốc từ tự nhiên được xem là nguồn cung cấp tiền chất lý tưởng.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đưa ra kết quả chế tạo CDs với các tính chất quang, cấu trúc vật liệu và kích thước hạt được khảo sát một cách chi tiết. Sử dụng hạt đậu xanh làm nguyên liệu đầu vào, chúng tôi nhận thấy kích thước hạt và giá trị hiệu suất lượng tử có sự thay đổi rõ ràng khi thủy nhiệt ở nhiệt độ 180, 200 và 220°C. Sử dụng dung dịch Quinine sulfate làm đối chứng, nhận thấy có sự gia tăng đáng kể giá trị hiệu suất lượng tử khi thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt. PL, phổ hấp thụ và phổ hồng ngoại của CDs cũng đã được khảo sát trên các thiết bị chuyên dụng. Kết quả nghiên cứu là cơ sở nhằm đánh giá các tham số quang học cũng như định hướng cho các ứng dụng trong tương lai của vật liệu CDs được tổng hợp từ hạt đậu xanh.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Quy trình chế tạo CDs

Hình 1 mô tả các bước chính trong quy trình chế tạo CDs. Cụ thể, hạt đậu xanh sau khi mua tại siêu thị địa phương đã được chúng tôi lựa chọn lại nhằm đảm bảo sự tương đồng về kích thước cũng như màu sắc bên ngoài. Các hạt đậu sau đó được rửa 2 lần bằng nước cất 2 lần và sấy khô. Tiếp theo, 8 g hạt đậu xanh được nghiền nhỏ (hình 1A) và hòa với 80 ml nước cất 2 lần. Sau đó, hỗn hợp được cho vào bình Teflon và thủy nhiệt trong 4 giờ (hình 1B). Sản phẩm thu được là dung dịch màu nâu sau khi bình được để nguội đến nhiệt độ phòng. Cuối cùng, dung dịch được cho qua giấy lọc, ly tâm ở tốc độ 14000 vòng/phút trong 10 phút và bảo quản trong phòng tối để dùng cho các thí nghiệm tiếp theo. Hình



Hình 1. Quy trình chế tạo vật liệu CDs từ hạt đậu xanh. (A) Hạt đậu xanh được nghiền nhỏ và (B) cho vào bình thủy nhiệt; (C) Sản phẩm CDs dưới ánh sáng đèn LED có bước sóng đỉnh là 420 nm; (D) Màu sắc của các dung dịch CDs với các nhiệt độ thủy nhiệt là 220, 200 và 180°C sau khi lọc và ly tâm dưới ánh sáng mặt trời.

1D là ảnh chụp màu sắc của dung dịch chứa CDs được thủy nhiệt tại nhiệt độ 220, 200 và 180°C.

2.2. Thiết bị ứng dụng để phân tích

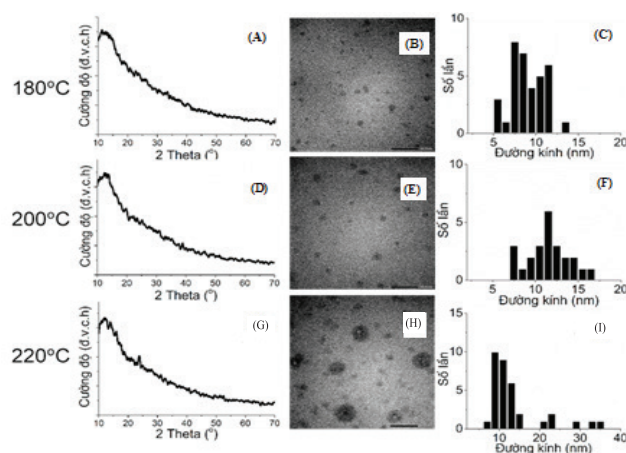
Phổ hấp thụ UV-Vis được đo trên hệ đo Genesys 10S UV-Vis (Thermo scientific, Mỹ). PL được thực hiện trên hệ đo Fluorolog FL-22 (Horiba, Nhật Bản). Hệ đo FTIR Affinity-1S (Shimadzu, Nhật Bản) được chúng tôi sử dụng để đo phổ hồng ngoại. Cấu trúc pha của vật liệu CDs được xác định dựa trên phổ nhiễu xạ tia X thực hiện bởi hệ đo D8 Advance (Bruker, Đức) với góc quét từ 10 đến 70°. Hình thái học và kích thước CDs được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua JEOL JEM-1400 (JEOL, Nhật Bản).

2.3. Xác định hiệu suất lượng tử

Hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano được xác định bằng phương pháp so sánh [21]. Quinine sulfate với giá trị hiệu suất lượng tử (QY) 0,54 được pha loãng trong dung dịch axit H_2SO_4 có nồng độ 0,1 M (chiết suất $n_1=1,33$). Trong khi đó, dung dịch CDs được pha loãng trong nước cất 2 lần (chiết suất $n_2=1,33$) [22]. Bốn giá trị nồng độ khác nhau của mỗi dung dịch được chuẩn bị để ghi PL tại bước sóng kích thích 320 nm. Tương ứng, giá trị độ hấp thụ tại bước sóng này cũng được ghi lại sao cho điều kiện độ hấp thụ nhỏ hơn 0,1 được đảm bảo [21]. Cuối cùng, diện tích dưới đường cong PL của các dung dịch được tính từ 350 đến 600 nm để xây dựng đường chuẩn cùng với giá trị độ hấp thụ tại bước sóng 320 nm.

3. Kết quả và bàn luận

Phép đo phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu thủy nhiệt tại các nhiệt độ 180, 200 và 220°C được mô tả trên hình 2(A, D, G). Kết quả cho thấy, một đỉnh rộng ở vị trí góc 20-12,7°, đây là đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của họ mặt (001) của lớp graphite oxide [23]. Hình 2(B, E và H) là ảnh kích thước hạt của dung dịch chứa CDs được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua. Kết quả phân tích phân bố kích thước hạt mô tả trên hình 2(C, F, I) cho thấy, việc thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt có ảnh hưởng trực tiếp đến kích thước trung bình của

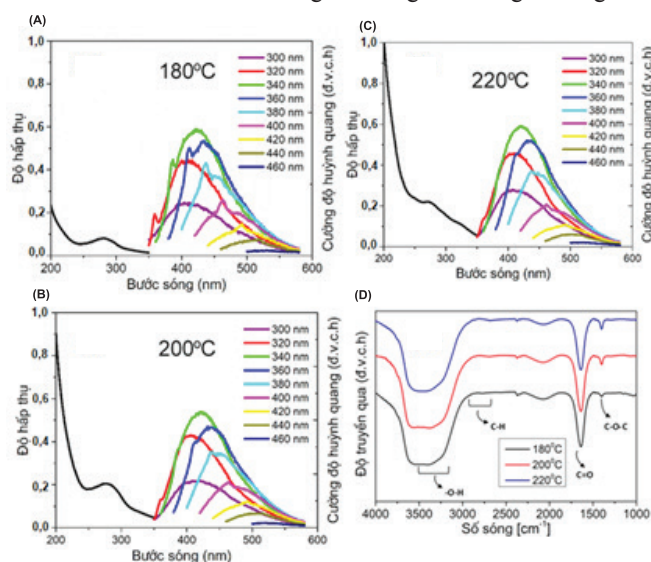


Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X (A, D, G), ảnh TEM (B, E, H) và đồ thị mô tả phân bố kích thước hạt (C, F, I) của dung dịch CDs chế tạo được khi thủy nhiệt hạt đậu xanh ở các nhiệt độ tương ứng là 180, 200 và 220°C. Thanh định cỡ ảnh TEM có giá trị 50 nm.

hạt CDs thu được (xem bảng 1). Quan sát hình ảnh TEM của các mẫu thủy nhiệt tại các nhiệt độ khác nhau có thể thấy các hạt phân bố rời rạc và không kết đám. Ở nhiệt độ 180°C, hạt có kích thước trung bình là 9,0 nm. Đối với mẫu ở nhiệt độ 200 và 220°C, đường kính hạt trung bình tăng lên 11,5 và 13,8 nm. Đáng chú ý, ở nhiệt độ 220°C có sự xuất hiện của một số hạt khá lớn nằm trong vùng từ 20 đến 40 nm. Những kết quả này cho thấy, nhiệt độ thủy nhiệt tăng dần đến làm tăng kích thước của các hạt CDs tạo thành.

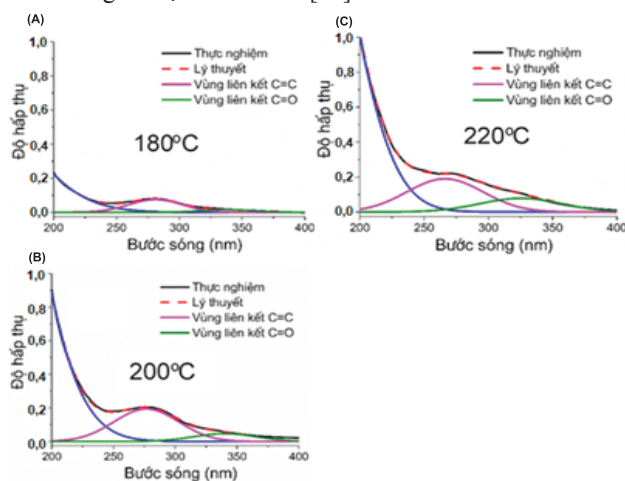
Trong nghiên cứu trước đây, M.M. Titirici (2013) [24] đã cho thấy sự phức tạp của các phản ứng có thể xảy ra trong quá trình thủy nhiệt vật liệu đầu vào là glucose, carbohydrates, cellulose hay là sinh khối (rom). Thông thường, tiến trình các phản ứng xảy ra trong quá trình thủy nhiệt sẽ theo các bước khử nước, trùng hợp, tạo vòng thơm và cacbon hóa [18, 24]. Một số sản phẩm hòa tan được trong nước như đường và axit hữu cơ cũng được hình thành với hàm lượng cao trong điều kiện nhiệt độ thủy nhiệt thấp nhưng giảm mạnh ở nhiệt độ cao [18]. Trong tiến trình phản ứng nêu trên, nhiệt độ cao tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình cacbon hóa [18]. Nói cách khác, chuỗi phản ứng xảy ra trong quá trình thủy nhiệt sẽ diễn ra hoàn toàn khi nhiệt độ tăng, dẫn đến hình thành cấu trúc hạt cacbon. Khi thủy nhiệt tại nhiệt độ cao, các hạt nhỏ có xu hướng kết đám để hình thành các hạt kích thước lớn hơn [25]. Kết quả đã được công bố trước đây cũng cho thấy xu hướng tương tự, khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng, các hạt lớn sẽ được hình thành [25, 26].

Phổ hấp thụ UV-Vis và PL của các mẫu đã được đo trên các máy chuyên dụng để khảo sát các đặc tính quang học. Quan sát phổ hấp thụ ở phía trái các hình 3(A, B, C) chúng ta có thể thấy khá rõ đỉnh nằm tại vị trí ~270 nm, đây là đỉnh đặc trưng cho chuyển dời $\pi-\pi^*$ của liên kết C=C ở lõi cacbon [27, 28]. Hình dạng phổ hấp thụ cho thấy khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng, vùng phổ hấp thụ của liên kết C=C có xu hướng mở rộng và không rõ ràng. Hình



Hình 3. Phổ hấp thụ của dung dịch chứa CDs với đỉnh hấp thụ bước sóng 270 nm đặc trưng cho chuyển dời $\pi-\pi^*$ của liên kết C=C (phía bên trái) và PL của CDs khi được kích thích ở các bước sóng 300-460 nm (phía bên phải) (A, B, C) và phổ hồng ngoại của CDs khi thủy nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau (D).

4 mô tả chi tiết kết quả phân tích nhận định này. Cụ thể, kết quả làm khớp giữa đường thực nghiệm (nét liền màu đen) và đường lý thuyết (nét đứt màu đỏ) với giả thiết vị trí đỉnh hàm Gaussian nằm lân cận 270 nm (chuyển dời $\pi-\pi^*$ của liên kết C=C ở lõi cacbon) và 330 nm (chuyển dời $n-\pi^*$ của liên kết C=O ở bề mặt hạt cacbon) đã được thực hiện [27, 28]. Cơ sở đánh giá việc làm khớp số liệu dựa trên hệ số Pearson r (Pearson's r) [29, 30]. Trong đó, hệ số Pearson r đều cho giá trị tương quan mạnh, đạt 0,9986, 0,9989 và 0,9909 ứng với nhiệt độ thủy nhiệt là 180, 200 và 220°C. Dựa vào đó, độ rộng phổ (FWHM) của hàm Gaussian tại vùng liên kết C=C của lõi cacbon đã được trích xuất. Kết quả cho thấy, vùng phổ hấp thụ có sự mở rộng khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng, có giá trị lần lượt 50, 62 và 70 nm ứng với nhiệt độ thủy nhiệt 180, 200 và 220°C. Nguyên nhân như đã phân tích ở trên, khi thủy nhiệt ở nhiệt độ thấp quá trình cacbon hóa không xảy ra hoàn toàn, dẫn đến cấu trúc của hạt CDs chưa hoàn chỉnh và có độ ổn định thấp, kết quả là phổ hấp thụ sẽ thể hiện rõ và không bị mở rộng, nghiên cứu được phân tích khá chi tiết trong tài liệu tham khảo [18].



Vùng liên kết C=C	180°C	200°C	220°C
Độ rộng phổ (FWHM)	~50 nm	~62 nm	~70 nm
Hệ số tương quan Pearson	0,9986	0,9989	0,9909

Hình 4. Kết quả làm khớp giữa đường thực nghiệm (nét liền màu đen) và đường lý thuyết (nét đứt màu đỏ) với giả thiết vị trí đỉnh hàm Gaussian nằm lân cận 270 nm (chuyển dời $\pi-\pi^*$ của liên kết C=C ở lõi cacbon) và 330 nm (chuyển dời $n-\pi^*$ của liên kết C=O ở bề mặt hạt cacbon) (A, B, C) và kết quả tính toán độ rộng phổ (FWHM) của hàm Gaussian tại vùng liên kết C=C của lõi cacbon và hệ số Pearson r ứng với nhiệt độ thủy nhiệt 180, 200 và 220°C (D).

PL trên hình 3(A, B, C) (phía bên phải) của tất cả các mẫu đều cho thấy hiệu ứng đặc trưng của vật liệu CDs đó là PL phụ thuộc bước sóng kích thích. Khi thay đổi bước sóng kích thích từ 300 đến 460 nm (bước dịch chuyển là 20 nm), đỉnh PL của dung dịch cũng đồng thời thay đổi từ 410 (ánh sáng tím) đến 510 nm (ánh sáng xanh lá cây). PL có có dạng dải rộng. Trong đó, vị trí đỉnh PL phụ thuộc vào bước sóng kích thích và có khuynh hướng dịch về phía bước sóng dài khi tăng bước sóng kích thích. Cơ chế vật

lý giải thích cho hiện tượng này vẫn đang còn tranh luận, phần lớn các công bố đều cho rằng, các chuyển dời quang học xảy ra là do sự lai hóa trạng thái bề mặt giữa lõi cacbon và các nhóm chức [31].

Bên cạnh đó, chúng tôi cũng đã thực hiện phép đo phổ hồng ngoại nhằm xác định một cách định tính sự xuất hiện các nhóm chức trên bề mặt lõi cacbon. Phổ hồng ngoại trên hình 3D cho thấy dải hấp thụ rộng đặc trưng của các nhóm chức O-H trong vùng 3300-3500 cm^{-1} [32]. Các đỉnh xuất hiện từ 2700 đến 2900 cm^{-1} , tương ứng với dao động kéo giãn của nhóm chức C-H [33-35]. Đỉnh ở vị trí 1639 cm^{-1} ứng với dao động kéo giãn của nhóm chức C=O [30-32]. Vị trí đỉnh ở ~1400 cm^{-1} xuất hiện do dao động kéo giãn bất đối xứng của nhóm C-O-C [36]. Kết quả đo phổ hồng ngoại cho thấy sự xuất hiện của các nhóm chức hydroxyl, cacbonyl trên bề mặt của lõi CDs sau quá trình thủy nhiệt hạt đậu xanh.

Hình 5(A, C, E, G) mô tả kết quả đo PL của dung dịch CDs và Quinine sulfate (QS). Tương ứng, đường chuẩn được xây dựng từ độ hấp thụ và diện tích PL của 2 loại dung dịch trên được mô tả ở hình 5(B, D, F, H). Kết quả trích xuất số liệu tính toán từ phần mềm Origin cho thấy, hệ số Pearson r của CDs thủy nhiệt tại các nhiệt độ 180, 200, 220°C và QS cho giá trị lần lượt là 0,9, 0,8, 0,9 và 0,9 [29, 30]. Hệ số Pearson r cho thấy mối tương quan tốt giữa

giá trị thực nghiệm và đường tuyến tính, vì vậy hệ số góc thu được được sử dụng cho quá trình tính toán hiệu suất lượng tử. Kết quả tính toán chi tiết được ghi trong bảng 1.

Bảng 1. Số liệu độ hấp thụ và diện tích PL của CDs và Quinine sulfate (QS); số liệu hiệu suất lượng tử và kích thước hạt trung bình của dung dịch CDs ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau.

Dung dịch Quinine sulfate		Dung dịch CDs thủy nhiệt tại 180°C		Dung dịch CDs thủy nhiệt tại 200°C		Dung dịch CDs thủy nhiệt tại 220°C	
Độ hấp thụ tại bước sóng 320 nm	Diện tích PL	Độ hấp thụ tại bước sóng 320 nm	Diện tích PL	Độ hấp thụ tại bước sóng 320 nm	Diện tích PL	Độ hấp thụ tại bước sóng 320 nm	Diện tích PL
0,0460	7671000	0,0084	251400	0,0210	556700	0,0176	657700
0,0578	9379000	0,0112	271600	0,0241	646300	0,0190	803800
0,0677	12290000	0,0122	291500	0,0245	718300	0,0209	909600
0,0729	13130000	0,0128	320000	0,0331	764700	0,0243	996600
Hiệu suất lượng tử (%)		3,50		3,82		12,18	
Đường kính hạt trung bình (nm)		9,0		11,5		13,8	

Từ số liệu có được trong hình 5(B, D, F, H), hiệu suất lượng tử của CDs được xác định bằng công thức sau [21]:

$$QY = QY_R \left(\frac{m}{m_R} \right) \left(\frac{n^2}{n_R^2} \right)$$

trong đó: QY là hiệu suất lượng tử của CDs; m là hệ số góc của đường chuẩn mô tả mối liên hệ giữa độ hấp thụ và diện tích PL của CDs; n là chiết suất dung dịch CDs; chỉ số R ứng với giá trị của dung dịch chuẩn là Quinine sulfate. Kết quả tính toán cho:

$$QY_{180^\circ\text{C}} = 0,54 \left(\frac{13723000}{211679000} \right) \left(\frac{1,33^2}{1,33^2} \right) = 0,0350$$

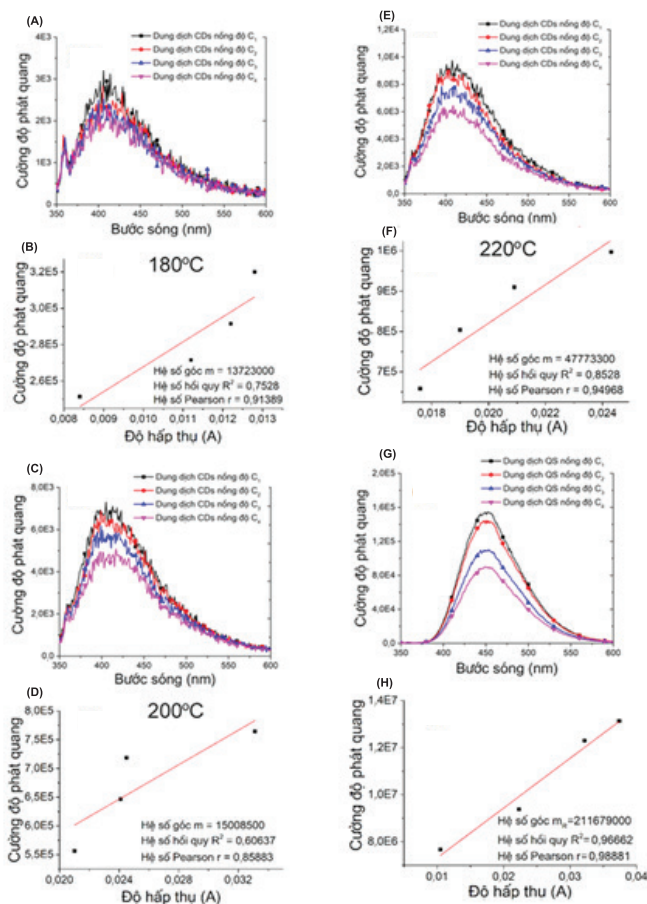
$$QY_{200^\circ\text{C}} = 0,54 \left(\frac{15008500}{211679000} \right) \left(\frac{1,33^2}{1,33^2} \right) = 0,0382$$

$$QY_{220^\circ\text{C}} = 0,54 \left(\frac{47773300}{211679000} \right) \left(\frac{1,33^2}{1,33^2} \right) = 0,1218$$

Như vậy, hiệu suất lượng tử của dung dịch CDs sau khi thủy nhiệt hạt đậu xanh ở các nhiệt độ 180, 200 và 220°C có giá trị lần lượt là 3,50, 3,82 và 12,18%. Kết quả nghiên cứu cho thấy, việc thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt có ảnh hưởng trực tiếp đến giá trị hiệu suất lượng tử [16, 18]. So sánh với các tiền chất khác đã công bố như: muối nền cháy (QY=0,8%), bột graphite (QY=1,0%), Pectin cam quýt (QY=1,1%), Gelatin (QY=1,7%), cỏ (QY=2,5%), bột cà phê hòa tan Nescafé (QY=5,5%) hay vỏ trái dưa hấu (QY=7,1%) ta thấy rằng, dù chưa được thủy động hóa bề mặt, giá trị hiệu suất lượng tử của CDs thu được khi thủy nhiệt hạt đậu xanh ở nhiệt độ 220°C vẫn là khá cao [16, 37-42].

4. Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu CDs phát huỳnh quang đa sắc từ nguồn nguyên liệu tự nhiên là hạt đậu xanh. Kết quả nghiên cứu vi cấu trúc cho thấy, CDs có kích thước trung bình tăng dần từ 9,0 đến 13,8 nm khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng từ 180 đến 220°C. Hiệu suất lượng tử của vật liệu CDs đạt giá trị cao nhất 12,18% tại nhiệt độ 220°C. Kết quả nghiên cứu cho thấy, CDs có thể được chế tạo thông qua quá trình cacbon hóa các chất hữu cơ có trong hạt đậu xanh khi áp dụng phương pháp thủy nhiệt. Đây có thể được xem như tiền đề để áp dụng giải pháp hữu ích, chọn lựa



Hình 5. PL của CDs chế tạo tại các nhiệt độ 180, 200, 220°C ở 4 giá trị nồng độ (A, C, E) và đường chuẩn mô tả mối liên hệ giữa diện tích PL và độ hấp thụ của CDs (B, D, F); PL của Quinine sulfate ở 4 giá trị nồng độ (G); đường chuẩn mô tả mối liên hệ giữa PL và độ hấp thụ của Quinine sulfate (H).

nguồn nguyên liệu đầu vào thân thiện với môi trường khi chế tạo CDs. Trên cơ sở kết quả đạt được, các nghiên cứu tiếp theo sẽ được tiến hành chi tiết hơn nhằm đánh giá các đặc tính vật lý của hệ vật liệu này cũng như xem xét những ứng dụng cụ thể trong từng lĩnh vực phù hợp, như chụp ảnh huỳnh quang hay vật liệu phát quang.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài khoa học và công nghệ cấp bộ mã số B2021-DHH-05. Tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. Ding, A. Zhu, Y. Tian. (2014), "Functional surface engineering of C-dots for fluorescent biosensing and *in vivo* bioimaging", *Acc. Chem. Res.*, **47**, pp.20-30, DOI: 10.1021/ar400023s.
- [2] W. Li, Z. Yue, C. Wang, et al. (2013), "An absolutely green approach to fabricate carbon nanodots from soya bean grounds", *RSC Adv.*, **43(3)**, pp.20662-20665.
- [3] B.A. Kairdolf, A.M. Smith, T.H. Stokes, et al. (2013), "Semiconductor quantum dots for bioimaging and bionanotechnology applications", *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **6**, pp.143-162, DOI: 10.1146/annurev-anchem-060908-155136.
- [4] Y. Su, Y. He, H. Lu, et al. (2009), "The cytotoxicity of cadmium based, aqueous phasesynthesized, quantum dots and its modulation by surface coating", *Biomaterials*, **30**, pp.19-25.
- [5] A.M. Derfus, W.C.W. Chan, S.N. Bhatia (2004), "Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots", *Nano Lett.*, **4**, pp.11-18, DOI: 10.1021/nl0347334.
- [6] C. Kirchner, T. Liedl, S. Kuder, et al. (2005), "Cytotoxicity of colloidal CdSe and CdSe/ZnS nanoparticles", *Nano Lett.*, **5**, pp.331-338, DOI: 10.1021/nl047996m.
- [7] T. Hauck, R.E. Anderson, H.C. Fischer, et al. (2010), "In vivo quantum dot toxicity assessment", *Nano Micro Small*, **6**, pp.138-144, DOI: 10.1002/smll.200900626.
- [8] Y. Su, M. Hu, C. Fan, et al. (2010), "The cytotoxicity of CdTe quantum dots and the relative contributions from released cadmium ions and nanoparticle properties", *Biomaterials*, **31**, pp.4829-4834.
- [9] N. Chen, Y. He, Y. Su, et al. (2012), "The cytotoxicity of cadmiumbased quantum dots", *Biomaterials*, **33**, pp.1238-1244.
- [10] Y. Choi, H.P. Kim, S.M. Hong, et al. (2009), "In situ visualization of gene expression using polymer - coated quantum - dot - DNA conjugates", *Nano Micro Small*, **5**, pp.2085-2091, DOI: 10.1002/smll.200900116.
- [11] K. Meissner, E. Herz, R.P. Kruzelock, et al. (2003), "Quantum dot - tagged microspheres for fluid-based DNA microarrays", *Phys. Stat. Sol. (C)*, **4**, pp.1355-1359, DOI: 10.1002/pssc.200303092.
- [12] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, et al. (2004), "Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single - walled carbon nanotube fragments", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, pp.12736-12737, DOI: 10.1021/ja040082h.
- [13] A. Nevar, N. Tarasenko, M. Nedelko, et al. (2021), "Carbon nanodots with tunable luminescence properties synthesized by electrical discharge in octane", *Carbon Lett.*, **31**, pp.39-46.
- [14] N. Yang, N. Salah, M.S.A. Wahab, et al. (2016), *Carbon Nanoparticles and Nanostructures*, Springer, pp.243-249.
- [15] H. Peng, J. Sejdic (2009), "Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates", *Chem. Mater.*, **21**, pp.5563-5565, DOI: 10.1021/cm901593y.
- [16] S. Liu, J. Tian, L. Wang, et al. (2012), "Hydrothermal treatment of grass: A low - cost, green route to nitrogen - doped, carbon - rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu(II) ions", *Adv. Mater.*, **24**, pp.2037-2041, DOI: 10.1002/adma.201200164.
- [17] R. Purbia, S. Paria (2016), "A simple turn on fluorescent sensor for the selective detection of thiamine using coconut water derived luminescent carbon dots", *Biosensors and Bioelectronics*, **79**, pp.467-475.
- [18] Q. Wu, W. Li, P. Wu, et al. (2015), "Effect of reaction temperature on properties of carbon nanodots and their visible - light photocatalytic degradation of tetracycline", *RSC Adv.*, **5**, pp.75711-75721, DOI: 10.1039/C5RA16080D.
- [19] W. Meng, X. Bai, B. Wang, et al. (2019), "Biomass-derived carbon dots and their applications", *Energy Environ. Mater.*, **2**, pp.172-192, DOI: 10.1002/eeem.2.12038.
- [20] P. Namdari, B. Negahdari, A. Eatemadi (2017), "Synthesis, properties and biomedical applications of carbon - based quantum dots: An updated review", *Biomed. Pharmacother.*, **87**, pp.209-222.
- [21] Perkin-Elmer (2004), "Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry", https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_Determination_of_Relative_FluorescenceQuantum_Yields_using_FL6500_Fluorescence_Spect.pdf, accessed 20 October 2019.
- [22] J.R. Lakowicz (1999), *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, **2**, pp.52-53.
- [23] M. Zhang, H. Ju, L. Zhang, et al. (2015), "Engineering iodine - doped carbon dots as dual - modal probes for fluorescence and X-ray CT imaging", *Int. J. Nanomed.*, **10**, pp.6943-6953.
- [24] M.M. Titirici (2013), *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes*, John Wiley & Sons, 257pp.
- [25] Uknowledge (2002), "Does it make a difference? Evaluating professional development", https://uknowledge.uky.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1047&context=chemistry_etds, accessed 20 October 2020.
- [26] J. Yua, G. Wang, B. Cheng, et al. (2007), "Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO₂ powders", *Appl. Catal. B: Environmental*, **69**, pp.171-180.
- [27] A. Sachdeva, P. Gopinath (2015), "Green synthesis of multifunctional carbon dots from coriander leaves and their potential application as antioxidants, sensors and bioimaging agents", *Analyst*, **140**, pp.4260-4269.
- [28] V. Ramanam, S.K. Thiagarajan, K. Raji, et al. (2016), "Outright green synthesis of fluorescent carbon dots from eutrophic algal blooms for *in vitro* imaging", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, pp.4724-4731, DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00935.
- [29] A.R. Rojas, L.D.G. Sigalotti, E.L.F. Marquez, et al. (2019), *Time Series Analysis in Seismology: Practical Applications*, Elsevier, 375pp.
- [30] Z. Qiu, J. Ruan, S. Shu (2019), *Air Insulation Prediction Theory and Applications*, Springer, 203pp.
- [31] H. Ding, X.H. Li, X.B. Chen, et al. (2020), "Surface states of carbon dots influences on luminescence", *J. Appl. Phys.*, **127**, pp.231101-231121, DOI: 10.1063/1.5143819.
- [32] Y. Liu, Y. Zhao, Y. Zhang (2014), "One-step green synthesized fluorescent carbon nanodots from bamboo leaves for copper(II) ion detection", *Sens. Actuators B*, **196**, pp.647-652.
- [33] S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, et al. (2013), "Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, pp.3953-3957.
- [34] C. Zhu, J. Zhai, S. Dong (2012), "Bifunctional fluorescent carbon nanodots: Green synthesis via soy milk and application as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction", *Chem. Commun.*, **48(75)**, pp.9367-9369.
- [35] M. Vadamalai, A.P. Periasamy, C.W. Wang, et al. (2014), "Carbon nanodots prepared from o-phenylenediamine for sensing of Cu²⁺ ions in cells", *Nanoscale*, **6**, pp.13119-13125.
- [36] P. Hsu, P.C. Chen, C.M. Ou, et al. (2013), "Extremely high inhibition activity of photoluminescent carbon nanodots toward cancer cells", *J. Mater. Chem. B*, **1**, pp.1774-1781.
- [37] H. Liu, T. Ye, C. Mao (2007), "Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, pp.6473-6475, DOI: 10.1002/ange.200701271.
- [38] Y. Sun, S. Wang, C. Li, et al. (2013), "Large scale preparation of graphenequantum dots from graphite with tunable fluorescence properties", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, pp.9907-9913.
- [39] X.J. Zhao, W.L. Zhang, Z.Q. Zhou (2014), "Sodium hydroxide-mediated hydrogel of citrus pectin for preparation of fluorescent carbon dots for bioimaging", *Colloids Surf. B*, **123**, pp.493-497.
- [40] Q. Liang, W. Ma, Y. Shi, et al. (2013), "Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications", *Carbon*, **60**, pp.421-428.
- [41] C. Jiang, H. Wu, X. Song, et al. (2014), "Presence of photoluminescent carbon dots in Nescafé® original instant coffee: Applications to bioimaging", *Talanta*, **127**, pp.68-74.
- [42] Z. Jiaojiao, Z. Sheng, H. Han, et al. (2012), "Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source", *Mater. Lett.*, **66**, pp.222-224.

Ảnh hưởng của nhiệt độ bảo quản đến chất lượng quả nhãn lồng Hưng Yên

Nguyễn Thị Hạnh*, Nguyễn Văn Hưng

Viện Công nghệ Sinh học và Công nghệ Thực phẩm, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 21/1/2022; ngày chuyển phản biện 24/1/2022; ngày nhận phản biện 14/2/2022; ngày chấp nhận đăng 18/2/2022

Tóm tắt:

Mục đích của nghiên cứu là lựa chọn được nhiệt độ thích hợp để bảo quản quả nhãn lồng Hưng Yên sau thu hoạch. Quả nhãn sau khi thu hái ở độ chín thích hợp được làm sạch, để ráo, bao gói bằng túi LDPE có đục lỗ, sau đó bảo quản ở nhiệt độ thấp (5,0, 7,5, 10 và 12,5°C, sai số $\pm 0,5^\circ\text{C}$). Các chỉ tiêu chất lượng như: hao hụt khối lượng tự nhiên, tỷ lệ thối hỏng, rụng quả, hàm lượng chất khô hoà tan tổng số, axit hữu cơ tổng số, polyphenol tổng số, hoạt độ enzyme polyphenoloxidase (PPO) và peroxidase (POD) được đánh giá để xác định sự biến đổi chất lượng quả. Kết quả cho thấy, ở 10°C quả nhãn lồng Hưng Yên có thể bảo quản được 20 ngày mà vẫn giữ được chất lượng tốt. Cụ thể, hao hụt khối lượng tự nhiên là 10,64%; tỷ lệ rụng quả và thối hỏng lần lượt là 1,57 và 1,48% so với mẫu ban đầu; hàm lượng chất khô hoà tan tổng số, axit hữu cơ tổng số và polyphenol tổng số đạt lần lượt là 17,7°Bx, 0,52% và 126 µg GAE/ml.

Từ khóa: bảo quản, Hưng Yên, peroxidase, polyphenoloxidase, quả nhãn.

Chỉ số phân loại: 2.10

1. Đặt vấn đề

Cây nhãn (*Dimocarpus longan*) thuộc họ Bồ hòn (Sapindaceae), là loại cây ăn quả có phạm vi thích ứng hẹp, chủ yếu phát triển ở vùng Đông Nam Á. Các nước có diện tích và sản lượng quả nhãn lớn là Trung Quốc, Thái Lan, Việt Nam...

Quả nhãn sau thu hái thường bị nâu hóa vỏ quả, mất nước và dễ bị hư hỏng, tạo môi trường thuận lợi cho vi sinh vật, nhất là trong điều kiện khí hậu nóng ẩm của Việt Nam. Để kéo dài thời gian sử dụng cũng như giữ được chất lượng của quả, người ta thường bảo quản quả nhãn ở nhiệt độ thấp nhằm hạn chế sự bay hơi nước, vô hoạt các enzyme như PPO và POD gây nâu hóa vỏ quả. Đồng thời, ở nhiệt độ thấp, các phản ứng sinh hoá trong quả diễn ra chậm hơn, quả sẽ duy trì được chất lượng vốn có của nó [1-3].

Như vậy, một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng quả nhãn sau thu hoạch là lựa chọn nhiệt độ bảo quản hợp lý. Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát một số chỉ tiêu chất lượng của quả nhãn lồng Hưng Yên ở các nhiệt độ bảo quản khác nhau, để từ đó đưa ra nhiệt độ bảo quản thích hợp nhất đối với loại quả này.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Quả nhãn được chọn thuộc giống nhãn lồng bản địa được trồng và thu hoạch tại một số vườn nhãn ở thôn Hạ Lễ, xã Đa Lộc, huyện Ân Thi, tỉnh Hưng Yên. Quả nhãn được lấy mẫu vào chính vụ thu hoạch tháng 7 và 8 năm 2018, 2019, có độ tuổi 165-170 ngày kể từ khi ra hoa.

Quả được thu hái nhẹ nhàng vào buổi sáng khi thời tiết khô ráo.

Dùng kéo cắt cành, bỏ bớt lá. Xếp quả vào trong thùng xốp đục lỗ và vận chuyển về phòng thí nghiệm. Quả được bố trí thí nghiệm trong ngày. Tiến hành rửa bằng nước sạch, để ráo, sau đó bao gói bằng túi LDPE dày 0,04 mm có đục lỗ (đường kính lỗ 3 mm) trước khi bảo quản lạnh.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp bố trí thí nghiệm: các mẫu thí nghiệm được bảo quản ở nhiệt độ 5 (ký hiệu M1), 7,5 (M2), 10 (M3) và 12,5°C (M4), khối lượng 20 kg/mẫu, bao gói 1 kg/túi. Các chỉ tiêu chất lượng được đánh giá gồm: khối lượng, hàm lượng chất khô hoà tan tổng số, hàm lượng axit tổng số, hàm lượng polyphenol tổng số, hoạt độ enzyme PPO và POD, tỷ lệ rụng quả, tỷ lệ thối hỏng. Tiến hành theo dõi mẫu trong 20 ngày bảo quản, tần suất phân tích mẫu 5 ngày/lần. Mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần và ở cùng một thời điểm.

Phương pháp phân tích các chỉ tiêu cơ lý và sinh lý quả:

Xác định hao hụt khối lượng tự nhiên: bằng cách cân khối lượng của quả trước khi bảo quản và ở mỗi lần theo dõi bằng cân kỹ thuật (độ chính xác 0,001 g); độ hao hụt khối lượng tự nhiên là tỷ lệ phần trăm chênh lệch khối lượng của mẫu tại thời điểm phân tích so với mẫu ban đầu (%).

Xác định tỷ lệ thối hỏng (%): là tỷ lệ phần trăm khối lượng quả bị hỏng trên khối lượng quả của mẫu ban đầu với khối lượng mẫu không thấp hơn 1.000 g.

Xác định tỷ lệ rụng quả (%): là tỷ lệ phần trăm khối lượng quả bị rụng khỏi cuống trên khối lượng quả của mẫu ban đầu với khối lượng mẫu không thấp hơn 1.000 g.

*Tác giả liên hệ: Email: hanh.nguyenthi@hust.edu.vn

Effects of preservation temperature on the quality of Hung Yen longan fruits

Thi Hanh Nguyen*, Van Hung Nguyen

School of Biotechnology and Food Technology, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Received 21 January 2022; revised 14 February 2022; accepted 18 February 2022

Abstract:

The purpose of this study was to choose the appropriate temperature for postharvest storage of Hung Yen longan fruits. The fruits were firstly harvested, cleaned, and dried. After that longans were packaged in a Low density polyethylene bag with holes and stored under cold temperatures of 5.0, 7.5, 10 and 12.5°C (±0.5°C). A survey was conducted for quality indicators such as weight loss, total soluble solids, total organic acids, total polyphenol, polyphenoloxidase, and peroxidase activity. The results showed that, at 10°C, Hung Yen longans can be preserved for 20 days and still maintain their good quality. Specifically, the natural weight loss was 10.64%; the rate of fruit drop and rot was 1.57 and 1.48%, respectively. Total soluble solids, organic acids, and polyphenol content were 17.7°Bx, 0.52%, and 126 µg GAE/ml, respectively.

Keywords: Hung Yen, longan, peroxidase, polyphenoloxidase, preservation.

Classification number: 2.10

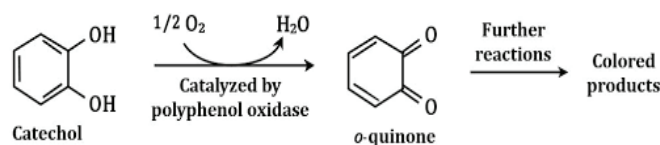
Phương pháp phân tích các chỉ tiêu hoá học:

Xác định hàm lượng chất khô hoà tan tổng số (°Bx): sử dụng khúc xạ kế Atago Model PAL-α (Code 3840) thang đo 0-81%.

Xác định hàm lượng axit tổng số: theo phương pháp chuẩn độ bằng NaOH 0,1 N. Trong đó, xác định độ axit chuẩn độ trong quả nhãn biểu thị theo axit citric (g/l).

Xác định hàm lượng polyphenol tổng số theo TCVN 9745-1:2013.

Xác định hoạt độ enzyme PPO: phương pháp trích ly và xác định hoạt độ enzyme PPO được thực hiện dựa theo Kobkiat và cs (2014) [2]. Lấy 2 g thịt quả nghiền nhỏ trong 20 ml dung dịch đệm phosphatkali pH=6,2 trong 5 phút. Sau đó ly tâm 5 phút ở 9.000 vòng/phút, 20°C và thu nhận phần dịch nổi là enzyme thô. Chuẩn bị hỗn hợp phản ứng 2 ml gồm: 1,3 ml đệm phosphate kali pH=7,5, 0,2 ml catechol 0,2 M và 0,5 ml enzyme thô. Hỗn hợp được giữ trong 5 phút ở 30°C, sau đó đo độ hấp thụ quang phổ ở bước sóng 420 nm bằng máy quang phổ. Mẫu kiểm chứng gồm 1,3 ml đệm phosphate kali pH=7,5 và 0,2 ml catechol 0,2 M (hình 1).



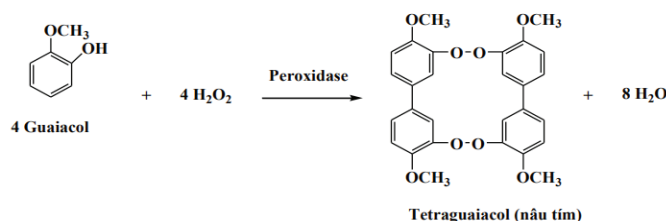
Hình 1. Cơ chế phản ứng hóa nâu của enzyme PPO.

Một đơn vị hoạt độ enzyme PPO (U=Abs/ml*phút) được xác định là lượng enzyme gây ra sự thay đổi 0,01 độ hấp thụ trong một đơn vị thời gian (1 phút), hoạt độ enzyme được tính theo công thức:

$$A = \frac{\Delta \text{Abs}}{0,01 * V_1 * \Delta t} \text{ (Abs/ml*phút)}$$

trong đó ΔAbs là kết quả đo độ hấp thụ OD; Δt là thời gian phản ứng (5 phút); V₁ là thể tích enzyme đem phản ứng (0,5 ml).

Xác định hoạt lực enzyme POD: phương pháp trích ly và xác định hoạt độ enzyme POD được thực hiện tương tự PPO [2]. Tiến hành thu nhận enzyme thô. Sử dụng guaiacol làm chất nền. Chuẩn bị hỗn hợp phản ứng 2,5 ml gồm: 2,3 ml đệm natri axetat pH=6,0, 0,05 ml guaiacol 0,1%, 0,05 ml H₂O₂ 0,1% và 0,1 ml enzyme thô. Ống chứa hỗn hợp phản ứng được ủ trong 5 phút ở trong bể ổn nhiệt 30°C và độ hấp thụ được đo ở 470 nm. Mẫu kiểm chứng gồm có 2,3 ml đệm natri axetat pH=6,0, 0,05 ml guaiacol 0,1%, 0,05 ml H₂O₂ 0,1% (hình 2).



Hình 2. Cơ chế phản ứng tạo tetraguaiacol nâu tím của enzyme POD.

Một đơn vị hoạt độ enzyme POD (U=Abs/ml*phút) được xác định bằng lượng enzyme gây ra sự thay đổi 0,01 độ hấp thụ trong một đơn vị thời gian, hoạt độ enzyme POD được tính theo công thức:

$$A = \frac{\Delta \text{Abs}}{0,01 * V_2 * \Delta t} \text{ (Abs/ml*phút)}$$

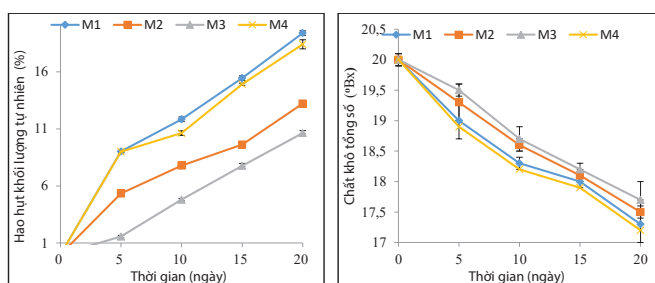
trong đó ΔAbs là kết quả đo độ hấp thụ OD; Δt là thời gian phản ứng (5 phút); V₂ là thể tích enzyme đem phản ứng (0,1 ml).

Kết quả thí nghiệm được phân tích ANOVA và kiểm định LSD (5%) bằng phần mềm thống kê SAS 610.

3. Kết quả

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ bảo quản đến độ hao hụt khối lượng tự nhiên và hàm lượng chất khô hoà tan tổng số của quả nhãn

Kết quả theo dõi độ hao hụt khối lượng tự nhiên và hàm lượng chất khô hoà tan tổng số được thể hiện ở hình 3.

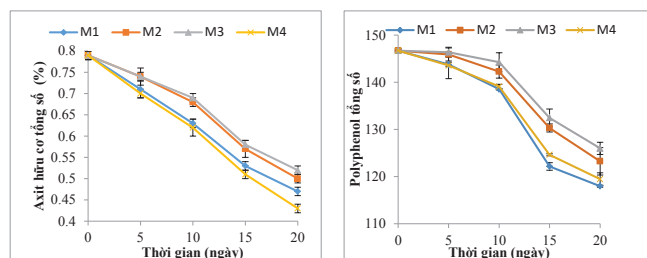


Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ hao hụt khối lượng tự nhiên và hàm lượng chất khô hoà tan tổng số của quả nhãn trong thời gian bảo quản.

Kết quả hình 3 cho thấy, quả nhãn được bảo quản ở 10°C (M3) có độ hao hụt khối lượng tự nhiên thấp hơn các mẫu còn lại. Sau 20 ngày bảo quản, độ hao hụt khối lượng tự nhiên của M3 là 10,64°Bx, trong khi của M2 là 13,21°Bx, M4 là 18,41°Bx và M1 là 19,39°Bx (cao nhất). Sự thay đổi về hàm lượng chất khô hoà tan tổng số cũng có chiều hướng tương tự. Mẫu M3 có giá trị hàm lượng chất khô hoà tan tổng số cao nhất (17,70°Bx), sau đó là M2 (17,50°Bx), M1 (17,30°Bx) và thấp nhất là M4 (17,20°Bx) sau 20 ngày bảo quản.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ bảo quản đến hàm lượng axit hữu cơ và polyphenol của quả nhãn

Kết quả về ảnh hưởng của nhiệt độ bảo quản đến hàm lượng axit hữu cơ và polyphenol tổng số của quả nhãn được thể hiện ở hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hàm lượng axit hữu cơ và polyphenol của quả nhãn trong thời gian bảo quản.

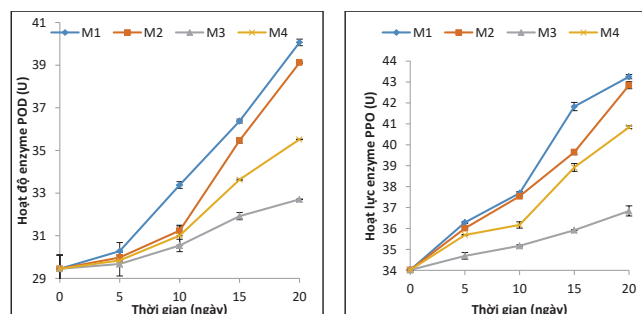
Axit hữu cơ trong nhãn chủ yếu là axit malic, tartaric. Ngoài ra còn một số axit hữu cơ khác như oxalic, citric và succinic [4]. Kết quả hình 4 cho thấy, trong quá trình bảo quản, chỉ số axit giảm dần theo thời gian bảo quản do chúng là cơ chất cho các hoạt động trao đổi chất của tế bào. Tuy nhiên, sự suy giảm này không giống nhau ở các nhiệt độ bảo quản. Cụ thể, lượng axit hữu cơ bảo quản ở 5°C giảm còn 0,47 g/l, ở 7,5°C giảm còn 0,5 g/l, ở 12,5°C giảm còn 0,43 g/l và giảm chậm nhất là M3, ở 10°C giảm còn 0,52 g/l sau 20 ngày bảo quản.

Kết quả hình 4 cũng cho thấy, hàm lượng polyphenol tổng số của quả nhãn bảo quản ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau đều giảm trong thời gian theo dõi, nhưng mức độ giảm có khác biệt. Hàm lượng polyphenol tổng số của vỏ quả nhãn ở điều kiện 5°C giảm mạnh hơn so với quả nhãn được bảo quản ở các nhiệt độ khác (từ 146,71 xuống 117,98 µg GAE/ml). Cụ thể, mẫu M4 còn lại

119,46 µg GAE/ml, M2 123,25 µg GAE/ml và M3 có giá trị cao nhất là 126 µg GAE/ml.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ bảo quản đến hoạt độ enzyme PPO và POD của quả nhãn

Kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ đến hoạt độ enzyme PPO và POD được thể hiện ở hình 5.



Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hoạt độ enzyme POD và PPO của quả nhãn trong thời gian bảo quản.

Kết quả hình 5 cho thấy, hoạt lực của enzyme POD và PPO tăng trong thời gian bảo quản. Tuy nhiên, ở điều kiện nhiệt độ 10°C tốc độ tăng chậm hơn so với các mẫu còn lại. Sau 20 ngày bảo quản, hoạt lực enzyme PPO và POD của M3 lần lượt là 36,84 và 32,71 U. Mẫu tăng mạnh nhất là M1, với giá trị hoạt lực enzyme PPO và POD lần lượt là 43,26 và 40,07 U.

3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ bảo quản đến tỷ lệ rụng quả và thối hỏng của quả nhãn

Tỷ lệ rụng quả và thối hỏng là những chỉ tiêu rất quan trọng để đánh giá sự biến đổi chất lượng của quả nhãn khi bảo quản. Kết quả đánh giá được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ bảo quản đến tỷ lệ rụng quả và thối hỏng của quả nhãn trong thời gian bảo quản.

Thời gian bảo quản (ngày)	Tỷ lệ rụng quả (%)				Tỷ lệ thối hỏng (%)			
	M1	M2	M3	M4	M1	M2	M3	M4
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0,15±0,02	0	0	0	0,36±0,01	0,29±0,02	0,28±0,02	0,31±0,01
10	0,98±0,02	0,38±0,02	0,18±0,02	0,79±0,01	1,05±0,03	0,92±0,01	0,86±0,01	0,94±0,03
15	1,74±0,01	1,12±0,01	0,64±0,01	1,45±0,02	1,55±0,03	1,31±0,02	1,28±0,02	1,35±0,03
20	3,21±0,01	2,63±0,01	1,57±0,01	2,65±0,02	2,08±0,02	1,50±0,03	1,48±0,03	1,54±0,02

Kết quả bảng 1 cho thấy, ở nhiệt độ thấp, tỷ lệ rụng quả và thối hỏng của cả 4 mẫu đều không đáng kể ở những ngày đầu bảo quản. Sau 20 ngày theo dõi, tỷ lệ rụng quả và thối hỏng ở 5°C lần lượt là 3,21%±0,01% và 2,08%±0,02%; 7,5°C lần lượt là 2,63%±0,01% và 1,50%±0,03%; 10°C lần lượt là 1,57%±0,01% và 1,48%±0,03%, 12,5°C lần lượt là 2,65%±0,02% và 1,54%±0,02%. Như vậy, mẫu bảo quản ở 10°C có tỷ lệ thối hỏng và rụng quả thấp nhất sau 20 ngày bảo quản.

4. Bàn luận

Nhân là loại quả có lớp vỏ tương đối dày nhưng bề mặt vỏ xù xì, giữa các tế bào của lớp vỏ lại có nhiều khe hở. Điều này làm cho hiện tượng bay hơi nước diễn ra nhanh chóng ở quả nhân sau thu hái, đây là nguyên nhân chính làm cho khối lượng quả bị hao hụt, vỏ quả bị khô và chuyển sang màu nâu. Ngoài ra, nó còn gây ra những rối loạn sinh lý, giảm khả năng kháng vi sinh vật của quả, thúc đẩy quá trình sinh hóa... làm cho quả mau chóng bị hư hỏng, giảm chất lượng cảm quan và dinh dưỡng của quả. Ở điều kiện bảo quản nhiệt độ 10°C cho kết quả tốt hơn trong việc hạn chế sự bay hơi nước và hô hấp của quả nên hao hụt khối lượng thấp hơn khi bảo quản ở các nhiệt độ còn lại. Kết quả nghiên cứu của B. Yang và cs (2008) [5] cũng đã ghi nhận sự giảm rất nhanh cường độ hô hấp của quả nhân nếu bảo quản ở nhiệt độ 10°C và cường độ hô hấp sẽ tăng rất nhanh nếu bảo quản ở điều kiện nhiệt độ thường (nhiệt độ cao vì thường nhân thu hoạch vào mùa hè), nhóm tác giả cũng khẳng định nếu bảo quản ở nhiệt độ thấp hơn quả sẽ mất nước nhiều hơn, dẫn đến khối lượng tự nhiên của quả giảm mạnh.

Trong quá trình bảo quản, các hoạt động hô hấp và trao đổi chất của quả vẫn tiếp tục diễn ra. Điều đó dẫn đến hàm lượng chất khô hoà tan tổng số giảm. Các thành phần như đường, axit và các sản phẩm trao đổi chất trung gian đều tham gia vào quá trình sinh lý, sinh hoá để cung cấp năng lượng nhằm duy trì hoạt động sống bình thường của quả và sửa chữa những sai hỏng nếu có trong tế bào. Mặt khác, nhân thuộc loại quả hô hấp không đột biến nên không tiếp tục chín sau thu hoạch, dẫn đến hàm lượng chất khô hoà tan tổng số giảm. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự biến đổi hàm lượng chất khô hoà tan tổng số, axit tổng số cũng đã được B. Yang và cs (2008) [5] chỉ ra khi đánh giá tác động của nhiệt độ đến đặc tính lý hoá của quả nhân trong thời gian bảo quản. Nhiều kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra, hàm lượng các vitamin (đặc biệt là vitamin C), axit hữu cơ tổng số cũng giảm nhanh khi kéo dài thời gian bảo quản hoặc lưu trữ quả ở điều kiện không tốt [6, 7].

Polyphenol hiện diện chủ yếu ở vỏ quả nhân. Chúng bị oxy hóa nhanh chóng dưới tác dụng của ánh sáng, oxy không khí, enzyme PPO, POD... Điều này có ảnh hưởng lớn đến sự biến màu vỏ quả nhân trong quá trình bảo quản. Ở điều kiện thường, quả nhân bị biến màu hoàn toàn chỉ sau 3-4 ngày [4]. Sở dĩ có hiện tượng này là do quả bị tổn thương lạnh, đã phá vỡ sự ngăn chặn tế bào, cho phép PPO nằm trong lục lạp và các plastid khác phản ứng với chất nền phenol nằm trong không bào, sau đó oxy hóa phenolics để tạo thành polyme nâu, POD cũng có thể tham gia vào quá trình này [6].

Sự gia tăng về hoạt độ enzyme khi bảo quản lạnh nhất là ở 5°C là do các yếu tố tác động như: nhiệt độ thấp là nguyên nhân gây tổn thương lạnh đối với nhân dẫn đến enzyme được giải phóng hoạt động tốt hơn với cơ chất. Mặt khác, sau thu hái hệ enzyme trong quả nhân như POD, PPO và beta-glucanase hoạt động mạnh mẽ, trong đó sự hoạt động của POD và PPO thường làm cho vỏ quả nhân bị sẫm màu, nâu hóa và cùi nhân giảm độ trắng, enzyme beta-glucanase làm cho quả và cùi bị mềm, tạo điều kiện thuận lợi cho sự xâm nhập và hoạt động của nấm mốc, nấm men và sau cùng là các vi sinh vật gây thối hỏng [5].

Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra bảo quản quả nhân ở 10°C thì một số chỉ tiêu chất lượng của nhân giảm chậm hơn khi bảo quản ở các nhiệt độ còn lại. Điều đó cũng có nghĩa 10°C là điều kiện thích hợp để bảo quản quả nhân tươi. S. Shi và cs (2013) [8] đã tiến hành những quả nhân trong dung dịch chitosan 2%, sau đó bao gói bằng bao bì đục lỗ rồi bảo quản ở nhiệt độ ở 10°C, quả nhân bảo quản bằng phương pháp này có thể đảm bảo chất lượng trong thời gian 20 ngày.

Đồng thời, ở nhiệt độ bảo quản thấp đã hạn chế hoạt động của enzyme, dẫn đến hạn chế hiện tượng rụng quả. Ở điều kiện này đã hạn chế được hoạt động của vi sinh vật gây thối hỏng quả nhân. Quả nhân là loại quả có khả năng hư hỏng cao do bị nhiễm nấm mốc và các vi khuẩn gây thối hỏng. Trong đó, hư hỏng hay gặp nhất gây ra bởi *Botrydipodia* sp. và *Geotrichum candidum* [1].

5. Kết luận

Bảo quản ở nhiệt độ thấp có khả năng kéo dài thời gian bảo quản của quả nhân lồng Hưng Yên. Bảo quản quả nhân ở 10°C có hiệu quả tốt trong việc duy trì chất lượng của quả nhân. Sự hao hụt khối lượng tự nhiên giảm đi; hạn chế sự biến đổi của một số chỉ tiêu hóa sinh như hàm lượng chất khô hoà tan tổng số, axit tổng số, polyphenol tổng số và hoạt lực của các enzyme POD và PPO, ngăn ngừa hiện tượng rụng quả và thối hỏng trong suốt thời gian bảo quản. Kết hợp với bao gói quả và bảo quản lạnh có thể kéo dài thời gian sử dụng của quả nhân đến 20 ngày mà các chỉ tiêu chất lượng vẫn được đảm bảo, trong khi mẫu bảo quản còn lại chỉ duy trì được chất lượng 10-15 ngày.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Y. Jiang, Z. Zhang, D.C. Joyce, et al. (2002), "Postharvest biology and handling of longan fruit (*Dimocarpus longan* Lour)", *Postharvest Biology and Technology*, **26**, pp.241-252.
- [2] K. Saengnil, A. Chumyarn, B. Faiyue, et al. (2014), "Use of chlorine dioxide fumigation to alleviate enzymatic browning of harvested 'Daw' longan pericarp during storage under ambient conditions", *Postharvest Biology and Technology*, **91**, pp.49-56.
- [3] K. Wang, Y. Liang, Y. Zhang, et al. (2011), "Antioxidant activity of Longan (*Dimocarpus Longan* L.) seed extract", *Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention*, **2011**, pp.705-710.
- [4] H.V. Thuyet, C.H. Lan, N.T. Hanh (2015), *Technology Preserving and Processing Fruits and Vegetables*, Bach Khoa Publishing House, 381pp.
- [5] B. Yang, Y. Jiang, M. Zhao, et al. (2008), "Effects of ultrasonic extraction on the physical and chemical properties of poly-saccharides from longan fruit pericarp", *Polymer Degradation and Stability*, **93**, pp.268-272.
- [6] Y. Jiang, J. Shi, B. Yang (2011), "Extraction and pharmacological properties of bioactive compounds from longan (*Dimocarpus longan* Lour) fruit - A review", *Food Research International*, **44**, pp.1837-1842.
- [7] Y.H. Peng, Y. Cheng (1999), "Review on fruit postharvest technology", *J. Fruit Sci.*, **16**, pp.293-300.
- [8] S. Shi, W. Wang, L. Liu, et al. (2013), "Effect of chitosan/nano-silica coating on the physicochemical characteristics of longan fruit under ambient temperature", *Journal of Food Engineering*, **118(1)**, pp.125-131.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI BÁO ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài báo gửi đăng trên Tạp chí phải là bài báo nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài báo 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 báo gửi qua Hệ thống gửi bài trực tuyến tại địa chỉ https://b.vjst.vn/index.php/ban_b/about/submissions hoặc có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, phường Trung Hòa, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam) hoặc qua hòm thư điện tử: khoahocvacaongnghevietnam@most.gov.vn.

Cấu trúc của các loại bài báo khác nhau có thể thay đổi tùy theo loại hình nghiên cứu và nội dung của bài báo. Sau đây là chi tiết các thành phần chính của bài báo.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, in đậm, 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 (số nhà, tên đường, phường, quận, thành phố, quốc gia) bằng 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 khóa bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet (ít nhất 3 từ khóa). Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

1. Đặt vấn đề/Dẫn nhập/Mở đầu

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.

2. Đối tượng/Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

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...

3. 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.

Phân kết quả nghiên cứu chỉ trình bày các kết quả nghiên cứu của đề tài, không giải thích, so sánh và bàn luận.

4. 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.

5. 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.

LỜI CẢM ƠN (nếu có)

Tác giả cảm ơn các tổ chức/cá nhân đã tài trợ kinh phí hoặc hỗ trợ cho nghiên cứu.

Phụ lục (nếu có)

Đăng tải bảng số liệu, thông tin để hỗ trợ thêm cho nội dung bài báo.

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 chúng 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)**, trang/số trang/trang đầu-trang cuối (nếu có), số DOI (nếu có), URL (nếu có), ngày truy cập (ghi rõ ngôn ngữ nào nếu không phải tài liệu bằng tiếng Anh).

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn: liệt kê đầy đủ tên tác giả (chữ viết tắt đưa lên trước) 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... (chỉ viết hoa chữ cái đầu, trừ tên riêng và sau dấu hai chấm), viết trong ngoặc kép.

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*), viết hoa chữ cái đầu tiên của mỗi từ chính.

Tập(số): dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này **in đậm**).

Trang/số trang/trang đầu-trang cuối phản ánh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

Nếu có ≥2 tài liệu tham khảo do cùng tác giả đầu tiên và cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a, 1986b...).

Nếu có một số tài liệu tham khảo có cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: A. Amber (1982, p.39).

Chi tiết vui lòng xem thêm tại: https://b.vjst.vn/index.php/ban_b/quy-dinh-bai-viet.

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.

Quy định này áp dụng từ năm 2022 trở đi.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

- 1.1. Toán học và thống kê
- 1.2. Khoa học máy tính và thông tin
- 1.3. Vật lý
- 1.4. Hóa học
- 1.5. Khoa học trái đất và môi trường
- 1.6. Khoa học sự sống
- 1.7. Khoa học nano
- 1.8. Khoa học tính toán
- 1.9. Các lĩnh vực khác của khoa học tự nhiên

2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

- 2.1. 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
- 2.2. Kỹ thuật điện, kỹ thuật điện tử, kỹ thuật thông tin
- 2.3. Kỹ thuật cơ khí, chế tạo máy
- 2.4. Kỹ thuật hóa học
- 2.5. Kỹ thuật vật liệu và luyện kim
- 2.6. Kỹ thuật y học
- 2.7. Kỹ thuật môi trường
- 2.8. Công nghệ sinh học công nghiệp
- 2.9. Công nghệ nano
- 2.10. Kỹ thuật thực phẩm và đồ uống
- 2.11. Các lĩnh vực khác của khoa học kỹ thuật và công nghệ

3. Khoa học y - dược

- 3.1. Y học cơ sở
- 3.2. Y học lâm sàng
- 3.3. Y học dự phòng
- 3.4. Dược học
- 3.5. Các lĩnh vực khác của khoa học y - dược

4. Khoa học nông nghiệp

- 4.1. Trồng trọt
- 4.2. Chăn nuôi
- 4.3. Thú y
- 4.4. Lâm nghiệp
- 4.5. Thủy sản
- 4.6. Công nghệ sinh học trong nông nghiệp, thủy sản
- 4.7. Các lĩnh vực khác của khoa học nông nghiệp

5. Khoa học xã hội và nhân văn

- 5.1. Tâm lý học
- 5.2. Kinh tế và kinh doanh
- 5.3. Khoa học giáo dục
- 5.4. Xã hội học
- 5.5. Pháp luật
- 5.6. Khoa học chính trị
- 5.7. Địa lý kinh tế và xã hội
- 5.8. Thông tin đại chúng và truyền thông
- 5.9. Lịch sử và khảo cổ học
- 5.10. Ngôn ngữ học và văn học
- 5.11. Triết học, đạo đức và tôn giáo
- 5.12. Nghiên cứu về khu vực và quốc tế
- 5.13. 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 64 - Number 6 - June 2022

Từ tính nửa kim loại của triazine $g-C_4N_3$ và $g-C_3N_4$ biến tính với H, Li và nguyên tố nhóm $2p$.

Phạm Nam Phong

Nghiên cứu cơ chế ghép mạch và sulfo hóa của màng dẫn proton sử dụng trong pin nhiên liệu hydro.

Đình Trần Trọng Hiếu, Lâm Hoàng Hào, Trần Thanh Danh, Trần Hoàng Long, Nguyễn Tiến Cường, Trần Văn Mẫn, Trương Thị Hồng Loan, Trần Duy Tập

Xử lý methylene blue bằng zeolite NaX với silica có nguồn gốc từ tro trấu.

Trần Nguyễn Phương Lan, Lý Kim Phụng, Lương Huỳnh Vũ Thanh, Nguyễn Hồng Nam, Trần Thị Bích Quyên, Lê Phan Hưng

Khảo sát mối liên quan của đa hình *DNAHI* rs12163565 với bệnh vô sinh nam ở người Việt Nam.

Nguyễn Thùy Dương, Lê Đức Duy, Nông Văn Hải

Thành phần, phân bố các loài ve sầu họ Cicadidae (Hemiptera: Auchenorrhyncha) ở khu vực Tây Bắc Việt Nam.

Lưu Hoàng Yến, Phạm Hồng Thái, Bùi Thu Quỳnh

Khảo sát thực nghiệm biến dạng của dầm liên hợp thép bê tông với mức độ liên kết kháng cắt khác nhau.

Lê Văn Phước Nhân, Bùi Đức Vinh, Lê Thái Sơn

Nghiên cứu, thiết kế robot thông minh hình dáng giống người hỗ trợ dạy học tiếng Anh.

Lê Đình Sơn, Hà Huy Hưng, Nguyễn Đình Quân, Trần Văn An, Nguyễn Thế Hưng

Hàm lượng, sự biến thiên và mối tương quan tới phương tiện giao thông cơ giới đường bộ của PAHs trong bụi mặt đường ở Hà Nội.

Nguyễn Thúy Ngọc, Trương Thị Kim, Phan Thị Lan Anh, Dương Hồng Anh, Phùng Thị Vĩ, Phạm Hùng Việt

Nghiên cứu chế tạo và đánh giá khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng của vật liệu hydrogel copolyme ghép khâu mạch bức xạ.

Nguyễn Trọng Hoàng Phong, Nguyễn Hồng Hoàng, Võ Hà Tuyết Hạnh, Lê Văn Toàn, Lê Xuân Cường, Phạm Bảo Ngọc, Nguyễn Thanh Bình

Tổng hợp và tính chất quang của vật liệu huỳnh quang $\alpha-Al_2O_3$ pha tạp Mn^{4+} phát xạ đỏ đậm ứng dụng cho đèn LED chiếu sáng chuyên dụng cây trồng.

Nguyễn Văn Quang

Nghiên cứu xử lý nước thải chế biến bánh tráng quy mô sản xuất hộ gia đình bằng mô hình lọc dòng ngược bùn sinh học.

Vũ Thị Minh Châu, Nguyễn Trọng Hiệp, Lê Thu Thủy

Nghiên cứu chế tạo nano selen ổn định trong β -glucan tan nước bằng phương pháp chiếu xạ gamma Co-60.

Nguyễn Thị Dung, Trần Đức Trọng, Nguyễn Thanh Vũ, Nguyễn Trọng Nghĩa, Lê Quang Luân

Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt tính chất quang của dung dịch hạt cacbon nano được chế tạo từ hạt đậu xanh.

Ngô Khoa Quang

Ảnh hưởng của nhiệt độ bảo quản đến chất lượng quả nhãn lồng Hưng Yên.

Nguyễn Thị Hạnh, Nguyễn Văn Hưng

1 Half-metallic magnetism in triazines $g-C_4N_3$ and $g-C_3N_4$ tailored with H, Li, and $2p$ elements.

Nam Phong Pham

7 Study on the mechanism of graft polymerization and sulfonation of proton exchange membranes for fuel cell.

Tran Trong Hieu Dinh, Hoang Hao Lam, Thanh Danh Tran, Hoang Long Tran, Tien Cuong Nguyen, Van Man Tran, Thi Hong Loan Truong, Duy Tap Tran

14 Removal of methylene blue using zeolite NaX with silica derived from rice husk ash.

Nguyen Phuong Lan Tran, Kim Phung Ly, Huynh Vu Thanh Luong, Hong Nam Nguyen, Thi Bich Quyen Tran, Phan Hung Le

19 Study on the association of *DNAHI* rs12163565 with male infertility in Vietnamese individuals.

Thuy Duong Nguyen, Duc Duy La, Van Hai Nong

24 The composition and distribution of the Cicadidae family (Hemiptera: Auchenorrhyncha) from Northwestern in Vietnam.

Hoang Yen Luu, Hong Thai Pham, Thu Quynh Bui

28 Experimental observation of steel-concrete composite beam with different shear connection degrees.

Van Phuoc Nhan Le, Duc Vinh Bui, Thai Son Le

35 Researching and designing an intelligent humanoid robot for teaching English language.

Dinh Son Le, Huy Hung Ha, Dinh Quan Nguyen, Van An Tran, The Hung Nguyen

40 Concentration, variation, and correlation with traffic vehicle volume of the pollutants - polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust in Hanoi.

Thuy Ngoc Nguyen, Thi Kim Truong, Thi Lan Anh Phan, Hong Anh Duong, Thi Vi Phung, Hung Viet Pham

45 Research on synthesis and evaluation of heavy metal ions adsorption capacity of radiation crosslinked graft copolymer hydrogel.

Trong Hoanh Phong Nguyen, Hong Hoang Nguyen, Ha Tuyet Hanh Vo, Van Toan Le, Xuan Cuong Le, Bao Ngoc Pham, Thanh Binh Nguyen

49 Synthesis and luminescence properties of deep-red emitting Mn^{4+} doped $\alpha-Al_2O_3$ for professional LED grow light.

Van Quang Nguyen

53 Research on the treatment of rice paper processing wastewater on a household scale by Upflow sludge blanket filtration model.

Thi Minh Chau Vu, Trong Hiep Nguyen, Thu Thuy Le

58 Study on preparation of selenium nanoparticles stabilised in water-soluble β -glucan by gamma Co-60 irradiation.

Thi Dung Nguyen, Duc Trong Tran, Thanh Vu Nguyen, Trong Nghia Nguyen, Quang Luan Le

64 Effect of reaction temperature on optical properties of carbon nanoparticles derived from mung bean.

Khoa Quang Ngo

69 Effects of preservation temperature on the quality of Hung Yen longan fruits.

Thi Hanh Nguyen, Van Hung Nguyen