



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

**Vietnam Journal of
Science and Technology - MOST**

B

Tập 57 - Số 6 - Tháng 6 năm 2015

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Nguyễn Văn Hiệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ 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
Từ Quang Hiến - Trường Đại học Nông lâm Thái Nguyên
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 Kỹ thuật 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 - Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh
Mai Trọng Nhuận - Đại học Quốc gia Hà Nội
Nguyễn Thanh Phương - Trường Đại học Cần Thơ
Nguyễn Thanh Thủy - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội
Phạm Hùng Việt - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

TỔNG BIÊN TẬP

Đặng Ngọc Bảo

PHÓ TỔNG BIÊN TẬP

Nguyễn Thị Hải Hằng
Nguyễn Thị Hương Giang

TRƯỞNG BAN BIÊN TẬP

Phạm Thị Minh Nguyệt

TRƯỞNG BAN TRỊ SỰ

Lương Ngọc Quang Hưng

TRÌNH BÀY

Đinh Thị Luận

EDITORIAL COUNCIL

Nguyen Van Hieu - 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 - Vietnam National University, Hanoi
Vu Minh Giang - Vietnam National University, Hanoi
Truong Nam Hai - Vietnam Academy of Science and Technology
Tu Quang Hien - Thai Nguyen University of Agriculture and Forestry
Pham Huy Khang - University of Transport and Communications
Pham Gia Khanh - President of Vietnam Society of Organ Transplantation
Ho Duc Loc - Ho Chi Minh City University of Technology
Nguyen Thi My Loc - University of Education, Vietnam National University, 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 - Vietnam National University, Hanoi
Nguyen Thanh Phuong - Can Tho University
Nguyen Thanh Thuy - University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi
Pham Hung Viet - VNU University of Science

EDITOR-IN-CHIEF

Dang Ngoc Bao

DEPUTY EDITORS

Nguyen Thi Hai Hang
Nguyen Thi Huong Giang

HEAD OF EDITORIAL BOARD

Pham Thi Minh Nguyet

HEAD OF ADMINISTRATION

Luong Ngoc Quang Hung

ART DIRECTOR

Dinh Thi Luan

TÒA SOẠN

113 Trần Duy Hưng - Cầu Giấy - Hà Nội
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khcnvn@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: khcnvn@most.gov.vn
E-journal: b.vjst.vn

GIẤY PHÉP XUẤT BẢN

Số 1153/GP-BTTTT ngày 26/7/2011
Số 2528/GP-BTTTT ngày 26/12/2012

Giá: 18000^d

PUBLICATION LICENCE

No.1153/GP-BTTTT 26th July 2011
No.2528/GP-BTTTT 26th December 2012

Hiệu ứng từ nhiệt và các tham số tới hạn của băng hợp kim nguội nhanh $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$

Nguyễn Hải Yến¹, Phạm Thị Thanh¹, Trần Đăng Thành¹, Đỗ Trần Hữu^{1,2}, Đỗ Thị Quỳnh Trang³,
Vũ Mạnh Quang^{1,4}, Nguyễn Thị Mai⁵, Đỗ Thị Kim Anh⁵, Nguyễn Huy Dân^{1*}

¹Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

²Khoa Vật lý và Thiên văn học, Đại học Mississippi, Mỹ

³Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

⁴Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

⁵Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 14.1.2015, ngày gửi phản biện 26.1.2015, ngày nhận phản biện 4.3.2015, ngày chấp nhận đăng: 31.3.2015

Các băng hợp kim $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$ ($x = 1, 2$ và 3) có chiều dày khoảng $30 \mu\text{m}$ được chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh. Phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu băng hợp kim có cấu trúc vô định hình. Nhiệt độ Curie, T_c của hợp kim được tăng đáng kể, từ 252 K (đối với mẫu $x = 1$) tới 326 K (đối với mẫu $x = 3$), bằng cách tăng nồng độ Gd. Độ biến thiên entropy từ cực đại, $|\Delta S_m|_{\text{max}}$ của hợp kim lớn hơn $0,8 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ với sự thay đổi từ trường $\Delta H = 11 \text{ kOe}$. Khả năng làm lạnh khá cao ($\text{RC} \sim 90 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$) tại vùng nhiệt độ phòng đạt được ở mẫu với $x = 2$. Các phép phân tích đặc tính tới hạn xung quanh chuyển pha sắt từ - thuận từ, bằng cách sử dụng phương pháp Arrott-Noakes, đã làm sáng tỏ các trật tự từ trong hợp kim.

Từ khóa: các hợp kim nguội nhanh, các tham số tới hạn, hiệu ứng từ nhiệt khổng lồ, sự làm lạnh từ, trật tự từ.

Chỉ số phân loại 1.3

MAGNETOCALORIC EFFECT AND CRITICAL PARAMETERS OF $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$ RAPIDLY QUENCHED ALLOY RIBBONS

Summary

$\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$ ($x = 1, 2$ and 3) alloy ribbons with the thickness of about $30 \mu\text{m}$ have been prepared by using a melt-spinning technique. X-ray diffraction analysis has shown an amorphous structure of the alloy ribbons. Curie temperature, T_c of the alloy ribbons have been considerably increased, from 252 K (for $x = 1$) to 326 K (for $x = 3$), by increasing the Gd concentration. The maximum magnetic entropy change, $|\Delta S_m|_{\text{max}}$, of the alloys is larger than $0.8 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ with magnetic field change $\Delta H = 11 \text{ kOe}$. A quite high refrigerant capacity ($\text{RC} \sim 90 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$) at room temperature region has been obtained for the alloy ribbon with $x = 2$. Critical analyses around the ferromagnetic-paramagnetic phase transitions by using the Arrott-Noakes method have elucidated the magnetic orders in the alloys.

Keywords: critical parameters, giant magnetocaloric effect, magnetic orders, magnetic refrigeration, rapidly quenched alloys.

Classification number 1.3

Giới thiệu

Hiệu ứng từ nhiệt khổng lồ (GMCE) trong các vật liệu được quan tâm nghiên cứu bởi khả năng ứng dụng của chúng trong lĩnh vực làm lạnh băng từ trường. Công nghệ làm lạnh băng từ trường dựa trên nguyên lý từ trường làm thay đổi entropy từ của vật liệu. Việc ứng dụng vật liệu từ nhiệt trong các máy làm lạnh có ưu điểm là không gây ra ô nhiễm môi trường như các máy lạnh dùng khí, có khả năng nâng cao được hiệu suất làm lạnh (tiết kiệm được năng lượng), có thiết kế nhỏ gọn, không gây tiếng ồn và có thể dùng trong một số ứng dụng đặc biệt. Các vấn đề chính cần được giải quyết để nâng cao khả năng ứng dụng thực tế của vật liệu từ nhiệt là: i) tạo được hiệu

*Tác giả chính: danhnh@ims.vast.ac.vn

ứng từ nhiệt lớn (GMCE) trong khoảng từ trường thấp, bởi các thiết bị dân dụng rất khó tạo ra được từ trường lớn; ii) đưa nhiệt độ chuyển pha từ (nhiệt độ làm việc) của các vật liệu có hiệu ứng từ nhiệt lớn về vùng nhiệt độ phòng; iii) mở rộng vùng làm việc (vùng có hiệu ứng từ nhiệt lớn) cho vật liệu để có thể làm lạnh trong một dải nhiệt độ lớn. Ngoài ra, một số tính chất khác của vật liệu như nhiệt dung, độ dẫn điện, độ dẫn nhiệt, độ bền, giá thành... cũng được chú trọng cho việc ứng dụng của loại vật liệu này. Với mục tiêu tiết kiệm năng lượng và bảo vệ môi trường, việc tìm kiếm các vật liệu từ nhiệt với khả năng ứng dụng tốt trong lĩnh vực làm lạnh bằng từ trường tại nhiệt độ phòng ngày càng được quan tâm nghiên cứu.

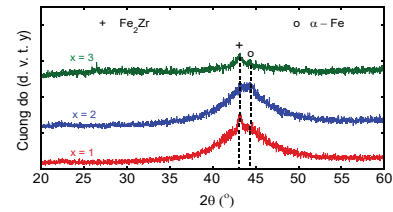
Gần đây, rất nhiều các nhóm nghiên cứu tập trung vào các vật liệu từ nhiệt có cấu trúc vô định hình hoặc nano tinh thể [1-4]. Ưu điểm của các vật liệu vô định hình và nano tinh thể là khả năng cho GMCE, lực kháng từ thấp, điện trở suất cao, chuyển pha từ ở nhiệt độ phòng và giá thành thấp - điều rất cần thiết cho các ứng dụng thực tế. Trong số các loại hợp kim này, các hợp kim nền Fe-Zr thu hút được sự chú ý của các nhà khoa học [5-9]. Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu hiệu ứng từ nhiệt và các tham số tới hạn trong các hợp kim Fe-Gd-Zr được chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh.

Thực nghiệm

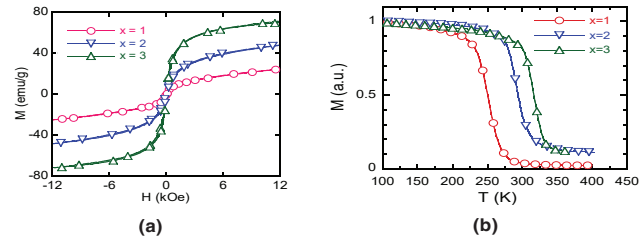
Các tiền hợp kim $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$ ($x = 1, 2$ và 3) được chế tạo từ các kim loại sạch (99.9%) Fe, Gd và Zr bằng phương pháp nấu chảy hồ quang để tạo sự đồng đều cho hợp kim. Sau đó, phương pháp phun băng nguội nhanh được sử dụng để chế tạo các mẫu băng. Cấu trúc của các mẫu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Tính chất từ của các mẫu được khảo sát bằng cách sử dụng các phép đo từ độ.

Kết quả và thảo luận

Hình 1 biểu diễn phổ XRD của các băng hợp kim $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$ với chiều dày khoảng $30\ \mu\text{m}$. Các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các pha tinh thể Fe_2Zr và $\alpha\text{-Fe}$ đã được quan sát thấy trên các phổ này. Tuy nhiên, các đỉnh nhiễu xạ tương đối yếu. Điều đó có nghĩa rằng các băng hợp kim này gần như là vô định hình.

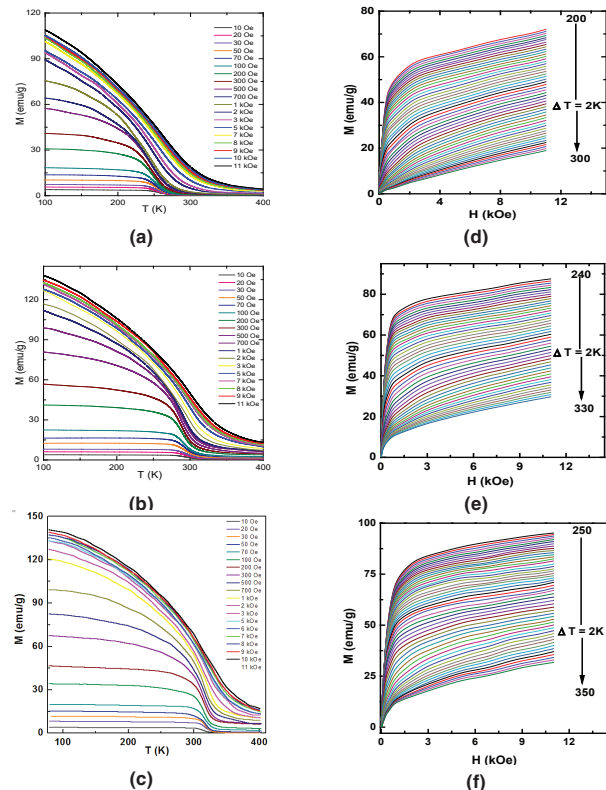


Hình 1: phổ XRD của các băng hợp kim $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$



Hình 2: các đường cong từ trễ tại nhiệt độ phòng (a) và các đường cong từ nhiệt (b) được đo trong từ trường $H = 100\ \text{Oe}$ của các băng hợp kim $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$

Hình 2a biểu diễn sự phụ thuộc của từ độ vào từ trường ngoài của các mẫu băng tại nhiệt độ phòng. Ta có thể nhận thấy rằng, các mẫu băng có tính chất từ mềm và từ độ của chúng tăng theo nồng độ Gd (bảng 1). Hình 2b cho thấy các đường cong từ nhiệt rút gọn trong từ trường $H = 100\ \text{Oe}$ của các băng hợp kim. Các mẫu băng này có một chuyển pha từ trong vùng nhiệt độ 250-350 K tương ứng với pha vô định hình. Các kết quả cho thấy, nhiệt độ Curie của hợp kim tăng theo nồng độ Gd (bảng 1).

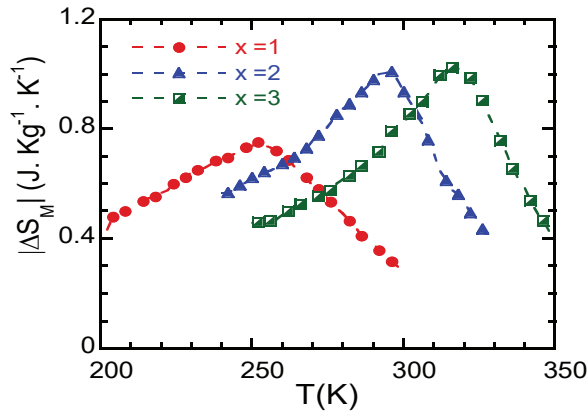


Hình 3: các đường cong từ nhiệt trong các từ trường khác nhau và sự phụ thuộc của từ độ vào từ trường tại các nhiệt độ khác nhau của các băng hợp kim $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$ với $x = 1$ (a, d), 2 (b, e) và 3 (c, f)

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tính độ biến thiên entropy từ, ΔS_m , dựa trên các số liệu từ nhiệt (hình 3a-c). Từ các đường cong từ nhiệt của các mẫu trong các từ trường khác nhau, có thể suy ra sự phụ thuộc của từ độ vào từ trường, $M(H)$, tại các nhiệt độ khác nhau (hình 3d-f). Sau đó, ΔS_m được xác định từ các số liệu $M(H)$ bằng cách sử dụng phương trình sau:

$$\Delta S_m = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

Bằng cách sử dụng phương pháp đã đề xuất để tính độ biến thiên của các vật liệu từ, có thể tiết kiệm thời gian và chi phí thực nghiệm. Phương pháp này cũng có thể sử dụng để tránh ảnh hưởng của sự thăng giáng nhiệt của các hệ đo.



Hình 4: sự phụ thuộc vào nhiệt độ của biến thiên entropy từ, ΔS_m , trong biến thiên của từ trường $\Delta H = 11$ kOe của các băng hợp kim $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$

Hình 4 cho thấy các đường cong $\Delta S_m(T)$ (với $\Delta H = 11$ kOe) của các mẫu băng $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$. Độ biến thiên entropy từ cực đại ($|\Delta S_m|_{max}$) của hợp kim tăng từ 0,8 đến 1,02 J·kg⁻¹·K⁻¹ (với $\Delta H = 11$ kOe) khi x tăng từ 1 tới 3. Khả năng làm lạnh (RC) của các mẫu, mà được định nghĩa là tích của độ biến thiên entropy từ cực đại và độ bán rộng của đường cong entropy từ phụ thuộc vào nhiệt độ (FWHM), cũng đã được tính toán (bảng 1). Giá trị FWHM cũng được đề cập đến như là dải nhiệt độ hoạt động của chất làm lạnh từ. Dải nhiệt độ hoạt động của các hợp kim này là khoảng 80-90 K. RC cực đại là khoảng 90 J·kg⁻¹ ở nhiệt độ xung quanh nhiệt độ phòng đạt được khi nồng độ Gd là 2%. Giá trị RC này của hợp kim $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$ lớn hơn so với một số hợp kim vô định hình và nano tinh thể khác như Finemet ($Fe_{68,5}Mo_{5,5}Si_{13,5}B_9Cu_1Nb_3$), Nanoperm

($Fe_{83-x}Co_xZr_6B_{10}Cu_1$, $Fe_{91-x}Mo_8Cu_1B_x$), HiTperm ($Fe_{60-x}Mn_xCo_{18}Nb_6B_{16}$) và vật liệu vô định hình khối ($Fe_xCo_yB_zCuSi_3Al_5Ga_2P_{10}$) [10].

Để hiểu rõ hơn về trật tự từ tại các chuyển pha loại hai, đồ thị Arrott (M^2-H/M) được dựng từ các số liệu $M(H)$ (hình 5). Bởi vì chuyển pha sắt từ - thuận từ tại nhiệt độ Curie là một chuyển pha liên tục, sự phụ thuộc của từ độ tự phát $M_s(T)$ và nghịch đảo của độ cảm từ ban đầu $\chi^{-1}_0(T)$ vào nhiệt độ rút gọn $\varepsilon = (T-T_C)/T_C$ với bộ các số mũ tới hạn $\beta, \gamma, \delta, \dots$, có thể được xác định bằng cách sử dụng các hệ thức Arrott-Noakes sau [11, 12]:

$$M_s(T) = M_0(-\varepsilon)^\beta \quad \varepsilon < 0 \quad (2)$$

$$\chi_0^{-1} = (H_0/M_0)\varepsilon^\gamma \quad \varepsilon > 0 \quad (3)$$

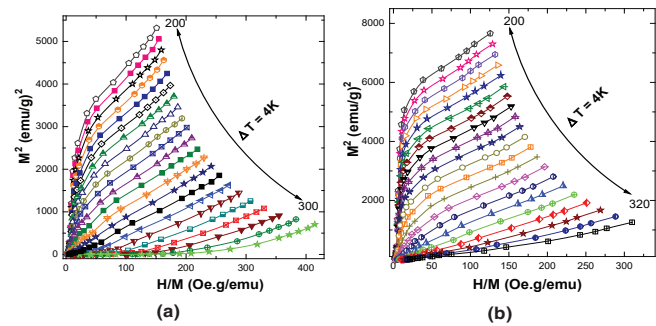
Tại nhiệt độ Curie T_C , số mũ δ được xác định bởi các hệ thức của từ độ và từ trường:

$$H = DM^{1/\delta} \quad \varepsilon = 0 \quad (4)$$

Trong đó, M_0 , H_0/M_0 và D là các biên độ tới hạn.

Giá trị tham số δ có thể cũng thu được bằng cách sử dụng phương trình Wildom [13]:

$$\delta = 1 + \gamma/\beta \quad (5)$$



Hình 5: các đường M^2-H/M tại các nhiệt độ khác nhau của các mẫu băng $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$ với x = 1 (a) và 2 (b)

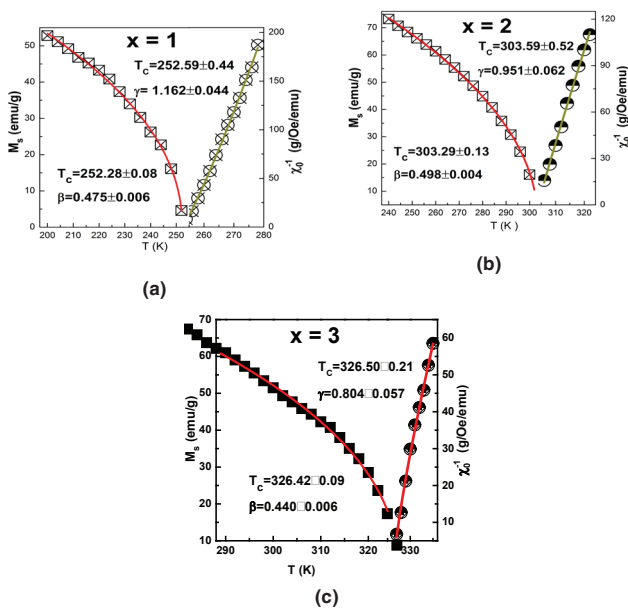
Bảng 1: ảnh hưởng của nồng độ Gd (x) lên từ độ bão hòa (M_s), nhiệt độ Curie (T_C), biến thiên entropy từ cực đại ($|\Delta S_m|_{max}$), khả năng làm lạnh (RC) và các tham số tới hạn (β, γ, δ) của các mẫu băng $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$

x (%)	M_s (emu/g)	$ \Delta S_m _{max}$ (J/kg.K)	RC (J/kg)	T_C (K)	β	γ	δ
1	23,9	0,8	64	252	0,475	1,162	3,446
2	46,5	1,0	90	303	0,498	0,951	2,910
3	70,4	1,02	80	326	0,440	0,804	2,827

Từ độ tự phát $M_s(T)$ và nghịch đảo của độ cảm từ ban đầu $\chi^{-1}_0(T)$ của vật liệu có thể thu được bằng cách làm khớp tuyến tính các đường Arrott tại vùng

từ trường cao. Từ giao điểm của các đường thẳng làm khớp với các trục M^2 và H/M ta có thể xác định được từ độ tự phát và nghịch đảo độ cảm từ ban đầu tại các nhiệt độ khác nhau. Các giá trị của $M_s(T)$ và $\chi^{-1}_0(T)$ như các hàm số phụ thuộc nhiệt độ T được vẽ cho các mẫu băng $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$. Bằng cách làm khớp các số liệu $M_s(T)$ và $\chi^{-1}_0(T)$ theo các hệ thức (2) và (3) cho $M_s(T)$ và $\chi^{-1}_0(T)$, chúng ta suy ra được các tham số tới hạn β , γ và T_C (hình 6). Các giá trị thu được của β và γ sau đó được sử dụng để tính tham số δ dựa trên phương trình (5). Tất cả các tham số tới hạn thu được được trình bày trong bảng 1.

So sánh với một số mô hình lý thuyết như mô hình trường trung bình ($\beta = 0,5$, $\gamma = 1$ và $\delta = 3,0$), mô hình Heisenberg ba chiều ($\beta = 0,365$, $\gamma = 1,336$ và $\delta = 4,8$) và mô hình Ising ba chiều ($\beta = 0,325$, $\gamma = 1,241$ và $\delta = 4,82$) [14], các thông số tới hạn thu được theo phương pháp này cho các mẫu băng hợp kim ngụy nhanh $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$ gần với các thông số của mô hình trường trung bình, đặc trưng cho trật tự sắt từ tương tác xa.



Hình 6: sự phụ thuộc vào nhiệt độ của từ độ tự phát $M_s(T)$ và nghịch đảo của độ cảm từ ban đầu $\chi^{-1}_0(T)$ cùng với các đường làm khớp theo các hệ thức Arrott-Noakes cho các mẫu băng $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$ với $x = 1$ (a), 2 (b) và 3 (c)

Kết luận

Nhiệt độ Curie của các hợp kim Fe-Gd-Zr có thể được điều chỉnh về vùng nhiệt độ phòng bằng cách

chọn tốc độ phun băng và nồng độ Gd hợp lý. Biến thiên entropy từ cực đại khá cao, $|\Delta S_m|_{\max} \sim 1 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ với $DH = 11 \text{ kOe}$, và dải nhiệt độ hoạt động khá rộng xung quanh nhiệt độ phòng, $DT \sim 90 \text{ K}$, biểu lộ những ứng dụng tiềm năng của hợp kim ngụy nhanh nền Fe-Gd-Zr trong công nghệ làm lạnh bằng từ trường. Các thông số tới hạn của các mẫu băng $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$ thu được gần với các tham số của lý thuyết trường trung bình, đặc trưng cho trật tự sắt từ tương tác xa.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam mã số VAST03.04/14-15. Công việc thực nghiệm được thực hiện tại Phòng thí nghiệm trọng điểm về vật liệu và linh kiện điện tử và Phòng Vật lý, vật liệu từ và siêu dẫn (Viện Khoa học vật liệu).

Tài liệu tham khảo

- [1] Franco V, Conde C.F, Conde A and Kiss L.F (2007), *Appl. Phys. Lett*, **90**, 052509.
- [2] Kovac J, Svec P and Skorvanek I (2008), *Rev. Adv. Mater. Sci*, **18**, 533.
- [3] Wua D, Xue S, Frenzel J, Eggeler G, Zhai Q and Zheng H (2012), *Mater. Sci. Eng. A*, **534**, 568.
- [4] Zeng R, Wang S.Q, Du G.D, Wang J.L, Debnath J.C, Shamba P, Fang Z.Y and Dou S.X (2012), *J. Appl. Phys*, **111**, 07E144.
- [5] Min S.G, Kim K.S and Yu S.C, Suh H.S and Lee S.W (2005), *J. Appl. Phys*, **97**, 10M310.
- [6] Franco V, Blázquez J.S, Millán M, Borrego J.M, Conde C.F and Conde A (2007), *J. Appl. Phys*, **101**, 09C503.
- [7] Mishra D, Gurram M, Reddy A, Perumal A, Saravanan P and Srinivasan A (2010), *Mater. Sci. Eng. B*, **175**, 253.
- [8] Caballero-Flores R, Franco V, Conde A, Knipling K.E and Willard M.A (2010), *Appl. Phys. Lett*, **96**, 182506.
- [9] Kim K.S, Kang B.S, Yu S.C and Kim Y.S (2010), *J. Korean Phys. Soc*, **57**, 1605.
- [10] Zhou X, Li W, Kunkel H.P and Williams G (2004), *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, L39.
- [11] Arrott A and Noakes J.E (1967), *Phys. Rev. Lett*, **19**, 786.
- [12] Rößler S, Rößler U.K, Nenkov K, Eckert D, Yusuf S M, Dörr K and Müller K H (2004), *Phys. Rev. B*, **70**, 104417.
- [13] Widom B (1964), *J. Chem. Phys*, **41**, 1633.
- [14] Stanley H.E (1971), *Oxford University Press*.

Nghiên cứu thiết kế, chế tạo và thử nghiệm hệ LIDAR VF

Bùi Thị Thanh Lan*

Trường Đại học Mở - Địa chất

Ngày nhận bài 27.11.2014, ngày chuyển phản biện 3.12.2014, ngày nhận phản biện 6.1.2015, ngày chấp nhận đăng 12.1.2015

Bài báo trình bày các kết quả nghiên cứu chính của đề tài theo nghị định thư hợp tác khoa học giữa Việt Nam và Pháp “Nghiên cứu phát triển và ứng dụng phương pháp laser LIDAR trong môi trường sol khí mỏ than” (mã số 14/2011/HĐ-NDT). Sản phẩm chính của đề tài là hệ LIDAR VF tán xạ đàn hồi đo lưu động, sử dụng phương pháp đo Killet-Fernald kết hợp với hai chùm tia và quy trình đo LIDAR lưu động. Thiết bị này đã được thử nghiệm tại khu vực mỏ than Núi Béo (Quảng Ninh). Ứng dụng phương pháp xử lý số liệu, đề tài đã xác định được hệ số tán xạ ngược.

Từ khóa: hệ số tán xạ ngược, laser LIDAR, LIDAR, phương pháp hai chùm tia, phương pháp Killet-Fernald.

Chỉ số phân loại 1.3

STUDY ON DESIGNING, SETTING AND TESTING THE LIDAR VF

Summary

This paper presents the main results of the protocol project between Vietnam and France “Development and application of LIDAR method in the coal mining aerosol medium” (code 14/2011/HD-NDT). The main product of the project is the LIDAR VF system for outside measurement, using Killet-Fernald method combined with two-stream method and outside measurement process. This LIDAR system has been tested at Nui Beo coal mine in Ha Long city, Quang Ninh province. The backscattering coefficient has been found by applying the data analysis method.

Keywords: backscattering coefficient, Killet-Fernald method, laser LIDAR, LIDAR, two-stream method.

Classification number 1.3

Đặt vấn đề

Sol khí bao gồm bụi và các khí có tác động trực tiếp và gián tiếp lên trữ lượng bức xạ của trái đất và khí hậu. Tác động trực tiếp là các sol khí phân tán và hấp thụ các tia xạ bức xạ mặt trời trong không gian. Tác động gián tiếp là khi sol khí ở tầng thấp của khí quyển có thể làm thay đổi kích cỡ của các phần tử mây, làm thay đổi phản xạ và hấp thụ bức xạ mặt trời của mây, và như vậy tác động lên trữ lượng năng lượng của trái đất. Nhiễm bẩn khí quyển còn là tác nhân gây nên nhiễm bẩn nguồn nước thông qua quá trình giáng thủy.

Công nghệ LIDAR được dùng để khảo sát và đóng góp số liệu nhằm đánh giá tác động của sol khí đối với quá trình biến đổi khí hậu. LIDAR (Light Detection And Ranging) là một thuật ngữ để chỉ một công nghệ đo viễn thám chủ động, ứng dụng công nghệ laser và các tiến bộ khoa học và công nghệ (KH&CN). Sau khi xung laser LIDAR kích thích các sol khí và bụi, có một phần bức xạ laser tán xạ ngược trở lại hệ LIDAR. Các photon tán xạ ngược này được thu, xử lý và phân tích bởi các thiết bị và phần mềm chuyên dụng để xác định các thông số đặc trưng tương tác laser môi trường và các đặc trưng môi trường [1, 2].

Vì hệ LIDAR cần tránh các dao động nên các trạm LIDAR thường được lắp đặt và hiệu chỉnh rất cẩn thận tại một vị trí. Tuy nhiên, khi chưa có mạng lưới LIDAR cố định thì công tác đo LIDAR lưu động có một nhiệm vụ cấp thiết để khảo sát bụi tại khu vực mỏ than Quảng Ninh. Đó cũng là nội dung chính của đề tài theo Nghị định thư giữa Việt Nam và Pháp “Nghiên cứu phát triển và ứng dụng phương pháp laser LIDAR trong môi trường sol khí mỏ than”. Việc triển khai đề tài do Trường Đại học Mở - Địa chất kết hợp với Viện Vật lý (Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam) thực hiện đã thu được kết quả tốt.

*Tel: 0912300633; Email: thanhlan.hn@gmail.com

Nội dung nghiên cứu

Đề tài có 2 nội dung nghiên cứu chính là nghiên cứu chế tạo hệ LIDAR VF đo lưu động và phương pháp đo hệ LIDAR VF. Để phù hợp với nhiệm vụ đo lưu động, hệ LIDAR VF được thiết kế thành các modul có thể lắp đặt nhanh mà vẫn đảm bảo độ chính xác. Modul quang được thiết kế theo nguyên lý nhận tín hiệu trực tiếp để giảm các suy hao do đường dẫn truyền. Kết nối các modul quang và điện cần đáp ứng nguyên lý tín hiệu quang được đưa trực tiếp vào các detector.

Nguyên lý và yêu cầu thiết kế hệ LIDAR VF

Các hệ LIDAR sẽ thu nhận tín hiệu tán xạ ngược (góc tán xạ bằng 180°). Giữa tín hiệu thu và tín hiệu phát được liên hệ thông qua phương trình LIDAR. Phương trình LIDAR biểu diễn sự phụ thuộc của công suất P theo khoảng cách R và bước sóng λ như sau [3, 4]:

$$P(R, \lambda) = P_0 \cdot \frac{c\tau}{2} \cdot A\eta \frac{1}{R^2} \beta(R, \lambda) \exp\left[-2 \int_0^R \mu(r, \lambda) dr\right] \quad (1)$$

Trong đó :

- $\mu(r, \lambda)$ và $\beta(r, \lambda)$ lần lượt là hệ số suy giảm và hệ số tán xạ ngược.

- Hệ số LIDAR được tính theo công thức:

$$K = P_0 \frac{c\tau}{2} A\eta \quad (2)$$

Với P_0 là công suất trung bình của máy; c là tốc độ laser; τ là thời gian xung; A là tiết diện thấu kính (bộ thu); η là hiệu suất hệ thống.

- Thông số hình học: $G(R) = O(R)/R^2 = 1/R^2$

Với R là khoảng cách từ nguồn phát laser tới đối tượng nghiên cứu; $O(R)$ là hàm overlap: $0 \leq O(R) \leq 1$; nếu $O(R) = 0$ thì không có tín hiệu hay không thu được tín hiệu, $O(R) = 1$ thu được tín hiệu rõ nét nhất, khi giải phương trình thường giả thiết cho $O(R) = 1$ để phương trình đơn giản hơn.

Hai hệ số đầu hoàn toàn được xác định bởi việc thiết lập LIDAR và có thể điều khiển được bởi nhà chế tạo thiết bị; hai hệ số sau phản ánh các tính chất của

môi trường sol khí, thông tin về khí quyển. Qua nghiên cứu khảo sát thiết kế các LIDAR tán xạ đàn hồi của Pháp, Ba Lan và các hệ LIDAR đã được chế tạo trong nước, đề tài đã lên phương án thiết kế hệ LIDAR VF theo các modul, có thể tháo lắp đơn giản và nhanh gọn để thực hành đo ở Quảng Ninh.

Hệ LIDAR VF tán xạ đàn hồi của Trường Đại học Mỏ - Địa chất được thiết kế với các nội dung yêu cầu sau: đo tín hiệu LIDAR tán xạ Mie do sol khí với mật độ thấp tại 2 bước sóng 532 nm và 1064 nm; khoảng cách đo là 8 km trong điều kiện thời tiết thuận lợi nhằm xác định các thông số đặc trưng của môi trường như tỷ số LIDAR, hệ số tán xạ ngược, hệ số suy giảm, mật độ tập trung sol khí; laser có dạng xung, tần số lặp lại cao, công suất lớn, độ rộng xung ngắn; thu được tín hiệu tán xạ ngược đàn hồi với độ nhạy cao, loại trừ nhiễu tốt; thiết kế vững chắc, đồng thời có độ linh hoạt cao, dễ dàng tháo lắp, di chuyển và sử dụng.

Xác định hằng số LIDAR bằng phương pháp hai chùm tia

Trong phương trình LIDAR, hằng số LIDAR được định nghĩa bằng công thức (1), trong đó η là hiệu suất của toàn bộ hệ thống. Nó bao gồm hiệu suất quang học của tất cả phần tử truyền qua và thu nhận ánh sáng.

Như trên đã thấy, trong quá trình chế tạo hệ LIDAR cần có phương pháp tối ưu hằng số LIDAR. Để xác định hằng số LIDAR, đề tài sử dụng phương pháp hai chùm tia. Từ thập kỷ 80 của thế kỷ XX, Kunz (1987), Hughes và Paulson (1988) đã nghiên cứu phát triển kỹ thuật hai chùm tia dùng cho LIDAR [3]. Kỹ thuật này đã giải quyết được tồn tại của phương pháp Raman thường là không tìm được đồng thời hệ số suy giảm và tán xạ ngược trong một phương trình LIDAR. LIDAR sol khí UltraViolet Aeroporte (LAUVA) được phát triển tại CEA/CNRS của Pháp là loại LIDAR an toàn cho mắt người sử dụng, với bước sóng 355 nm, là một trong các thiết bị để triển khai phương pháp hai chùm tia. Nó có thể đặt trên máy bay hoặc khinh khí cầu để đo đặc (Chazette và cs, 2007, 2008) [5]. Phương pháp hai chùm tia LIDAR đã được nghiên cứu phát triển tại Pháp, một trong các kết quả nghiên cứu là thuật toán đảo ngược của Juan Cuesta, Pierre H Flamant [6, 2].

Hai máy LIDAR được đặt cách nhau một khoảng d

trên mặt phẳng ngang để cùng khảo sát vùng khí quyển giữa hai máy. Đề tài giả sử rằng, hai chùm laser phát ra từ hai máy cùng phương, ngược chiều. Đặt $S(r) = P(r)R^2$, phương trình LIDAR cho hai máy trở thành hệ phương trình sau [5, 6]:

$$S_1(r) = K_1\beta(r)\exp[-2\int_0^r \mu(r')dr'] \quad (3)$$

$$S_2(r) = K_2\beta(r)\exp[-2\int_r^d \mu(r')dr'] \quad (4)$$

Giải hệ hai phương trình trên, đề tài thu được hệ số tán xạ ngược và hệ số suy giảm:

$$\mu(r) = \frac{1}{4} \frac{d}{dr} \left[\ln \frac{S_2(r)}{S_1(r)} \right] \quad (5)$$

$$\beta(r) = \beta(r_{ref}) \sqrt{\frac{S(r)_1}{S(r_{ref})_1} \frac{S(r)_2}{S(r_{ref})_2}} \quad (6)$$

Thay các giá trị tính được trên vào hai phương trình LIDAR, đề tài xác định được các hệ số LIDAR của hai hệ LIDAR:

$$K_1 = \frac{S(r)_1}{\beta(r)\exp[-2\int_0^r \mu(r')dr']} \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{S(r)_2}{\beta(r)\exp[-2\int_r^d \mu(r')dr']} \quad (8)$$

Thiết kế, chế tạo và thử nghiệm hệ LIDAR VF

Thiết kế hệ LIDAR VF

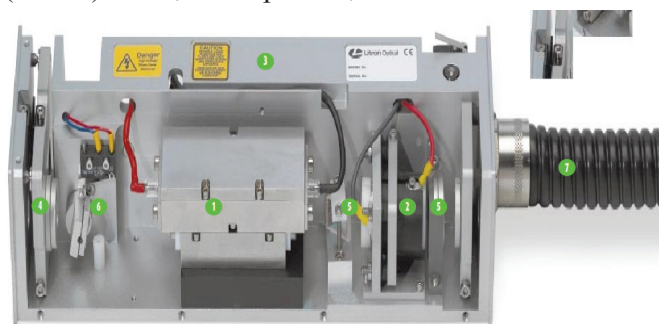
Hệ LIDAR VF gồm 3 khối chính: khối phát tín hiệu, khối thu tín hiệu, khối ghi nhận và xử lý tín hiệu. Các khối này được lắp đặt trên một bàn quang học chống rung xóc và có thể di chuyển được. Cơ cấu kết nối các khối cần đạt yêu cầu tháo lắp, hiệu chỉnh đơn giản và thuận lợi, phù hợp với điều kiện đo lưu động. Trên hình 1 cho thấy, hình ảnh hệ LIDAR VF đo đồng thời 2 kênh 532 nm và 1064 nm. Để giữ hệ ổn định cần có bộ phận cơ khí đỡ hệ quang thu. Hướng chùm tia được ổn định trong quá trình đo.



Hình 1: ảnh hệ LIDAR VF đo đồng thời hai kênh 532 nm và kênh 1064 nm
(1. Khối phát; 2. Khối thu; 3. Khối xử lý số liệu)

Khối phát tín hiệu có nhiệm vụ phát xung ánh sáng kích thích vào vùng không gian cần nghiên cứu. Hệ phát bao gồm các thiết bị như máy phát laser công suất cao, các linh kiện quang học nhằm định hướng chùm tia và photodiode nhanh để xác định thời gian phát xung laser.

Căn cứ theo yêu cầu của máy phát tín hiệu cho hệ LIDAR tán xạ đàn hồi đo xa đến 8 km, Laser Litron Nano S 120 - 20(UK) được chọn cho hệ LIDAR VF tán xạ đàn hồi. Laser có hoạt chất là tinh thể Yttrium Aluminium Garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) có pha tạp các ion Nd^{3+} làm tâm hoạt chất. Laser Nd:YAG có ngưỡng kích thích khá thấp, độ dẫn nhiệt cao cho phép phát ở chế độ xung tần số cao và cả chế độ liên tục. Hiệu suất của laser này khá cao, vào cỡ vài phần trăm. Laser được bơm quang học bởi đèn xung. Laser hoạt động ở chế độ Q-Switch nhờ một tế bào quang điện KD*P (KD_2PO_4) Pockels (hình 2) và một kính phân cực.



Hình 2: Laser Litron Nano S 120-20
1. Buồng bơm; 2. Tế bào pockels; 3. Buồng cộng hưởng;
4. Gương thoát laser; 5. Bán bước sóng và kính phân cực;
6. Van an toàn điện; 7. Cấp nguồn nuôi

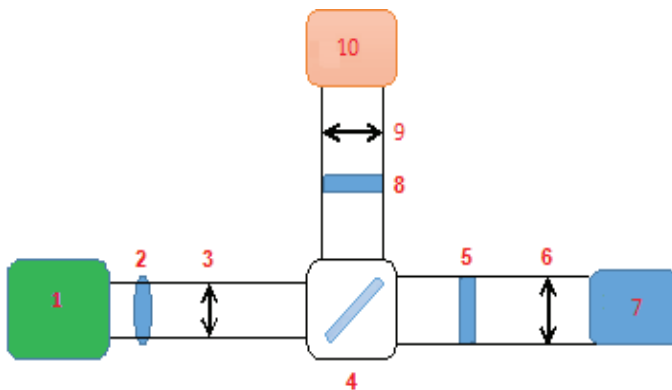
Nguồn laser phát ra xung laser hồng ngoại đặc trưng có bước sóng 1064 nm, tần số 10 Hz, năng lượng xung cỡ 120 mJ. Để chuyển đổi bước sóng sang vùng khả kiến hoặc tử ngoại, người ta dùng tinh thể phi tuyến KTP (KTiOPO₄) đặt trong buồng cộng hưởng. Gương của buồng cộng hưởng phản xạ 100% bức xạ tần số cơ bản và truyền qua bức xạ tần số hoà 3 bậc 2, nhờ vậy hiệu suất nhân đôi tần số lớn; tia laser lồi ra có bước sóng là 532 nm, năng lượng xung tối đa là 60 mJ; hộp chứa khối laser được làm bằng nhôm; bề mặt bên trong được sơn hấp thụ ánh sáng; các bộ phận quang học được đặt cố định trên một giá bằng các vít điều chỉnh.

Bảng 1: các thông số kỹ thuật của chùm tia laser

TT	Các đặc trưng	Bước sóng 532 nm	Bước sóng 1064 nm
1	Đường kính chùm tia	4 mm	4 mm
2	Độ rộng phổ	1,4 - 1 cm	0,7 - 1 cm
3	Độ trôi năng lượng	± 2%	± 2%
4	Độ ổn định điểm	<70 μ rad	<70 μ rad
5	Năng lượng xung cực đại	120 mJ	60 mJ
6	Độ rộng xung	~ 10 ns	~ 8 ns
7	Tần số xung	20 Hz	20 Hz
8	Phân cực	ngang	ngang
9	Tỷ lệ phân cực		> 90%

Máy laser Nano S120-20 thuộc loại laser LIDAR công suất cao có kích thước nhỏ nhất, đáp ứng yêu cầu của hệ LIDAR phải vận chuyển đi đo thực tế.

Khối thu tín hiệu là bộ phận quan trọng thứ 2 của hệ đo LIDAR, cho phép thu nhận các tín hiệu tán xạ để phân tích và xử lý, từ đó xác định được các đặc trưng vật lý của sol khí và phân bố của chúng trong không gian và theo thời gian. Sơ đồ nguyên lý của khối thu được mô tả trong hình 3.



Hình 3: sơ đồ nguyên lý thu tín hiệu LIDAR VF

1: Telescope LX 200 8 inch; 2: Phin lọc không gian (pinhole);

3: Thấu kính chuẩn trục $f = 60$ mm; 4: Gương tách chùm tia;

5: Phin lọc 532 nm; 6, 9: Thấu kính hội tụ $f = 25$ mm;

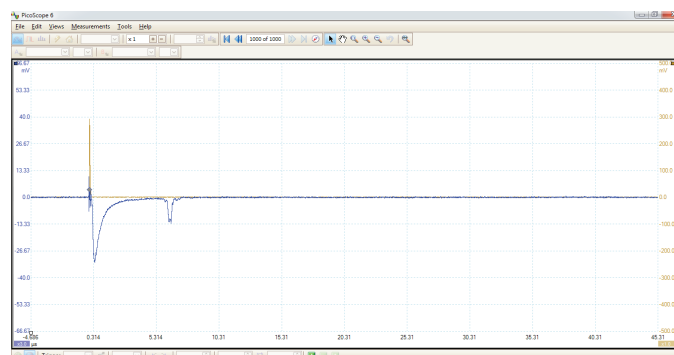
7: Photomultiplier tube; 8: Phin lọc 1064 nm; 10: Avalanche Photodiode

Khối thu bao gồm các thiết bị như kính thiên văn, chặn chùm không gian, thấu kính chuẩn trục, gương tách chùm tia, phin lọc giao thoa, tinh thể tách chùm phân cực, các thấu kính hội tụ và các đầu thu. Kính thiên văn có tác dụng thu nhận các photon tán xạ ngược gây ra bởi các đám mây và sol khí tương tác với chùm tia laser. Kính thiên văn được dùng ở đây là một hệ thống quang học, được cấu tạo dựa trên loại kính thiên văn Cassegrain của Hãng Quasi-Cassegrain có đường kính 20 cm, $f/10$. Tín hiệu thu được từ telescope sẽ được đi qua phin lọc không gian (2) rồi hội tụ bởi thấu kính (3) đến gương tách chùm (4). Tại gương tách chùm tia, chùm tia 532 nm được truyền qua, còn chùm tia 1064 nm bị phản xạ. Chùm tia 1064 nm đi qua phin lọc giao thoa 1064 nm (5) rồi được hội tụ vào modul APD (10) bởi thấu kính (9). Chùm tia 532 nm đi qua phin lọc giao thoa 532 nm (8) được hội tụ vào modul PMT (7) bởi thấu kính (6).

Thử nghiệm hệ LIDAR VF

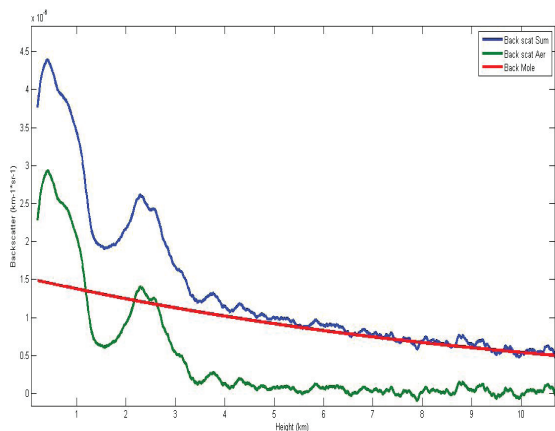
Thực nghiệm đo tín hiệu LIDAR với các thông số máy phát laser khi tiến hành đo đặc: máy phát bước sóng 532 nm, tần số lặp 10 Hz, năng lượng laser là 86 mJ. Trên hình 4 cho thấy, các hoạt động thử nghiệm ban ngày và ban đêm hệ LIDAR VF tại hiện trường Trạm phát sóng cột 5 và Ban quản lý Dự án phường Hồng Hải - Hạ Long, khu vực mỏ than Núi Béo.

Kết quả cho thấy, sol khí tập trung trong vùng từ 2 km trở xuống. Để tránh nhiễu do trời sương mù và nhiều mây, đề tài dùng số liệu thu được vào trưa chiều ngày 21.3.2013. Trong thời gian này, trời quang mây, nắng nhẹ, có gió. Với những số liệu thu được, đề tài đã tiến hành xử lý và tính toán hệ số tán xạ ngược bằng phương pháp Klett - Fernald. Hình 4 cho thấy, hình ảnh tín hiệu thu về được hiển thị sau khi đã số hóa bằng phần mềm Picoscope.



Hình 4: hình ảnh tín hiệu thu về qua phần mềm Picoscope

Một đặc trưng quang học quan trọng của sol khí là hệ số tán xạ ngược. Dựa vào đại lượng này có thể xác định được mật độ sol khí trong khí quyển. Đề tài đã thu được đường đặc trưng hệ số tán xạ ngược như hình 5.



Hình 5: hệ số tán xạ ngược của sol khí đo ngày 21.3.2013

Trên hình 5, đường màu xanh dương là hệ số tán xạ ngược tổng cộng (sol khí và phân tử khí), đường màu xanh lá cây là hệ số tán xạ ngược của sol khí, đường màu đỏ là hệ số tán xạ ngược của phân tử khí quyển. Chúng ta thấy, ở độ cao khoảng 500 m có một lớp sol khí có hệ số tán xạ ngược cỡ $3 \cdot 10^{-4} \text{sr}^{-1}$, ở độ cao khoảng 2200 m có một lớp sol khí có hệ số tán xạ ngược cỡ $1,5 \cdot 10^{-4} \text{sr}^{-1}$. Nhìn vào hình, ta có thể thấy sol khí phân bố thành hai lớp: lớp dưới thấp trong khoảng 1 km trở lại; lớp cao hơn nằm trong độ cao từ 2-3 km. Có thể theo dõi được sự vận động của khối sol khí trong không gian và theo thời gian khi thực hiện phép đo liên tục.

Các kết quả nghiên cứu trên cho thấy, hệ LIDAR VF có các thông số laser tương đương với thiết bị nước ngoài và hoạt động ổn định. Hệ LIDAR VF đã cho phép xác định đặc trưng quan trọng của môi trường sol khí là hệ số tán xạ ngược của sol khí. Số liệu đo phù hợp với kết quả nghiên cứu cơ bản về tính chất quang học khí quyển, đó là đường đo đặc trưng hệ số tán xạ ngược của các phân tử khí quyển. Như vậy, các kết quả đo là đáng tin cậy.

Kết luận

Bài báo đã trình bày các nội dung nghiên cứu thiết kế, chế tạo, thử nghiệm hệ LIDAR VF và khảo sát môi trường sol khí ở tỉnh Quảng Ninh. Thực nghiệm sử dụng quy trình lắp ráp, vận chuyển cho thấy, quy trình đo và thiết kế hệ LIDAR VF đáp ứng được yêu cầu đo lưu động. Cùng với các kết quả phân tích mẫu bụi và than tại các phòng thí nghiệm của Pháp cho thấy có sự tham gia của bụi than kích thước nhỏ hơn hơn 2,5 μm vào môi trường không khí ở tỉnh Quảng Ninh. Tuy nhiên, để đánh giá đúng mức độ ô nhiễm do bụi than gây ra cần có các nghiên cứu đầy đủ về các nguồn ô nhiễm khác của thành phố Hạ Long, tỉnh Quảng Ninh và sự ảnh hưởng của các vùng khí hậu liên quan.

Lời cảm ơn

Các nhà khoa học thực hiện đề tài xin trân trọng cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ, Bộ Giáo dục và Đào tạo, Trường Đại học Mỏ - Địa chất đã cho phép và giúp đỡ chúng tôi hoàn thành các nhiệm vụ nghiên cứu được giao.

Tài liệu tham khảo

- [1] Bui Thi Thanh Lan, Đông Thị Linh (2012), "Introduction the LIDAR two-stream technique", *Tuyển tập Hội thảo Những tiến bộ trong khai thác mỏ và công trình ngầm*, Trường Đại học Mỏ - Địa chất.
- [2] Dinh Van Trung, Nguyen Thanh Binh, Dao Duy Thang, Nguyen Dinh Hoang, Phung Viet Tiep and Nguyen Dai Hung (2011), "Multiwavelength lidar measurements of atmospheric aerosols in Hanoi, Vietnam", *Adv. Opt., Photonics, Spectroscopy and Applications*, **VI**, pp.144-147.
- [3] Bui Thi Thanh Lan (2011), "To determine the back-scattering coefficient of the LIDAR equation", *Tạp chí VNU*, **Volume 27, No.1S**.
- [4] Bùi Thị Thanh Lan, Đinh Văn Trung, Đặng Duy Trung (2014), "Nghiên cứu thử nghiệm hệ LIDAR VF", *Kỷ yếu Hội nghị Những tiến bộ trong vật lý kỹ thuật và ứng dụng*, Nxb Khoa học và Kỹ thuật, pp.509-514.
- [5] I.S Stachlewska and C Ritter (2009), "On retrieval of LIDAR extinction profiles using Two-Stream and Raman techniques Atmos", *Chem. Phys. Discuss.*, **9**, pp.20229-20257.
- [6] Juan Cuesta and Pierre H Flamant (2010), "Lidar beams in opposite direction for quality assessment Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization spaceborne measurements", *Applied Optics*, pp.2232- 2242.

Vật liệu hấp thụ dầu từ copolyme ghép của sợi tre và các alkyl acrylat

Nguyễn Trung Đức, Nguyễn Thanh Tùng, Nguyễn Thị Miên, Phạm Thị Thu Hà, Nguyễn Văn Khôi*

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Ngày nhận bài 16.12.2014, ngày chuyển phản biện 24.12.2014, ngày nhận phản biện 26.1.2015, ngày chấp nhận đăng 31.1.2015

Polyme hấp thụ dầu được tổng hợp bằng phản ứng trùng hợp ghép butyl acrylat (BA) và lauryl metacrylat (LMA) lên sợi tre (BF) sử dụng chất khơi mào 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN), có mặt chất khâu mạch divinyl benzen (DVB). Copolyme ghép được đặc trưng bởi phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM). Đặc tính trương của các vật liệu hấp thụ dầu được nghiên cứu là một hàm của độ phân cực dung môi và nhiệt độ. Từ những quan sát này thấy rằng, khi nhiệt độ giảm, độ hấp thụ cũng giảm và cả độ tương hợp của mạch polyme với dung môi hữu cơ cũng như mật độ liên kết ngang của cấu trúc mạng không gian đều đóng vai trò quan trọng.

Từ khóa: alkyl acrylat, copolyme ghép, hấp thụ dầu, sợi tre.

Chỉ số phân loại 1.4

OIL-ABSORBENT MATERIALS FROM GRAFT COPOLYMER OF BAMBOO FIBER AND ALKYL ACRYLATES

Summary

Oil-absorbent polymers have been synthesized by graft polymerization of butyl acrylate (BA) and lauryl methacrylate (LMA) onto bamboo fiber (BF) using 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator in the presence of divinyl benzene (DVB) as crosslinking agent. The graft copolymers have been characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The swelling characteristic of oil-absorbent materials have been studied in a function of the solvent polarity and temperature. It is found that when the temperature decreases, the oil absorption also decreases, and both the compatibility of the polymer chain with the organic solvents and the crosslinking density of the networked structure play a key role.

Keywords: alkyl acrylate, bamboo fiber, graft copolymer, oil-absorbent.

Classification number 1.4

Giới thiệu

Các loại sợi lignoxenlulozơ như sợi đay, sợi dứa dại, sợi dăm bụt Đông Ấn (kenaf) và sợi tre là những nguyên liệu rẻ tiền, có khả năng tái tạo và dễ dàng khai thác từ thiên nhiên. Chúng có một số ưu điểm như tỷ trọng thấp và mềm dẻo. Sợi tre là một loại sợi lignoxenlulozơ tự nhiên với trữ lượng dồi dào, có nhiều ở châu Á, Trung và Nam Mỹ [1]. Ở Việt Nam, tre là lâm sản ngoài gỗ và được coi là một trong những vật liệu thay thế trong công nghiệp gỗ để bảo vệ tài nguyên rừng đang bị thu hẹp, bởi khả năng sinh trưởng nhanh, thời gian tái sinh ngắn và dễ dàng nhân rộng. Tre được kỳ vọng sẽ là nguồn tài nguyên bền vững không bị khai thác ồ ạt. Tuy nhiên, sợi tre cần được biến tính khi sử dụng trong thực tế [2].

Trùng hợp ghép là phương pháp thường được sử dụng để biến tính bề mặt polyme và là một công cụ quan trọng để biến đổi các tính chất vật lý và hóa học của polyme. Trong quá trình ghép, mạch nhánh được liên kết cộng hóa trị với mạch chính của polyme hoặc chất nền để tạo thành copolyme có cấu trúc nhánh. Copolyme ghép có nhiều tính chất hữu ích và khác với từng polyme riêng lẻ. Ghép các vinyl monome lên sợi lignoxenlulozơ đã được thực hiện bằng quá trình trùng hợp gốc tự do sử dụng chất khơi mào hóa học [3].

Trong diễn biến của một vụ tràn dầu lớn gần đây (khoảng 5 nghìn thùng/ngày) ở Vịnh Mexico sau vụ nổ

*Tác giả chính: Email: khoinguyen56@gmail.com

dàn khoan dầu ngoài khơi tháng 4.2010, những nỗ lực ứng phó với dầu tràn bao gồm kiểm soát các đám cháy, phân tán và bít các giếng khoan đã được thực hiện nhưng chỉ thành công một phần. Một vấn đề mới nổi có ý nghĩa toàn cầu và tính khẩn thiết hiện nay là phải kiểm soát sự cố tràn dầu (dù là vô tình hay cố ý) trong quá trình khai thác, vận chuyển và lưu trữ.

So với các vật liệu truyền thống, một số copolyme ghép của alkyl acrylat lên sợi xenlulozơ đã được nghiên cứu. Các tính chất như diện tích bề mặt lớn, độ xốp cao và tỷ trọng thấp dẫn tới các đặc tính như tính kỵ nước và ưa dầu, khả năng và tốc độ hấp thụ lớn khiến các copolyme ghép trở thành vật liệu hấp thụ tốt [4-6].

Trong nghiên cứu này, vật liệu hấp thụ dầu được tổng hợp từ quá trình trùng hợp ghép butyl acrylat (BA) và lauryl metacrylat (LMA) lên sợi tre (BF) với chất khâu mạch divinyl benzen (DVB), sử dụng chất khơi mào 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN) (lần lượt được ký hiệu là LMA-BF và BA-BF). Copolyme ghép được đặc trưng bởi ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Đặc tính trương của vật liệu hấp thụ dầu trong dầu thô, dầu đậu nành và các dung môi có độ phân cực khác nhau đã được nghiên cứu.

Thực nghiệm

Hóa chất

Sợi tre (BF) có kích thước trung bình 0,04 m được cung cấp bởi Trung tâm Polyme - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. BF được xử lý bằng dung dịch NaOH 0,1M ở 30°C trong 72 giờ để loại bỏ lignin, hemixenlulozơ và pectin. Sau đó chúng được rửa sạch bằng nước cất đến trung hòa và được làm khô. Tất cả các hóa chất, dung môi được sử dụng ngay không qua tinh chế. Lauryl methacrylate (LMA), butyl acrylate (BA), 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN), N,N-dimethyl formamide (DMF), divinyl benzene (DVB), ethanol tuyệt đối, metanol, isopropanol (IPA), axeton, tetrahydrofuran (THF), diethylether, chloroform, carbon tetrachloride, benzene, toluene, n-hexane là loại hóa chất phân tích dùng trong phòng thí nghiệm (Trung Quốc). Dầu thô (mỏ Đại Hùng) được cung cấp bởi Trung tâm Nghiên cứu thăm dò và khai thác dầu khí - Viện Dầu khí Việt Nam. Dầu đậu nành là loại dầu ăn từ Công ty Cổ phần dầu thực vật Tường An.

Tổng hợp

Phản ứng được thực hiện trong khí quyển nitơ, trong bình cầu 3 cổ dung tích 150 ml được lắp máy khuấy và sinh hàn hồi lưu. BF (1,0 g) được ngâm trong 15 ml DMF trong 4 giờ và một lượng chính xác monome (LMA hoặc BA) và chất khâu mạch DVB được cho vào trong bình. Bình phản ứng được đặt vào bể điều nhiệt được điều chỉnh ở nhiệt độ xác định. Một lượng tính toán trước AIBN được thêm từ từ vào hỗn hợp phản ứng và khuấy đều. Sau 4 giờ, gel tạo thành được rót vào trong 100 ml etanol tuyệt đối để kết tủa sản phẩm, rồi sau đó rửa nhiều lần bằng etanol tuyệt đối và chiết Soxhlet với axeton để loại bỏ homopolyme và monome dư. Polyme hấp thụ dầu được cắt thành miếng nhỏ và sấy khô trong chân không ở 60°C đến khối lượng không đổi.

Điều kiện tổng hợp LMA-BF: LMA 25 ml (0,085 mol), AIBN 0,33 g (0,002 mol) và DVB 0,23 ml ($1,6 \cdot 10^{-3}$ mol), nhiệt độ 75°C.

Điều kiện tổng hợp BA-BF: BA 20 ml (0,14 mol), AIBN 0,178 g ($1,08 \cdot 10^{-3}$ mol) và DVB 0,3 ml ($2,1 \cdot 10^{-3}$ mol), nhiệt độ 75°C.

Đặc trưng

- Phổ FTIR: được ghi trên quang phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier Nicolet (IMPACT 410, USA) trong khoảng 4000-400 cm^{-1} . Mẫu được nghiền và trộn với bột KBr khan.

- Hình thái học bề mặt của các mẫu BF, LMA-BF và BA-BF được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) model JEOL 6390 (Nhật Bản).

Độ trương trong dung môi hữu cơ

Độ trương của polyme hấp thụ dầu được xác định trong các dung môi có độ phân cực khác nhau ở $25 \pm 1^\circ\text{C}$ sử dụng các ống đựng mẫu (vial) 5 ml: nước, metanol, ethanol, isopropanol, axeton, THF, diethylether, chloroform, carbon tetrachloride, benzene, toluene, n-hexane. Khối lượng của mỗi ống rỗng được ghi lại và sau đó một lượng nhất định polyme khô được thêm vào mỗi ống. Các ống được cân và ghi lại khối lượng polyme khô ($W_{\text{khô}}$). Sau đó các ống được đổ đầy dung môi và để hấp thụ cân bằng trong 48 giờ. Lượng dung môi dư được loại bỏ khỏi ống và gel được cân lại ($W_{\text{ướt}}$). Lượng dung môi bị hấp thụ được tính toán dựa trên chênh lệch khối lượng. Độ trương (Q) được xác định bởi công thức sau:

$$Q = \frac{W_{\text{ướt}} - W_{\text{khô}}}{W_{\text{khô}}}$$

Độ hấp thụ dầu trong hỗn hợp dầu/nước

0,9 g dầu đậu nành hoặc dầu thô được trộn với 60 ml nước cất trong bình nón 100 ml trên máy khuấy từ với vận tốc 150 vòng/phút trong 10 phút. Sự khuấy trộn có thể làm dầu nổi lên trên bề mặt nước và hình thành lớp váng dầu. LMA-BF hoặc BA-BF được thả vào trong hỗn hợp dầu/nước và lắc trong 60 phút ở 25°C. Sau đó, mẫu được lấy ra khỏi bình bằng sàng lưới, để ráo trong 1 phút rồi cân. Lượng dầu hấp thụ được xác định bằng cách cân khối lượng mẫu trước và sau khi hấp thụ, và được tính theo công thức sau:

$$Q_1 = (M_t - M_i - M_w)/M_i$$

Trong đó Q_1 là lượng dầu hấp thụ được tính theo số gam dầu trên 1 gam mẫu, M_t là khối lượng của chất hấp thụ sau khi để ráo (g), M_i là khối lượng ban đầu của chất hấp thụ (g) và M_w là lượng nước hấp thụ trong mẫu (g) được xác định bằng phương pháp chiết trong dung môi n-hexan.

Khả năng tái sử dụng của chất hấp thụ dầu: mẫu sau khi hấp thụ được lấy ra bằng sàng lưới, sau đó được đặt trên phễu thủy tinh xốp và hút chân không trong 10 phút trước khi cân. Dầu sẽ được hoàn nguyên mà không gây phá hủy cấu trúc của vật liệu hấp thụ dầu. Chu trình hấp thụ/hoàn nguyên được lặp lại 6 lần để đánh giá khả năng tái sử dụng của chất hấp thụ.

Kết quả và thảo luận

Phổ FTIR

Kết quả FTIR của BF, LMA-BF và BA-BF được thống kê trong bảng 1.

Bảng 1: kết quả FTIR

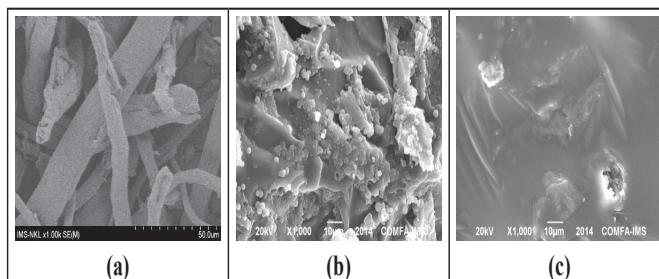
	ν_{OH} (cm ⁻¹)	ν_{CH} (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{CH aliphatic}}$ (cm ⁻¹)	ν_{COO} (cm ⁻¹)
BF (cellulose)	3423	2903	-	-
LMA-BF	3344	2931	2860	1728
BA-BF	3330	2924	2865	1739

Từ phổ FTIR của BF, LMA-BF và BA-BF, rõ ràng là ngoài những peak có mặt trong BF, xuất hiện thêm hai peak ở 2860 cm⁻¹ và 1728 cm⁻¹ trong LMA-BF, 2865 cm⁻¹ và 1739 cm⁻¹ trong BA-BF tương ứng. Điều này được gán cho sự có mặt của mạch béo và dao động

biến dạng kéo của nhóm C=O. Từ dữ liệu phổ FTIR, có thể kết luận rằng các vật liệu thu được là copolyme được chức hóa trên mạch chính xenlulozơ.

Hình thái học bề mặt

Ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) của BF, LMA-BF và BA-BF được thể hiện ở hình 1.

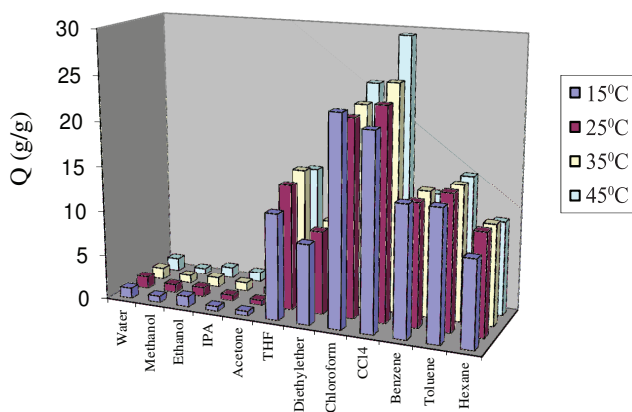


Hình 1: ảnh SEM của BF (a), LMA-BF (b) và BA-BF (c)

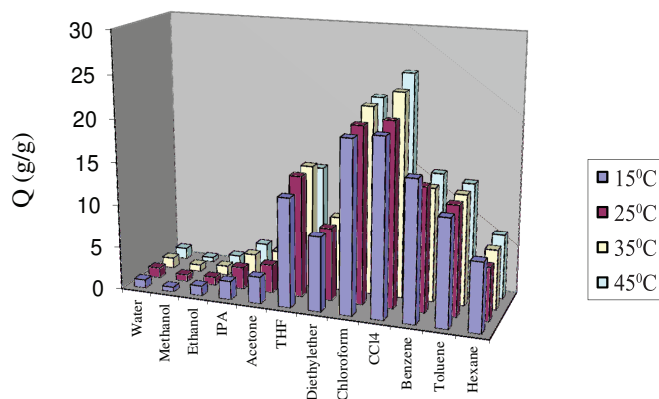
Có thể quan sát thấy bề mặt BF chưa qua xử lý nhẵn do sự che phủ vốn có của sáp thực vật. Sau phản ứng trùng hợp ghép, copolyme ghép được phân bố đồng thể hơn trên bề mặt của BF và vật liệu chuyển thành polyme mạng không gian đồng thể có cấu trúc xốp. Có thể, điều này mở ra cho vật liệu khả năng giữ một số dung môi trong cấu trúc mạng lưới.

Độ trương trong dung môi hữu cơ

Đặc tính trương của LMA-BF trong các dung môi có độ phân cực khác nhau từ n-hexan tới nước ở 25°C trong khoảng thời gian 48 giờ đã được nghiên cứu (hình 2). Độ hấp thụ tăng khi tăng độ phân cực từ n-hexan và giá trị cực đại đạt được với cacbon tetrachloride. Mặt khác, gel bị co ngót trong những dung môi phân cực hơn. Đặc biệt, gel hấp thụ lượng lớn dung môi clo hóa như chloroform và cacbon tetrachloride. Hơn nữa, LMA-BF trương vừa phải trong các dung môi ete (diethyl ether, THF), hợp chất thơm (benzen, toluen) và dung môi béo (hexane). Trong các dung môi phân cực hơn như nước, ancol (metanol, etanol, isopropanol), xeton (axeton), LMA-BF gần như không trương ($Q < 1$). Đặc tính trương của BA-BF cũng có xu hướng tương tự nhưng độ trương nhỏ hơn LMA-BF (hình 3). Đặc tính trương này của polyme hấp thụ dầu chủ yếu phụ thuộc tính tương hợp của mạch polyme với môi trường. Sợi ghép ankyl acrylat không cho phép các phân tử có độ phân cực cao thâm nhập vào mạng lưới polyme, trong khi các dung môi phân cực được hấp thụ. Sau đó, sự phụ thuộc của độ trương vào nhiệt độ của polyme hấp thụ dầu được khảo sát.



Hình 2: độ trương (Q) của LMA-BF trong dung môi hữu cơ ở các nhiệt độ khác nhau



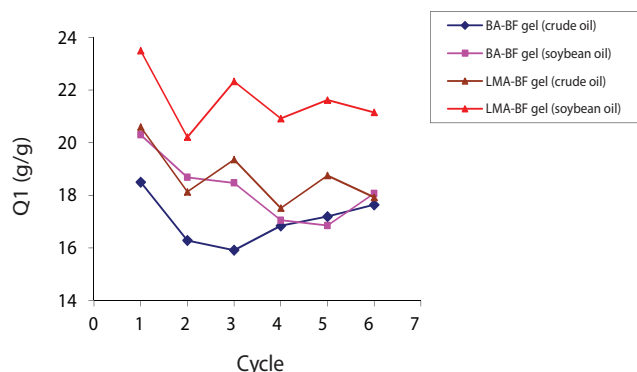
Hình 3: độ trương (Q) của BA-BF trong dung môi hữu cơ ở các nhiệt độ khác nhau

Kết quả được phân loại cho thấy, trong các dung môi sau đây độ trương không thay đổi ở cả nhiệt độ cao và thấp: nước, metanol, etanol, isopropanol, axeton, carbon tetrachloride và n-hexan. Giá trị Q giảm tới đa 25% khối lượng ở các dung môi sau tại nhiệt độ thấp (15°C): THF, diethylether, chloroform, benzene, toluene và hexane. Đặc điểm thứ hai đặc biệt đáng chú ý là sự thay đổi độ trương và màu sắc từ trong suốt tới mờ đục ở 15°C. Hiện tượng chuyển pha này là do sự kết tinh của mạch ankyr dài giữa LMA và BA.

Độ hấp thụ dầu

Như được biểu diễn trên hình 4, độ hấp thụ dầu của BA-BF đối với dầu thô và dầu đậu nành tương ứng là 18,5 và 20,3 g/g trong khi giá trị này ở LMA-BF tương ứng là 20,6 và 23,5 g/g. Điều đó có nghĩa là quá trình trùng hợp ghép rất hữu ích để tạo nên loại vật liệu có hiệu năng hấp thụ dầu cao. Độ hấp thụ dầu của LMA-BF cao hơn BA-BF. Điều này chứng tỏ rằng LMA-BF với mạch ankyr dài hơn có thể cải thiện đáng kể tính kỵ nước và ưa dầu. Bên cạnh đó, có thể thấy rằng vật liệu

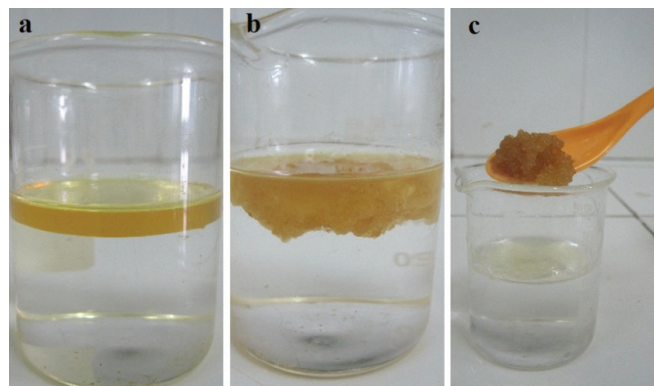
hấp thụ dầu thể hiện khả năng hấp thụ cao với dầu đậu nành, điều này chủ yếu liên quan tới độ nhớt thấp của chúng. Dầu có độ nhớt thấp dễ dàng khuếch tán vào trong mạng lưới và bị giữ lại trong cấu trúc mao quản.



Hình 4: khả năng tái sử dụng của vật liệu hấp thụ dầu

Khả năng tái sử dụng

Khả năng tái sử dụng thay đổi với độ hấp thụ của LMA-BF và BA-BF đối với dầu thô và dầu đậu nành sau 6 chu kỳ hấp thụ/hoàn nguyên được thể hiện trên hình 4.



Hình 5: quá trình làm sạch dầu đậu nành khỏi nước:
(a) Dầu đậu nành nổi trên mặt nước; (b) dầu được hấp thụ bởi LMA-BF;
(c) LMA-BF chứa dầu được vớt ra

Có thể thấy rằng khả năng hấp thụ dầu giảm nhẹ trong toàn bộ chu kỳ và độ hấp thụ dầu giảm không quá 20% sau 6 chu kỳ hấp thụ/hoàn nguyên. Sự giảm độ hấp thụ chủ yếu do dầu còn dư trong mạng lưới của sợi ghép. Quan trọng là khoảng hơn 90% thể tích dầu hấp thụ có thể được thu hồi bằng lọc chân không. Khi chân không được thiết lập trong hệ thống thu hồi dầu, dầu hấp thụ ngay lập tức được nhả ra và chuyển vào bên trong bình chứa từ phễu lọc. Việc thu hồi dầu từ sợi ghép thông qua lực ép cơ học mạnh có thể dẫn tới suy giảm khả năng hấp thụ vốn có của chất hấp thụ

mao quản do biến dạng cơ bất thuận nghịch. Kết quả là vật liệu hấp thụ chỉ có thể sử dụng với số lần hạn chế.

Kết luận

Polyme hấp thụ dầu được tổng hợp bằng phản ứng trùng hợp ghép ankyr acrylat (LMA, BA) lên BF có mặt chất khâu mạch DVB và chất khơi mào AIBN. Đặc tính trương của vật liệu được nghiên cứu là một hàm của độ phân cực dung môi và nhiệt độ. Khả năng hấp thụ dầu và tái sử dụng của vật liệu trong dầu thô và dầu đậu nành cũng được đánh giá. Dầu hấp thụ có thể dễ dàng thu hồi với sự hỗ trợ của máy vắt cơ học đơn giản mà không làm suy giảm độ hấp thụ sau một số lần tái sử dụng. Kết quả cũng cho thấy rằng trùng hợp ghép lên sợi xenlulozơ là một phương pháp hiệu quả

để chế tạo một loại vật liệu hấp thụ dầu sử dụng để loại bỏ dầu tràn quy mô lớn trên bề mặt nước.

Tài liệu tham khảo

- [1] K. Rassiah and M.M.H. Megat Ahmat (2013), *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **7(8)**, 247.
- [2] H.P.S. Abdul Khalil, I.U.H. Bhat, M. Jawaid, A. Zaidon, D. Hermawan, Y.S. Hadi (2012), *Materials and Design*, **42**, 353.
- [3] S. Kalia and M.W. Sabaa (eds.) (2013), *Polysaccharides based graft copolymers*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [4] H. Zhu, Chen S, C. Deng, Y. Huang, H. He, Y.X. Mu, Q. Wu, S. Wang (2011), *Advances in Biomedical Engineering*, **3-5**, 241.
- [5] N.A. Ibrahim, W.M.Z. Wan Yunus, F.A.F. Abu-Ilaiwin, M.Z.A. Rahman, M.B. Ahmad and K.Z.M. Dahlan (2003), *Polymer International*, **52**, 1119.
- [6] Y. Gao, Y. Zhou, X. Zhang, P. Qu (2012), *BioResources*, **7(1)**, 135.

Nghiên cứu cố định Zr(IV) nồng độ thấp trên than hoạt tính theo phương pháp thủy nhiệt trong môi trường NH_3 để hấp phụ arsen trong nước

Đỗ Quang Trung¹, Nguyễn Văn Nội¹, Phạm Thị Vân¹, Đào Thị Phương Thảo^{2*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Khoa Hóa Lý kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật Quân sự

Ngày nhận bài 27.10.2014, ngày chuyển phản biện 30.10.2014, ngày nhận phản biện 25.11.2014, ngày chấp nhận đăng 1.12.2014

Vật liệu hấp phụ Zr(IV) cố định trên than hoạt tính để loại bỏ arsen trong nước có diện tích bề mặt riêng lớn (766,922 m^2/g), độ bền cao đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường NH_3 . Ảnh hưởng của các điều kiện thủy nhiệt như thời gian, nhiệt độ, nồng độ NH_3 , hàm lượng Zr(IV) đã được nghiên cứu. Tải trọng hấp phụ lớn nhất của vật liệu là 10,98 mg/g . Các đặc tính của vật liệu được đánh giá bằng các phép đo phổ nhiễu xạ tia X, phân tích nhiệt TGA, phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ BET, phương pháp phân tích phổ tán xạ năng lượng EDS.

Từ khóa: amoniac, arsen, than hoạt tính, thủy nhiệt, zirconi.

Chỉ số phân loại 1.4

INVESTIGATION OF THE IMMOBILIZATION OF Zr(IV) AT LOW CONCENTRATION ON ACTIVATED CARBON BY THE HYDROTHERMAL METHOD WITH NH_3 MEDIUM FOR THE ADSORPTION OF ARSENIC IN WATER

Summary

The adsorbent Zr(IV) immobilized on activated carbon for the removal of As(III) in water with large surface area and high thermal stability has been synthesized by the hydrothermal method in NH_3 medium. The obtained material has the specific surface area of 766.922 m^2/g . The effects of different factors in the hydrothermal process such as temperature, time, the concentration of NH_3 , the concentration of Zr(IV) have been studied. The maximum adsorption capacity of the material has been 10.98 mg/g . The characteristics of the material have been tested by X-ray diffraction (XRD), adsorption - desorption N_2 -isotherms (BET), thermogravimetric analysis (TGA) and energy dispersive spectroscopy (EDS).

Keywords: activated carbon, ammonia, arsenic, hydrothermal, zirconium.

Classification number 1.4

Mở đầu

Trong thời gian gần đây, việc nghiên cứu xử lý arsen trong nước là một trong những vấn đề rất được quan tâm. Sự có mặt của arsen trong nước là do quá trình tự nhiên, các phản ứng hóa học, hoạt động sinh hóa, sự cháy nhiên liệu, núi lửa, đào vàng, phân bón... và các hoạt động của con người [1, 2]. Arsen tồn tại ở dạng As(III), As(V) phụ thuộc vào pH và các điều kiện oxy hóa khử. As(III) độc hơn As(V) vì As(III) tạo liên kết đơn và có ái lực cao hơn với các nhóm sunfuryl hydro, có phản ứng với nhiều loại protein và ngăn cản hoạt tính của chúng. As(III) bền hơn As(V) vì cấu hình electron của nó. Arsen gây ung thư da, phổi... Do độc tính của arsen mà Tổ chức Y tế thế giới (WHO), Tổ chức Bảo vệ môi trường của Mỹ (US-EPA) và Trung tâm Kiểm soát ô nhiễm đã đưa ra mức độ giới hạn của arsen trong nước là 0,01-0,05 mg/l [3]. Để xử lý arsen có rất nhiều phương pháp (như hấp phụ, đông kết tủa, cộng kết, trao đổi ion và oxy hóa khử) đã được công bố. Trong số các phương pháp đó, hấp phụ là phương pháp lý tưởng. Các hợp chất Zr(IV) có khả năng hấp phụ arsen tốt nhưng

*Tác giả chính: email: thaodpa@gmail.com

để giảm giá thành vật liệu và tăng diện tích bề mặt hấp phụ mà không phá vỡ cấu trúc của vật liệu, chúng tôi đã nghiên cứu cố định Zr(IV) trên chất mang là than hoạt tính theo phương pháp thủy nhiệt trong dung dịch NH_3 để xử lý asen trong nước. Nghiên cứu đã lựa chọn than hoạt tính làm chất mang để cố định Zr(IV), bởi than hoạt tính có diện tích bề mặt hấp phụ lớn, làm tăng tải trọng hấp phụ của vật liệu, giá thành rẻ, dễ sử dụng và thân thiện với môi trường. Mặt khác, nghiên cứu cũng chọn phương pháp thủy nhiệt để điều chế vật liệu, vì phương pháp này có tốc độ tăng thể tích nhiệt lớn, tốc độ phản ứng tăng nhanh, tạo được hệ dung dịch phản ứng đồng nhất, giữ được cấu trúc tinh thể của vật liệu không bị phá vỡ, khả năng tái sinh vật liệu cao [4, 5].

Thực nghiệm

Hóa chất và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất sử dụng trong thực nghiệm: $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, As_2O_3 , dung dịch H_2SO_4 98%, dung dịch HNO_3 63%, dung dịch NH_3 28%, dung dịch HCl 37%, cồn 96°, SnCl_2 ... tinh khiết phân tích (Merck), than hoạt tính Trà Bắc.

Hàm lượng Zr và cấu trúc bề mặt vật liệu được xác định bằng phân tích tán xạ năng lượng tia X (EDS). Dạng tồn tại của Zr được xác định bằng phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Diện tích bề mặt hấp phụ được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ (BET). Tải trọng hấp phụ cực đại được xác định theo mô hình đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.

Tổng hợp vật liệu than hoạt tính có gắn zircon

Than hoạt tính có kích thước 1-1,5 mm, trước khi dùng được hoạt hóa bằng cách: ngâm rửa bằng nước cất đun sôi trong 3 h. Sau đó đun tiếp trong dung dịch HNO_3 63% trong 3 h rồi ngâm trong 24 h để làm tăng thể tích và đường kính lỗ xốp của than, tăng khả năng gắn kết Zr(IV). Than sau khi hoạt hóa được rửa sạch về môi trường pH=7 và đem sấy khô (ký hiệu AC).

Chuẩn bị các mẫu như bảng 1, rồi đem lắc các mẫu trong 5 h. Sau 5 h thêm vào mỗi mẫu dung dịch NH_3 3M. Điều chỉnh dung dịch đạt pH=4 để kết tủa lớn nhất [6] và tiến hành thủy nhiệt ở 150°C trong 10 h.

Bảng 1: chuẩn bị các mẫu vật liệu

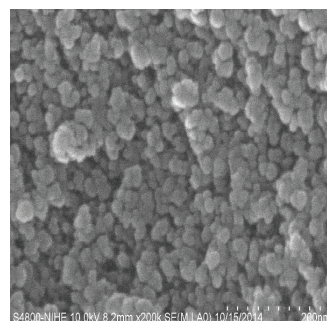
Mẫu	AC-N ₁	AC-N ₂	AC-N ₃	AC-N ₄	AC-N ₅	AC-N ₆
	10 g AC	10 g AC	10 g AC	10 g AC	10 g AC	10 g AC
Dung dịch Zr(IV) 0,008M	40 ml	80 ml	120 ml	160 ml	200 ml	240 ml
% Zr	0,291%	0,58%	0,868%	1,154%	1,439%	1,27%

Kết quả và thảo luận

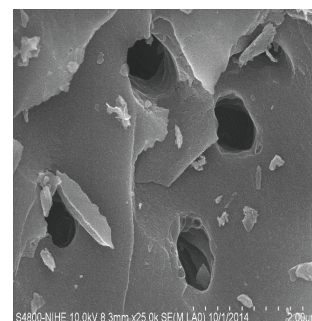
Đặc tính của vật liệu AC-Zr(IV)

Chúng tôi khảo sát đặc tính của vật liệu thủy nhiệt ở 150°C, trong 10 h với nồng độ NH_3 3M và phần trăm Zr(IV) có trong vật liệu 1,439% (ký hiệu AC-N₅) để kiểm tra các đặc trưng của vật liệu.

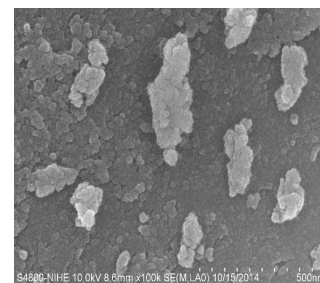
Kết quả chụp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS):



Hình 1: bề mặt của vật liệu AC-N₅



Hình 2: bề mặt của vật liệu AC



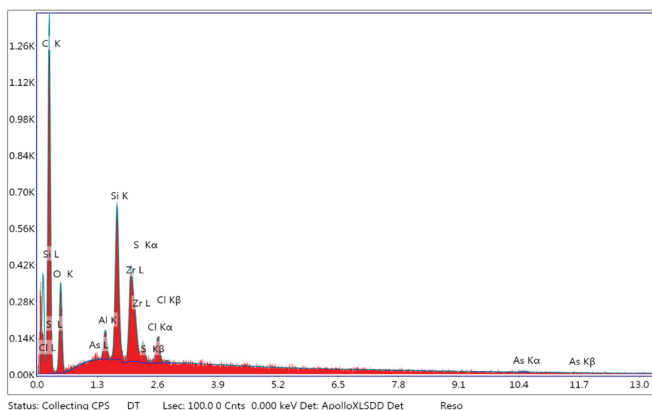
Hình 3: bề mặt của vật liệu AC-N₅ sau khi hấp phụ asen

Kết quả chụp bề mặt vật liệu cho thấy: trên vật liệu AC thì bề mặt vật liệu chắc, nhẵn và đặc khít, chỉ có các lỗ trống trên bề mặt của vật liệu. Còn ở vật liệu AC gắn Zr(IV) thì bề mặt vật liệu tạo các hạt xốp đồng đều, có nhiều khe rãnh và lỗ trống làm tăng diện tích bề mặt hấp phụ của vật liệu, có các hợp chất của Zr(IV) bám trên bề mặt của vật liệu. Trên ảnh SEM chụp bề mặt vật liệu sau khi hấp phụ asen cho thấy bề mặt vật liệu xuất hiện từng đám phức chất Zr(IV) với các dạng của asen bám dính trên bề mặt của than. Từ kết quả này có thể khẳng định, vật liệu AC-N₅ đã hấp phụ asen.



Hình 4: kết quả chụp EDX phân tích thành phần nguyên tố của vật liệu AC-N₅

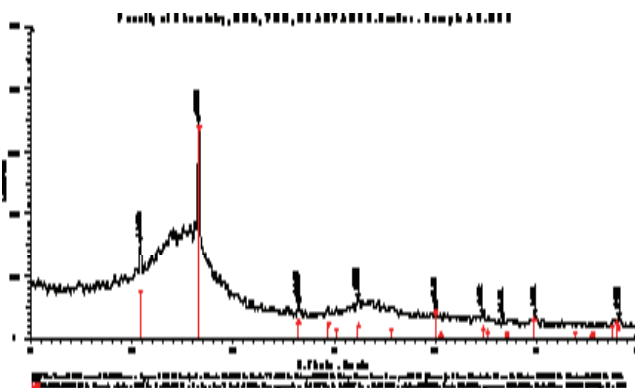
Từ hình 4 cho thấy, vật liệu có chứa thành phần phần trăm về khối lượng của các nguyên tố: Zr 0,29%, C 84,04%, O 13,82%, Si 0,39% và 0,02% là các nguyên tố khác. Qua kết quả thu được, chúng tôi khẳng định đã gắn được Zr(IV) trên bề mặt của vật liệu.



Hình 5: kết quả chụp EDX phân tích thành phần nguyên tố của vật liệu AC-N₅

Từ hình 5 cho thấy, khi phân tích phổ thành phần phần trăm của nguyên tố sau khi đã hấp phụ arsen có thấy sự xuất hiện của pic As, chứng tỏ vật liệu AC-N₅ đã hấp phụ arsen.

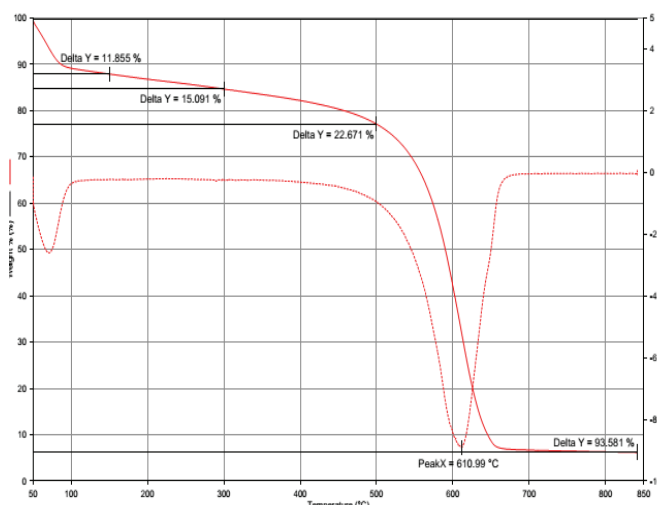
Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD):



Hình 6: kết quả nhiễu xạ tia X của vật liệu

Kết quả chụp nhiễu xạ tia X (hình 6) không thấy xuất hiện pic đặc trưng của các dạng tinh thể ZrO₂, điều này chứng tỏ Zr(IV) tồn tại trên vật liệu ở dạng vô định hình Zr(OH)_xO_y.

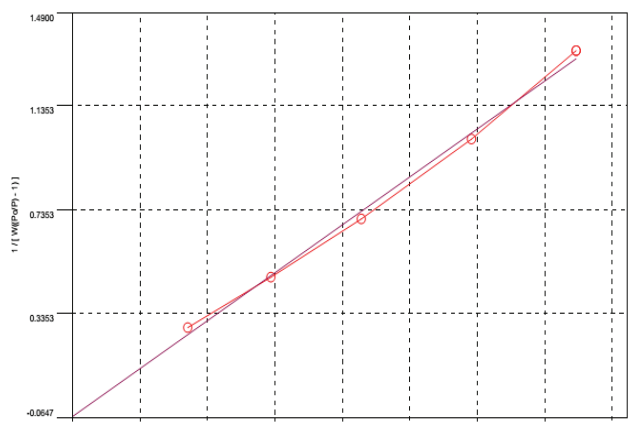
Kết quả phân tích nhiệt TGA:



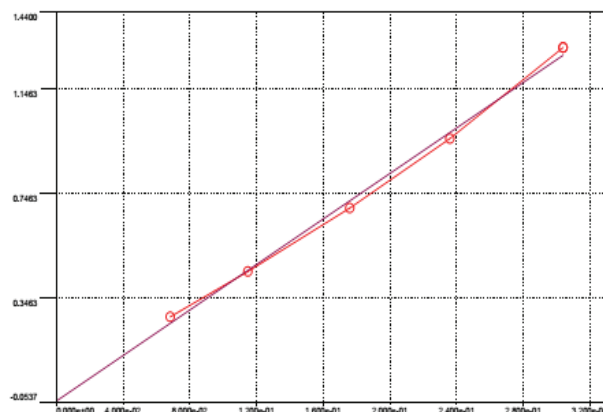
Hình 7: kết quả phân tích nhiệt của vật liệu

Từ hình 7 cho thấy, tốc độ tăng nhiệt 10°C/phút, trong môi trường không khí có sự giảm khối lượng của vật liệu. Ở 50-150°C sự giảm khối lượng là 11,855% là do sự tách nước trong than. Ở 150-300°C, 3,236% khối lượng vật liệu giảm là do sự mất nước tạo liên kết với Zr(IV). Ở nhiệt độ 300-500°C, 7,58% khối lượng bị giảm là do sự cháy của than, từ 500-650°C sự giảm khối lượng đáng kể có thể do sự biến đổi dạng cấu trúc của Zirconium và sự cháy hoàn toàn của than. Do vậy, chúng tôi dự đoán Zr(IV) tồn tại trên vật liệu ở dạng vô định hình Zr(OH)_xO_y.

Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ (BET):

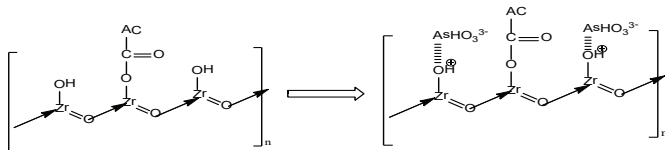


Hình 8: kết quả chụp BET của vật liệu AC gắn Zr(IV)



Hình 9: kết quả chụp BET của vật liệu AC

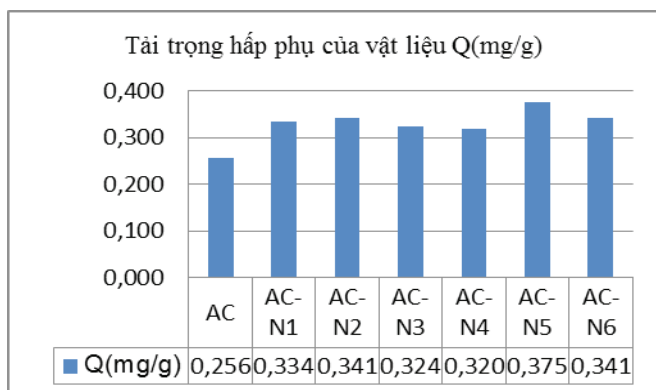
Cấu trúc lỗ xốp trung bình của vật liệu được khẳng định dựa trên đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 . Các kết quả tính toán từ đường hấp phụ - giải hấp phụ N_2 cho thấy diện tích bề mặt hấp phụ của vật liệu AC- N_5 là 766,922 m^2/g , thể tích lỗ xốp là 0,364 cm^3/g . Diện tích bề mặt hấp phụ của vật liệu AC là 809,069 m^2/g , thể tích lỗ xốp là 0,305 cm^3/g , diện tích bề mặt của ZrO_2 là 172 m^2/g [1]. Như vậy, vật liệu tổng hợp được có sự thay đổi diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp. Trên bề mặt vật liệu AC-Zr(IV), các nhóm carboxyl của bề mặt AC đã tạo liên kết với Zr(IV) tạo ra vật liệu có khả năng hấp phụ asen theo cơ chế tạo phức như sau:



Ảnh hưởng của các yếu tố tới quá trình điều chế vật liệu

Ảnh hưởng của lượng Zr(IV) 0,008M:

Vật liệu AC, AC- N_1 , AC- N_2 , AC- N_3 , AC- N_4 , AC- N_5 , AC- N_6 đem hấp phụ asen 10 ppm trong 6 h. Tải trọng hấp phụ của vật liệu được thể hiện ở hình 10.

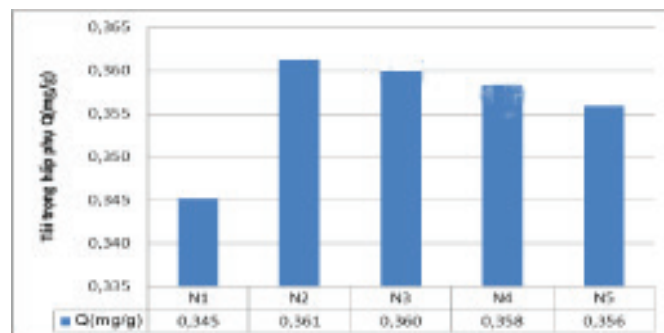


Hình 10: tải trọng hấp phụ của vật liệu ở các thể tích Zr(IV) khác nhau

Từ kết quả thu được ở hình 10 cho thấy, các vật liệu AC có gắn Zr(IV) có khả năng hấp phụ asen cao hơn AC. Hàm lượng Zr(IV) gắn trên AC ở các mẫu là khác nhau nên khả năng hấp phụ asen của các vật liệu là khác nhau. Kết quả thu được cho thấy vật liệu gắn 1,439% Zr(IV) (theo lý thuyết) có khả năng hấp phụ asen tốt nhất. Có thể do với hàm lượng 1,439% Zr(IV) vừa đủ phân bố đều trên bề mặt của AC đã làm tăng tải trọng hấp phụ của vật liệu nên vật liệu AC- N_5 có khả năng xử lý tốt hơn các vật liệu khác. Nếu hàm lượng Zr(IV) tăng thì diện tích bề mặt của vật liệu giảm. Còn lượng Zr(IV) chưa đủ thì tải trọng hấp phụ chưa cao.

Ảnh hưởng của nồng độ NH_3 :

Trong quá trình tổng hợp vật liệu AC- N_5 như trên với hàm lượng của Zr(IV) là 1,439%, chúng tôi thay đổi nồng độ dung dịch NH_3 lần lượt là 2M, 3M, 4M, 6M, 8M; ký hiệu các mẫu lần lượt là N_1 , N_2 , N_3 , N_4 , N_5 . Vật liệu thu được đem hấp phụ asen 10 ppm. Tải trọng hấp phụ asen của các vật liệu được biểu diễn ở hình 11.



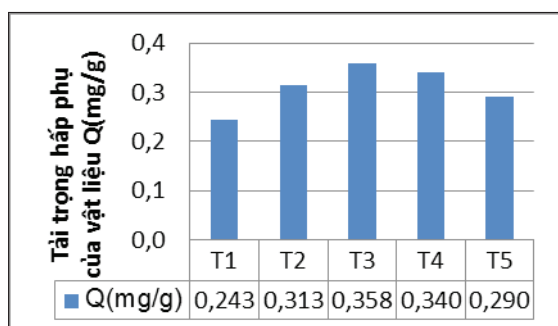
Hình 11: tải trọng hấp phụ của vật liệu ở các nồng độ NH_3 khác nhau

Chúng tôi tiến hành thủy nhiệt trong môi trường NH_3 do NH_3 vừa là môi trường để hoạt hóa bề mặt của vật liệu, vừa đóng vai trò đồng kết tủa Zr(IV) và dung dịch

NH_3 phân cực nên khả năng hòa tan các chất nhanh hơn, làm cho dung dịch phản ứng nhanh trở thành một hệ đồng nhất. Từ hình 11 cho thấy, khi thay đổi nồng độ NH_3 thì khả năng hấp phụ arsen của vật liệu thay đổi. Với nồng độ NH_3 khác nhau sẽ kết tủa lượng Zr(IV) khác nhau, dẫn đến hiệu quả hấp phụ khác nhau. Với lượng NH_3 chưa đủ thì bề mặt vật liệu chưa được hoạt hóa tối đa và lượng Zr(IV) chưa kết tủa hoàn toàn. Với lượng NH_3 dư thì có khả năng Zr(IV) sẽ kết hợp với các phối tử NH_3 tạo phức làm giảm khả năng hấp phụ của vật liệu. Các kết quả cho thấy vật liệu hấp phụ với nồng độ NH_3 3M có khả năng hấp phụ arsen tốt nhất.

Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt:

Trong quá trình tổng hợp vật liệu AC-N_5 , chúng tôi thay đổi nhiệt độ lần lượt là: 100°C , 120°C , 150°C , 180°C , 200°C ; ký hiệu lần lượt là T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_5 . Vật liệu thu được đem hấp phụ arsen 10 ppm. Tải trọng hấp phụ arsen của các vật liệu được biểu diễn ở hình 12.

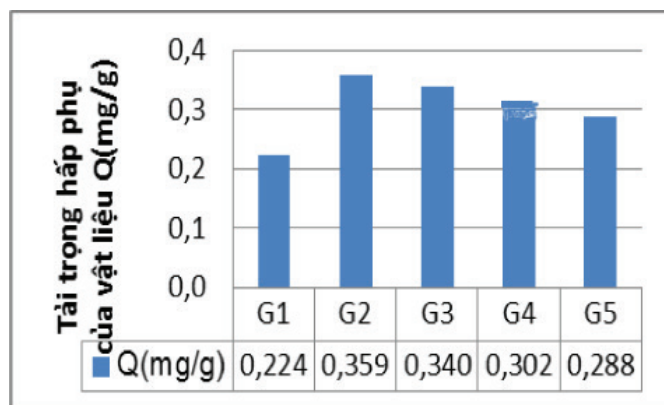


Hình 12: tải trọng hấp phụ của vật liệu ở các nhiệt độ khác nhau.

Các hợp chất Zr(IV) cố định trên than hoạt tính ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau có thể chuyển thành các dạng thù hình khác nhau. Mặt khác, sự tách nước của dạng vô định hình $\text{Zr(OH)}_x\text{O}_y$ dẫn đến hiệu quả hấp phụ khác nhau. Ở nhiệt độ thấp thì vật liệu thu được có gần Zr(IV) tồn tại chủ yếu ở dạng $\text{Zr(OH)}_x\text{O}_y$, ở nhiệt độ cao một phần $\text{Zr(OH)}_x\text{O}_y$ bị tách nước tạo dạng sol gel. Từ kết quả thu được cho thấy vật liệu thủy nhiệt ở 150°C cho khả năng xử lý arsen tốt hơn so với các vật liệu ở các nhiệt độ khác.

Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt:

Quá trình tổng hợp vật liệu AC-N_5 , chúng tôi thay đổi thời gian thủy nhiệt vật liệu lần lượt là 8 h, 10 h, 12 h, 14 h, 16 h; ký hiệu vật liệu là G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , G_5 . Vật liệu thu được đem hấp phụ arsen 10 ppm. Tải trọng hấp phụ arsen được biểu diễn ở hình 13.

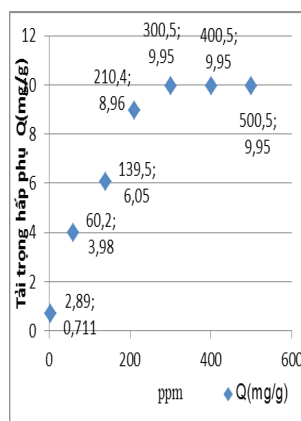


Hình 13: tải trọng hấp phụ của vật liệu ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau

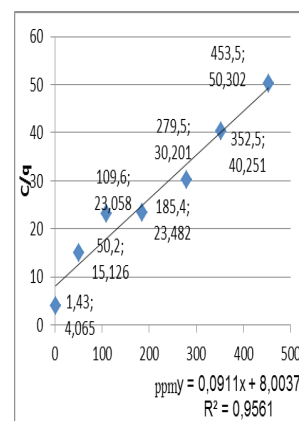
Từ kết quả thu được cho thấy, vật liệu thủy nhiệt ở 150°C trong 10 h cho khả năng xử lý arsen tốt nhất và hiệu suất xử lý cao hơn so với các mẫu khác. Trong một thời gian thủy nhiệt vừa đủ xảy ra sự phân bố và phối trộn của than và Zr(IV) theo một tỷ lệ hợp lý làm tăng tải trọng hấp phụ của vật liệu. Hơn nữa, Zr(IV) có liên kết vật lý yếu nên thời gian thủy nhiệt dài sẽ làm đứt gãy các liên kết của Zr(IV) với than và làm biến đổi dạng tồn tại của Zr(IV) , do đó làm hiệu quả xử lý của vật liệu giảm.

Ảnh hưởng của nồng độ arsen tới tải trọng hấp phụ của vật liệu

Nghiên cứu thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu, chúng tôi xác định được thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu là 6 h. Do đó tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ arsen tới tải trọng hấp phụ của vật liệu bằng việc đem vật liệu AC-N_5 lắc trong dung dịch arsen có nồng độ ban đầu từ 10-600 ppm, trong 6 h. Tải trọng hấp phụ của vật liệu được thể hiện trên hình 14.



Hình 14: đường đẳng nhiệt hấp phụ của vật liệu



Hình 15: đường thẳng xác định hệ số của phương trình Langmuir

Từ hình 14 và hình 15, tính được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu theo mô hình Langmuir.

$$C_r = C_m \cdot \frac{bC_l}{1 + b.C_l}$$

Trong đó: C_m : dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); C_r , C_l : dung lượng hấp phụ và nồng độ dung dịch tại thời điểm cân bằng; b : hệ số của phương trình Langmuir (được xác định từ thực nghiệm).

Các kết quả thực nghiệm phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu $Q_{\max} = 10,98 \text{ mg/g}$.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu mới Zr(IV) cố định trên than hoạt tính (AC-N₃) đã được tổng hợp, được dùng để loại bỏ asen ra khỏi nước. Vật liệu điều chế được có diện tích bề mặt lớn nhất là 766,922 m²/g. Tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu $Q_{\max} = 10,98 \text{ mg/g}$. Các điều kiện thủy nhiệt ảnh hưởng tới khả năng xử lý asen của vật liệu như: nhiệt độ, thời gian, nồng độ NH₃ đã được nghiên cứu. Vật liệu thu được có hàm lượng Zr(IV) là 1,439%, với nhiệt độ thủy nhiệt ở 150°C, trong 10 h, nồng độ NH₃ 3M cho khả năng hấp phụ asen tốt hơn so với các mẫu vật liệu còn lại và so với than hoạt tính. Zr(IV) ở dạng vô định hình đã được gắn lên than hoạt tính. Trong thời gian tới, chúng tôi sẽ

nghiên cứu các điều kiện thích hợp để gắn được tinh thể ZrO₂ lên AC.

Tài liệu tham khảo

- [1] J.M.E. Matos, F.M. Anjos Júnior, L.S. Cavalcante, V. Santos, S.H. Leal, L.S. Santos Jusnior, M.R.M.C. Santosa, E. Longo (2009), "Reflux synthesis and hydrothermal processing of ZrO₂ nanopowders at low temperature", *Materials Chemistry and Physics*, **117**, 455-459.
- [2] Mariana Bustoa, Kiyoyuki Shimizu, Carlos R. Vera, Javier M. Grau, Carlos L. Pieck, Miguel A. D'Amatoa, M.T. Causa, M. Tovar (2008), "Influence of hydrothermal aging on the catalytic activity of sulfated zirconia", *Applied Catalysis A: General*, **348**, 173-182.
- [3] Michael Berg, Hong Con Tran, Thi Chuyen Nguyen, Hung Viet Pham, Roland Schertenleib, and Walter Giger (2001), "Arsenic Contamination of Groundwater and drinking Water in Vietnam: A Human Health Threat", *Environmental Science and Technology*, **35** (13), pp.2621-2626.
- [4] T. Caillot, Z. Salama, N. Chanut, F.J. Cadete Santos Aires, S. Bennici, A. Auroux (2013), "Hydrothermal synthesis and characterization of zirconia based catalysts", *Journal of Solid State Chemistry*, **203**, 79-85.
- [5] K.G. Kanade, J.O. Baeg, S.K. Apte, T.L. Prakas, B.B. Kale (2008), "Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia by hydrothermal method", *Materials Research Bulletin*, **43**, 723-729.
- [6] Gong-Yi Guo, Yu-Li Chen, Wei-Jiang Ying (2004), "Thermal, spectroscopic and X-ray diffractational analyses of zirconium hydroxides precipitated at low pH values", *Materials Chemistry and Physics*, **84**, 308-314.

Sử dụng kênh coastal aerosol và cirrus để khử haze cho ảnh Landsat 8 OLI

Phạm Bách Việt¹, Nguyễn Duy Khang², Hoàng Phi Phụng^{3*}

¹Trường Đại học Khoa học Xã hội và Nhân văn, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Trung tâm Viễn thám và Hệ thống tin Địa lý, Viện Địa lý Tài nguyên TP Hồ Chí Minh

³Trung tâm Ứng dụng Công nghệ Vệ tinh miền Nam, Trung tâm Vệ tinh Quốc gia

Ngày nhận bài 28.1.2015, ngày gửi phản biện 2.2.2015, ngày nhận phản biện 15.3.2015, ngày chấp nhận đăng 31.3.2015

Dữ liệu ảnh quang học thường bị ảnh hưởng bởi hiện tượng mây mỏng và sương mù làm giảm đáng kể chất lượng ảnh. Do đó, việc hiệu chỉnh khí quyển để làm giảm ảnh hưởng hiện tượng sương mù, mây mỏng và bóng mây trở thành một nhu cầu cần thiết. Đặc biệt, Việt Nam nằm ở khu vực nhiệt đới gió mùa, thường xuyên bị ảnh hưởng của mây vào mùa mưa, dẫn đến làm giảm chất lượng ảnh thu nhận được. Bài báo này đề nghị phương pháp bán thực nghiệm để loại bỏ ảnh hưởng của sương mù (haze) cho dữ liệu đa phổ Landsat 8 OLI. Thuật toán này sẽ sử dụng kênh Cirrus và kênh Coastal Aerosol để hiệu chỉnh loại bỏ ảnh hưởng của haze trong ảnh đã được định chuẩn. Nghiên cứu này sử dụng phương pháp hồi quy đa biến để tính toán giá trị phản xạ hiệu chỉnh do ảnh hưởng của haze; đồng thời sử dụng dữ liệu ảnh không haze so sánh với dữ liệu ảnh sau hiệu chỉnh haze để đánh giá kết quả.

Từ khóa: kênh Cirrus, kênh Coastal Aerosol, khử haze, Landsat 8 OLI, thuật toán.

Chỉ số phân loại 1.5

USING COASTAL AEROSOL AND CIRRUS TO DEHAZE FOR LANDSAT 8 OLI IMAGERY

Summary

Optical image data are often affected by the phenomena of haze and cloud which significantly reduce the quality of images, particularly in remote sensing imagery to identify objects on the ground. Therefore, atmospheric correction to reduce the effects of haze, cloud and shadow is a necessary requirement. Vietnam is located in the tropical monsoon region where is frequently affected by clouds during the rainy season and even in the dry season, thereby the quality of acquired images is reduced. This paper proposes a algorithm to remove the effects of haze for multispectral images of Landsat 8 OLI. This algorithm uses Coastal Aerosol and Cirrus bands to remove the effects of haze on images. Multivariable linear regression analysis is used to compute reflectance values due to the effects of haze. This study also makes comparisons of non-haze and dehazed images to assess the proposed algorithm.

Keywords: algorithm, Cirrus band, Coastal Aerosol, dehaze, Landsat 8 OLI.

Classification number 1.5

Mở đầu

Trong những năm gần đây ảnh viễn thám, đặc biệt là ảnh viễn thám quang học được sử dụng rộng rãi trong nhiều ứng dụng. Các ảnh viễn thám quang học có chu kỳ lặp lại khoảng vài ngày đến vài chục ngày thu nhận một ảnh ở cùng một khu vực, tuy nhiên chất lượng của dữ liệu ảnh thu nhận lại thường phụ thuộc vào các điều kiện khí quyển. Năng lượng bức xạ của sóng điện từ mà vệ tinh thu nhận được phải truyền qua bầu khí quyển, trong quá trình này sóng điện từ có các tương tác với các thành phần có trong bầu khí quyển tạo ra các hiệu ứng khí quyển. Một trong những hiệu ứng cần chú ý nhất là việc xuất hiện sương mù (haze) trên ảnh vệ tinh. Haze hình thành từ các loại bụi, khói và các phần tử chất rắn khác lơ lửng trong bầu khí quyển với kích thước xấp xỉ 0,1 μm hoặc khi độ ẩm trong bầu khí quyển tăng, có ngưng tụ hơi nước thì bao gồm luôn cả các giọt hơi nước và kích thước hạt không vượt quá 10 μm (Michael and Klaus-Peter, 2010). Các hạt với kích thước rất nhỏ này gây ra hiệu ứng

*Tác giả chính: hoangphiphung@gmail.com

tán xạ ánh sáng, trong đó có tán xạ Rayleigh, làm giảm độ trong của bầu khí quyển, giảm độ rõ trong khoảng bước sóng nhìn thấy, mà các bước sóng xanh, tím bị ảnh hưởng của hiệu ứng này rất mạnh, làm suy giảm chất lượng của ảnh vệ tinh (Lew, 2001; Makarau et al, 2013) và cần phải được hiệu chỉnh về mặt khí quyển nhằm khôi phục chất lượng ảnh (Du and Gower, 2000; Teillet, 1997).

Có nhiều phương pháp và cách tiếp cận để loại bỏ haze ra khỏi ảnh vệ tinh. Cách đơn giản nhất là giả sử rằng haze là đồng nhất về mặt cấu trúc trên toàn khu vực quan sát, độ dày là mỏng, như vậy có thể sử dụng những mô hình và kỹ thuật hiệu chỉnh khí quyển đã từng tồn tại, như sử dụng các dữ liệu khí tượng đại diện cho cả ảnh và các hiệu chỉnh khí quyển dựa trên ảnh và giả sử điều kiện khí quyển là như nhau (Teillet, 1997; Chavez, 1988; Kaufman and Sendra, 1988; Kaufman et al, 1997). Các kỹ thuật xử lý cho thấy đây là phương pháp tốt cho trường hợp haze mỏng phân bố đồng nhất. Tuy nhiên, trong thực tế sự phân bố về mặt không gian và cấu trúc của haze là không đồng nhất. Do đó, các kỹ thuật này không thể áp dụng để khử haze cho ảnh vệ tinh bị ảnh hưởng do điều kiện khí quyển không đồng nhất, mà phải sử dụng các cách tiếp cận khác và phải phát triển những kỹ thuật có khả năng xác định và hiệu chỉnh được sự phân bố không đồng đều của haze xuất hiện trong ảnh (Aliaksei et al, 2014; Liang et al, 2001; Liang et al, 2002).

Những kỹ thuật để xác định phân bố của haze theo không gian bằng cách sử dụng các kênh ảnh ở bước sóng nhìn thấy đã được phát triển. Chẳng hạn các kỹ thuật được đưa ra cho ảnh Landsat như chuyển đổi Tasselled Cap (TC) (Richter, 1996; Crist and Cicone, 1984), mô hình Haze Optimized Transformation (HOT) (Zhang et al, 2002; Moro and Halounova, 2007), trích xuất đối tượng tối - Dark Object Subtraction (DOS) (Aliaksei et al, 2014) và sau này được cải tiến bởi Chavez (1986 and 1988), sử dụng phương pháp Dark Channel Prior (He et al, 2009) và sau này được cải tiến bằng cách kết hợp với phép lọc Gaussian (Sandeep, 2014). Trong đó, kỹ thuật DOS có thể áp dụng cho các ảnh có độ phân giải không gian trung bình đến cao (Aliaksei et al, 2014), ngoài ra đối với ảnh viễn thám độ phân giải cao còn sử dụng Semi-physical Haze Model để khử haze (Changmiao and Ping, 2014). Đối với ảnh Landsat 8 OLI hiện nay có thêm hai kênh phổ là các kênh 1 (0,433-0,453 μm) hay còn được gọi là kênh xanh tím (deep blue) hoặc Coastal/Aerosol chuyên quan trắc vùng nước cận ven biển và các chất khí, bụi trong bầu

khí quyển và kênh 9 (1,360-1,390 μm) chuyên thu ảnh mây Cirrus (Charlie, Landsat Science; USGS, 2013), mà các dữ liệu Landsat 7 trở về trước không có 2 kênh này. Đặc biệt là dữ liệu ảnh vệ tinh Landsat 8 được sử dụng phổ biến và là dữ liệu miễn phí hoàn toàn, phù hợp với các điều kiện nghiên cứu. Điều này làm cơ sở cho nhóm nghiên cứu mong muốn sử dụng thêm thông tin của các kênh phổ kênh 1 và kênh 9 trong thuật toán hiệu chỉnh haze. Haze trong bài báo này được xác định là những đối tượng sương mù che phủ trên ảnh nhưng vẫn có thể nhìn xuyên thấu và thấy được đối tượng dưới bề mặt đất nếu tăng cường chất lượng ảnh; đối với các loại mây khác (cloud) ngăn ánh sáng xuyên qua hoàn toàn thì không áp dụng cho trường hợp nghiên cứu này.

Phương pháp nghiên cứu

Trong nghiên cứu này quy trình khử haze được thực hiện như hình 1.



Hình 1: quy trình thực hiện khử haze trong ảnh Landsat 8 OLI

Dữ liệu sử dụng

Dữ liệu ảnh vệ tinh sử dụng (bảng 1) cho nghiên cứu này là ảnh Landsat 8 đã được xử lý ở mức L1T tiêu chuẩn, hiệu chỉnh hệ thống về bức xạ và hình học (Landsat 8 <http://landsat.usgs.gov/landsat8.php>), số hiệu path-row là 125-052, phủ một phần khu vực Đông Nam Bộ. Phạm vi ảnh khảo sát trong nghiên cứu này được cắt ra là 59 km x 29 km, có phạm vi từ 106°14'52" - 106°47'44" Đông và 11°04'33" - 11°20'52" Bắc. Ảnh được thu thập để xử lý có haze ở các mức độ khác nhau, ảnh được sử dụng để đối chiếu không có haze. Cơ sở chọn hai ảnh này dựa trên chu kỳ lặp lại của vệ tinh Landsat 8 là 16 ngày, hai ảnh không lệch nhau quá một chu kỳ lặp lại nhằm hạn chế các thay đổi về điều kiện khí quyển, các thay đổi của các đối tượng thảm phủ trên bề mặt dẫn đến thay đổi cường độ bức xạ phản

xạ tới bộ cảm. Khu vực chọn để tiến hành xử lý là một phần của tỉnh Bình Dương, hạ lưu hồ Dầu Tiếng, có một đoạn sông Sài Gòn. Thực phủ khu vực này chủ yếu là cây công nghiệp lâu năm (cao su), một phần ven sông Sài Gòn là các loại cây trồng ngắn ngày và các loại đất xây dựng khác. Một cách tổng quát, cả khu vực chọn nghiên cứu là ổn định về loại thực phủ.

Bảng 1: danh sách các ngày ảnh Landsat 8 OLI đã sử dụng

STT	Ngày và thời gian thu nhận (GMT)	Số hiệu	Góc azimuth mặt trời (độ)	Góc độ cao mặt trời (độ)	Ghi chú
1	18/11/2013- 03:15:30	125052	146,954	49,762	Ảnh có haze
2	04/12/2013- 03:15:28	125052	145,716	52,900	Ảnh tham khảo

Mô hình hiệu chỉnh

Nghiên cứu này sử dụng và điều chỉnh mô hình đã được Chavez phát triển (1988). Theo nghiên cứu này, áp dụng cho ảnh có độ phân giải không gian trung bình tới cao, đã giả định rằng khoảng cách từ tất cả các điểm trên bề mặt đất đến bộ cảm là hằng số, cường độ phản xạ mà bộ cảm thu nhận được cho cùng một loại thảm phủ, ở cùng điều kiện khí quyển là có giá trị như nhau. Khi đó bức xạ của bộ cảm nhận được miêu tả như công thức sau:

$$L^{\text{sensor}} = L_0 + HR \quad (1)$$

Trong đó L^{sensor} là bức xạ bộ cảm nhận được; L_0 là tổng bức xạ phản xạ từ bề mặt đất; HR là bức xạ bị ảnh hưởng bởi haze.

Các nghiên cứu của Chavez (1988), Aliaksei và cộng sự (2014) đã tính toán giá trị HR cho haze phụ thuộc vào độ dày của haze (Haze Thickness Map) được gọi là HTM. HTM này được tính toán bằng thuật toán tìm kiếm các phần tử ảnh tối (searching dark pixels). Thường thì thuật toán này sẽ được thực hiện ở kênh mà phản xạ bề mặt đất nhỏ và lớn nhất cho haze, kênh phổ phù hợp là kênh có bước sóng xanh (blue). Do ảnh Landsat 8, bộ cảm OLI có thêm hai kênh thu nhận thông tin bụi, hơi nước trong bầu khí quyển (kênh 1) và mây Cirrus (kênh 9) nên có thể được sử dụng để hiệu chỉnh khí quyển, đặc biệt trong phần ảnh hưởng của haze đối với khí quyển. Do vậy, trong nghiên cứu của chúng tôi sẽ xác định lại HR cho phù hợp với trường hợp này. HR là bức xạ bị ảnh hưởng của haze, giá trị của HR sẽ được xác định thông qua phân tích hồi quy đa biến giữa giá trị bức xạ bị ảnh hưởng của khí quyển với kênh 1 và kênh 9. Như vậy công thức (1) sẽ được điều chỉnh lại theo giá trị phản xạ sau khi đã được định

chuẩn của dữ liệu ảnh Landsat 8 OLI như sau:

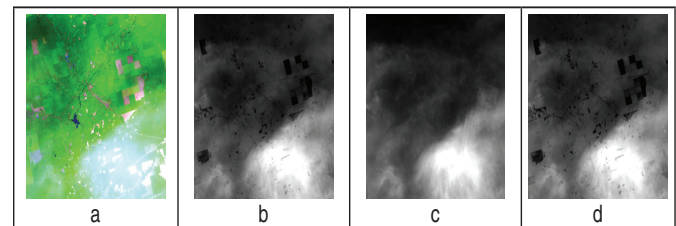
$$R_i^{\text{sensor}}(x,y) = R_i(x,y) + HR_i(x,y) \quad (2)$$

Trong đó $R_i^{\text{sensor}}(x,y)$ là giá trị phản xạ của bộ cảm nhận được, $R_i(x,y)$ là tổng giá trị phản xạ từ bề mặt đất; $HR_i(x,y)$ là giá trị phản xạ do ảnh hưởng haze; x, y là biến số vị trí số hàng và cột của từng phần tử ảnh trong ảnh khi tính toán.

HR

Trong phần này sẽ tính toán giá trị phản xạ (HR) do ảnh hưởng của khí quyển thông qua việc sử dụng kênh 1 và kênh 9. Để xác định giá trị bức xạ do ảnh hưởng của khí quyển HR, một cặp ảnh Landsat 8 có ngày thu nhận lệch nhau một chu kỳ đã được sử dụng. Trong đó, một ảnh có haze, ảnh còn lại là ảnh sạch không có haze. Giả sử rằng có thể tính giá trị phản xạ do ảnh hưởng khí quyển HR' qua công thức (3) để tham khảo. Thực hiện việc lựa chọn các mẫu (khu vực khảo sát ở hình 2) sao cho thỏa mãn các yêu cầu sau để đảm bảo tính giá trị phản xạ do khí quyển gần đúng nhất, gồm: (i) Chọn khu vực mà ảnh sạch không bị mây che dùng để tham khảo, có giá trị phản xạ ở kênh 1 nhỏ hơn 0,12 và nhỏ hơn 0,02 ở kênh 9, dưới hai ngưỡng này được coi như là ảnh sạch không bị mây che; (ii) Chọn những lớp phủ ít bị thay đổi theo thời gian như cây lâu năm, đô thị. Không lấy mẫu ở những khu vực trồng cây ngắn ngày (đất trồng lúa, đồng ruộng ngập nước) hoặc có sự thay đổi sử dụng đất.

$$HR'_i(x,y) = R_i(x,y)[\text{phủ haze}] - R_i(x,y)[\text{không bị phủ haze}] \quad (3)$$

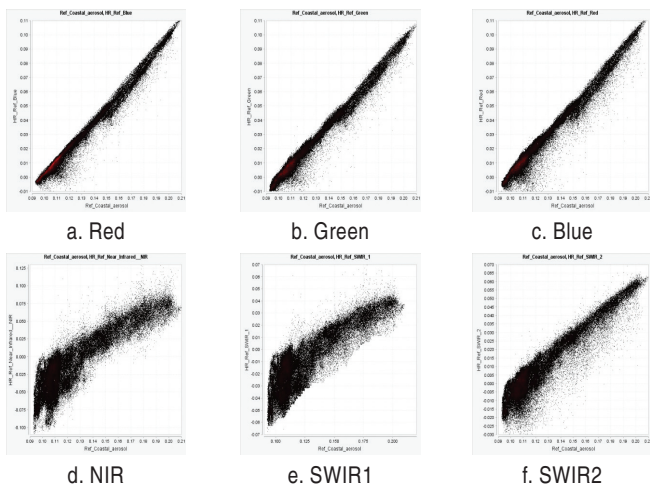


Hình 2: ước lượng giá trị HR trong ảnh Landsat 8 OLI: a) Tổ hợp RGB ảnh có mây ngày 18.11.2013 của các kênh SWIR1, NIR, Red; b) Kênh 1 (Coastal Aerosol); c) Kênh 9 (Cirrus); d) Ảnh HR ở kênh Blue

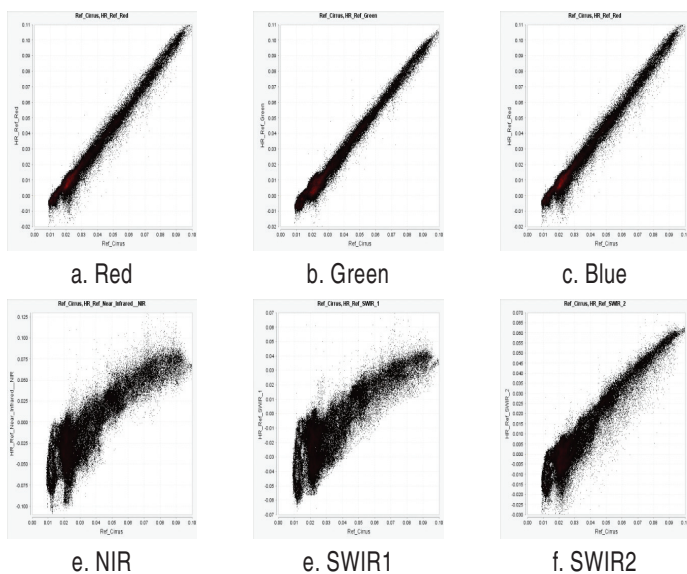
Sau đó tính toán thống kê và vẽ được biểu đồ tán xạ giữa giá trị phản xạ do khí quyển HR'_i với giá trị phản xạ trên kênh 1 và kênh 9 của ảnh có haze. Hình 3 và 4 cho thấy các biểu đồ tán xạ của kênh 1 và kênh 9 với các kênh phản xạ do khí quyển HR'_i . Kết quả phân tích tương quan cho thấy sự tán xạ ở tất cả các kênh đều tuân theo quy luật gần như tuyến tính, do vậy phương trình 4 được sử dụng để tính toán giá trị phản xạ HR

do ảnh hưởng của khí quyển (hình 2). Cuối cùng sử dụng phân tích hồi quy đa biến để xác định các tham số ở phương trình 4 cho từng kênh với dữ liệu đầu vào là các kênh ảnh HR_i; kênh 1 (R₁) và kênh 9 (R₂). Bảng 2 trình bày kết quả hồi quy đa biến với các thông số tương ứng với từng kênh ảnh. Kết quả phân tích cho thấy hệ số xác định giữa giá trị phản xạ của khí quyển HR_i với kênh 1 và kênh 9 khá là cao (trên 0,7). Trong đó, giá trị thống kê p-value nhỏ hơn 0,05 ở tất cả các tham số cho thấy độ ổn định cao của các tham số với khoảng tin cậy trên 95%. Kết quả phân tích cũng cho thấy hệ số xác định thấp hơn ở các kênh hồng ngoại gần và hồng ngoại sóng ngắn.

$$HR_i = a_i + b_i * R_1 + c_i * R_9 \quad (4)$$



Hình 3: biểu đồ tán xạ giữa giá trị phản xạ do khí quyển ở các kênh so với giá trị phản xạ của kênh 1



Hình 4: biểu đồ tán xạ giữa giá trị phản xạ do khí quyển ở các kênh so với giá trị phản xạ của kênh 9

Bảng 2: các thông số xác định phương trình hồi quy ở từng kênh với kênh 1 và kênh 9

	Các tham số			Sai số chuẩn của các tham số			p-value			R ²	Sai số chuẩn của HR	Số phần tử ảnh
	a	b	c	a	b	c	a	b	c			
Blue	-0,05523	0,45994	0,65158	0,00022	0,00283	0,00385	0	0	0	0,978	0,00388	141981
Green	-0,04027	0,23765	0,95127	0,00023	0,00290	0,00395	0	0	0	0,977	0,00398	141981
Red	-0,02659	0,09054	1,16873	0,00028	0,00356	0,00484	0	3,1E-142	0	0,967	0,00488	141981
NIR	-0,22750	1,98999	-0,92848	0,00110	0,01391	0,01890	0	0	0	0,786	0,01903	141981
SWIR1	-0,10486	0,75139	-0,00121	0,00071	0,00902	0,00011	0	0	0,044	0,735	0,01235	141981
SWIR2	-0,02630	0,05616	0,80897	0,00042	0,00528	0,00718	0	2,27E-26	0	0,861	0,00723	141981

Hiệu chỉnh haze

Sau khi tính toán được giá trị hiệu chỉnh haze HR_i(x, y) từ kênh 1 và kênh 9 của ảnh gốc thì giá trị ảnh sau khi hiệu chỉnh haze được tính theo công thức sau:

$$R_i(x, y) = R_{i \text{ sensor}}(x, y) - HR_i(x, y) \quad (5)$$

Trong đó HR_i(x, y) là giá trị phản xạ do ảnh hưởng của haze, R_{i sensor}(x, y) là giá trị phản xạ mà bộ cảm nhận được và R_i(x, y) là giá trị phản xạ của bề mặt đất. Giá trị R_i(x, y) sau khi được hiệu chỉnh với haze thì nên cộng thêm một giá trị phản xạ của các hạt aerosol trong ảnh sạch. Bởi vì ảnh sạch cũng tồn tại một lượng các hạt aerosol. Do đó, các phần tử ảnh nằm ngoài vùng có haze mỏng che phủ của ảnh HR cũng tồn tại một giá trị đại diện cho giá trị phản xạ của các hạt aerosol trong ảnh sạch không có haze. Việc cộng thêm giá trị phản xạ của aerosol của vùng không bị haze được thực hiện theo công thức (6) do Aliaksei và cộng sự (2014) phát triển như sau:

$$R'_i = R_i + \text{abs}(\text{mean}(R_{i \text{ sensor}}[\text{vùng không haze}]) - \text{mean}(R_i[\text{vùng không haze}])) \quad (6)$$

Trong đó: R'_i là giá trị phản xạ sau khi được hiệu chỉnh haze cuối cùng ở kênh i; R_i được tính từ công thức (4); mean(R_{i sensor}[vùng không haze]) là giá trị trung bình phản xạ của ảnh gốc R_{i sensor} ở kênh ảnh thứ i; mean(R_i[vùng không haze]) là giá trị trung bình phản xạ của ảnh R_i được tính từ công thức (4) ở kênh ảnh thứ i; abs là giá trị tuyệt đối.

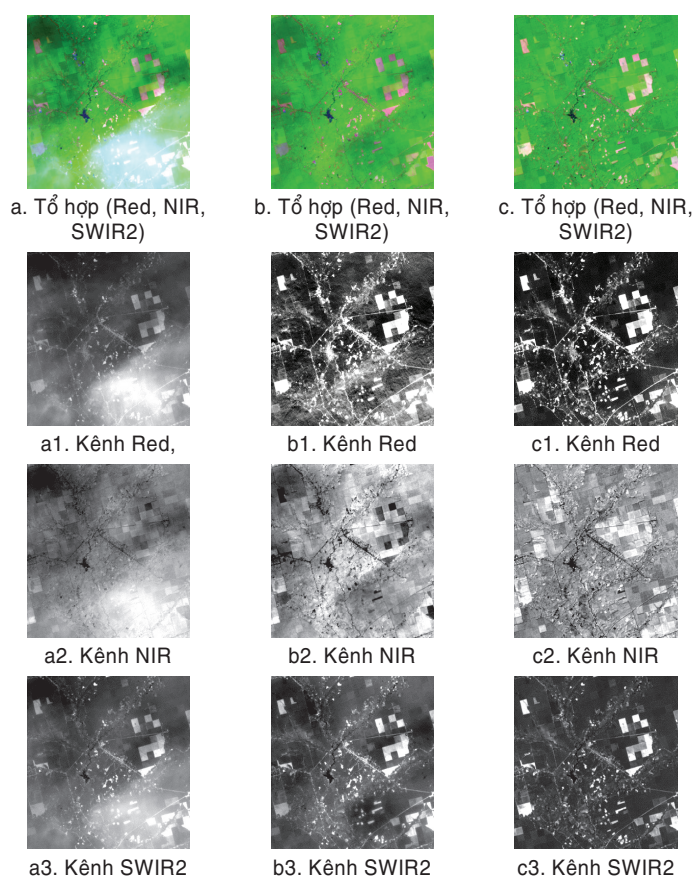
Kết quả và thảo luận

Kết quả ảnh Landsat 8 OLI sau khi hiệu chỉnh haze

Ảnh Landsat 8 OLI thu nhận ngày 18.11.2013 có số hiệu ảnh là 125/052, được phân chia làm hai khu vực thuộc tỉnh Bình Dương. Khu vực 1 (hình 2 và 5) được

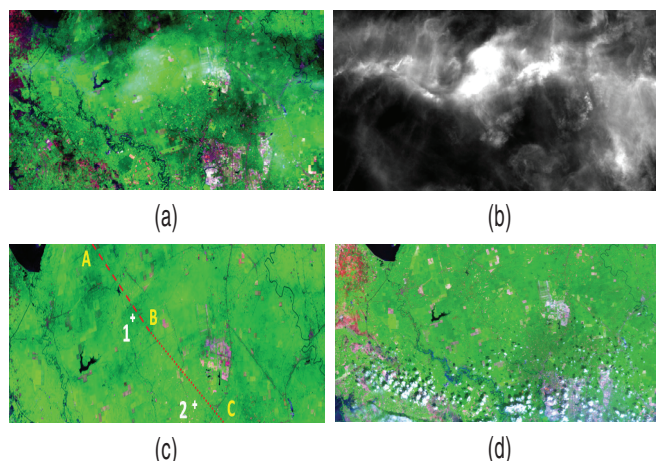
sử dụng để tính toán các giá trị tham số của phương trình hồi quy xác định giá trị hiệu chỉnh do khí quyển ảnh hưởng như được trình bày ở phần trên. Khu vực 2 (hình 6) là khu vực áp dụng các công thức (4), (5) và (6) để đánh giá kết quả xử lý khử haze.

Kết quả hiệu chỉnh ảnh mây ngày 18.11.2013 cho khu vực 1 được trình bày ở hình 5. Dễ nhận thấy các ảnh kết quả ở từng kênh phổ và cả ảnh tổ hợp sau khi hiệu chỉnh haze đã loại bỏ đáng kể ảnh hưởng của haze. So sánh trực quan kết quả sau khi hiệu chỉnh tốt hơn ảnh gốc chưa hiệu chỉnh. Chất lượng của ảnh sau khi hiệu chỉnh cho thấy gần với ảnh tham khảo ngày 4.12.2013.



Hình 5: ảnh dữ liệu Landsat 8 OLI ngày 18.11.2013 path/row 125/052 chưa hiệu chỉnh haze (a, a1, a2, a3), ảnh đã hiệu chỉnh (b, b1, b2, b3), và ảnh tham khảo ngày 4.12.2013 (c, c1, c2, c3)

Trong khu vực 2 (hình 6) có một phần bị che phủ bởi haze mỏng và có cả bóng mây. Hình 6b cho thấy phân bố của mây Cirrus trong khung ảnh, sẽ được sử dụng để hiệu chỉnh mây. Hình 6c cho thấy kết quả sau khi hiệu chỉnh haze tốt hơn là trước khi hiệu chỉnh, các khu vực có haze được loại bỏ và những khu vực bị bóng mây che cũng được cải thiện đáng kể, giúp dễ nhận biết các đối tượng hơn.

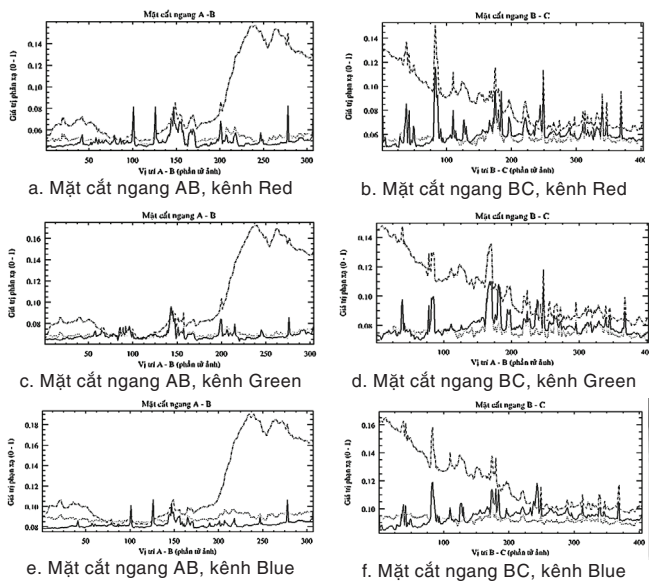


Hình 6: ảnh dữ liệu Landsat 8 OLI ngày 18.11.2013 path/row 125/052 đã hiệu chỉnh haze (c), ảnh chưa hiệu chỉnh haze (a), ảnh mây của kênh 9 (b), ảnh tham khảo (d); mặt cắt ngang AB (đường gạch gạch) và mặt cắt ngang BC (đường chấm chấm)

Đánh giá kết quả khử haze với ảnh tham khảo

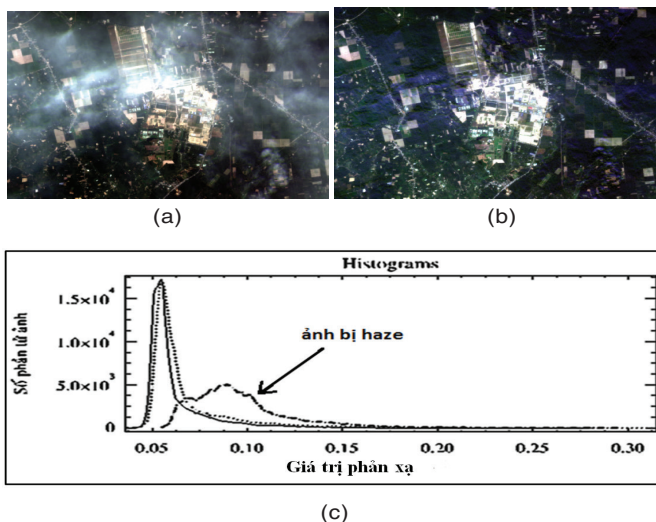
Việc đánh giá chất lượng của ảnh sau khi được hiệu chỉnh haze có khó khăn. Đó là do dữ liệu phản xạ của haze và dữ liệu đo phản xạ thực tế mặt đất không thể đo đồng thời với thời gian thu nhận ảnh. Do vậy, việc đánh giá sẽ chỉ thực hiện so sánh với ảnh tham khảo như các nghiên cứu trước đây đã thực hiện (Aliaksei et al, 2014). Cả hai ảnh này sẽ được thu nhận vào cùng một khu vực cố định và có cùng các thông số về kênh phổ thu nhận do cùng bộ cảm. Đồng thời hai ảnh này sẽ được lấy vào cùng một mùa khô để đảm bảo các đối tượng trên mặt đất ít bị ảnh hưởng nhiều khí quyển do thời tiết vào mùa mưa.

Kết quả trích xuất giá trị phản xạ theo mặt cắt ngang AB và BC của các kênh Red, Green và Blue được trình bày ở hình 7. Hình 7 cho thấy giá trị phản xạ của kênh Red, Green và Blue cho ảnh có haze che phủ (đường chấm gạch), ảnh đã hiệu chỉnh haze (đường chấm chấm) và ảnh tham khảo ngày 4.12.2013 (đường nét liền). Hai mặt cắt này được thiết kế đi qua vùng có haze và không có haze. Trong vùng ít bị ảnh hưởng của mây (phần bên phải của mặt cắt BC), phân bố các giá trị phản xạ theo mặt cắt giữa ảnh gốc chưa hiệu chỉnh haze và ảnh đã hiệu chỉnh có cùng một hình dạng; ảnh đã hiệu chỉnh cũng có cùng hình dạng với mặt cắt ở ảnh tham khảo và giá trị là gần nhau. Trong vùng bị haze, mặt cắt AB và bên trái của đoạn BC, tương tự như bên phải của đoạn BC như đã phân tích ở trên, cho thấy haze đã được khử, nhiều khí quyển sau khi xử lý đã giảm đáng kể so với trước khi xử lý.



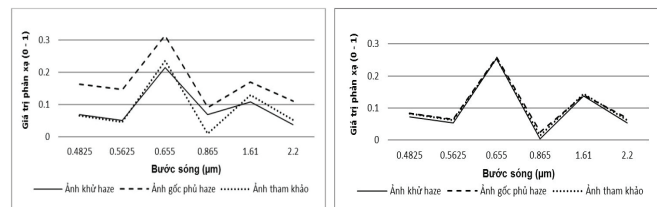
Hình 7: mặt cắt ngang của AB và BC (hình 6c) cho giá trị phản xạ của kênh Red, Green và Blue, trong đó: ảnh bị haze che 18.11.2013 (nét chấm - gạch); ảnh đã được hiệu chỉnh haze (nét chấm); ảnh tham khảo 04.12.2013 (nét liền)

Kết quả so sánh histogram của ảnh gốc có haze, ảnh đã hiệu chỉnh haze và ảnh tham khảo được trình bày ở hình 8. Hình 8a và 8b là khu vực được cắt ra để tính toán histogram của ảnh ngày 18.11.2013, hai ảnh này được tổ hợp màu tự nhiên (tổ hợp RGB: kênh Red, Green và Blue theo thứ tự). Hình 8c (kết quả tính toán histogram) cho thấy ảnh đã hiệu chỉnh haze tương tự như ảnh tham khảo. Ảnh gốc chưa hiệu chỉnh, do bị ảnh hưởng của haze làm cho giá trị phản xạ các phần tử ảnh lớn hơn so với ảnh tham khảo không haze.



Hình 8: ảnh Landsat 8 OLI ngày 18.11.2013 được cắt để hiệu chỉnh haze: a) ảnh gốc phủ haze (tổ hợp màu tự nhiên), b) ảnh đã hiệu chỉnh haze (tổ hợp màu tự nhiên), c) histogram của ảnh gốc bị haze (nét chấm-gạch), ảnh đã hiệu chỉnh haze (nét liền) và ảnh tham khảo (nét chấm) ở kênh Red

Để đánh giá sự thay đổi phổ cho vùng bị haze che phủ và vùng không bị haze che của ảnh sau khi được hiệu chỉnh, các giá trị phản xạ ở hai điểm tương ứng được trích xuất với các kênh phổ ở trên ảnh có haze, trước và sau khi hiệu chỉnh, và ảnh tham khảo. Kết quả được thể hiện ở hình 9. Tại điểm 1 có vị trí như hình 6c tương ứng với vùng bị haze che phủ và điểm 2 tương ứng với vùng không bị haze che. Tại điểm 1 cho thấy giá trị phản xạ của các kênh phổ của ảnh sau khi hiệu chỉnh haze có giá trị gần bằng với ảnh tham khảo. Tại điểm 2 ta nhận thấy giá trị phản xạ của các kênh phổ trên cả ảnh phủ haze, ảnh hiệu chỉnh haze và ảnh tham khảo đều có giá trị gần như nhau. Từ kết quả phân tích cho thấy phương pháp hiệu chỉnh haze này có thể áp dụng được với các vùng mây mỏng, mà độ khác biệt về mặt giá trị ở các kênh phổ là gần với dữ liệu ảnh tham khảo.



Hình 9: biểu đồ phổ phản xạ tương ứng với điểm 1 (điểm ở vùng có haze - hình trái) và điểm 2 (điểm ở vùng không có haze - hình phải), đơn vị bước sóng là μm

Kết luận

Nghiên cứu của chúng tôi đã thực hiện việc hiệu chỉnh haze thông qua kênh Coastal Aerosol và Cirrus của dữ liệu ảnh Landsat 8 OLI, và đây cũng được xem như là một phương pháp để hiệu chỉnh khí quyển với sự thay đổi mức độ dày của haze thông qua hai kênh này. Kết quả cho thấy, có thể áp dụng thuật toán trên để giảm ảnh hưởng của haze và một phần mây mỏng, và có thể đối với cả bóng của mây mỏng. Kết quả này giúp tăng thêm hiệu quả sử dụng của ảnh vệ tinh Landsat 8 OLI trong các nghiên cứu và ứng dụng. Tuy nhiên, hạn chế của thuật toán là chưa thể áp dụng cho các khu vực mây dày, chỉ có thể áp dụng tốt cho khu vực mây mỏng che phủ mà có khả năng xuyên qua.

Tài liệu tham khảo

1. Aliaksei M, Rudolf R, Rupert M and Peter R (2014), "Haze detection and removal in remotely sensed multispectral Imagery", *IEEE Transactions on Geoscience and remote sensing*, ISSN: 0196-2892; DOI: 10.1109/TGRS.2013.2293662.
2. Changmiao H and Ping T (2014), "Rapid dehazing algorithm

based on large-scale median filtering for high-resolution visible near-infrared remote sensing images”, *Int. J. Wavelets Multiresolut Inf. Process.*, **12**; DOI: 10.1142/S0219691314610104.

3. Charlie L, *Landsat 8 Bands, Landsat Science* (http://landsat.gsfc.nasa.gov/?page_id=5377 truy cập ngày 19.3.2015).

4. Chavez P (1986), “Image-based atmospheric corrections-Revisited and improved”, *Photogramm. Eng. Remote Sens.*, **62(9)**, pp.1025-1036.

5. Chavez P (1988), “An improved dark-object subtraction technique for atmospheric scattering correction of multispectral data”, *Remote Sens. Environ.*, **24(3)**, pp.459-479.

6. Crist E.P and R.C Cicone (1984), “A physically-based transformation of Thematic Mapper data: The TM tasseled cap”, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, **GE-22(3)**, pp.256-263.

7. Du Y and Gower J.F.R (2000), “Cloud detection and thin cloud calibration in NOAA AVHRR images with fuzzy logic”, *Canadian Journal of Remote Sensing*, **26(1)**, pp.54-63.

8. He K, J Sun and X Tang (2009), “Single image haze removal using dark channel prior”. in *Proc. IEEE Conf. Comput. Vision Pattern Recognit.* Jun. 2009, pp.1956-1963.

9. Kaufman Y.J and C Sendra (1988), “Algorithm for automatic atmospheric corrections to visible and near-IR satellite imagery”, *International Journal of Remote Sensing*, **9(8)**, pp.1357.

10. Kaufman Y.J, A.E Wald, L.A Remer, B.C Gao, R.R Li and L Flynn (1997), “The MODIS 2.1- μ m channel-correlation with visible reflectance for use in remote sensing of aerosol”, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, **35(5)**, pp.286-1298.

11. Lew S.C (2001), *Principle of Remote sensing, 1997, 2001 CRISP* (<http://www.crisp.nus.edu.sg/~research/tutorial/rsmain.htm>, truy cập 12.11.2014).

12. Liang S.L, H.L Fang and M.Z Chen (2001), “Atmospheric correction of landsat ETM+ land surface imagery - Part I: Methods”,

IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, **39(11)**, pp.2490-2498.

13. Liang S.L, H.L Fang, J.T Morissette, M.Z Chen, C.J Shuey, C.L Walthall and C.S.T Daughtry (2002), “Atmospheric correction of landsat ETM plus land surface imagery - Part II: Validation and applications”, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, **40(12)**, pp.2736-2746.

14. Makarau A, Richter R, Müller R and Reinartz P (2013), “Haze Detection and Removal in Remotely Sensed Multispectral Imagery”, *IEEE Transactiono on Geoscience and remote sensing*, pp.1-11 (<http://ieeexplore.ieee.org>).

15. Michael V and M Klaus-Peter (2010), *Infrared thermal imaging: Fundamentals, Research and applications*, p. 569, Wiley-VCH; 1st Ed. pp.612.

16. Moro G.D and L Halounova (2007), “Haze removal for high-resolution satellite data: A case study”, *Int. J. Remote Sens.*, **28(10)**, pp.2187-2205.

17. Richter R (1996), “A spatially adaptive fast atmospheric correction algorithm”, *International Journal of Remote Sensing*, **17(6)**, pp.1201-1214.

18. Sandeep M.S (2014), “Remote sensing Image Dehazing using Guided Filter”, *International Journal of Research Studies in Computer Science and Engineering (IJRSCSE)*, ISSN 2349-4840 (Print) & ISSN 2349-4859 (Online), **1(3)**, pp.44-49.

19. Teillet P.M (1997), “A status overview of earth observation calibration/validation for terrestrial applications”, *Canadian Journal of Remote Sensing*, **23(4)** pp.291-298.

20. USGS (2013), *Landsat 8 Fact sheet* (<http://pubs.usgs.gov/fs/2013/3060/pdf/fs2013-3060.pdf>, truy cập ngày 19.3.2015).

21. Zhang Y, B Guindon and J Cihlar (2002), “An image transform to characterize and compensate for spatial variations in thin cloud contamination of Landsat images”, *Remote Sensing of Environment*, **82(2-3)**, pp.173-187.

Bèo tấm, lời giải tiềm năng cho bài toán bùng nổ dân số toàn cầu

Hoàng Thị Như Phương, Cao Xuân Hiếu*

Viện Di truyền thực vật và Nghiên cứu cây trồng, Gatersleben, CHLB Đức

Ngày nhận bài 26.2.2015, ngày gửi phản biện 2.3.2015, ngày nhận phản biện 24.3.2015, ngày chấp nhận đăng 1.4.2015

Việc dân số thế giới tăng nhanh đến trên 7 tỷ (ước tính đến 2050 là 9 tỷ) đặt loài người trước những thách thức mới về lương thực, thực phẩm, nhiên liệu... Vấn đề này thậm chí còn khó khăn hơn rất nhiều nếu tính đến những tác hại của biến đổi khí hậu toàn cầu đang và sẽ diễn ra ngày một trầm trọng hơn. Đất canh tác ngày càng thu hẹp. Việc nâng cao những hiểu biết về cây trồng, đặc biệt là cây trồng thủy sinh như bèo tấm, đã trở thành nhu cầu thiết yếu để phát triển ngành nông nghiệp hiện đại nhằm đối mặt với các thách thức này. Bài tổng quan dưới đây giới thiệu những ưu điểm nổi bật về ứng dụng và nghiên cứu cơ bản trên đối tượng bèo tấm, một “ứng viên” tiềm năng để giải bài toán bùng nổ dân số toàn cầu.

Từ khóa: bèo tấm, nhiên liệu sinh học, thức ăn chăn nuôi, xử lý nước thải.

Chỉ số phân loại 1.6

DUCKWEED AS AN AQUATIC MONOCOT CROP - A POTENTIAL FOR THE PROBLEM OF GLOBAL POPULATION BOOM

Summary

Since the rapid global population growth (estimated 9 billion people in 2050), mankind faces enormous challenges of food and fuel supplies, environment pollution, etc. Moreover, the global climate changes make the situation worse. In this situation, gaining knowledge on terrestrial as well as aquatic plants will decidedly influence the context of agricultural technology and production, which eventually leads to new modern and sustainable agriculture. In this paper, the authors have reviewed the current advances in application and basic research of duckweed as an aquatic crop in order to facilitate the involvement of Vietnamese biologists in international emerging efforts.

Keywords: animal feed, biofuel, duckweed, water treatment.

Classification number 1.6

Mở đầu

Bèo tấm là cây một lá mầm có kích thước nhỏ nhưng tốc độ sinh trưởng nhanh nhất trong các loài thực vật có hoa. Cùng với tốc độ tăng sinh khối cao, sinh khối từ bèo tấm có chứa hàm lượng protein cao là nguồn thức ăn quan trọng cho vật nuôi. Đặc biệt, bèo tấm được nuôi trồng trên ao hồ trở thành một thành phần trong mô hình vườn - ao - chuồng mà không làm ảnh hưởng đến diện tích đất trồng cây lương thực truyền thống. Ngoài ra, bèo tấm là thực vật thủy sinh ưa thích được sử dụng để làm sạch các nguồn nước thải. Chính vì những đặc điểm khác biệt so với các đối tượng thực vật khác mà bèo tấm ngày càng nhận được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học ở nhiều quốc gia trên thế giới. Các nghiên cứu không chỉ tập trung vào việc giải mã bộ gen mà còn giải quyết rất nhiều vấn đề khác như nghiên cứu bản chất của quá trình hình thành chồi ngủ (turion), khả năng đáp ứng với điều kiện bất lợi và quan trọng hơn là vai trò của chúng trong sản xuất nhiên liệu sinh học, làm thực phẩm cho con người, thức ăn cho chăn nuôi, xử lý nước thải... Tuy tiềm năng ứng dụng của bèo tấm là rất cao nhưng ở Việt Nam, các nghiên cứu trên đối tượng này còn hạn chế. Do đó, bài viết sẽ cập nhật một số hướng nghiên cứu về bèo tấm trên thế giới cũng như tiềm năng nghiên cứu và ứng dụng ở Việt Nam.

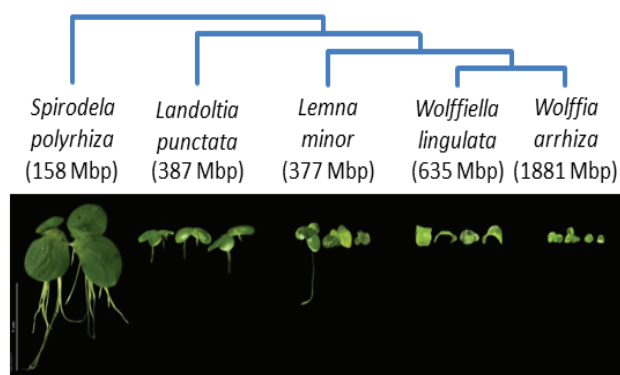
Đặc điểm sinh học của bèo tấm

Bèo tấm là nhóm thực vật một lá mầm thủy sinh

*Tác giả chính: cao@ipk-gatersleben.de

có phổ phân bố rất rộng cùng với tốc độ sinh trưởng nhanh, có tiềm năng kinh tế cao và được quan tâm trong các nghiên cứu cơ bản. Hiện nay, phân họ Bèo tấm (Lemnoideae) có 37 loài thuộc 5 chi: Spirodela, Landoltia, Lemna, Wolffia và Wolffia [1].

Kích thước bộ gen của các loài rất khác biệt, từ khoảng 150 Mbp ở *Spirodela polyrrhiza* đến 1881 Mbp ở *Wolffia arrhiza* (hình 1). Bèo tấm có cấu trúc cơ thể vô cùng đơn giản gồm lá, thân có độ phân hóa thấp và rễ (Spirodela, Landoltia, Lemna) hoặc không có rễ (Wolffia và Wolffia) [1]. Bên cạnh sự khác nhau về kích thước hệ gen, số lượng bộ nhiễm sắc thể (NST) của các loài bèo tấm cũng rất thay đổi, đa số các loài có bộ NST $2n = 40$ (số lượng NST của các loài dao động trong khoảng 20-126) [2, 3].



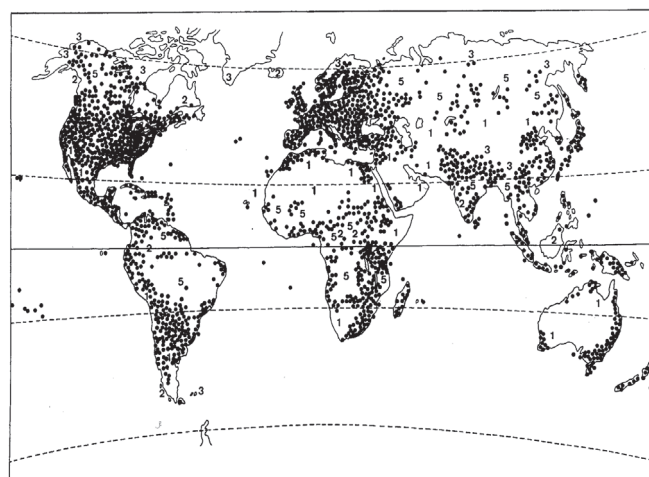
Hình 1: các loài đại diện của 5 chi bèo tấm với kích thước hệ gen tương ứng

(sửa đổi từ nguồn: Cao và cs, 2015)

Sự phân bố địa lý của bèo tấm được thể hiện qua kết quả nghiên cứu của Landolt vào năm 1986 (hình 2). Dễ dàng thấy rằng, từ cách đây 30 năm, các nhà khoa học đã phát hiện ra sự có mặt của bèo tấm ở tất cả các châu lục, trừ các địa cực. Đặc điểm đó thể hiện khả năng thích nghi của bèo tấm với các vùng khí hậu khác nhau, từ vùng lạnh nguyên của Siberia cho đến rừng mưa nhiệt đới Amazon mà không có sự sai khác đáng kể về kiểu hình [4, 5].

Bèo tấm phân bố trên khắp thế giới nhưng phổ biến và đa dạng nhất là ở các khu vực nhiệt đới và cận nhiệt đới. Còn ở các vùng ôn đới và hàn đới thì chúng chủ yếu phát triển mạnh trong các tháng hè. Bèo tấm thường xuất hiện ở các khu vực nước đọng hoặc có dòng chảy chậm. Sự tăng trưởng nhanh thường được ghi nhận ở các ao hồ nhỏ, đầm lầy vì đây là những khu vực có nguồn dinh dưỡng dồi dào. Đặc biệt là ở khu vực có cá sấu sinh sống thì tốc độ tăng trưởng

của bèo tấm là cực đại. Một vài loài cũng tồn tại trong môi trường nước nhiễm mặn (tối đa 2,5% NaCl đối với *Lemna minor*), tuy nhiên chúng không tích lũy ion Na^+ trong quá trình sinh trưởng [6].



Hình 2: bản đồ phân bố địa lý của bèo tấm năm 1986

Chú thích: •: khu vực có bèo tấm; 1, 2, 3, 5: khu vực không có bèo tấm (1: quá khô; 2: quá ẩm; 3: quá lạnh; 5: chưa được khảo sát)

(nguồn: Landolt, 1986)

Ở điều kiện sinh trưởng tối ưu (về nhiệt độ nước, pH, ánh sáng, nguồn dinh dưỡng), bèo tấm có thể tăng gấp đôi sinh khối trong vòng 16-24 giờ. Theo tính toán lý thuyết, với tốc độ sinh trưởng như vậy thì chỉ sau 50 ngày, bèo tấm có thể mọc kín 1 ha nuôi trồng với lượng ban đầu chỉ 10 cm^2 và sau 60 ngày thì sẽ phủ kín toàn bộ diện tích 32 ha [6].

Vai trò của bèo tấm trong các nghiên cứu sinh học thực vật

“Quái vật của Darwin” (Darwinian Demon) là thuật ngữ được dùng để nói đến những sinh vật có khả năng sinh sản gần như là ngay lập tức sau khi được sinh ra, có trạng thái sinh lý khỏe mạnh nhất và được xem như là trường sinh. Sử dụng các phương pháp phân tích định lượng để nghiên cứu trên *S. polyrrhiza*, các nhà khoa học đã chứng minh rằng bèo tấm là loài thực vật hạt kín có tốc độ sinh trưởng nhanh nhất so với tỷ lệ cơ thể. Vì vậy, bèo tấm được dùng để minh họa cho khái niệm “Quái vật của Darwin” [7].

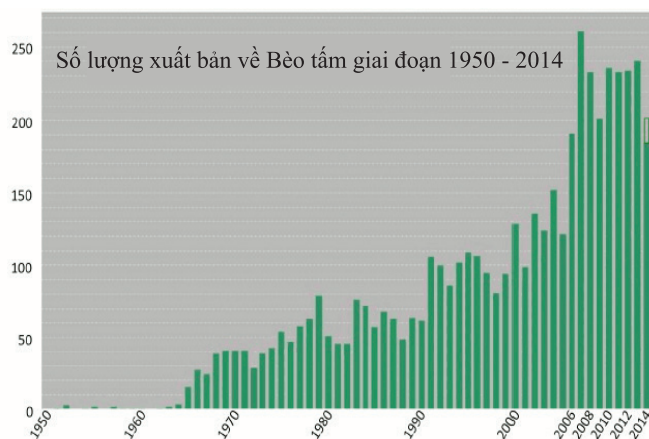
Cách đây 40 năm, William Hillman đã có một bài bình luận rất thuyết phục về việc sử dụng bèo tấm - đối tượng thực vật thuộc họ Lemnaceae làm cây mô hình

cho các nghiên cứu về sinh học thực vật. Chu kỳ sinh trưởng nhanh, kích thước cơ thể nhỏ, cấu trúc đơn giản và việc dễ dàng đánh dấu phóng xạ trên toàn bộ cơ thể là những ưu điểm vượt trội của bèo tấm so với các đối tượng thực vật khác. Vì vậy, dựa trên các luận điểm của Hillman, bèo tấm đã được sử dụng rất rộng rãi trong nghiên cứu sinh học thực vật và đã giúp các nhà khoa học khám phá ra quá trình sinh tổng hợp auxin cũng như con đường đồng hóa sulfur từ thập niên 60 đến 80 của thế kỷ XX [4].

Tuy trên thực tế, bèo tấm là đối tượng được thực hiện nhân dòng gen đầu tiên nhưng những khó khăn trong việc thiết lập các nghiên cứu về toàn bộ thông tin di truyền cũng như sự tương quan không rõ ràng giữa bèo tấm với các đối tượng nông nghiệp truyền thống khác là nguyên nhân chính làm giảm sự quan tâm của các nhà nghiên cứu cũng như các quỹ tài trợ khác đối với loài này. Vì thế, trong vòng 30 năm trở lại đây, các đối tượng cây mô hình mới như *Arabidopsis*, ngô và lúa được sử dụng rộng rãi trong các nghiên cứu về thực vật, trong khi bèo tấm chỉ được dùng trong một vài nghiên cứu về môi trường [4].

Tuy nhiên, trong thập kỷ vừa qua, vấn đề phát triển nông nghiệp bền vững là một yêu cầu cấp thiết để hạn chế những tác động của sự biến đổi khí hậu cũng như cung cấp các nguồn thức ăn chăn nuôi mới. Và một lần nữa, bèo tấm lại được quan tâm đến như một đối tượng thực vật mô hình vì các điểm khác biệt của nó so với các đối tượng thực vật khác. Nó có thể được sử dụng để xử lý nước thải, cung cấp nguồn nguyên liệu mới cho sản xuất nhiên liệu và khí đốt sinh học với rất ít yêu cầu về đất trồng [4]. Hiện nay, các nhà khoa học tập trung nghiên cứu về những đặc tính sinh lý học quan trọng của bèo tấm để đưa nó trở lại vị trí cây mô hình, vị trí mà nó đã mất đi trong thời kỳ phát triển mạnh của *Arabidopsis* [8].

Có thể dễ dàng nhận thấy rằng, giai đoạn từ 2006 đến nay được xem như thời kỳ hoàng kim của bèo tấm khi số lượng các công trình khoa học liên quan gia tăng một cách nhanh chóng (hình 3). Các lĩnh vực nghiên cứu khác nhau về bèo tấm đang được thực hiện gồm có: nghiên cứu cơ bản, độc tố sinh thái học (xử lý nước thải và kim loại nặng), sinh lý học, sinh hóa học. Mỹ, Đức và Nhật là 3 quốc gia đứng đầu về số lượng các xuất bản trong giai đoạn 1950-2014 [9].



Hình 3: biểu đồ thể hiện số lượng các công trình khoa học liên quan đến bèo tấm được thống kê bởi ISI Web of Science

(nguồn: ISCDRA vol 3, part 1, 2015)

Các hướng nghiên cứu ứng dụng của bèo tấm

Nguồn nhiên liệu sinh học

Do tốc độ gia tăng dân số cũng như sự phát triển của các khu công nghiệp lớn nên nhu cầu về năng lượng trên toàn thế giới tăng rất nhanh. Dầu thô và khí tự nhiên (nhiên liệu hóa thạch), nguồn nhiên liệu chính hiện nay với trữ lượng có hạn, sẽ cạn kiệt trong tương lai không xa. Để đáp ứng cho nhu cầu nhiên liệu ngày càng tăng cao thì việc tìm ra nguồn nhiên liệu mới để thay thế là vô cùng cấp bách. Ethanol, butanol và biogas là những nguồn nhiên liệu mới, có khả năng tái sinh sẽ dần thay thế dầu thô và khí tự nhiên. Trong vòng 10 năm qua, sản lượng bioethanol đã tăng rất nhanh và đạt 85,2 triệu lít trong năm 2012. Nguồn nguyên liệu để sản xuất bioethanol rất đa dạng như hạt ngô (ở Mỹ), củ cải đường (ở Brazil, Ấn Độ), khoai lang, khoai mì... Tuy nhiên, đây không phải là những nguồn nguyên liệu tối ưu vì tốn diện tích đất canh tác, gây ra các ảnh hưởng đối với môi trường (hiện tượng xói mòn đất) cũng như đây đang là những loại cây lương thực chính cho người và gia súc [10].

Với những ưu điểm của mình (thực vật thủy sinh, tốc độ sinh trưởng nhanh, có thể phát triển được trong môi trường nước ô nhiễm, khả năng hấp thụ N, P cao, hàm lượng tinh bột nhiều...), bèo tấm là một lựa chọn tiềm năng làm nguồn nguyên liệu thay thế để sản xuất nhiên liệu sinh học. Dưới đây là một số nghiên cứu về khả năng ứng dụng của bèo tấm trong sản xuất nhiên liệu sinh học:

Sử dụng bèo tấm để sản xuất bioethanol và biobutanol: bèo tấm rất dễ nuôi trồng, chỉ chứa một

lượng rất nhỏ lignin, trong khi đó lại tích lũy các thành phần cao năng lượng khác trong phần tinh bột dễ lên men (chiếm 40-70% tổng sinh khối) [11].

Có nhiều nghiên cứu tập trung vào việc gia tăng hàm lượng tinh bột trong bèo tấm dùng cho sản xuất nhiên liệu sinh học. Có hai quá trình tác động tới sự tích lũy tinh bột trong sinh khối bèo tấm, đó là quá trình quang hợp để hình thành tinh bột và sự tiêu hao tinh bột trong các quá trình trao đổi chất. Với các kỹ thuật nuôi trồng bèo tấm hiện nay, hàm lượng tinh bột được tổng hợp nhờ quá trình quang hợp là rất lớn, vì thế các nghiên cứu chủ yếu tập trung vào việc hạn chế các quá trình phân giải tinh bột [10]. Các nghiên cứu chính bao gồm: (1) Sự thiếu hụt P, K và N là nguyên nhân làm giảm quá trình dị hóa, từ đó gia tăng hàm lượng tinh bột tích lũy trong cây. Năm 2009, Cheng và Stomp đã nghiên cứu và thấy rằng khi cây chuyển bèo tấm từ môi trường giàu dinh dưỡng sang môi trường chỉ có nước máy thì hàm lượng tinh bột tích lũy trong *S. polyrhiza* tăng lên từ 20-45,8% sau 5 ngày [12]; (2) Năm 2011, Cui và cộng sự đã công bố điều kiện nhiệt độ thấp và thời gian chiếu sáng kéo dài sẽ gia tăng sự tích lũy tinh bột ở *S. polyrhiza* [13]. Cụ thể, khi nhiệt độ ban ngày không thay đổi thì nhiệt độ thấp vào ban đêm sẽ kích thích sự tích lũy tinh bột. Ngược lại, hàm lượng tinh bột không khác biệt trong điều kiện thay đổi nhiệt độ ban ngày và giữ nguyên nhiệt độ ban đêm; (3) Năm 1976, McLaren và Smith đã nghiên cứu và thấy rằng: sau 6 ngày nuôi cấy *L. minor* trong môi trường có mặt 10^{-6} M ABA thì trọng lượng tươi giảm 60% nhưng sinh khối khô tăng 220% và tinh bột trong sinh khối khô tăng gần 500% [14].

Đặc biệt thú vị, Su và cộng sự đã chỉ ra rằng bèo tấm là một cơ chất có tiềm năng trong quá trình lên men vì dưới tác động của nấm men chúng không những được chuyển hóa thành ethanol mà còn tạo ra các alcohol cao năng lượng khác để sản xuất nhiên liệu sinh học [15].

Bên cạnh đó, việc thử nghiệm sản xuất sinh khối trên quy mô lớn cũng đã được thực hiện. Năm 2011, Xu và cs đã xây dựng hệ thống nuôi và thu sinh khối bèo tấm đầu tiên để sản xuất ethanol tại North Carolina, Mỹ. Năm 2012, Farrell đã nuôi bèo tấm trong một đầm (phá) rộng 23 ha và thấy rằng trong điều kiện thiếu dinh dưỡng thì hàm lượng tinh bột gia tăng từ >10% lên đến trung bình 19%. Các yếu tố chính cần quan tâm khi nuôi trồng là: mật độ bèo, thời gian thu hoạch và bổ

sung dinh dưỡng [13].

Sử dụng bèo tấm để sản xuất khí sinh học (biogas): sử dụng quá trình lên men kỵ khí các chất thải nông nghiệp và chăn nuôi để sản xuất khí sinh học đã được nghiên cứu từ nhiều năm nay. Clack đã thấy rằng bổ sung thêm bèo tấm trong giá thể lên men đã làm gia tăng đáng kể lượng khí sinh học tạo ra (hơn 44% so với đối chứng) [16]. Triscari và cộng sự cho thấy chỉ cần bổ sung 0,5-2,0% bèo tấm thì tổng lượng khí sinh học và methanol gia tăng rất lớn, nhưng nếu bổ sung hơn 2% thì sự gia tăng không còn tiếp tục. Nghiên cứu tiếp theo của Huang và cộng sự cũng tiếp tục khẳng định vai trò của bèo tấm trong quá trình lên men tạo biogas [17]. Trong nghiên cứu của mình, Cu đã tiến hành đề tài khảo sát sự hình thành biogas từ các nguồn nguyên liệu phổ biến tại Việt Nam: phân gia súc, chất thải lò mổ, phế phụ phẩm nông nghiệp... Kết quả nghiên cứu cho thấy, *S. polyrhiza* cho hàm lượng CH_4 (340 l/kg) cao hơn so với cỏ (220 l/kg) và rau muống (110,6 l/kg) [18].

Xử lý nước thải

Nước là một nguồn tài nguyên thiên nhiên có hạn, trong khi đó nhu cầu về nước phục vụ cho con người và sản xuất nông nghiệp ngày càng tăng. Bên cạnh đó, việc sử dụng quá mức phân bón và thuốc bảo vệ thực vật trong sản xuất nông nghiệp đã dẫn đến tình trạng ô nhiễm nguồn nước ngầm [6]. Thực trạng thiếu hụt nguồn nước sạch sinh hoạt đã và đang trực tiếp ảnh hưởng đến hơn 1 tỷ người trên toàn thế giới. Việc sử dụng một số loài thực vật thủy sinh có khả năng hấp thụ và chuyển hóa các chất trong nước thải được xem như là liệu pháp sinh học có nhiều hứa hẹn để giải quyết vấn đề ô nhiễm nước thải và tái sử dụng nguồn nước này [19].

Do có khả năng sinh trưởng trong môi trường nước thiếu oxy và hấp thụ các chất dinh dưỡng cần thiết như PO_4^{3-} và NO_3^- nên bèo tấm được sử dụng có hiệu quả cho việc xử lý nước thải. Vì thế, đây là loài thực vật được sử dụng trong các phương pháp phân tích sinh học để đánh giá chất lượng nước, để xử lý các loại nước thải bị nhiễm kim loại nặng [8].

Việc tích tụ các kim loại nặng là một vấn đề đáng quan tâm trong xử lý nước thải. Tất cả các loài bèo tấm đều có khả năng hấp thụ và tích lũy trong cơ thể một hàm lượng rất cao các kim loại nặng như Cd, Cr, Pb... Vì thế, chúng có tiềm năng to lớn trong việc sử dụng

để xử lý các nguồn nước thải hoặc các khu vực bị ô nhiễm bởi kim loại nặng như công nghệ thuộc da, hầm mỏ... để hạn chế tối đa sự có mặt của các kim loại này trong chuỗi thức ăn. Theo nhiều công bố thì bèo tấm có khả năng hấp thụ được Cd, N, Cr, Zn, Sr, Co, Fe, Mn, Cu, Pb, Al và thậm chí là Au [6]. Khả năng hấp thụ Fe của *L. minor* đã mở ra triển vọng cho việc sử dụng bèo tấm để giải quyết hiện tượng nước nhiễm Fe ở những khu vực mỏ than bỏ hoang [20]. Bên cạnh đó, loài này còn có khả năng hấp thụ Bo [21], As [22], Cd [23], Cu và Si [24]. *L. gibba* cũng là loài phù hợp để sử dụng trong xử lý nước thải sinh hoạt, đồng thời chúng còn có hàm lượng protein và carbohydrate cao, phù hợp cho sản xuất nhiên liệu sinh học [25].

Zhao và cộng sự (2015) đã so sánh tiềm năng ứng dụng của 4 dòng bèo tấm thuộc 4 chi khác nhau để xử lý nước thải trong các pilot thử nghiệm trong vòng hơn 1 năm. Kết quả nghiên cứu cho thấy, các dòng bèo tấm có những ưu điểm riêng rất khác biệt: (a) *Lemna japonica* 0223 và *Landoltia punctata* 0224 sinh trưởng quanh năm, trong khi *S. polyrhiza* 0225 và *Wolffia globosa* 0222 lại không sống sót trong điều kiện lạnh; (b) *L. japonica* 0223 có sinh khối khô, hàm lượng protein thô, amino acid tổng số và photpho là cao nhất, khả năng tích lũy N và P tổng số cũng rất cao; (c) Trong điều kiện nghèo dinh dưỡng thì *L. punctata* 0224 có hàm lượng tinh bột, sinh khối khô và khả năng tích lũy tinh bột là cao nhất; (d) *S. polyrhiza* 0225 và *W. globosa* 0222 có tỷ lệ và hàm lượng flavonoid tổng số cao. Vì thế, dựa trên kết quả của nghiên cứu này, có thể lựa chọn các dòng bèo tấm phù hợp cho mục đích sản xuất. Ví dụ: *L. japonica* 0223 là dòng có khả năng xử lý nước thải và sản xuất sinh khối tốt nhất, trong khi *L. punctata* 0224 lại là đối tượng thích hợp để sản xuất tinh bột [26].

Nguồn thực phẩm cho con người và thức ăn chăn nuôi

Dân số thế giới tăng gần gấp đôi trong giai đoạn 1950-2000 (từ 2,7 lên 6 tỷ người) nhưng nhu cầu về thịt lại tăng gấp 5 lần (từ 45 triệu tấn lên 233 triệu tấn/năm). Tổ chức lương thực và nông nghiệp thế giới (FAO) dự đoán rằng khi dân số tăng lên 9 tỷ người thì sản lượng thịt phải đạt 410 triệu tấn/năm. Trong khi đó, nguồn protein từ thịt chỉ mới đáp ứng được 40% nhu cầu về protein hàng ngày của con người. Do vậy, vấn đề đảm bảo nguồn thực phẩm đáp ứng cho nhu cầu của con người là một vấn đề vô cùng cấp bách [27].

Nguồn cung cấp protein động vật truyền thống chính cho con người là thịt, cá, trứng, sữa và protein thực vật chủ yếu là đậu nành, lúa mì, khoai tây, rau xanh... Tuy nhiên, ngày nay nhiều nguồn cung cấp protein khác cũng được chú ý đến như côn trùng (đề hay một số loài ấu trùng), tảo và vi tảo (*Spirulina*, *Arthrospira*...), rong biển (*Ulva*, *Monostroma*, *Laminaria*...), cải dầu và bèo tấm... [8, 27]. Trên khắp thế giới, đặc biệt là ở châu Á, người dân thường thu hoạch các thực vật thủy sinh tự nhiên như rau diếp biển (*Pistia*), bèo tây (*Eichhornia*), bèo dâu (*Azolla*) và bèo tấm (*Lemna*) để làm thức ăn chăn nuôi, phân chuồng và cả thực phẩm cho con người [6, 28, 29]. Bèo tấm tích lũy một lượng rất lớn protein (từ 6,8-45% trọng lượng khô, tùy theo loài) và gần như tương đương với đậu tương [30]. Các nhóm hoạt chất sinh học và tiềm năng làm dược liệu của *L. minor* cũng đã được khảo sát [31].

Vì có hàm lượng N, P, K cũng như một số chất khoáng và protein cao, bèo tấm được nuôi trồng để cung cấp nguồn dinh dưỡng quan trọng trong khẩu phần ăn của lợn, cá và gia cầm [6]. Các thử nghiệm cho thấy, bèo tấm có thể được sử dụng thay thế cho đậu nành và cá trong khẩu phần ăn của cả gà trống, gà mái và gà con [32]. Gà mái sử dụng 40% bèo tấm trong khẩu phần hàng ngày cho trứng nhiều hơn, với chất lượng tốt hơn. Việc đảm bảo chất lượng nguồn nước trong nuôi trồng bèo tấm cho mục đích làm thức ăn chăn nuôi là một yếu tố vô cùng quan trọng. Các yếu tố gây độc (Cd, Se, Ni, Pb...) cần phải kiểm soát để tránh đi vào chuỗi thức ăn và làm ảnh hưởng đến sự phát triển của vật nuôi [27].

Tình hình nghiên cứu khoa học cơ bản trên bèo tấm

Tiến hóa và thông tin di truyền

Họ Ráy (Araceae) gồm có 117 chi và 3790 loài được xem là một trong những họ thực vật cổ xưa nhất của cây hạt kín. Về mặt sinh thái học, các thành viên của họ thực vật này rất đa dạng (từ loài thủy sinh sống trôi nổi như *Pistia* và *Lemna* cho đến các loài thực vật biểu sinh nhiệt đới). Phân họ Lemnoideae (phân họ bèo tấm) đã xuất hiện từ Kỷ Phấn trắng (cách đây 106,3 triệu năm). Trong số các phân họ của họ Ráy thì phân họ Gymnostachydoideae (chỉ có 1 loài) và phân họ Orontioideae (với 7 loài) có hệ gen cổ đại nhất và tiếp theo là phân họ Lemnoideae với 5 chi và 37 loài [33]. Việc sử dụng thuật ngữ họ bèo tấm (*Lemnaceae*) thay cho phân họ bèo tấm (*Lemnoideae*) đang được

thảo luận vì một số nhà khoa học cho rằng nên tách bèo tấm thành một họ mới thay vì là một phân họ của họ Ráy. Tuy nhiên, cuộc tranh luận vẫn chưa đến hồi kết và hiện nay vẫn tồn tại 2 trường phái khác nhau là Lemnaceae và Lemnoideae [8].

Các công trình nghiên cứu của Elias Landolt (Zurich, Thụy Sĩ) trên bèo tấm trong vòng 50 năm qua đã giúp đặt một nền tảng cơ bản cho các vấn đề liên quan đến bèo tấm. Hai cuốn sách chuyên khảo về họ bèo tấm (Lemnaceae) của Landolt là một bộ sưu tập những hiểu biết bao gồm đa dạng sinh học, di truyền học, đặc điểm thích nghi, và cả các nghiên cứu về sinh lý và phát triển. Có đến hơn 3500 công trình nghiên cứu đã trích dẫn hai cuốn sách chuyên khảo này [8].

Bèo tấm được biết đến như là loài có tốc độ sinh trưởng nhanh nhất trong nhóm thực vật có hoa. Tuy nhiên điều thú vị là mỗi dòng địa lý trong một loài có thể có tốc độ sinh trưởng khác nhau [8]. Điều này nhấn mạnh sự cần thiết của việc tìm kiếm và sàng lọc các dòng địa lý thích hợp cho mỗi một ứng dụng công nghiệp của bèo tấm. Đã có nhiều nghiên cứu khoa học cơ bản trên bèo tấm được tiến hành như giải trình tự gen, định danh loài, sử dụng sinh học phân tử [34, 35]... Một số điểm mốc đáng chú ý của nghiên cứu cơ bản trên bèo tấm được tóm tắt trong bảng 1.

Bảng 1: những mốc quan trọng trong nghiên cứu cơ bản trên bèo tấm

STT	Năm	Tác giả	Nội dung	Kết quả
1	1986, 1987	Landolt và cs	Chuyên khảo về Họ Bèo tấm	Tổng hợp các nghiên cứu liên quan đến đa dạng sinh học, di truyền học và đặc điểm thích nghi của bèo tấm [2, 5]
2	2001	Yamamoto và cs	Thiết lập hệ thống chuyển gen trên bèo tấm	Cung cấp những hiểu biết cơ bản về thực hiện các thao tác di truyền đối với bèo tấm [36]
3	2008	Cabrera và cs	Mối quan hệ phân loại giữa bèo tấm và các thành viên họ Ráy	Khẳng định vị trí phân loại của bèo tấm trong họ Ráy dựa trên các trình tự ADN lục lạp [37]
4	2011	Wang và cs	Khảo sát kích thước hệ gen của bèo tấm	Xác định kích thước hệ gen của nhiều dòng địa lý ở các chi thuộc bèo tấm [3]
5	2014	Wang và cs	Giải mã bộ gen của <i>S. polyrrhiza</i>	Cung cấp các thông tin về hệ gen <i>S. polyrrhiza</i> như là loài chuẩn cho các nghiên cứu bèo tấm [38]
6	2015	Cao và cs	Mô tả các chỉ thị epigenetics trên nhiễm sắc thể của bèo tấm	Bèo tấm có hình thức tổ chức các vùng hoạt động và không hoạt động trên nhiễm sắc thể đặc biệt không phụ thuộc kích thước hệ gen [1]
7	2015	Canto-Pastor và cs	Hoàn thiện phương pháp chuyển gen vào bèo tấm	Phương pháp chuyển gen nhanh và hiệu quả thông qua <i>Agrobacterium tumefaciens</i> [39]

Đáp ứng với điều kiện sinh lý bất lợi và sự hình thành chồi ngủ (Turion)

Một trong những chiến thuật mà bèo tấm sử dụng để tồn tại trong điều kiện khắc nghiệt, ví dụ thời tiết lạnh của mùa đông, là nhờ vào sự hình thành các chồi ngủ. Đây là các cấu trúc sinh dưỡng lâu năm và có thể tồn tại trong các điều kiện sinh trưởng bất lợi vì thế nó đóng vai trò rất quan trọng trong cách thức sinh tồn của bèo tấm. Tế bào của chồi ngủ có chứa nhiều hạt tinh bột và không có khí khổng, nên các chồi ngủ chìm xuống đáy, nằm yên trong bùn và chỉ tiếp tục sinh trưởng khi gặp điều kiện thuận lợi. Appenroth và nhóm nghiên cứu thuộc Đại học Jena, Đức đã tìm ra các locus di truyền số lượng (Quantitative trait loci - QTLs) chịu trách nhiệm trong việc hình thành turion trên *S. polyrrhiza* [40]. Các nghiên cứu về ảnh hưởng của các yếu tố vật lý, hóa học khác nhau đến sự hình thành turion đã và đang được thực hiện [41, 42].

Bèo tấm còn được sử dụng để khảo sát khả năng đáp ứng của thực vật đối với các điều kiện sinh lý bất lợi. Ví dụ như (a) Ảnh hưởng của U và Ca lên phản ứng stress oxy hóa trên *L. minor*; (b) Ảnh hưởng của bức xạ UV lên *L. punctata* (thường gọi là *Spirodela oligorrhiza*); (c) Sử dụng *L. minor* và *Gammarus pulex* (L.) để khảo sát sự vận chuyển kẽm trong chuỗi thức ăn. Đặc biệt, do tính chịu hạn rất cao mà *L. minuta* có thể tồn tại được đủ lâu trong lòng của vệt trời, nhờ đó bèo tấm có thể phát tán qua các vùng địa lý [8].

Nhu cầu dinh dưỡng

Bèo tấm cũng cần năng lượng mặt trời và một số chất khoáng để thực hiện quá trình sinh tổng hợp như các đối tượng thực vật khác. Tuy nhiên, nếu trong môi trường có chứa đường hoặc tinh bột thì bèo tấm có thể sinh trưởng được mà không cần ánh sáng mặt trời (trong trường hợp sử dụng bèo tấm để xử lý nước thải của các cơ sở sản xuất đường hoặc tinh bột...). Theo công bố của Zhang và cộng sự (2014) thì tốc độ sinh trưởng của *L. minor* là 0,22-0,26 ngày và không phụ thuộc vào nồng độ N tổng số trong môi trường nuôi cấy [43]. Một số yếu tố chính ảnh hưởng đến sự sinh trưởng và phát triển của bèo tấm: (a) Nhiệt độ nước: trong khoảng từ 6-33°C, nhiệt độ tối thích là 30°C; (b) pH nước: giá trị pH nước phù hợp nhất là 6,5-7 nhưng có thể tồn tại được ở pH 5-9; (c) Nồng độ khoáng: bèo tấm cũng cần dinh dưỡng và chất khoáng để sinh trưởng phát triển, tuy nhiên ở môi trường có nồng độ khoáng và chất dinh dưỡng cao thì bèo tấm

lại sinh trưởng chậm hơn so với những vùng nước có hàm lượng khoáng thấp; (d) Độ sâu của nước: ở điều kiện thời tiết ẩm thì độ sâu của nước không ảnh hưởng nhiều đến sự sinh trưởng và phát triển của bèo tấm. Tuy nhiên đây lại là vấn đề lớn ở những vùng có khí hậu nóng hoặc lạnh, vì nhiệt độ nước sẽ biến động rất lớn và không giữ được ở khoảng nhiệt độ tối thích. Bên cạnh đó, độ sâu của nước còn ảnh hưởng đến cả việc thu hoạch. Trên thực tế, độ sâu của vùng nước nuôi trồng bèo tấm cần phải được tính toán kỹ lưỡng hơn so với yếu tố hàm lượng dinh dưỡng, pH nước, đồng thời việc thu hoạch có thể được điều chỉnh tùy thuộc vào tốc độ sinh trưởng, sự thay đổi khí hậu và dòng dinh dưỡng trong hệ thống [6].

Tình hình nghiên cứu bèo tấm ở Việt Nam

Là một nước nhiệt đới, Việt Nam thích hợp cho các hoạt động nghiên cứu và nuôi trồng bèo tấm. Có 3 loài bèo tấm thuộc 3 chi khác nhau đã được tìm thấy ở Việt Nam đó là: *Lemna aequinoctialis*, *S. polyrrhiza*, *Wolffia globosa* và chúng phân bố nhiều ở hai đồng bằng Bắc Bộ và Nam Bộ [44]. Trong bộ lưu trữ bèo tấm quốc tế RDSC (tại Đại học Rutgers, Hoa Kỳ; <http://www.ruduckweed.org/database.html>), hiện có 18 dòng bèo tấm đến từ Việt Nam thuộc các loài *S. polyrrhiza*, *L. punctata*, *L. aequinoctialis* và *Lemna tenera*. Một số dòng bèo tấm của Việt Nam đã được khảo sát trong các công trình của các nhóm nghiên cứu đến từ Trung Quốc, Nhật Bản, Ấn Độ, CHLB Đức.

Việc nuôi trồng bèo tấm ở Việt Nam thường được thực hiện ở quy mô gia đình. Phân của vật nuôi được thu nhận trong một cái bể nhỏ, sau đó lượng nước chảy ra từ bể này được đưa vào trong 1 bể lớn hơn, tại bể này người dân nuôi 1 lớp mỏng bèo tấm ở trên mặt. Bèo được thu hoạch hàng ngày và trộn với phế phụ phẩm nông nghiệp để làm thức ăn cho vịt [6].

Việc sử dụng bèo tấm làm đối tượng nghiên cứu tại Việt Nam còn chưa thu được nhiều sự quan tâm. Đa phần các nghiên cứu tập trung vào những ứng dụng bèo tấm trong sản xuất nông nghiệp. Ví dụ, khi sử dụng bèo tấm trong khẩu phần ăn của vịt thịt và vịt sinh sản thì mức tăng trọng của vịt thịt, tỷ lệ đẻ và tỷ lệ trứng có phôi của vịt sinh sản đều tương đương với vịt được bổ sung bột đậu nành và bột cá [45].

Nghiên cứu sinh học phân tử trên bèo tấm ở Việt Nam phải kể đến các nghiên cứu thuộc đề tài “Nghiên cứu tạo giống bèo tấm mang gen kháng nguyên H5N1

phòng chống bệnh cúm ở gia cầm” của PGS.TS Lê Huy Hàm (Viện Di truyền nông nghiệp). Các yếu tố điều khiển biểu hiện gen ubiquitin từ hai loài bèo tấm *L. aequinoctialis* DB1 và *S. polyrrhiza* DB2 đã được phân lập [44]. Vũ Văn Tiến và cộng sự đã xây dựng thành công quy trình nuôi cấy callus của *L. aequinoctialis*, đồng thời khảo sát khả năng sử dụng *Agrobacterium* để thực hiện chuyển gen vào đối tượng này [46]. Một số kết quả có tiềm năng ứng dụng để sản xuất vaccine phòng cúm từ bèo tấm cũng đã được công bố [47].

Kết luận

Với những đặc điểm sinh học thú vị và tiềm năng ứng dụng rộng rãi, bèo tấm ngày càng được các nhà khoa học ở nhiều quốc gia trên thế giới quan tâm nghiên cứu. Ưu điểm lớn nhất của bèo tấm là tốc độ sản xuất sinh khối nhanh và không ảnh hưởng đến nguồn đất nông nghiệp của các cây lương thực truyền thống. Những nghiên cứu cơ bản về mặt sinh lý, di truyền và tế bào cho thấy vai trò quan trọng của việc thu thập, khảo sát và sàng lọc các dòng bèo tấm ở các vùng địa lý, khí hậu khác nhau. Việt Nam có nhiều lợi thế về mặt khí hậu, địa hình ao hồ cũng như kinh nghiệm nuôi trồng, ứng dụng bèo tấm để thúc đẩy bèo tấm trở thành cây lương thực thủy sinh quan trọng trong nền kinh tế nông nghiệp hiện đại. Các khảo sát về tiềm năng đa dạng sinh học bèo tấm ở Việt Nam cần được ưu tiên tiến hành đồng thời với việc tổ chức phân loại, lưu trữ và đăng ký quốc tế các dòng bèo địa lý này. Đây sẽ là nền tảng cơ bản cho nghiên cứu và ứng dụng của bèo tấm ở Việt Nam cũng như thế giới.

Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn PGS.TS Nông Văn Hải, TS Lê Thị Thu Hiền (Viện Nghiên cứu hệ gen) và TS Trần Thị Phương Liên (Viện Công nghệ sinh học) đã tham gia góp ý bản thảo.

Tài liệu tham khảo

- [1] Cao H.X, Vũ G.T.H, Wang W, Messing J, Schubert I (2015), “Chromatin organisation in duckweed interphase nuclei in relation to the nuclear DNA content”, *Plant Biol (Stuttg)*, **17**, 120-124.
- [2] Landolt E (1987), *The family of Lemnaceae - a monographic study*, Vols.2: Veröffentlichungen des Geobotanischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Stiftung Rubel.
- [3] Wang W, Kerstetter R.A and Michael T.P (2011), “Evolution of genome size in duckweeds (Lemnaceae)”, *J Bot*, **2011**, 9.
- [4] Lam E, Appenroth K.J, Michael T, Mori K, Fakhoorian T (2014), “Duckweed in bloom: the 2nd International Conference on

Duckweed Research and Applications heralds the return of a plant model for plant biology”, *Plant Mol Biol*, **84**, 737-742.

[5] Landolt E (1986), *The family of Lemnaceae - a monographic study*, Vols.1: Veröffentlichungen des Geobotanischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Stiftung Rubel.

[6] FAO (1999), *DUCKWEED: A tiny aquatic plant with enormous potential for agriculture and environment*, Rome, Italy FAO Publications.

[7] Kutschera U, Niklas K.J (2015), “Darwin-Wallace Demons: survival of the fastest in populations of duckweeds and the evolutionary history of an enigmatic group of angiosperms”, *Plant Biol (Stuttg)*, **17**, 24-32.

[8] Appenroth K.J Crawford D.J and Les D.H (2015), “After the genome sequencing of duckweed - how to proceed with research on the fastest growing angiosperm?”, *Plant Biol (Stuttg)*, **17**, 1-4.

[9] ISCDRA (2015), *International Steering Committee on Duckweed Research and Applications*, **3**, part 1- Issue 7.

[10] Cui W, Cheng J.J (2015), “Growing duckweed for biofuel production: a review”, *Plant Biol (Stuttg)*, **17 Suppl 1**, 16-23.

[11] Wang W and Messing J (2015), “Status of duckweed genomics and transcriptomics”, *Plant Biol (Stuttg)*, **17 Suppl 1**, 10-15.

[12] Cheng J.J, Stomp A.M (2009), “Growing duckweed to recover nutrients from wastewaters and for production of fuel ethanol and animal feed”, *Clean-Soil Air Water*, **37**, 17-26.

[13] Cui W, Xu J, Cheng J.J, Stomp A.M (2011), “Starch accumulation in duckweed for bioethanol production”, *Biol Eng*, **3**, 187-197.

[14] McLaren J.S, and Smith H (1976), “The effect of abscisic acid on growth, photosynthetic rate and carbohydrate metabolism in *Lemna minor* L”, *New Phytol*, **76**, 11-20.

[15] Su H.F, Zhao Y, Jiang J, Lu Q.L, Li Q, Luo Y et al (2014), “Use of duckweed (*Landoltia punctata*) as a fermentation substrate for the production of higher alcohols as biofuels”, *Energy Fuel*, **28**, 3206-3216.

[16] Clark P.B, Hillman P.F (1996), “Enhancement of anaerobic digestion using duckweed (*Lemna minor*) enriched with iron”, *J Chart Inst Water E*, **10**, 92-95.

[17] Huang W, Zhang D, Xia W (2013), “Anaerobic fermentation of duckweed and swine manure in a plug-flow anaerobic digestion system”, *Chinese J Environ Eng*, **7**, 323-328.

[18] Cu T.T.T, Nguyen T.X, Triolo J.M, Pedersen L, Le V.D, Le P.D, Sommer S.G (2015), “Biogas production from Vietnamese animal manure, plant residues and organic waste: Influence of biomass composition on methane yield”, *Asian-Australas J Anim Sci*, **28**, 280-289.

[19] Muradov N, Taha M, Miranda A.F, Kadali K, Gujar A, Rochfort S. et al (2014), “Dual application of duckweed and azolla plants for wastewater treatment and renewable fuels and petrochemicals production”, *Biotechnol Biofuels*, **7**, 30.

[20] Teixeira S, Vieira M.N, Marques J.E and Pereira R (2014), “Bioremediation of an iron-rich mine effluent by *Lemna minor*”, *Int J Phytoremediat*, **16**, 1228-1240.

[21] Tatar Ş.Y and Öbek E (2014), “Potential of *Lemna gibba* L. and *Lemna minor* L. for accumulation of Boron from secondary

effluents”, *Ecol Eng*, **70**, 332-336.

[22] Goswami C, Majumder A, Misra A.K, Bandyopadhyay K (2014), “Arsenic uptake by *Lemna minor* in hydroponic system”, *Int J Phytoremediat*, **16**, 1221-1227.

[23] Chaudhuri D, Majumder A, Misra A.K, Bandyopadhyay K (2014), “Cadmium removal by *Lemna minor* and *Spirodela polyrhiza*”, *Int J Phytoremediation*, **16**, 1119-1132.

[24] Rofkar J.R, Dwyer D.F and Bobak D.M (2014), “Uptake and toxicity of arsenic, copper, and silicon in *Azolla caroliniana* and *Lemna minor*”, *Int J Phytoremediation*, **16**, 155-166.

[25] Verma R and Suthar S (2014), “Synchronized urban wastewater treatment and biomass production using duckweed *Lemna gibba* L”, *Ecol Eng*, **64**, 337-343.

[26] Zhao Y, Fang Y, Jin Y, Huang J, Bao S, Fu T, et al (2015), “Pilot-scale comparison of four duckweed strains from different genera for potential application in nutrient recovery from wastewater and valuable biomass production”, *Plant Biol (Stuttg)*, **17 Suppl 1**, 82-90.

[27] Van der Spiegel M, Noordam M.Y and Van der Fels-Klerx H.J (2013), “Safety of novel protein sources (insects, microalgae, seaweed, duckweed, and rapeseed) and legislative aspects for their application in food and feed production”, *Compr Rev Food Sci F*, **12**, 662-678.

[28] Islam M, Kabir M.S, Khan S.I, Ekramullah M, Nair G.B, Sack R.B, Sack D.A (2004), “Wastewater-grown duckweed may be safely used as fish feed”, *Can J Microbiol*, **50**, 51-56.

[29] Rojas O.J, Liu Y and Stein H.H (2014), “Concentration of metabolizable energy and digestibility of energy, phosphorus, and amino acids in lemna protein concentrate fed to growing pigs”, *J Anim Sci*, **92**, 5222-5229.

[30] Liên T.T.P, Hạnh H.H, Hàm L.H (2013), “Ubiquitin, cấu trúc, chức năng và khả năng sử dụng promoter Ubiquitin trong công nghệ gen thực vật”, *Tạp chí Công nghệ sinh học*, 403-416.

[31] Vladimirova I.N and Georgiyants V.A (2014), “Biologically active compounds from *Lemna minor* S. F. Gray”, *Pharm Chem J*, **47**, 599-601.

[32] Skillicorn P, Spira W, Journey W (1993), *Duckweed aquaculture - a new aquatic farming system for developing countries*, Washington DC: A World Bank Publication.

[33] Nauheimer L, Metzler D and Renner S.S (2012), “Global history of the ancient monocot family Araceae inferred with models accounting for past continental positions and previous ranges based on fossils”. *New Phytol*, **195**, 938-950.

[34] Borisjuk N, Chu P, Gutierrez R, Zhang H, Acosta K, Friesen N et al (2015), “Assessment, validation and deployment strategy of a two-barcode protocol for facile genotyping of duckweed species”, *Plant Biol (Stuttg)*, **17**, 42-49.

[35] Xue H, Xiao Y, Jin Y.L, Li X.B, Fang Y, Zhao H et al (2012), “Genetic diversity and geographic differentiation analysis of duckweed using inter-simple sequence repeat markers”, *Mol Biol Rep*, **39**, 547-554.

[36] Yamamoto Y, Rajbhandari N, Lin X, Bergmann B, Nishimura Y and Stomp A.M (2001), “Genetic transformation of duckweed *Lemna gibba* and *Lemna minor*”, *In Vitro Cell Dev Biol*, **37**, 349-353.

- [37] Cabrera L.I, Salazar G.A, Chase M.W, Mayo S.J, Bogner J, Dávila P (2008), “Phylogenetic relationships of aroids and duckweeds (Araceae) inferred from coding and noncoding plastid DNA”, *Am J Bot*, **95**, 1153-1165.
- [38] Wang W, Haberer G, Gundlach H, Glasser C, Nussbaumer T, Luo M.C et al (2014), “The *Spirodela polyrhiza* genome reveals insights into its neotenus reduction fast growth and aquatic lifestyle”, *Nat Commun*, **5**, 3311.
- [39] Cantó-Pastor A, Mollá-Morales A, Ernst E, Dahl W, Zhai J, Yan Y. et al (2015), “Efficient transformation and artificial miRNA gene silencing in *Lemna minor*”, *Plant Biol (Stuttg)*, **17**, 59-65.
- [40] Kuehdorf K, Jetschke G, Ballani L, Appenroth K.J (2014), “The clonal dependence of turion formation in the duckweed *Spirodela polyrhiza*--an ecogeographical approach”, *Physiol Plant*, **150**, 46-54.
- [41] Appenroth K.J and Nickel G (2010), “Turion formation in *Spirodela polyrhiza*: The environmental signals that induce the developmental process in nature”, *Physiol Plant*, **138**, 312-320.
- [42] Appenroth K.J, Adamec L (2015), “Specific turion yields of different clones of *Spirodela polyrhiza* depend on external phosphate thresholds”, *Plant Biol (Stuttg)*, **17 Suppl 1**, 125-129.
- [43] Zhang K, Chen Y.P, Zhang T.T, Zhao Y, Shen Y, Huang L, et al (2014), “The logistic growth of duckweed (*Lemna minor*) and kinetics of ammonium uptake”, *Environ Technol*, **35**, 562-567.
- [44] Trần T.D (2009), “Nghiên cứu phân lập các yếu tố điều khiển biểu hiện gen ubiquitin từ hai loài bèo tấm *Lemna aequinoctialis* DB1 và *Spirodela polyrhiza* DB2”, *Luận văn thạc sỹ*.
- [45] Bùi X.M (2009), “Đánh giá các kết quả nghiên cứu chăn nuôi kết hợp và sử dụng rau bèo làm thức ăn thay thế để sản xuất vịt ở Đồng bằng sông Cửu Long”, *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, **11**, 228-236.
- [46] Vũ V.T (2007), “Nghiên cứu xây dựng hệ thống tái sinh và chuyển gen ở bèo tấm *Lemna aequinoctialis*”, *Luận văn thạc sỹ*.
- [47] Lê H.H (2011), *Nghiên cứu tạo giống bèo tấm mang gen kháng nguyên H5N1 phòng chống bệnh cúm ở gia cầm*, Chương trình trọng điểm phát triển và ứng dụng công nghệ sinh học trong lĩnh vực nông nghiệp và phát triển nông thôn đến 2020.

Lắp ráp và chú giải hệ gen vi tảo biển dị dưỡng *Schizochytrium mangrovei* PQ6 của Việt Nam

Nguyễn Văn Lâm, Phạm Quang Huy, Nguyễn Quốc Đại, Hoàng Minh Hiền, Đặng Diễm Hồng, Lê Văn Sơn,
Chu Hoàng Hà, Trương Nam Hải, Nguyễn Cường*

Viện Công nghệ sinh học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Ngày nhận bài 13.3.2015, ngày chuyển phản biện 18.3.2015, ngày nhận phản biện 20.4.2015, ngày chấp nhận đăng 24.4.2015

Vi tảo biển dị dưỡng *Schizochytrium mangrovei* PQ6 là loài/chủng đặc hữu của Việt Nam được phân lập tại huyện đảo Phú Quốc, tỉnh Kiên Giang. Loài vi tảo này có tiềm năng ứng dụng rất lớn để tổng hợp axit béo không bão hòa đa nối đôi (Polyunsaturated Fatty Acids-PUFAs), đặc biệt là axit docosahexaenoic (DHA; C22:6 n-3). Nhằm mục đích xây dựng và chú giải hệ gen, từ đó tìm ra những con đường trao đổi chất có liên quan đến quá trình tổng hợp axit béo và DHA, đề tài đã tiến hành giải trình tự, lắp ráp *de novo* và chú giải hệ gen loài vi tảo *Schizochytrium mangrovei* PQ6. Sử dụng thiết bị đọc trình tự thế hệ mới Illumina Miseq để giải trình tự ADN hệ gen của loài vi tảo biển này thu được 54200442 đoạn trình tự ngắn (reads). Trình tự thô được tiền xử lý rồi đem lắp ráp *de novo* và thu được hệ gen có kích thước khoảng 59,26 Mb với 2601 đoạn trình tự dài contigs với N50 là 59034 bp. Sau khi dự đoán gen, đã thu được 4128 mô hình gen, trong đó có 3970 gen có sự tương đồng trên cơ sở dữ liệu NR (non-redundant) và 2383 gen được chú giải chức năng trên cơ sở dữ liệu GO (Gene Ontology). Trong số 16 gen liên quan đến quá trình tổng hợp axit béo tìm được, đã phát hiện có 4 gen liên quan đến quá trình sinh tổng hợp PUFAs. Các kết quả thu được nêu trên mới chỉ là những thông tin ban đầu về hệ gen *S. mangrovei* PQ6 nhưng có ý nghĩa quan trọng cho các nghiên cứu tiếp theo, đặc biệt liên quan đến quá trình tổng hợp PUFAs và DHA.

Từ khóa: DHA, giải trình tự thế hệ mới, lắp ráp *de novo*, PUFAs, *Schizochytrium mangrovei* PQ6, vi tảo biển dị dưỡng.

Chỉ số phân loại 1.6

Đặt vấn đề

Schizochytrium mangrovei PQ6 được phân lập ở huyện đảo Phú Quốc, tỉnh Kiên Giang năm 2006-2008 [1]. Đây là chủng vi tảo dị dưỡng đặc hữu của Việt Nam thuộc chi *Schizochytrium*, là một trong những nguồn sản xuất DHA tiềm năng [2], với hàm lượng lipid tổng số có thể đạt đến 70% so với sinh khối khô tế bào [3]. Sinh khối *Schizochytrium* được sử dụng với nhiều mục đích khác nhau như: bổ sung vào thức ăn giúp tăng hàm lượng DHA ở tôm và luân trùng [4, 5]; thay thế dầu cá giúp tăng khả năng miễn dịch, chất lượng thương phẩm và trọng lượng của cá hồi [6-8]. Ngoài ra, sinh khối của loại tảo này cũng còn được sử dụng như là một chất kích thích sinh sản nhân tạo cho hải sâm nhiệt đới *Holothuria scabra* [9]. Hơn nữa,

sinh khối *Schizochytrium* còn được ứng dụng trong sản xuất thực phẩm và thực phẩm chức năng cho con người và động vật nuôi. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, bổ sung hàm lượng DHA được chiết xuất từ tảo vào trong thực phẩm như trứng, thịt gà, sữa sẽ giúp làm giảm nguy cơ mắc một số bệnh liên quan đến tim mạch ở người khi sử dụng các thực phẩm nêu trên [10, 11]... Hiện nay, ở Việt Nam đã có một số nghiên cứu về đặc điểm sinh học, sinh hóa; tách chiết các axit béo PUFAs; biodiesel và một số chất có hoạt tính sinh học từ sinh khối chủng PQ6 được công bố [12-15].

Ngày nay, với công nghệ giải trình tự mới (Next generation sequencing - NGS) được phát triển mạnh mẽ, cho phép đọc trình tự toàn bộ hệ gen với độ bao phủ rất cao, giúp tiết kiệm đáng kể chi phí và thời gian

* Tác giả chính: Tel: 0916110333, Email: cuongnguyen@ibt.ac.vn

GENOME ASSEMBLY AND ANNOTATION OF THE HETEROTROPHIC MICROALGA SCHIZOCHYTRIUM MANGROVEI PQ6 IN VIET NAM

Summary

Heterotrophic marine microalga
Schizochytrium mangrovei PQ6 is an endemic strain of Vietnam which is isolated in Phu Quoc island, Kien Giang Province, Viet Nam. This species has a great potential of applications to synthesise polyunsaturated fatty acids (PUFAs), especially docosahexaenoic acid (DHA; C22:6 n-3). This study aims at constructing and annotating the genome, and then finding unsaturated fatty acid biosynthesis pathways. The whole DNA of *S. mangrovei* PQ6 has been sequenced by Illumina Miseq® to obtain 54200442 reads. After preprocessing and *de novo* assembly, the authors have obtained a draft genome of *S. mangrovei* PQ6 containing 2601 contigs with the length arranging from 501 bp to 320542 bp (~59.26 Mb), and with N50 as 59034 bp and the GC content of 45.19%. Applying gene prediction methods, the authors have been able to identify 4128 gene models. The results have shown that 3970 genes and 2383 genes have been functionally annotated on NCBI-NR database and Gene Ontology database respectively. Moreover, the authors have also found 16 PUFA-related genes. These results is only the initial information about *S. mangrovei* PQ6 genome, but they are really important for future studies, especially for the studies relating to PUFA and DHA synthesis.

Keywords: *de novo* assembly, DHA, heterotrophic marine microalga, next generation sequencing, PUFAs, *Schizochytrium mangrovei* PQ6.

Classification number 1.6

so với công nghệ giải trình tự Sanger trước đây. Chính đặc điểm quan trọng này đã giúp cho NGS trở thành một công cụ không thể thiếu trong các nghiên cứu về toàn bộ hệ gen, hay phân tích hệ gen phiên mã của một sinh vật nào đó. Vì vậy, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu ứng dụng công nghệ giải trình tự thế hệ mới để giải trình tự, lắp ráp và chú giải hệ gen của chủng vi tảo biển *S. mangrovei* PQ6 nhằm làm sáng tỏ con đường sinh tổng hợp axit béo, đặc biệt là những con đường sinh tổng hợp PUFAs của chủng vi tảo đặc hữu này.

Dữ liệu và phương pháp nghiên cứu

Dữ liệu nghiên cứu

Chủng vi tảo biển dị dưỡng *Schizochytrium mangrovei* PQ6 được phân lập tại đảo Phú Quốc, tỉnh Kiên Giang (2006-2008), được lưu giữ trong bộ sưu tập giống của Phòng Công nghệ tảo, Viện Công nghệ sinh học. Chúng tôi sử dụng dịch vụ đọc trình tự bằng máy Illumina Miseq® của Công ty cổ phần Vật tư khoa học Biomedic (Mỹ).

Phương pháp nghiên cứu

Quy trình nghiên cứu được thực hiện theo các bước sau: đánh giá và tiền xử lý dữ liệu; lắp ráp *de novo*; dự đoán và chú giải chức năng gen.

Đánh giá và tiền xử lý dữ liệu: dữ liệu trình tự thu được từ thiết bị đọc trình tự thế hệ mới được đánh giá và tiền xử lý bằng cách sàng lọc các trình tự có độ dài ngắn (nhỏ hơn 101 bp), chất lượng thấp (QC < 30) với phần mềm FastQC¹ và Trimmomatic [16].

Lắp ráp *de novo* và đánh giá chất lượng lắp ráp: các trình tự đã được xử lý được đưa vào lắp ráp *de novo* để thu được các đoạn trình tự dài liên tục gọi là contigs bằng các phần mềm Velvet [17] và Edena [18], với các tham số đã được tối ưu. Chất lượng lắp ráp được đánh giá dựa trên các thông số như: kích thước hệ gen, N50 và hiệu suất lắp ráp bằng phần mềm Quast [19] và Bowtie2 [20]. Các kết quả lắp ráp được hợp nhất lại với nhau theo nguyên tắc giữ lại các contigs có độ tương đồng cao bằng phần mềm MIX [21].

Dự đoán và chú giải chức năng gen: tập các contigs thu được từ quá trình lắp ráp sẽ được đưa vào dự đoán gen dựa trên hai phương pháp: có căn cứ (evidence based) và *ab-initio*. Đối với phương pháp evidence based, dữ liệu trình tự protein của các loài tương tự (bảng 1) được sử dụng trong quá trình dự đoán mô

¹<http://www.bioinformatics.babraham.ac.uk/projects/fastqc/>

hình gen. Các phần mềm được sử dụng là Exonerate [22] và Blast [23]. Trong khi đó, phương pháp *ab-initio* sử dụng các mô hình gen đã biết của các loài để dự đoán mô hình gen của vi tảo biển di dưỡng *Schizochytrium mangrovei* PQ6. Các phần mềm được sử dụng là Augustus [24] và SNAP [25]. Các tập mô hình gen được dự đoán sẽ được hợp nhất bằng phần mềm Maker [26].

Bảng 1: thông tin về các loài đã được sử dụng trong quá trình dự đoán gen

Loài	Số lượng trình tự proteins	Nguồn
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	16709	JGI ^a
<i>Aureococcus anophagefferens</i>	11501	JGI ^a
<i>Ectocarpus siliculosus</i>	16753	NCBI ^b
<i>Hyaloperonospora arabidopsidis</i>	14321	VBI ^c
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	10025	JGI ^a
<i>Phytophthora infestans</i>	18140	BROAD ^d
<i>Phytophthora ramorum</i>	15743	JGI ^a
<i>Phytophthora sojae</i>	26584	JGI ^a
<i>Pythium ultimum</i>	15322	MSU ^e
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	11390	JGI ^a

a) <http://www.jgi.doe.gov/>; b) <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>;
c) <http://vmd.vbi.vt.edu/>; d) <http://www.broadinstitute.org/>;
e) <http://pythium.plantbiology.msu.edu/>

Tập gen sau khi hợp nhất được chú giải bằng cách so sánh lên cơ sở dữ liệu NR (non-redundant) trên NCBI (National center for biotechnology information) bằng phần mềm Blast [23] với *e*-value là 10^{-6} . Những gen có sự tương đồng trên NR tiếp tục được chú giải chức năng trên cơ sở dữ liệu Gene Ontology [27] và tìm ra các con đường sinh tổng hợp axit béo trên cơ sở dữ liệu KEGG [28] (Kyoto encyclopedia of genes and genomes) bằng việc sử dụng phần mềm Blast2GO [29].

Kết quả và thảo luận

Đánh giá và tiền xử lý dữ liệu

Sử dụng thiết bị đọc trình tự thế hệ mới, chúng tôi đã thu được tổng số trình tự thô là 54200442. Sau quá trình tiền xử lý, thu được 51767972 (chiếm 95,5%) trình tự có chất lượng tốt (QC > 30) có độ dài là 101 bp (bảng 2).

Bảng 2: bảng tổng hợp chất lượng dữ liệu trước và sau khi tinh sạch

	Số đoạn trình tự	Độ dài (bp)	%GC
Dữ liệu thô	54200442	30-101	43
Sau tinh sạch	51767972 (95,5%)	101	43

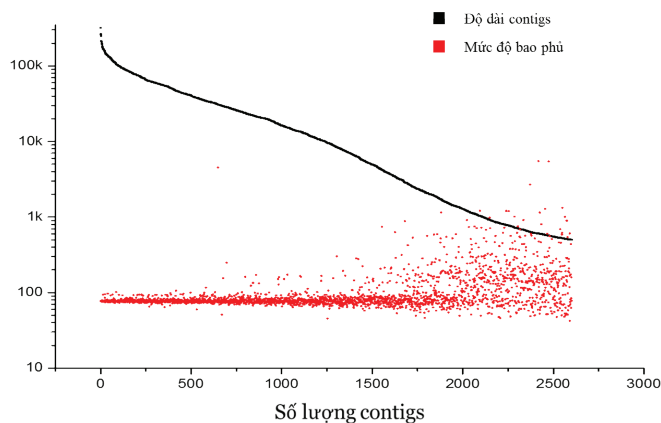
Lắp ráp *de novo* và đánh giá chất lượng lắp ráp

Khi sử dụng hai phần mềm Velvet và Edena, hai tập contigs được lắp ráp *de novo* có các chỉ số khá tương đồng nhau như sau: kích thước hệ gen lần lượt là 60,1 Mb và 60,9 Mb; N50 là 47528 bp và 35414 bp và hầu hết các đoạn trình tự đều được sử dụng trong quá trình lắp ráp với hiệu suất tương ứng là 97,48% và 99,25% (bảng 3).

Bảng 3: kết quả lắp ráp *de novo* hệ gen chủng PQ6

Các chỉ số	Velvet	Edena	MIX
Kích thước hệ gen (mb)	60,1	60,9	59,29
Số lượng contigs	7710	7181	2601
Contigs lớn nhất (bp)	193575	189386	320452
Contigs ngắn nhất (bp)	121	151	501
Số lượng contigs ≥ 100 kb	67	28	101
Số lượng contigs ≥ 20 kb	980	1050	912
Số lượng contigs ≥ 1 kb	2524	3399	2110
N50	47528	35,14	59034
Tỷ lệ G + C (%)	45,19	45,10	45,19
Tỷ lệ trình tự ánh xạ ngược lại (%)	97,48	99,25	99,00

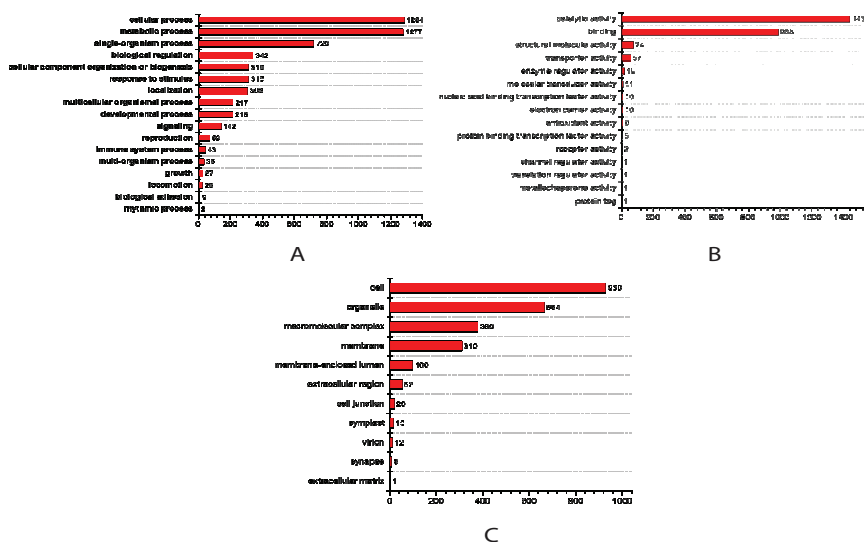
Sau khi hợp nhất các kết quả nghiên cứu thu được với hai phần mềm nêu trên, chúng tôi thu được tập contigs gồm 2601 contigs có độ dài từ 501 bp đến 320452 bp; kích thước hệ gen là 59,26 Mb; N50 là 59034 bp và hiệu suất lắp ráp là 99% (bảng 3). Biểu diễn độ dài contigs và mức độ bao phủ tương ứng với từng contigs được thể hiện ở hình 1. Kết quả trên hình 1 cho thấy, hầu hết các contigs đều có độ bao phủ (coverage) từ 80x trở lên. Điều này chứng tỏ hệ gen có chất lượng lắp ráp tốt, độ tin cậy cao và đủ điều kiện để thực hiện bước tiếp theo - bước dự đoán và chú giải chức năng gen.



Hình 1: biểu đồ biểu diễn độ dài contigs và mức độ bao phủ tương ứng với từng contigs

Kết quả dự đoán và chú giải chức năng gen

Kết quả dự đoán gen đã thu được 4128 gen, trong đó có 3970 gen tương đồng với ít nhất một trình tự trên cơ sở dữ liệu NR, mức độ tương đồng từ 40-100%. Chúng tôi tiếp tục so sánh 3970 gen nêu trên với cơ sở dữ liệu Gene Ontology [27] bằng phần mềm Blast2GO [29]. Kết quả thu được cho thấy, có 2383 gen được chú giải trên Gene Ontology [27] (hình 2). Ngoài ra, khi so sánh với cơ sở dữ liệu KEGG [28], chúng tôi đã phát hiện có 16 gen mã hóa cho 12 enzyme tham gia vào 20 giai đoạn khác nhau của quá trình sinh tổng hợp axit béo, trong đó có 4 gen mã hóa cho 4 enzym (ec:4.2.1.17; ec:1.1.1.100; ec:1.3.1.38; ec:2.3.1.16) liên quan trực tiếp đến quá trình sinh tổng hợp PUFAs.



Hình 2: biểu đồ số lượng gen có mã GO tham gia

[A: quá trình sinh học (Biological process); B: chức năng phân tử (Molecular function); C: thành phần tế bào (Cellular component)]

Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu được trình bày ở trên, chúng tôi rút ra một số kết luận như sau:

Đề tài đã lắp ráp thành công hệ gen của loài vi tảo biển dị dưỡng *Schizochytrium mangrovei* PQ6 với kích thước hệ gen khoảng 59,26 Mb. Dự đoán được 4128 gen, trong đó có 3970 đã được chú giải trên cơ sở dữ liệu NR của NCBI và có 2383 gen trong 3970 gen có liên quan đến ít nhất một thuật ngữ GO trên cơ sở dữ liệu Gene Ontology [27]. Đặc biệt hơn, khi so sánh với cơ sở dữ liệu KEGG [28], chúng tôi đã phát hiện ra 16 gen có liên quan đến quá trình sinh tổng hợp axit béo, trong đó có 4 gen liên quan trực tiếp đến quá trình sinh tổng hợp axit béo không bão hòa (PUFAs). Đây mới chỉ là những kết quả ban đầu giúp chúng ta có cái nhìn tổng quan về hệ gen của loài vi tảo *Schizochytrium mangrovei* PQ6, cung cấp những cơ sở khoa học cho các nghiên cứu sâu hơn về hệ gen của loài tảo này cũng như những thông tin di truyền có liên quan đến các con đường sinh tổng hợp axit béo.

Tài liệu tham khảo

[1] Đặng Diễm Hồng, Hoàng Lan Anh, Ngô Thị Hoài Thu (2008), “Phân lập được vi tảo biển dị dưỡng *Schizochytrium* giàu DHA ở vùng biển huyện đảo Phú Quốc”, *Tạp chí Sinh học*, **30(2)**, pp.50-55.

[2] Lewis T.E, Nichols P.D, McMeekin T.A (1999), “The biotechnological potential of thraustochytrids”, *Mar Biotechnol (NY)*, **1(6)**, pp.580-587.

[3] Yaguchi T, Tanaka S, Yokochi T, Nakahara T, Higashihara T (1997), “Production of high yields of docosahexaenoic acid by *Schizochytrium* sp. strain SR21”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **74(11)**, pp.1431-1434.

[4] Barclay W, Abril R, Abril P, Weaver C, Ashford A (1998), “Production of docosahexaenoic acid from microalgae and its benefits for use in animal feeds”, *World Rev Nutr Diet*, **83**, pp.61-76.

[5] Estudillo-del Castillo C, Gapasin R.S, Leaño E.M (2009), “Enrichment potential of HUFA-rich thraustochytrid *Schizochytrium mangrovei* for the rotifer *Brachionus plicatilis*”, *Aquaculture*, **293(1-2)**, pp.57-61.

[6] Carter C.G, Bransden M.P, Lewis T.E, Nichols P.D (2003), “Potential of thraustochytrids to partially replace fish oil in Atlantic salmon feeds”, *Mar Biotechnol (NY)*, **5(5)**, pp.480-92.

[7] Miller M.R, Nichols P.D, Carter C.G

(2007), “Replacement of fish oil with thraustochytrid *Schizochytrium* sp. L oil in Atlantic salmon parr (*Salmo salar* L) diets”, *Comp Biochem Physiol A Mol Integr Physiol*, **148**(2), pp.382-92.

[8] Rainuzzo J.R, Reitan K.I, Olsen Y (1997), “The significance of lipids at early stages of marine fish: a review”, *Aquaculture*, **155**(1-4), pp.103-115.

[9] Battaglene S.C, Seymour J.E, Ramofafia C, Lane I (2002), “Spawning induction of three tropical sea cucumbers, *Holothuria scabra*, *H. fuscogilva* and *Actinopyga mauritiana*”, *Aquaculture*, **207**(1-2), pp.29-47.

[10] Calder P.C (2004), “Long-chain n-3 fatty acids and cardiovascular disease: further evidence and insights”, *Nutrition Research*, **24**(10), pp.761-772.

[11] Din J.N, Newby D.E, Flapan A.D (2004), “Omega 3 fatty acids and cardiovascular disease-fishing for a natural treatment”, *BMJ*, **328**(7430), pp.30-5.

[12] Hoang M.H, Ha N.C, Thom Le T, Tam L.T, Anh H.T, Thu N.T, Hong D.D (2014), “Extraction of squalene as value-added product from the residual biomass of *Schizochytrium mangrovei* PQ6 during biodiesel producing process”, *J Biosci Bioeng*, **118**(6), pp.632-9.

[13] Hoàng Thị Minh Hiền, Lê Thị Thơm, Nguyễn Cẩm Hà, Lương Hồng Hạnh, Hoàng Thị Lan Anh, Ngô Thị Hoài Thu, Đặng Diễm Hồng (2013), “Nghiên cứu quá trình tách chiết lipid tổng số và axit béo tự do cho sản xuất dầu omega-3 và omega-6 từ sinh khối vi tảo biển dị dưỡng *Schizochytrium mangrovei* PQ6”, *Tạp chí Sinh học*, pp.9.

[14] Hong D.D, Mai D.T, Thom Le T, Ha N.C, Lam B.D, Tam L.T, Anh H.T, Thu N.T (2013), “Biodiesel production from Vietnam heterotrophic marine microalga *Schizochytrium mangrovei* PQ6”, *J Biosci Bioeng*, **116**(2), pp.180-5.

[15] Hong D.D, Anh H.T.L, Thu N.T.H (2011), “Study on biological characteristics of heterotrophic marine microalga-*Schizochytrium mangrovei* PQ6 isolated from Phu Quoc Island, Kien Giang province, Viet Nam”, *Journal of Phycology*, **47**(4), pp.944-954.

[16] Bolger A.M, Lohse M, Usadel B (2014), “Trimmomatic: a flexible trimmer for Illumina sequence data”, *Bioinformatics*, **30**(15), pp.2114-2120.

[17] Zerbino D.R (2010), “Using the Velvet de novo assembler for short-read sequencing technologies”, *Current protocols in bioinformatics/editorial board, Andreas D. Baxevanis ... [et al.]*, pp.Unit-11.5.

[18] Hernandez D, François P, Farinelli L, Østerås M, Schrenzel J (2008), “De novo bacterial genome sequencing: Millions of very short reads assembled on a desktop computer”, *Genome Research*, **18**(5), pp.802-809.

[19] Gurevich A, Saveliev V, Vyahhi N, Tesler G (2013), “QUAST: quality assessment tool for genome assemblies”, *Bioinformatics*, **29**(8), pp.1072-1075.

[20] Langmead B, Salzberg S.L (2012), “Fast gapped-read alignment with Bowtie 2”, *Nature methods*, **9**(4), pp.357-359.

[21] Soueidan H, Maurier F, Groppi A, Sirand-Pugnet P, Tardy F, Citti C, Dupuy V, Nikolski M (2013), “Finishing bacterial genome assemblies with Mix”, *BMC Bioinformatics*, **14**(Suppl 15), pp.S16-S16.

[22] Slater G.S, Birney E (2005), “Automated generation of heuristics for biological sequence comparison”, *BMC bioinformatics*, **6**(1), pp.31.

[23] Altschul S.F, Gish W, Miller W, Myers E.W, Lipman D.J (1990), “Basic local alignment search tool”, *Journal of Molecular Biology*, **215**(3), pp.403-410.

[24] Stanke M, Steinkamp R, Waack S, Morgenstern B (2004), “AUGUSTUS: a web server for gene finding in eukaryotes”, *Nucleic acids research*, **32**(suppl 2), pp.W309-W312.

[25] Korf I (2004), “Gene finding in novel genomes”, *BMC bioinformatics*, **5**(1), pp.59.

[26] Cantarel B.L, Korf I, Robb S.M.C, Parra G, Ross E, Moore B, Holt C, Sánchez Alvarado A, Yandell M (2008), “MAKER: An easy-to-use annotation pipeline designed for emerging model organism genomes”, *Genome Research*, **18**(1), pp.188-196.

[27] Ashburner M, Ball C.A, Blake J.A, Botstein D, Butler H, Cherry J.M, Davis A.P, Dolinski K, Dwight S.S, Eppig J.T, Harris, Hill D.P, Issel-Tarver L, Kasarskis A, Lewis S, Matese J.C, Richardson J.E, Ringwald M, Rubin G.M, Sherlock G (2000), “Gene Ontology: tool for the unification of biology”, *Nature genetics*, **25**(1), pp.25-29.

[28] Kanehisa M, Goto S (2000), “KEGG: kyoto encyclopedia of genes and genomes”, *Nucleic acids research*, **28**(1), pp.27-30.

[29] Conesa A, Götz S (2008), “Blast2GO: A comprehensive suite for functional analysis in plant genomics”, *International journal of plant genomics*.

Xây dựng đối chứng chuẩn cho kỹ thuật MS-PCR xác định methyl hóa promoter *BRCA1* ở mẫu bệnh phẩm ung thư vú

Vũ Duy Diệu, Đoàn Thị Hồng Vân, Tạ Bích Thuận, Võ Thị Thương Lan*

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 3.2.2015, ngày chuyển phản biện 9.2.2015, ngày nhận phản biện 4.3.2015; ngày chấp nhận đăng 10.3.2015

Trong nghiên cứu này, các tác giả sử dụng plasmid tái tổ hợp và ADN của dòng tế bào ung thư PC3 (có 1 bản sao của gen *BRCA1* bị methyl hóa) để xây dựng đối chứng chuẩn cho kỹ thuật MS-PCR (methylation-specific polymerase chain reaction), kỹ thuật phát hiện sự methyl hóa cytosine. Kết quả cho thấy, độ nhạy phát hiện cao nhất với plasmid dạng thẳng đạt 6 bản copy *BRCA1* bị methyl hóa/10000 bản copy *BRCA1* không bị methyl hóa, trong khi độ nhạy phát hiện với plasmid dạng vòng và siêu xoắn đạt 126 bản copy *BRCA1* bị methyl hóa/10000 bản copy *BRCA1* không bị methyl hóa. Khi sử dụng ADN tách chiết từ dòng tế bào PC3, kỹ thuật MS-PCR cho phép phát hiện 2 bản sao *BRCA1* bị methyl hóa. Kết quả thu được hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đó khi sử dụng plasmid ở dạng thẳng đảm bảo độ nhạy cao hơn so với plasmid ở dạng siêu xoắn. Plasmid tái tổ hợp dạng thẳng được chọn làm đối chứng chuẩn trong bộ sinh phẩm phát hiện *BRCA1* bị methyl hóa ở các mẫu bệnh phẩm ung thư vú.

Từ khóa: gen *BRCA1* (breast cancer 1, early onset), khuếch đại đặc hiệu methyl MS-PCR (methylation-specific polymerase chain reaction), methyl hóa ADN, sự biến đổi di truyền ngoại gen, ung thư vú.

Chỉ số phân loại 1.6

Đặt vấn đề

Methyl hóa ADN là một dạng thông tin di truyền ngoại gen (epigenetics). Ở động vật có vú, methyl hóa xảy ra chủ yếu ở cytosine đứng trong phức CpG; phức này tập trung ở vùng promoter của các gen [1]. Nhiều kết quả nghiên cứu cho thấy hiện tượng methyl hóa bất thường là những biến đổi đầu tiên ở mức độ phân tử dẫn đến hình thành và phát triển ung thư [2]. Do đó, mức độ methyl hóa ở những gen liên quan đến ung thư, đặc biệt ở các gen ức chế khối u (tumor suppressor genes) được xem là chỉ thị phân tử hỗ trợ chẩn đoán sớm và tiên lượng tái phát của các bệnh ung thư, trong đó có ung thư vú [3]. Đáp ứng yêu cầu này, nhiều kỹ thuật phân tích methyl hóa ADN đã được phát triển, trong đó kỹ thuật khuếch đại đặc hiệu methyl MS-PCR được áp dụng rất phổ biến [4].

Ung thư vú là loại ung thư phổ biến thường gặp ở phụ nữ, có tỷ lệ phát triển nhanh tại các quốc gia đang phát triển, trong đó có Việt Nam. Hàng năm, ở châu Á, số ca mắc ung thư vú tăng 3%, trong khi ở các châu lục khác là 0,5% [5]. Trong ung thư vú,

methyl hóa promoter gen *BRCA1* được quan tâm đặc biệt [6]. Tác giả Xu & cs. (2009) xác định được 59% khối u có promoter *BRCA1* bị methyl hóa ở 851 bệnh nhân chẩn đoán bị ung thư vú [7]. Các tác giả nhận thấy, mức độ methyl hóa promoter *BRCA1* tăng cao ở giai đoạn ung thư xâm lấn và có mối liên hệ chặt chẽ với các trường hợp tử vong ($p < 0,04$). Nghiên cứu của Mirza & cs. (2007) cho thấy, 23/50 bệnh nhân ung thư vú xâm lấn có promoter *BRCA1* bị methyl hóa quá mức [8]. Sharma & cs. (2014) trong nghiên cứu của mình đã cho thấy, methyl hóa promoter *BRCA1* có ý nghĩa trong tiên lượng bệnh ung thư vú đối với những bệnh nhân mà cả 3 dấu chuẩn hóa mô miễn dịch ER, PR và HER2 đều âm tính [9]. Các bệnh nhân có *BRCA1* bị methyl hóa đều đáp ứng tốt với hóa trị liệu sau phẫu thuật [10] hoặc với một số hóa chất đặc hiệu [11]. Như vậy, dấu chuẩn methyl hóa *BRCA1* giúp bác sĩ chỉ định thuốc điều trị đích cho bệnh nhân ung thư vú. Thực vậy, với ung thư vú, methyl hóa promoter *BRCA1* là chỉ thị sử dụng thuốc điều trị đích ức chế Poly (Adenosine Diphosphate) - Ribose Polymerase [12].

*Tác giả chính: email: vothithuonglan@hus.edu.vn

ESTABLISHING THE STANDARD CONTROL OF MS-PCR (METHYLATION - SPECIFIC PCR) REACTION TO DETERMINE METHYLATION OF BRCA1 GENE PROMOTER IN BREAST CANCER SAMPLES

Summary

In this study, genomic DNA from the PC3 cancer cell line and the recombinant plasmid containing the methylated BRCA1 sequence have been isolated from transformants. The linear plasmid DNA and bisulfite treated PC3 DNA which carry the methylated BRCA1 sequences have been used as templates for PCR with the MS-PCR primers. The results have shown that the MS-PCR has been capable of detecting 6 copies of the methylated BRCA1 sequence per 10000 copies of the non-methylated BRCA1 sequence from linear plasmid and 2 copies from PC3 genomic DNA. These results have been absolutely consistent with that of the previous reports, which has indicated that linear recombinant plasmid and genomic DNA extracted from breast cancer cell lines are suitable for establishing the standard control of the MS-PCR method. The authors have suggested that the linear plasmid DNA should be used as a positive control in the MS-PCR to determine the methylated BRCA1 sequence in breast cancer samples.

Keywords: *BRCA1 (breast cancer 1, early onset), breast cancer, gene DNA methylation, genetics, methylation-specific PCR (MS-PCR).*

Classification number 1.6

Ở Việt Nam, nghiên cứu methyl hóa ADN liên quan đến các loại ung thư ở bệnh nhân mới được triển khai trong vài năm gần đây [13]. Những kết quả này đặc biệt có ý nghĩa khi đối chiếu so sánh với kết quả nhận được từ các tộc người khác nhau; từ đó có những định hướng cụ thể về áp dụng các chỉ thị phân tử methyl hóa ADN và các thuốc điều trị đích cho bệnh nhân. Do ưu điểm đặc thù (đơn giản, chính xác, đặc hiệu) nên kỹ thuật MS-PCR được lựa chọn trong nhiều nghiên cứu phân tích mức độ methyl hóa ADN [4]. Để xác định được giới hạn phát hiện trong kỹ thuật này (tức

là độ nhạy kỹ thuật cho phép phát hiện sự có mặt của ADN đích), các loại khuôn khác nhau (như plasmid tái tổ hợp hoặc ADN tách từ dòng tế bào ung thư) được sử dụng. Đối chứng dương là plasmid tái tổ hợp có nhiều ưu điểm như: tách chiết đơn giản, ADN plasmid bền vững... Tuy nhiên, cấu hình của plasmid là yếu tố quan trọng, ảnh hưởng trực tiếp đến độ nhạy của phản ứng PCR [14]. Đối chứng dương là ADN tách từ tế bào nuôi cấy đảm bảo tính tương đồng như ADN tách từ các mẫu bệnh phẩm; tuy nhiên so với nuôi cấy vi khuẩn, nuôi cấy tế bào đòi hỏi trang thiết bị đắt tiền và chi phí cao hơn nhiều. Vì vậy, để có được đối chứng chuẩn ổn định và có độ nhạy cao nhất, trong nghiên cứu này, chúng tôi so sánh hai loại khuôn là ADN của plasmid tái tổ hợp và ADN tổng số tách từ dòng tế bào PC3 để xác định độ nhạy cho kỹ thuật MS-PCR khi phân tích methyl hóa promoter BRCA1 trên các mẫu bệnh phẩm ung thư vú.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất và dụng cụ: plasmid tái tổ hợp pBR-Me mang trình tự promoter *BRCA1* bị methyl hóa có kích thước 195 bp (cung cấp bởi Phòng thí nghiệm sinh y, Khoa Sinh học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội); mẫu máu người khỏe mạnh (được cung cấp bởi Viện Huyết học và Truyền máu Trung ương - tháng 11.2013); 30 mẫu bệnh phẩm ung thư vú (được cung cấp bởi Bệnh viện K - năm 2013); dòng tế bào ung thư PC3 (được cung cấp bởi nhóm nghiên cứu Ung thư thực nghiệm, Khoa Sinh học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội); các cặp mồi đặc hiệu cho kỹ thuật MS-PCR (được cung cấp bởi Hãng IDT - Hoa Kỳ). Trình tự các mồi được trình bày tại bảng 1.

Bảng 1: trình tự các mồi dùng trong phản ứng MS-PCR

Tên mồi	Trình tự (5'-3')	Nguồn gốc	Kích thước (bp)
BRCA-F	AAATCTCAACGAACACGCGG	Esteller & cs. [15]	Vòng 1: 200
BM-R	GGGTAGATTGGGTGGTTAATT	Nghiên cứu này	
BM-F	TACACGAACACGCGCGCAA	Nghiên cứu này	Vòng 2: 195
BM-R	GGGTAGATTGGGTGGTTAATT		

Phương pháp nghiên cứu: ADN plasmid được tách bằng kit High pure Plasmid Isolation (Roche). ADN tổng số được tách từ mẫu máu bằng kit ReliaPrep Blood gDNA (Promega); từ dòng tế bào PC3 hoặc từ các mẫu bệnh phẩm ung thư bằng kit E.Z.N.A DNA Tissue (Hãng Omega). ADN tổng số được xử lý bisulfite bằng kit MethylEdge Bisulfite Conversion System (Hãng

Promega). Sau xử lý, các cytosine không bị methyl hóa sẽ chuyển thành uracine, còn cytosine bị methyl hóa sẽ được giữ nguyên.

Plasmid được cắt mở vòng bằng enzyme giới hạn *EcoRI*: 10 µg ADN plasmid được cắt với 3 µl *EcoRI*, phản ứng cắt được ủ ở 37°C trong 2 giờ. Sau đó, sản phẩm cắt được tinh sạch bằng kit High Pure PCR product purification Kit (Hãng Roche). Kỹ thuật MS-PCR được thực hiện với các cặp mồi đặc hiệu khuếch đại promoter *BRCA1* bị methyl hóa từ khuôn ADN đã được xử lý bisulfite. Điều kiện và thành phần phản ứng được trình bày tại bảng 2.

Bảng 2: thành phần và điều kiện phản ứng MS-PCR với DNA đã xử lý bisulfite và 2 cặp mồi khuếch đại vùng promoter *BRCA1* bị methyl hóa

Vòng 1		Vòng 2	
Thành phần	Thể tích (µl)	Thành phần	Thể tích (µl)
H ₂ O	10,3	H ₂ O	11,3
Đệm 10X	1,5	Đệm 10X	1,5
dNTP 2 mM	0,5	dNTP 2 mM	0,5
BRCA-F 10 µM	0,3	BM F 10 µM	0,3
BM R 10 µM	0,3	BM R 10 µM	0,3
JumpTaq polymerase	0,1	JumpStart Taq polymerase	0,1
ADN	2,0	ADN (sản phẩm vòng 1)	1,0
Tổng	15,0	Tổng	15,0
Điều kiện: 94°C 5 phút; 45 chu kỳ (94°C 30 giây, 65°C 10 giây, 72°C 10 giây). 72°C 5 phút.		Điều kiện: 94°C 5 phút; 45 chu kỳ (94°C 30 giây, 68°C 10 giây, 72°C 10 giây). 72°C 5 phút.	

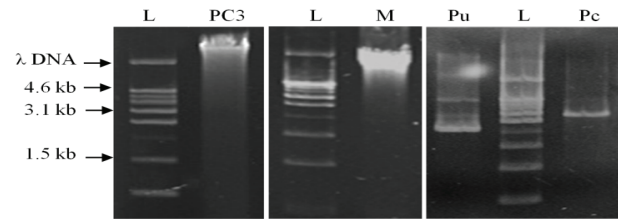
Nồng độ ADN được xác định bằng phương pháp đo độ hấp thụ ở bước sóng 260 nm trên máy NanoDrop (Thermo Fisher). Dựa vào nồng độ và chiều dài đoạn ADN, số bản copy được tính theo công thức sau:

Số bản copy = $\frac{X \cdot 10^6 \cdot 1,1 \cdot 10^{11}}{Y}$; trong đó, 1 ng/µl của 1000 bp DNA = $9,1 \times 10^{11}$ bản copy/µl; X: nồng độ ADN plasmid (ng/µl); Y: kích thước của plasmid gồm cả đoạn chèn (bp).

Kết quả nghiên cứu

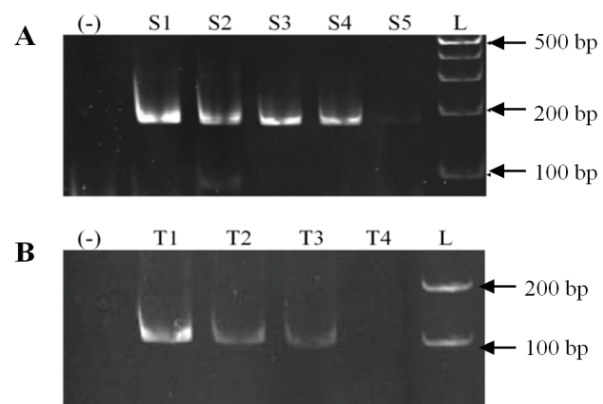
Plasmid tái tổ hợp pBR-Me mang đoạn *BRCA1* bị methyl hóa (có cytosine trong phức CpG được giữ nguyên) được cắt mở vòng với enzyme *EcoRI*. ADN tổng số được tách chiết từ dòng tế bào PC3 và từ máu của người cho tình nguyện. Tính nguyên vẹn không đứt gãy của các loại ADN được kiểm tra bằng điện di trên gel agarose 1% (hình 1). Độ sạch và nồng độ của

ADN được xác định bằng phương pháp đo độ hấp thụ OD₂₆₀ và OD₂₈₀.



Hình 1: kết quả điện di ADN tổng số tách từ tế bào PC3, từ máu (M) và plasmid pBR-Me không cắt (Pu) và cắt với enzyme giới hạn (Pc) trên gel agarose 1%. L: thang chuẩn ADN SY-4.6 kb

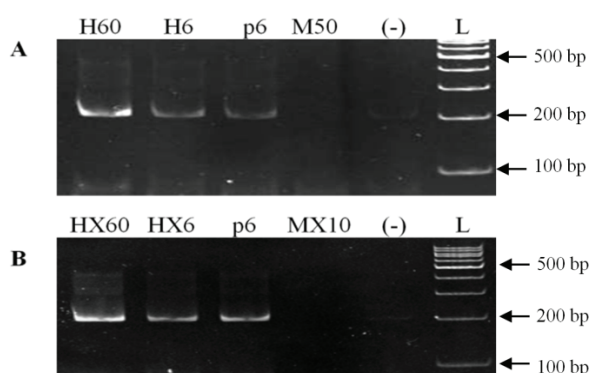
ADN plasmid pBR-Me tách chiết chủ yếu ở dạng siêu xoắn (hình 1). Cấu trúc plasmid có ảnh hưởng đến độ nhạy của phản ứng PCR, trong đó cấu trúc dạng thẳng có độ nhạy cao nhất [14]. Vì vậy, ADN plasmid được cắt mở vòng với enzyme *EcoRI*. Sau đó, sản phẩm cắt được tinh sạch bằng kit và được xác định nồng độ thông qua giá trị OD₂₆₀. ADN plasmid pBR-Me chưa mở vòng (dạng siêu xoắn) và plasmid ADN dạng thẳng được pha loãng bậc 10 từ 100 ng đến 1 µg và được sử dụng làm khuôn cho phản ứng PCR. Thí nghiệm được tiến hành lặp lại tối thiểu 5 lần, thể tích một phản ứng là 15 µl. Kết quả phản ứng PCR được trình bày tại hình 2.



Hình 2: (A) Kết quả xác định độ nhạy phát hiện *BRCA1* từ pBR-Me chưa mở vòng có số bản copy từ $126 \cdot 10^3$ (S1) đến 126 (S5) (bậc pha loãng 10 lần). (B) Kết quả xác định độ nhạy phát hiện *BRCA1* từ pBR-Me dạng thẳng có số bản copy từ 600 (T1) đến 0,6 (T4) (bậc pha loãng 10 lần). Mẫu (-): đối chứng âm không có ADN khuôn. L: thang chuẩn ADN

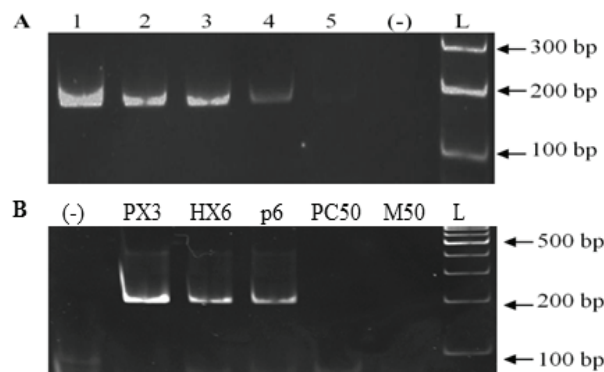
Dựa vào công thức tính số bản copy theo nồng độ ADN, độ nhạy phát hiện pBR-Me dạng siêu xoắn là 126 bản copy, trong khi độ nhạy phát hiện ADN plasmid dạng thẳng là 6 bản copy. Kết quả này khẳng định ADN plasmid dạng thẳng có độ nhạy cao hơn dạng

siêu xoắn. ADN tổng số tách từ máu là ADN không bị methyl hóa; do đó loại ADN này sau khi xử lý bisulfite được dùng làm đối chứng dương cho các cặp mỗi phát hiện ADN không methyl hoặc được trộn với ADN bị methyl hóa để xác định độ nhạy [16]. Vì vậy, ADN plasmid pBR-Me được trộn với ADN tách từ máu đã xử lý bisulfite sẽ đảm bảo khuôn cho phản ứng MS-PCR tương tự như ADN tách từ tế bào nhân chuẩn. 50 ng ADN tổng số chưa xử lý và 10 ng ADN đã xử lý (~1.500 tế bào) được trộn với 60 và 6 copy plasmid pBR-Me dạng thẳng. Kết quả PCR với cặp mỗi đặc hiệu phát hiện BRCA1 bị methyl hóa được trình bày tại hình 3. Kết quả cho thấy, sự có mặt của ADN tổng số tách từ máu chưa hoặc đã bị xử lý bisulfite không làm ảnh hưởng đến độ nhạy phát hiện 6 bản copy BRCA1 bị methyl hóa. Khi sử dụng pBR-Me dạng thẳng làm đối chứng chuẩn thì độ nhạy phát hiện trình tự BRCA1 bị methyl hóa với cặp mỗi MS-PCR và điều kiện, thành phần phản ứng tối ưu đạt 6 bản copy/1500 tế bào (3.000 allen), tương đương 0,2%.



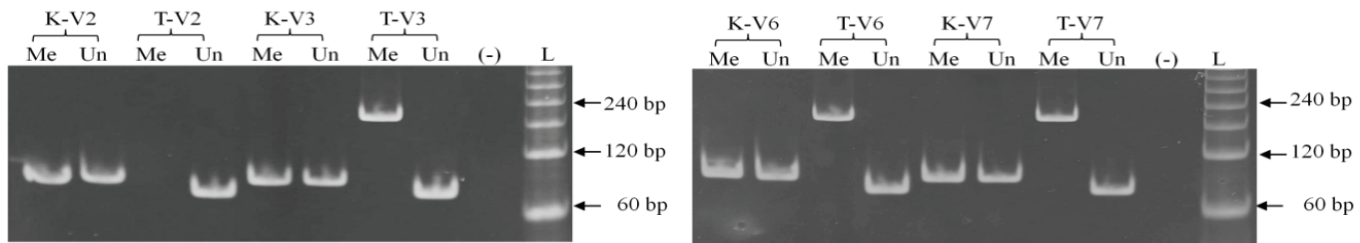
Hình 3: (A) Kết quả PCR khuếch đại BRCA1 bị methyl hóa từ 6 copy pBR-Me (p6) hoặc từ hỗn hợp 50 ng ADN máu trộn với 6 copy ADN plasmid (H6), trộn với 60 copy ADN plasmid (H60). Mẫu M50: 50 ng ADN tổng số tách từ máu. (B) Kết quả PCR khuếch đại BRCA1 bị methyl hóa từ 6 copy pBR-Me (p6) hoặc từ hỗn hợp 10 ng ADN máu đã xử lý bisulfite trộn với 6 copy plasmid (HX6), trộn với 60 copy plasmid (HX60). Mẫu MX10: 10 ng ADN máu đã xử lý bisulfite. Mẫu (-): đối chứng âm không có ADN khuôn. L: thang chuẩn ADN 100 bp. Tất cả pBR-Me plasmid đều ở dạng thẳng

Bên cạnh việc sử dụng plasmid tái tổ hợp, ADN tổng số tách từ dòng tế bào PC3 được thử nghiệm để xây dựng đối chứng chuẩn. Sau khi xử lý với bisulfite, ADN tổng số được pha loãng theo dải nồng độ từ 0,01-10 ng, và được sử dụng làm khuôn cho phản ứng PCR để xác định độ nhạy. Plasmid pBR-Me dạng thẳng được sử dụng cùng với ADN của PC3 để so sánh độ nhạy và độ ổn định. Kết quả điện di sản phẩm PCR thể hiện ở hình 4.



Hình 4: (A) Kết quả PCR khuếch đại BRCA1 bị methyl hóa từ ADN của PC3 đã xử lý bisulfite ở các nồng độ 10 ng (giếng 1); 1 ng (2); 0,1 ng (3); 0,01 ng (4) và 0,001 ng (5). (B) Kết quả PCR khuếch đại BRCA1 bị methyl hóa từ 0,01 ng ADN-PC3 đã xử lý bisulfite (PX3), từ hỗn hợp 10 ng ADN máu xử lý bisulfite và 6 copy pBR-Me (HX6) và từ 6 copy pBR-Me (p6). Mẫu PC50, M50: 50 ng ADN tổng số không xử lý tách từ PC3 hoặc từ máu. Mẫu (-): đối chứng âm không có ADN khuôn. L: thang chuẩn ADN 100 bp

Mỗi tế bào có chứa khoảng 6,6 pg ADN tổng số, trong đó có 2 bản sao của BRCA1. Trong tế bào PC3, BRCA1 chỉ bị methyl hóa trên 1 bản sao. Do đó, 0,01 ng ADN (nồng độ cho phép phát hiện rõ nét) tương đương với 2 bản sao BRCA1 bị methyl hóa. Như vậy, độ nhạy phản ứng MS-PCR với cặp mỗi đặc hiệu và các thành phần, điều kiện tối ưu cho phép phát hiện 2 bản sao BRCA1 bị methyl hóa trong phản ứng 15 μ l. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã xác định được độ nhạy phát hiện BRCA1 bị methyl hóa khi sử dụng khuôn plasmid dạng siêu xoắn hoặc plasmid dạng thẳng là 126 bản copy hoặc 6 bản copy. Kết quả này cho thấy ảnh hưởng của cấu hình plasmid đến độ nhạy của phản ứng PCR. Kết quả thu được hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đó là khi sử dụng plasmid ở dạng thẳng đảm bảo độ nhạy cao hơn so với plasmid ở dạng siêu xoắn [15]. Bên cạnh đó, kết quả xác định độ nhạy phát hiện BRCA1 bị methyl hóa trong dòng tế bào ung thư PC3 cho thấy khả năng phát hiện 2 bản copy BRCA1 bị methyl hóa. Để đạt được độ nhạy này, đòi hỏi phải sử dụng kỹ thuật MS-PCR hai vòng (trong khi chỉ cần một vòng đối với ADN plasmid dạng thẳng). Khi sử dụng pBR-Me dạng thẳng làm đối chứng dương cho phản ứng MS-PCR với 30 mẫu ADN tách chiết từ các mẫu bệnh phẩm ung thư vú thu được kết quả minh họa trên hình 5.



Hình 5: kết quả xác định *BRCA1* bị methyl bằng bộ Kit thương mại (ký hiệu K) hoặc bằng bộ mồi của nghiên cứu (ký hiệu T) trên các mẫu ADN đối chứng (Ck, Ct) hoặc của mẫu ung thư vú (V). Mẫu có *BRCA1* bị methyl hóa (Me) phát hiện bằng bộ Kit có kích thước 87 bp, phát hiện bằng bộ sinh phẩm có kích thước 195 bp. Mẫu có *BRCA1* không methyl hóa (Un) phát hiện bằng bộ Kit có kích thước 87 bp, phát hiện bằng bộ mồi trong nghiên cứu có kích thước 77 bp. Mẫu (-): đối chứng âm không có ADN khuôn. L: thang chuẩn ADN.

Kết luận

Với các kết quả nêu trên, có thể kết luận như sau: 1- Xác định được độ nhạy MS-PCR phát hiện 126 và 6 bản copy *BRCA1* bị methyl hóa khi sử dụng khuôn là plasmid dạng xoắn/vòng hoặc dạng thẳng; 2- Đã xác định được độ nhạy MS-PCR phát hiện 2 copy *BRCA1* bị methyl hóa trong dòng tế bào ung thư PC3; 3- Sử dụng plasmid dạng thẳng làm đối chứng chuẩn có ưu điểm đơn giản, giảm giá thành, phù hợp cho kỹ thuật MS-PCR phát hiện *BRCA1* bị methyl hóa ở các mẫu bệnh phẩm ung thư vú.

Lời cảm ơn

Các tác giả trân trọng cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã tài trợ cũng như sự hợp tác, giúp đỡ của Khoa Giải phẫu bệnh, Bệnh viện K Hà Nội để nghiên cứu này được triển khai thực hiện với các kết quả nêu trên.

Tài liệu tham khảo

- [1] Johns A, Lechner M, Fourkala E.O, Kristeleit R, Widschwendter M (2010), "Emerging promise of epigenetics and DNA methylation for the diagnosis and management of women's cancers", *Epigenomics* **2**, 9-21.
- [2] Feinberg A.P, Ohlsson R, Henikoff S (2006), "The epigenetic progenitor origin of human cancer", *Nat Rev Genet* **7**, 21-33.
- [3] Miyamoto K, Ushijima T (2005), Diagnostic and therapeutic applications of epigenetics, *Jpn J Clin Oncol* **35**, 293-01.
- [4] Herman J.G, Graff J.R, Myohanen S, Nelkin B.D, Baylin S.B (1996), "Methylation-specific PCR: A novel PCR assay for methylation status of CpG islands", *Proc Natl Acad Sci USA*, **93**, 9821-6.
- [5] Jemal A, Murray T, Ward E, Samuels A, Tiwari R.C, Ghafoor A, Feuer E.J, Thun M.J (2005), "Cancer statistics 2005", *Cancer J for clin*, **55**, 10-30.
- [6] Bagadi S.A, Prasad C.P, Kaur J, Srivastava A, Prashad R, Gupta S.D, Ralhan R (2008), "Clinical significance of promoter hypermethylation of *RASSF1A*, *RARβ2*, *BRCA1* and *HOXA5* in breast

cancers of Indian patients", *Life Sciences*, **82**, 1288-92.

- [7] Xu X, Gammon M.D, Zhang Y, Bestor T.H, Zeisel S.H, Wetmur J.G, Wallenstein S, Bradshaw P.T, Garbowski G, Teitelbaum S.L, Neugut A.I, Santella R.M, Chen J (2009), "BRCA1 promoter methylation is associated with increased mortality among women with breast cancer", *Breast Cancer Res Treat*, **115**, 397-04.
- [8] Mirza S, Sharma G, Prasad C.P, Parshad R, Srivastava A, Gupta S.D, Ralhan R (2007), "Promoter hypermethylation of *TMS1*, *BRCA1*, *ERα* and *PRB* in serum and tumor DNA of invasive ductal breast carcinoma patients", *Life Sciences*, **81**, 280-7.
- [9] Sharma P, Stecklein S.R, Kimler B.F, Sethi G, Petroff B.K, Phillips T.A, Tawfik O.W, Godwin A.K, Jensen R.A (2014), "The prognostic value of BRCA1 promoter methylation in early stage triple negative breast cancer", *J Cancer Therapeutics & Res*, doi: 10, 7243/2049-7962.
- [10] Xu Y, Diao L, Chen Y, Liu Y, Wang C, Ouyang T, Li J, Wang T, Fan Z, Fan T, Lin B, Deng D, Narod S.A, Xie Y (2013), "Promoter methylation of BRCA1 in triple-negative breast cancer predicts sensitivity to adjuvant chemotherapy", *Annals of Oncology*, **24**, 1498-05.
- [11] Turner N.C, Ashworth A (2011), "Biomarkers of PARP inhibitor sensitivity", *Breast Cancer Res Treat*, doi: 10, 1007/s10549-011-1375-8.
- [12] Veeck J, Ropero S, Setien F, Gonzalez-Suarez E, Osorio A, Benitez J, Herman J.G, Esteller M (2010), "BRCA1 CpG Island Hypermethylation Predicts Sensitivity to Poly(Adenosine Diphosphate) - Ribose Polymerase Inhibitors", *J Clin Oncol*, **28**, e563-e564.
- [13] Lan T.V, Thuan B.T, Thu D.M et al (2013), "Methylation profile of BRCA1, RASSF1A and ER in Vietnamese women with ovarian cancer", *Asian Pac J Cancer Prev*, **14**, 7713-18.
- [14] Hou Y, Zhang H, Miranda L, Lin S (2010), "Serious overestimation in quantitative PCR by circular (supercoiled) plasmid standard: Microalgal PCNA as the model gene", *PLoS ONE*, **5**, e.9545.
- [15] Esteller M, Silva J.M, Dominguez G, Bonilla F, Matias X, Lerma E, Bussaglia E (2000), "Promoter hypermethylation and BRCA1 inactivation in sporadic breast and ovarian tumors", *J Natl Cancer Inst*, **92**, 564-9.z
- [16] Guo Y, Pakneshan P, Gladu J, Slack A, Moshe Szyf M, Shafaat A. Rabbani S (2002), "Regulation of DNA methylation in human breast cancer", *J Biological Chem*, **277**, 41571-79.

Ứng dụng chất lỏng chứa thành phần ống nano cacbon đa tường trong tản nhiệt cho đèn LED công suất lớn

Phạm Văn Trinh¹, Phan Ngọc Hồng¹, Nguyễn Mạnh Hồng¹, Lê Đình Quang¹, Cao Thị Thanh¹, Nguyễn Văn Chúc¹,
Bùi Hùng Thắng^{1*}

Phan Hồng Khôi², Phan Ngọc Minh²

¹Viện Khoa học vật liệu

²Trung tâm Phát triển Công nghệ cao

Ngày nhận bài 6.11.2014, ngày chuyển phản biện 10.11.2014, ngày nhận phản biện 12.12.2014, ngày chấp nhận đăng 16.12.2014

Ống nano cacbon (CNTs) là một trong số các loại vật liệu quý với hệ số dẫn nhiệt cao được biết tới hiện nay. Hệ số dẫn nhiệt của ống nano cacbon đơn sợi đạt đến $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ so sánh với độ dẫn nhiệt của Ag là $419 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Chất lỏng chứa thành phần CNTs đã thể hiện nhiều tính chất thú vị và tính năng đặc biệt mang đến tiềm năng ứng dụng trong tản nhiệt cho thiết bị điện tử, như bộ xử lý trung tâm máy tính, hay đèn LED công suất lớn... Trong nghiên cứu này, chất lỏng chứa thành phần ống nano cacbon đa tường (MWCNTs) được chế tạo bằng cách phân tán đồng đều MWCNTs biến tính trong hỗn hợp ethylene glycol/nước cất (EG/DW) bằng cách sử dụng chất hoạt động bề mặt Tween-80 và phương pháp rung siêu âm. Sự biến tính thành công của MWCNTs được chứng minh bởi phép đo Raman và phổ FTIR. Sự phân tán của MWCNTs trong chất lỏng được khảo sát bằng thiết bị Malvern Zetasizer Nano ZS. Chất lỏng chứa thành phần MWCNTs được sử dụng làm chất lỏng tản nhiệt trong hệ thống tản nhiệt cho đèn LED siêu sáng bao gồm đèn đường LED công suất 100 W và đèn pha LED công suất 450 W. Các kết quả nghiên cứu đã khẳng định sự ưu việt của MWCNTs trong hệ thống tản nhiệt cho đèn LED công suất lớn nói riêng và những thiết bị điện tử công suất lớn nói chung.

Từ khóa: chất lỏng nano, CNTs, LED công suất cao, tản nhiệt, truyền nhiệt.

Chỉ số phân loại 1.8

Giới thiệu

Tản nhiệt là nhân tố quan trọng và có sự ảnh hưởng lớn đến việc thiết kế cho các thiết bị điện tử công suất, trong đó hiệu suất của thiết bị điện tử chịu sự ảnh hưởng đáng kể của nhiệt độ. Ngoài ra, tuổi thọ của thiết bị điện tử có thể giảm mạnh khi nhiệt lượng tỏa ra từ linh kiện lớn. Vì vậy thách thức đặt ra cho công nghệ tản nhiệt hiện nay là phát triển những cấu trúc dẫn nhiệt có thể giúp giảm nhiệt độ hoạt động của linh kiện, đồng thời nâng cao mật độ công suất của thiết bị điện tử, đặc biệt là trong các thế hệ vi xử lý máy tính mới [1].

Trong những năm gần đây, đã có nhiều phương pháp được nghiên cứu và phát triển để cải thiện hiệu quả cho hệ thống tản nhiệt, một trong những phương pháp khả thi nhất là tăng cường hiệu quả dẫn nhiệt (tản nhiệt) thông qua chất lỏng tản nhiệt mà không cần phải thay đổi thiết kế cơ học hoặc các thành phần chính của hệ thống tản nhiệt. Các nhà nghiên cứu đã chứng minh được tầm quan trọng của chất lỏng nano với hệ thống

tản nhiệt vì nhiều tính chất ưu việt của chúng [2, 3]. Chất lỏng nano được coi như là một thể hệ chất lỏng mới với tiềm năng lớn giúp nâng cao hiệu quả truyền nhiệt của chất lỏng. Có nhiều yếu tố ảnh hưởng tới tính chất nhiệt của chất lỏng nano như kích thước hạt nano, chất hoạt động bề mặt, khả năng phân tán đồng đều, sự ổn định của chất lỏng và tính chất nhiệt của các hạt nano [4].

Khái niệm chất lỏng nano được sử dụng để chỉ loại chất lỏng trong đó có các hạt kích thước nano phân tán đồng đều và ổn định trong chất lỏng nền để cải thiện tính chất nhiệt của chất lỏng. Các hạt nano được sử dụng bao gồm nhiều loại vật liệu khác nhau, như kim loại (Cu, Ag, Au, Al, và Fe), gốm sứ ôxít (Al_2O_3 và TiO_2), gốm sứ nitride (AlN và SiN), gốm sứ carbide (SiC và TiC), chất bán dẫn, CNTs và các vật liệu composit như hạt nano hợp kim hay hạt lõi nano - vỏ polymer. Các chất lỏng tản nhiệt thông thường như dầu, nước và ethylene glycol nói chung có hệ số dẫn nhiệt kém khi so sánh với hệ số dẫn nhiệt của phần lớn

*Tác giả chính: thangbh@ims.vast.ac.vn

APPLICATION OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBE BASED LIQUIDS IN HEAT DISSIPATION FOR HIGH-POWER LIGHT EMITTING DIODES

Summary

Carbon nanotubes (CNTs) is one of the valuable materials with high thermal conductivity. The thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes is $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ as compared to the thermal conductivity of Ag as $419 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Carbon nanotube based liquids have shown many interesting properties and distinctive features offering the potential of heat dissipation applications for electronic devices such as central processing unit (CPU) of computer, high brightness light emitting diode (HB-LED), etc. In this work, a multiwalled carbon-nanotube-based liquid has been made by even dispersal of functionalized multiwalled carbon nanotubes in the ethylene glycol/distilled water (EG/DW) solution mixture by using Tween-80 surfactant and ultrasonication method. The successful functionalization of carbon nanotubes has been proven by Raman and FTIR spectral measurements. The dispersion of the CNTs in liquids has been evaluated by using Malvern Zetasizer Nano ZS instrument. The CNT-based liquids have been used as coolants in the heat dissipation system for several types of HB-LED light including 100 W streetlight and 450 W floodlight. The results have confirmed the advantages of CNTs in the heat dissipation system for HB-LED and other high-power electronic devices.

Keywords: carbon nanotubes, heat dissipation, high power LED, nanofluids, thermal conductivity.

Classification number 1.8

các chất rắn. Vì vậy chất lỏng chứa thành phần nanô được tăng cường các tính chất nhiệt như hệ số dẫn nhiệt, hệ số khuếch tán nhiệt, độ nhớt và hệ số truyền nhiệt đối lưu khi so sánh với các chất lỏng nền không chứa thành phần nanô [5].

CNTs là một trong số những loại vật liệu quý với độ dẫn nhiệt cao. Hệ số dẫn nhiệt của CNTs đơn sợi là $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ so sánh với độ dẫn nhiệt của Ag là $419 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [6-8]. Điều này đã gợi mở một cách tiếp cận trong việc ứng dụng CNTs trong chất lỏng tản nhiệt cho đèn LED và các thiết bị điện tử công suất lớn [9-17]. Trong bài báo này, chúng tôi tổng hợp những kết quả nghiên cứu đã đạt được trong ứng dụng chất lỏng tản nhiệt chứa thành phần MWCNTs cho đèn LED công suất lớn bao gồm: đèn pha LED công suất 450 W và đèn đường LED công suất 100 W.

Thực nghiệm

Vật liệu MWCNTs được chúng tôi chế tạo tại Viện Khoa học vật liệu (Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) bằng phương pháp lắng đọng hóa học (Chemical Vapor Deposition - CVD) [18]. Đường kính và chiều dài của MWCNTs lần lượt là 15-80 nm và vài chục μm . MWCNTs được biến tính với nhóm chức -OH thông qua các bước sau đây [19]:

- Bước 1: MWCNTs được xử lý trong hỗn hợp axit nóng ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ với tỷ lệ 1/3) ở 60°C trong 6 h.
- Bước 2: Hỗn hợp thu được từ bước 1 được làm khô trong môi trường khí Ag ở 80°C trong 24 h.
- Bước 3: Hỗn hợp thu được từ bước 2 được xử lý trong SOCl_2 để thu được MWCNTs-COCl.
- Bước 4: MWCNTs-COCl được lọc trong H_2O_2 và làm khô trong môi trường khí Ag ở 80°C trong 24 h để thu được MWCNTs-OH.

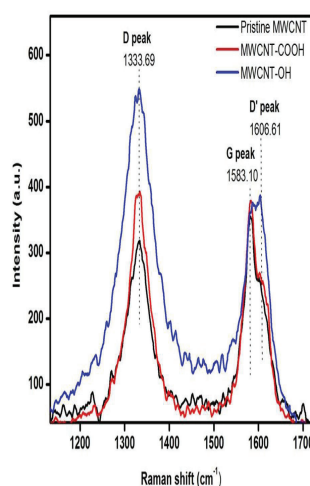
Hỗn hợp ethylene glycol/nước cất (EG/DW) được pha trộn bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ 50°C và tốc độ khuấy 6,5 vòng/s trong thời gian 60 phút. Tỷ lệ về thể tích của ethylene glycol trong hỗn hợp EG/DW là 45%. Để phân tán MWCNTs-OH trong hỗn hợp EG/DW, chúng tôi sử dụng chất hoạt động bề mặt Tween-80 và thiết bị rung siêu âm Hielscher Ultrasonics Vibration. Vật liệu MWCNTs-OH được phân tán đồng đều trong hỗn hợp EG/DW với nồng độ từ 0,1 đến 1,3 g/l để thu được chất lỏng nanô MWCNTs. Chất lỏng nanô MWCNTs chế tạo được có sự phân tán tốt do MWCNTs được biến tính với nhóm chức -OH và quá trình phân tán sử dụng chất hoạt động bề mặt Tween-80. Điều này được giải thích là do có sự chuyển đổi kỵ nước - ưa nước tại bề mặt MWCNTs khi được biến tính gắn nhóm chức -OH, đồng thời chất hoạt động bề mặt Tween-80 giúp giảm sức căng bề mặt của chất lỏng và hỗ trợ sự phân tán của MWCNTs trong chất lỏng [15]. Hỗn hợp EG/DW chứa

thành phần MWCNTs được sử dụng làm chất lỏng tản nhiệt trong hệ thống tản nhiệt cho đèn pha LED công suất 450 W và đèn đường LED công suất 100 W.

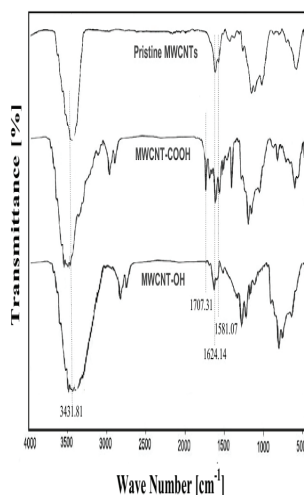
Kết quả và thảo luận

Sự biến tính của MWCNTs

Sự tồn tại của các liên kết ứng với các nhóm chức carboxyl (COOH) và hydroxyl (OH) gắn vào thành và hai đầu của MWCNTs được khảo sát bằng phổ Raman và phổ hồng ngoại truyền qua (FTIR). Tán xạ Raman là một kỹ thuật quan trọng để khảo sát sự thay đổi của bề mặt và cấu trúc của MWCNTs. Hình 1 cho thấy sự xuất hiện của hai dải quanh đỉnh 1583,10 và 1333,69 cm^{-1} trong phổ Raman tương ứng với mode dao động tiếp tuyến (dải G) và mode dao động hỗn độn (dải D) của MWCNTs. Cường độ của dải D đối với MWCNTs biến tính tăng lên đáng kể khi so sánh với MWCNTs chưa biến tính. Tỷ lệ cường độ đỉnh (I_D/I_G) của dải D với dải G là 0,99 và 1,87 tương ứng với MWCNTs-COOH và MWCNTs-OH, tỷ lệ này lớn hơn so với MWCNTs không biến tính ($I_D/I_G = 0,79$). Tỷ lệ cường độ của dải D với dải G là khác nhau cho thấy sự thay đổi trong cấu trúc bề mặt của MWCNTs. Sự biến đổi này chỉ ra rằng một số nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 (C=C) được chuyển thành nguyên tử cacbon lai hóa sp^3 (C-C) tại bề mặt của MWCNTs sau quá trình xử lý trong hỗn hợp axit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Tỷ lệ về cường độ của MWCNTs-OH cao hơn so với MWCNTs-COOH cho thấy rằng sau hai quá trình xử lý hóa học đã hình thành thêm những biến đổi mới trên bề mặt của MWCNTs [19].



Hình 1: phổ Raman của MWCNTs: MWCNTs chưa biến tính (màu đen), MWCNT-COOH (màu đỏ) và MWCNTs-OH (màu xanh) [19]

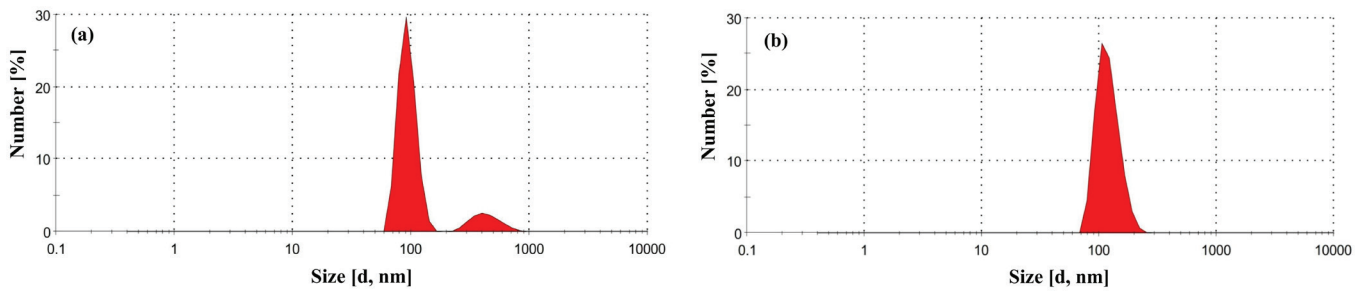


Hình 2: phổ truyền qua FTIR của MWCNTs chưa biến tính, MWCNTs-COOH, và MWCNTs-OH [19]

Hình 2 mô tả phổ FTIR của MWCNTs chưa biến tính, MWCNTs-COOH và MWCNTs-OH. Một số đỉnh quan trọng đã được quan sát thấy sau khi MWCNTs được xử lý với hỗn hợp axit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Dao động của liên kết O-H trong nhóm carboxyl được thể hiện ở đỉnh 3431,81 cm^{-1} , nó được mở rộng hơn so với đỉnh của liên kết O-H trong H_2O . Đỉnh 1707,31 cm^{-1} cho thấy sự tồn tại của dao động của liên kết C=O trong nhóm carboxyl. Điều này cho thấy sự tồn tại của các nhóm chức carboxyl bắt nguồn từ sự oxy hóa MWCNTs bởi hỗn hợp $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, qua đây cho thấy sự hình thành của các nhóm chức trên bề mặt của MWCNTs. Phổ truyền qua FTIR của MWCNT-OH cho thấy đỉnh của dao động ứng với liên kết O-H xuất hiện ở 3431,81 cm^{-1} và vị trí trung tâm của đỉnh O-H dịch chuyển xuống một tần số nhỏ hơn. Sự mở rộng của đỉnh dao động 3431,81 cm^{-1} cũng như sự biến mất của đỉnh dao động ứng với liên kết C=O tại 1707,31 cm^{-1} đã chứng minh sự tạo thành của nhóm hydroxyl trên bề mặt của MWCNTs-OH [19].

Sự phân tán của MWCNTs trong hỗn hợp EG/DW

Để khảo sát sự phân tán của MWCNTs-OH trong hỗn hợp EG/DW, chúng tôi sử dụng thiết bị Malvern Zetasizer Nano ZS. Hình 3 mô tả phổ phân bố kích thước của MWCNTs-OH theo số lượng trong hỗn hợp EG/DW với thời gian 10 phút rung siêu âm. Hình 3(a) cho thấy rằng ngay sau khi rung siêu âm, MWCNTs-OH vẫn còn tụ đám thành những bó lớn, với đỉnh phổ phân tán tại 437 nm và 93,5 nm. Đỉnh 437 nm tương ứng với những tụ đám lớn của MWCNTs-OH, trong khi đỉnh 93,5 nm tương ứng với đơn sợi MWCNTs-OH trong hỗn hợp EG/DW. Để loại bỏ những bó lớn ra khỏi hỗn hợp EG/DW, chúng tôi để lắng đọng chất lỏng trong thời gian 72 h. Hình 3(b) cho thấy rằng, sau 72 h lắng đọng kể từ lúc rung siêu âm, đỉnh 437 nm không còn xuất hiện, điều này cho thấy những bó lớn của MWCNTs-OH đã bị lắng xuống đáy của hỗn hợp EG/DW. Tuy nhiên, MWCNTs vẫn tụ đám thành những bó nhỏ với kích thước phân bố từ 70 nm đến 270 nm [19].

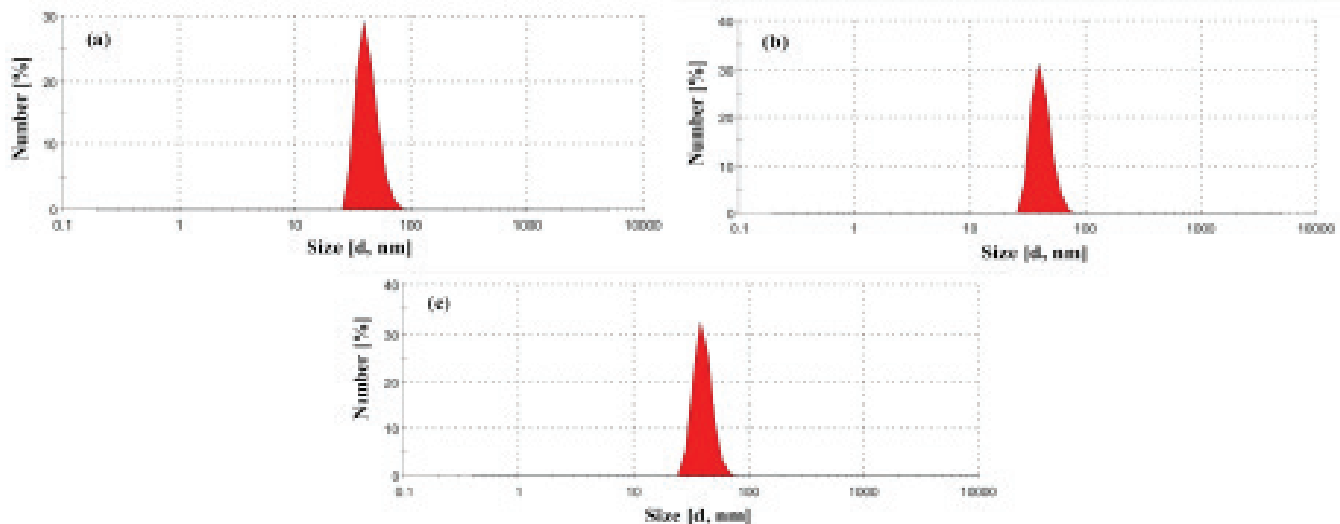


Hình 3: phổ phân tán kích thước của MWCNTs-OH theo số lượng trong hỗn hợp EG/DW với thời gian rung siêu âm 10 phút: (a) ngay sau khi rung siêu âm và (b) 72 h sau khi rung siêu âm [19]

Hình 4 mô tả phổ phân tán kích thước của MWCNTs-OH theo số lượng trong hỗn hợp EG/ DW với thời gian rung siêu âm được khảo sát từ 20 phút đến 40 phút. Trong trường hợp 20 phút rung siêu âm (như trên hình 4(a)), phổ phân bố theo kích thước của MWCNTs-OH theo số lượng là từ 18 đến 95 nm. Điều này cho thấy rằng MWCNTs-OH đã phân tán tốt hơn trong hỗn hợp EG/DW với 20 phút rung siêu âm. Tuy nhiên, khoảng kích thước phân tán vẫn chưa hoàn toàn khớp với đường kính của MWCNTs-OH từ 15 đến 80 nm. Trong trường hợp 30 phút hay 40 phút rung siêu âm, MWCNTs-OH phân tán tốt trong hỗn hợp EG/ DW như được chỉ ra trên các hình 4(b) và 4(c). Phổ phân tán kích thước của MWCNTs-OH theo số lượng trong hình 4b và hình 4c tương ứng với đường kính của MWCNTs-OH là từ 15 đến 80 nm. Các kết quả trên đã cho thấy rằng thời gian rung siêu âm cần thiết để có được sự phân tán tốt của MWCNTs-OH trong hỗn hợp EG/DW là 30 phút, vì vậy chúng tôi chọn thời gian rung siêu âm là 30 phút cho tất cả các thí nghiệm tiếp theo [19].

Tản nhiệt cho đèn pha LED công suất 450 W

Chúng tôi phát triển một hệ thống tản nhiệt sử dụng chất lỏng MWCNTs cho đèn pha LED công suất 450 W. Trong hệ thống này, để tản nhiệt bằng nhôm được tiếp xúc trực tiếp với với 9 chip LED, các rãnh bên trong để tản nhiệt được chế tạo để cho phép chất lỏng chảy qua nó và lấy nhiệt từ các chip LED. Chất lỏng MWCNTs được bơm vào để tản nhiệt với lưu lượng 3 cm³/s. Tổng công suất của bơm trong hệ thống tản nhiệt là 1,8 W. Kích thước và tổng công suất của quạt tản nhiệt lần lượt là 120 x 120 x 38 mm và 3,6 W. Thể tích của bình chứa chất lỏng là 500 ml. Giàn tỏa nhiệt của đèn pha LED được làm từ vật liệu nhôm với kích thước là 150 x 120 x 25 mm. Kích thước của đế tản nhiệt và chip LED lần lượt là 210 x 210 x 17 mm và 40 x 40 x 3 mm. Công suất của chip LED và tổng công suất của đèn pha LED lần lượt là 50 W và 450 W. Nhiệt độ của môi trường được giữ ở 20°C cho mọi phép đo bằng cách sử dụng máy điều hòa nhiệt độ. Nhiệt độ của chip LED được đo trực tiếp bằng cách sử dụng cảm

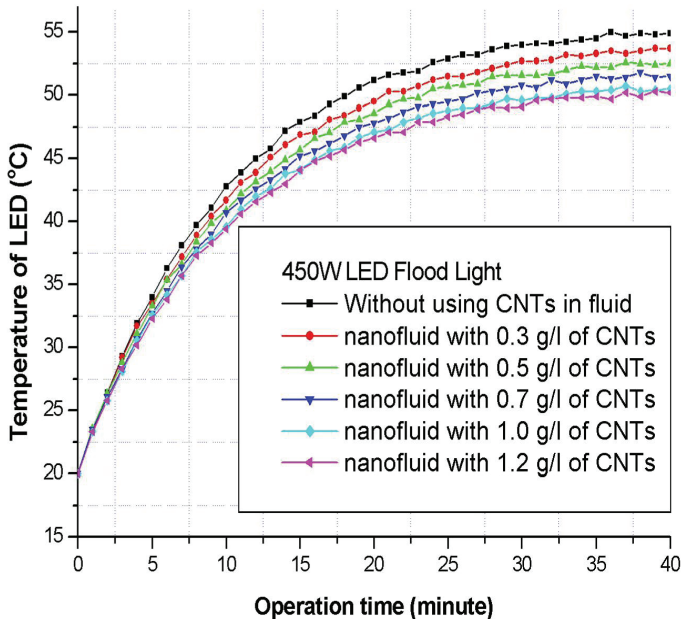


Hình 4: phổ phân tán kích thước của MWCNTs-OH theo số lượng trong hỗn hợp EG/DW sau 72 h lắng đọng từ lúc rung siêu âm: (a) 20 phút rung siêu âm, (b) 30 phút rung siêu âm và (c) 40 phút rung siêu âm [19]

biến nhiệt độ gắn trên chip LED và thiết bị điều khiển nhiệt WH7016E [15].



Hình 5: đèn pha LED công suất 450 W sử dụng chất lỏng tản nhiệt chứa thành phần MWCNTs [15]



Hình 6: nhiệt độ của đèn pha LED 450 W đo theo thời gian với các nồng độ khác nhau của MWCNTs trong chất lỏng nano [15]

Hình 5 là ảnh của đèn pha LED công suất 450 W sử dụng chất lỏng tản nhiệt chứa thành phần MWCNTs. Kết quả thực nghiệm quá trình tản nhiệt cho đèn pha LED 450 W với các nồng độ khác nhau của MWCNTs trong chất lỏng nano được thể hiện như trên hình 6. Tại thời điểm ban đầu nhiệt độ của chip LED là 20°C, sau đó nhiệt độ của chip LED đạt tới giá trị bão hòa với thời gian hoạt động 40 phút. Khi sử dụng hỗn hợp EG/DW cho quá trình tản nhiệt thì nhiệt độ bão hòa của chip LED đạt khoảng 55°C. Nhiệt độ bão hòa của chip

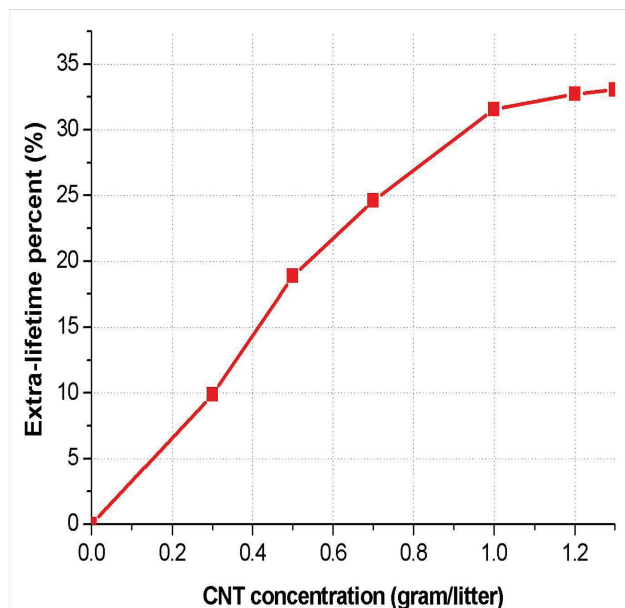
LED lần lượt đạt 53,7°C, 52,5°C, 51,9°C và 50,6°C tương ứng với khi sử dụng chất lỏng nano với nồng độ của MWCNTs lần lượt là 0,3 g/l, 0,5 g/l, 0,7 g/l, 1,0 g/l và 1,2 g/l. Những kết quả trên cho thấy bằng cách đưa MWCNTs-OH với nồng độ 1,2 g/l vào chất lỏng nano, nhiệt độ bão hòa của chip LED giảm xuống 4,5°C khi so sánh với trường hợp sử dụng chất lỏng không chứa thành phần MWCNTs [15].

Dựa vào bảng thông số kỹ thuật của chip LED, khi nhiệt độ hoạt động giảm xuống 10°C thì tuổi thọ của chip LED tăng lên xấp xỉ 2 lần. Do vậy, tuổi thọ của chip LED được xác định một cách tương đối bởi công thức sau đây:

$$L = L_0 \cdot 2^{\frac{\Delta t}{10}} \quad (1)$$

Trong đó L_0 , L và Δt lần lượt là tuổi thọ cơ bản, tuổi thọ kéo dài thêm và độ giảm nhiệt độ của chip LED. Do vậy, phần trăm tuổi thọ kéo dài của đèn LED được xác định bởi công thức:

$$\%L = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100\% = \left(2^{\frac{\Delta t}{10}} - 1 \right) \cdot 100\% \quad (2)$$



Hình 7: sự phụ thuộc phần trăm kéo dài tuổi thọ của đèn pha LED 450 W vào nồng độ của MWCNTs trong chất lỏng nano [15]

Từ công thức (2), phần trăm kéo dài tuổi thọ của đèn LED được xác định và thể hiện như trên hình 7. Kết quả đo cho thấy rằng tuổi thọ của đèn LED được nâng lên khi nồng độ của MWCNTs trong chất lỏng tăng lên. Phần trăm kéo dài tuổi thọ của đèn LED đạt

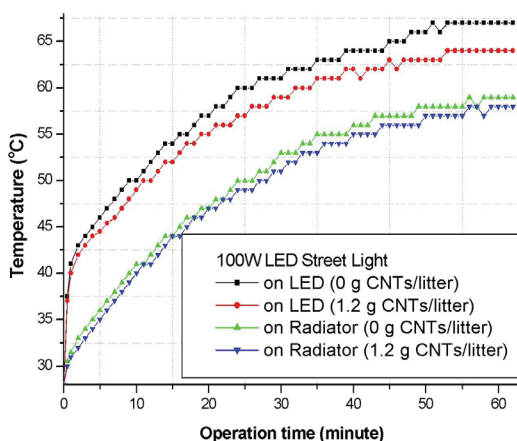
đến giá trị bão hòa ở 33% khi nồng độ của MWCNTs là 1,2 g/l. Phần trăm kéo dài tuổi thọ của đèn LED gần như không tăng với nồng độ của MWCNTs là 1,3 g/l. Vì vậy chúng tôi xác định 1,2 g/l là nồng độ tối ưu của MWCNTs cho đèn pha LED công suất 450 W [15].

Tản nhiệt cho đèn đường LED công suất 100 W



Hình 8: đèn đường LED công suất 100 W sử dụng chất lỏng chứa thành phần MWCNTs

Hình 8 là ảnh của đèn đường LED công suất 100 W sử dụng chất lỏng tản nhiệt chứa thành phần MWCNTs. Trong đèn LED này, để tản nhiệt bằng nhôm được tiếp xúc trực tiếp với chip LED 100 W, các rãnh bên trong để nhôm được chế tạo để cho phép chất lỏng chảy qua và lấy nhiệt lượng từ chip LED. Tổng công suất của bơm tản nhiệt là 1,8 W. Giàn tỏa nhiệt được chế tạo từ vật liệu nhôm với kích thước của giàn tỏa nhiệt là 100 x 2000 x 45 mm. Nhiệt độ của chip LED và giàn tỏa nhiệt được đo trực tiếp bằng cách sử dụng cảm biến nhiệt độ gắn trên chip LED và thiết bị điều khiển nhiệt OMRON. Nhiệt độ môi trường được giữ ở 28°C cho mọi phép đo thử nghiệm.



Hình 9: nhiệt độ của đèn đường LED công suất 100 W khảo sát theo thời gian hoạt động

Hình 9 là kết quả đo nhiệt độ của đèn đường LED 100 W theo thời gian hoạt động trong 2 trường hợp: sử dụng hỗn hợp EG/DW không chứa MWCNTs và sử dụng hỗn hợp EG/DW chứa MWCNTs với hàm lượng 1,2 g/l. Trong trường hợp không sử dụng MWCNTs trong hỗn hợp EG/DW, nhiệt độ bão hòa của giàn tỏa nhiệt và của chip LED lần lượt là 59°C và 67°C. Trong trường hợp sử dụng hỗn hợp EG/DW với nồng

độ MWCNTs là 1,2 g/l, nhiệt độ bão hòa của giàn tỏa nhiệt và chip LED lần lượt là 58°C và 64°C. Bằng cách sử dụng MWCNTs trong hỗn hợp EG/DW, nhiệt độ bão hòa của giàn tỏa nhiệt và chip LED lần lượt giảm xuống 1°C và 3°C.

Kết luận

Sự biến tính thành công của ống nano cacbon đã được minh chứng bằng phép đo phổ Raman và phổ FTIR, nó đã mở ra những ứng dụng mới cho tản nhiệt trên cơ sở chất lỏng trong thiết bị điện tử. MWCNTs-OH được phân tán thành công vào hỗn hợp EG/DW bằng cách sử dụng chất hoạt động bề mặt Tween-80 và phương pháp rung siêu âm. Hiệu quả tản nhiệt của đèn pha LED công suất 450 W và đèn đường LED công suất 100 W sử dụng chất lỏng MWCNTs đã được khảo sát và đánh giá. Nhiệt độ của đèn pha LED 450 W, đèn đường LED 100 W đạt tới giá trị bão hòa sau thời gian hoạt động lần lượt là 40 phút và 60 phút. Bằng cách đưa MWCNTs-OH vào hỗn hợp EG/DW với nồng độ 1,2 g/l, nhiệt độ bão hòa của đèn pha LED 450 W và đèn đường LED 100 W lần lượt giảm xuống 4,5°C và 3°C khi so sánh với chất lỏng không chứa thành phần MWCNTs. Phần trăm kéo dài tuổi thọ của đèn LED cũng đạt tới giá trị bão hòa là 33%, tương ứng với nồng độ tối ưu của MWCNTs là 1,2 g/l. Kết quả nghiên cứu đã khẳng định hiệu quả của việc ứng dụng MWCNTs trong chất lỏng tản nhiệt cho đèn LED cũng như các thiết bị điện tử công suất lớn khác.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả gửi lời cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (đề tài mã số VAST.ĐLT.05/13-14) và Quỹ Phát triển Khoa

học và Công nghệ Quốc gia (đề tài mã số NAFOSTED 103.99-2012.35). Tập thể tác giả cũng cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ đề tài cơ sở của Viện Khoa học vật liệu với mã số CSTX17.14.

Tài liệu tham khảo

- [1] P.K Schelling, L Shi and K.E Goodson (2005), *Mater. Today*, **8**, 6, 30.
- [2] S.G Kandlikara and C.N Hayner II (2009), *Heat Transfer. Eng.* **30**, 12, 918.
- [3] Y.H Hung, J.H Chen and T.P Teng (2013), *J. Nanomater.* 321261.
- [4] T.K Hong and H.S Yang (2005), *J. Korean Phys. Soc.*, **47**, S321.
- [5] W.N.M Njane and O.D Makinde (2013), *The Scientific World J.*, **2013**, 725643.
- [6] D.R Lide (2010), *Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edition, CRC, Internet Version Section12, pp.198-199.
- [7] S Berver, Y.K Kwon and D. Tománek (2000), *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4613.
- [8] D.J Yang, Q Zhang, G Chen, S.F Yoon, J Ahn, S.G Wang, Q Zhou, Q Wang and J.Q Li (2002), *Phys. Rev. B*, **66**, 165440.
- [9] B.H Thang, P.N Hong, P.H Khoi and P.N Minh (2009), *J. Phys.: Conf. Ser.*, **187**, 012051.
- [10] N Singha, G Chand and S Kanagaraja (2012), *Heat Trans. Eng.*, **33**, 821.
- [11] R Saidur, K.Y Leong and H.A Mohammad (2011), *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **15**, 3, 1646.
- [12] V Vasu, K Rama Krishna and A.C.S Kumar (2009), *Int. J. Mater. Prod. Tec.*, **34**, 1/2, 158.
- [13] B.H Thang, P.N Hong, P.V Trinh, N.V Chuc, N.T.T Tam, P.H Khoi and P.N Minh (2010), *Comp. Mater. Sci.*, **49**, S302.
- [14] H Xie and L Chen (2011), *J. Chem, Eng.*, **56**, 1030.
- [15] B.H Thang, L.D Quang, N.M Hong, P.H Khoi and P.N Minh (2014), *J. Nanomater.*, 347909.
- [16] L Godson, B Raja, D Mohan Lal and S Wongwises (2010), *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **14**, 629.
- [17] H.T Bui, V.C Nguyen, V.T Pham, T.T.T Ngo and N.M Phan (2011), *Adv. Nat. Sci: Nanosci, Nanotechnol*, **2**, 025002.
- [18] N.D Dung, N.V Chuc, N.T.T Tam, N.H Quang, P.H Khoi and P.N Minh (2008), *J. Korean Phys. Soc.*, **52**, 1372.
- [19] Bui Hung Thang, Le Dinh Quang, Pham Van Trinh, Nguyen Thi Huong, Phan Hong Khoi, Phan Ngoc Minh (2014), *J. Korean Phys. Soc.*, **65**, 312-316.

Tổng quan về In-situ TEM ứng dụng trong các nghiên cứu vật lý, hóa học và năng lượng

Ngô Đức Thế*

Đại học Kỹ thuật Đan Mạch, Đan Mạch

Ngày nhận bài 4.3.2015, ngày chuyển phản biện 6.3.2015, ngày nhận phản biện 1.4.2015, ngày chấp nhận đăng 3.4.2015

Kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission electron microscopy - TEM) là một thiết bị chụp ảnh tối tân được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như vật lý, vật liệu, hóa học, y - sinh học và năng lượng nhờ khả năng chụp ảnh chất lượng cao với độ phân giải cấp độ nguyên tử đi kèm với các phép phân tích tinh tế nhờ tương tác giữa chùm điện tử năng lượng cao và mẫu vật. In-situ TEM là thuật ngữ mô tả việc tiến hành các thí nghiệm động trực tiếp trên thiết bị TEM, qua đó cho phép ghi nhận các tính chất của mẫu vật trong tương quan với chụp ảnh cấu trúc trong thời gian thực, cho phép hiểu rõ sự tác động của cấu trúc vật lý, hóa học tới các tính chất tương ứng của vật mẫu. Với sự trợ giúp của các kỹ thuật chế tạo micro và nano, TEM ngày nay thậm chí cho phép chụp ảnh các quá trình ngay trong pha lỏng, điều chưa từng biết tới trước đây. Bài viết này giới thiệu tổng quan về kỹ thuật thiết kế thí nghiệm và phân tích In-situ TEM ứng dụng trong một số lĩnh vực: vật liệu, spintronics, hóa học, chuyển đổi năng lượng... Các kết quả được trình bày một phần từ nghiên cứu riêng của tác giả và tổng hợp từ một số nghiên cứu khác trên thế giới.

Từ khóa: các quá trình từ hóa, hiển vi điện tử, In-situ TEM, kính hiển vi điện tử truyền qua, lưu trữ và chuyển đổi năng lượng, phân tích nano, vật liệu nano.

Chỉ số phân loại 1.10

Tổng quan về TEM và In-situ TEM

TEM là một kỹ thuật hiển vi sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao (thường từ vài chục kV tới vài trăm hoặc thậm chí trên 1000 kV) chiếu xuyên qua mẫu vật mỏng (thường dưới 200 nm) để tạo ảnh vi cấu trúc bên trong vật rắn nhờ sử dụng hệ thấu kính từ cho khả năng phóng đại từ vài trăm tới hàng triệu lần [1]. Do sử dụng chùm điện tử năng lượng cao, các kết cấu của TEM (súng phóng điện tử, cột điện tử, thấu kính từ, hệ ghi ảnh... được đặt trong buồng chân không cao (thậm chí siêu cao) được duy trì nhờ hệ thống bơm chân không tinh vi. Sự tạo ảnh ở TEM tương tự như nguyên lý trong các kính hiển vi quang học, chỉ khác là sử dụng sóng điện tử và thấu kính từ (hình 1). Khả năng tạo ra hình ảnh có độ phân giải siêu cao là nhờ bước sóng rất ngắn của chùm điện tử, phụ thuộc vào thế tăng tốc ở nguồn phát điện tử:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot e \cdot V}} \quad (1)$$

Hoặc nếu có tính đến hiệu ứng tương đối tính nếu thế tăng tốc đủ lớn (trên 120 kV):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot e \cdot V}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eV}{2m_e c^2}}} \quad (2)$$

Với m_e là khối lượng tĩnh của điện tử, V là thế tăng tốc, e là điện tích của điện tử và c là tốc độ ánh sáng trong chân không. Theo công thức này, nếu sóng điện tử được gia tốc với thế 100 kV, sẽ có bước sóng khoảng 3,86 pm (0,00386 nm); còn khi tăng tốc với thế cao áp 200 kV sẽ có bước sóng nhỏ hơn, tới 2,51 pm (0,00251 nm), có nghĩa là sóng điện tử đủ ngắn để cho khả năng tán xạ trên từng nguyên tử, cho phép chụp lại hình ảnh nguyên tử.

*Email: ndthe82@gmail.com

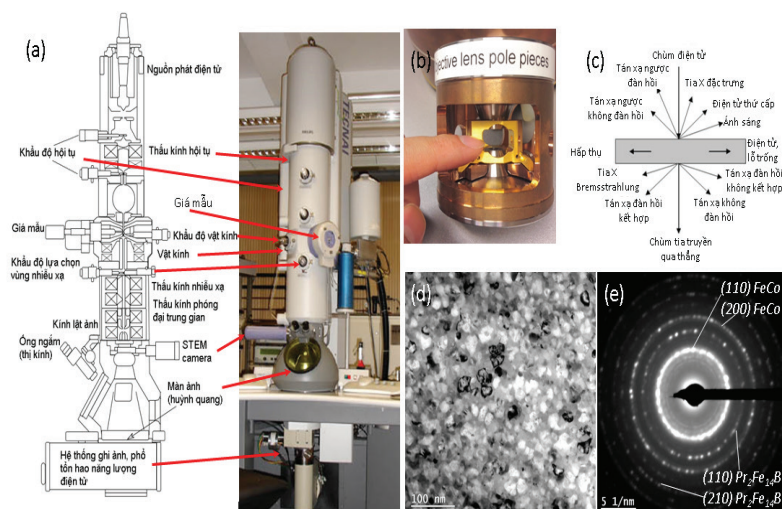
A TECHNOLOGICAL REVIEW OF IN-SITU TEM APPLIED FOR PHYSICS, CHEMISTRY AND ENERGY RESEARCHES

Summary

Transmission electron microscopy (TEM) is an imaging and analyzing instrument which utilizes the short wavelengths of fast electrons (typically 80-300 keV) to achieve from sub-nm to the state-of-the-art sub-Å resolutions. TEM has been being used in many fields, from physics, materials science, chemistry, biomedicine to sustainable energy researches. The growing use of this instrument over recent decades has led to the development of In-situ TEM techniques which enable the live observation of microscopic processes which occurs at the nano and atomic scales. In-situ TEM refers to observing and analyzing the processes of experiments conducted inside the TEM. This means both the structures and properties of specimens during the experiment processes can be observed and recorded at the same time. Nowadays, thanks to the advances in micro-and-nanofabrication, TEM is even capable to image nanoscale processes in liquids. This article reviews the In-situ TEM studies applied for materials science, spintronics, chemistry and energy conversion, focusing on experimental designs and imaging approaches. The results presented here are partially reproduced from the authors' researches and from other researches in the world.

Keywords: atomic resolution, electron microscopy, energy conversion and storage, In-situ TEM, magnetization, nanomaterials, transmission electron microscopy.

Classification number 1.10



Hình 1: sơ đồ nguyên lý của TEM so với hình chụp thiết bị FEI TECNAI G20 trong thực tế (a), ảnh chụp vật kính TEM (b), tương tác chùm điện tử với mẫu vật và các tín hiệu sản sinh (ảnh được chỉnh sửa từ [2]) (c), một ảnh chụp TEM (trường sáng) mẫu vật liệu nano tinh thể và ảnh nhiễu xạ điện tử tương ứng (d, e) [3]

Dù bước sóng điện tử rất nhỏ, nhưng không có nghĩa là TEM có thể đạt tới mức độ phân giải với các kích cỡ nhỏ như thế bởi vì sự thiếu hoàn hảo của các hệ thấu kính từ. Theo nguyên lý quang học, bất kỳ thấu kính nào cũng có quang sai, và thấu kính từ cũng vậy. Vì thế, độ phân giải ở TEM bị giới hạn bởi bước sóng và cầu sai của vật kính (C_s) theo công thức [1]:

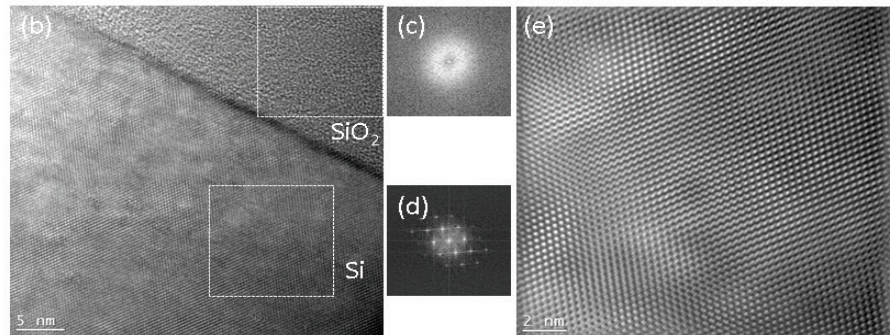
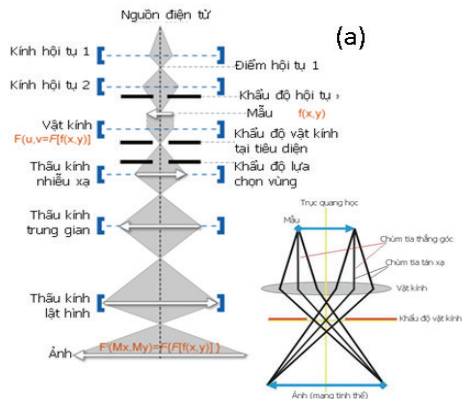
$$d_{TEM} = r_p = 0,91 (C_s \lambda^3)^{1/4} \quad (3)$$

Ví dụ, một hệ TEM thương mại phổ biến FEI Tecnaí T20 sử dụng nguồn điện tử phát xạ nhiệt LaB_6 với thế tăng tốc 200 kV ($\lambda = 2,51$ pm), cầu sai của vật kính là 1,2 mm sẽ cho độ phân giải điểm là 0,24 nm. Các TEM thế hệ mới có thể được trang bị hệ thống loại trừ quang sai (*aberration corrected TEM*) cho phép giảm quang sai tới rất nhỏ và làm tăng độ phân giải lên một cấp, tới mức độ hạ nguyên tử.

TEM được phát minh vào năm 1931 bởi Ernst Ruska và Max Knoll khi đó đang là những nhà nghiên cứu của Công ty Siemens (Berlin, Đức), sau đó nhanh chóng được phát triển và thương mại hóa ở Châu Âu, Bắc Mỹ và Nhật Bản. Cùng với sự phát triển của các kỹ thuật tạo chùm điện tử đơn sắc (nhờ sử dụng súng phát xạ trường) và các cải tiến kỹ thuật, TEM đã trở thành một thiết bị chụp ảnh với độ phân giải cao nhất (tới mức dưới 1 Å) và được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành nghiên cứu cần sự quan sát cấu trúc với độ phân giải cao và phân tích hóa học chính xác như: vật lý, khoa học vật liệu, hóa học, y - sinh học, nghiên cứu năng lượng... Chế độ chụp ảnh phân giải cao ở TEM, gọi là

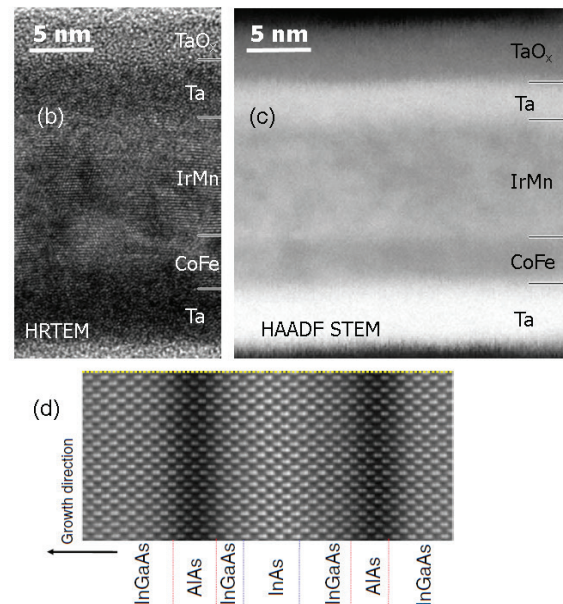
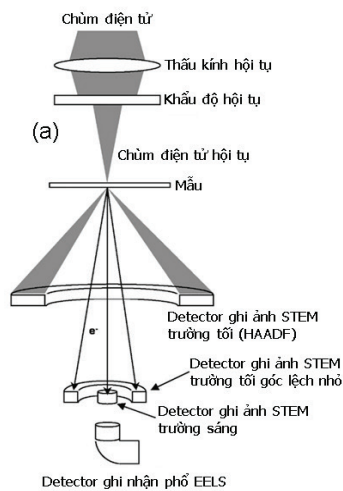
HRTEM (High Resolution TEM), cho phép phân giải các lớp nguyên tử nhờ sử dụng nguyên lý giao thoa của sóng điện tử tán xạ trên từng lớp nguyên tử với độ phân giải tới cấp độ nguyên tử (hình 2).

phân bố hóa học với độ phân giải siêu cao (hình 3), và khả năng khôi phục hình ảnh 3 chiều của mẫu vật bằng cách chụp lại hình chiếu ở nhiều góc độ (*electron tomography*).



Hình 2: (a) sơ đồ sự tạo ảnh quang học trong TEM và chế độ HRTEM (được sửa đổi lại từ [4]), (b) ảnh chụp HRTEM đơn tinh thể Silicon với bề mặt SiO_2 vô định hình, phổ biến đổi Fourier các vùng lựa chọn từ các vùng tương ứng trên ảnh (b): đơn tinh thể Si (c) với các chấm đặc trưng, (d) SiO_2 vô định hình với phổ nhòe và (e) ảnh chụp HRTEM vùng đơn tinh thể SiO_2 với độ phóng đại 1,2 triệu lần cho hình ảnh sắc nét các lớp nguyên tử Si với độ phân giải 0,17 nm

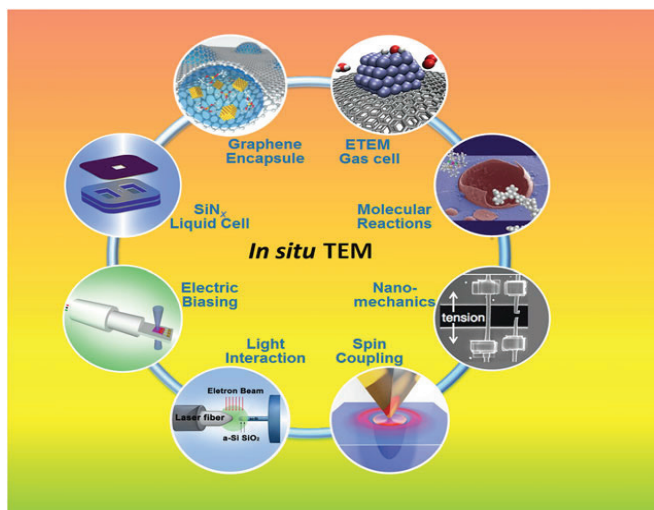
Bên cạnh khả năng chụp ảnh với độ phân giải cao, TEM còn có khả năng phân tích hóa học ở cấp độ vi mô nhờ ghi nhận các phổ (phổ tán sắc năng lượng tia X - *EDX*, phổ tổn hao năng lượng điện tử - *EELS*) và xây dựng các bức tranh phân bố hóa học với độ phân giải cao. Trong thiết bị TEM cao cấp, việc kết hợp các cuộn dây quét điện tử với hệ thấu kính từ cho phép hội tụ điện tử thành một đầu dò siêu nhỏ, quét trên mẫu vật và sử dụng hệ thống camera đặc biệt để ghi lại ảnh từ chùm điện tử xuyên qua mẫu bị tán xạ ở nhiều góc khác nhau, tạo ra chế độ ghi ảnh hiển vi điện tử quét truyền qua (*Scanning Transmission Electron Microscopy - STEM*) với độ phân giải phụ thuộc vào kích thước của mũi dò điện tử hội tụ và bản chất mẫu, đồng thời độ tương phản của hình ảnh tỷ lệ với nguyên tử khối của các nguyên tố có mặt trong mẫu (*Z-contrast HAADF*). Các STEM hiện đại thế hệ mới có thể được trang bị hệ thống khử quang sai làm giảm hệ số C_s tới mức rất nhỏ cho phép có thể hội tụ chùm điện tử kích thước dưới 1 Å và cho ảnh STEM đồng thời với các bức tranh



Hình 3: (a) nguyên lý của STEM (ảnh được sửa đổi từ ảnh gốc trên [5]), (b, c) so sánh ảnh HRTEM và HAADF-STEM chụp cắt lớp hệ màng mỏng đa lớp Ta/CoFe/IrMn/TaO_x [6], và (d) ảnh HAADF-STEM phân giải cao lớp siêu mạng bán dẫn GaAs/InGaAs [7]

Bên cạnh khả năng chụp ảnh cấu trúc vật lý, hóa học, TEM còn có thể cho phép chụp lại ảnh phân bố điện tử trường bằng cách sử dụng thấu kính Lorentz ghi nhận điện tử bị tán xạ trong điện tử trường do lực Lorentz (chế độ hiển vi Lorentz), hoặc phục hồi lại pha của sóng điện tử bị dịch đi do điện tử trường nhờ phương pháp toàn ảnh điện tử (*electron holography*).

Độ phân giải của các kỹ thuật này có thể đạt tới dưới 1 nm. Với những khả năng chụp ảnh phân giải siêu cao, nhiều tính năng, TEM trở thành một thiết bị mạnh hơn bất kỳ thiết bị chụp ảnh phân giải cao nào, với những thông tin trực tiếp về mẫu vật mà không thiết bị nào có được. Vì thế, dù đã ra đời hơn 80 năm, nhưng TEM vẫn tiếp tục được phát triển và vẫn là một thiết bị hiện đại đầu bảng của phân tích nano, phục vụ hữu ích cho nhiều lĩnh vực cần những thông tin về vi cấu trúc tới cấp độ nguyên tử hoặc hạ nguyên tử.



Hình 4: nghiên cứu *In-situ* TEM ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau: **Light Interaction** (quang hóa, pin mặt trời...), **Electric Biasing** (nghiên cứu tính chất điện), **SiNx Liquid Cell** (nghiên cứu quá trình trong chất lỏng), **ETEM Gas Cell** (nghiên cứu quá trình trong chất khí), **Graphene Encapsule** (quá trình phát triển vật liệu), **Molecular Reactions** (các phản ứng cấp độ phân tử), **Nano Mechanics** (cơ học nano), **Spin Coupling** (tính chất từ, cấu trúc và liên kết spin)...[8]

Song song với những phát triển về khả năng phân giải và phân tích của TEM, một xu hướng nghiên cứu mới được hình thành trong gần 20 năm trở lại đây là biến TEM trở thành một thiết bị nghiên cứu “vạn năng” với việc tạo ra các thí nghiệm trực tiếp trong buồng TEM, qua đó tìm ra chính xác mối liên hệ qua lại giữa các tính chất của vật liệu, linh kiện và các cấu trúc ghi nhận được nhờ TEM. Đây là kỹ thuật “*In-situ* TEM” (tiếng Latin *In-situ* có nghĩa là “tại chỗ”). Nhờ cải tiến buồng mẫu và giá gắn mẫu (thanh giữ mẫu, *TEM holder*) cùng với sự hỗ trợ của các kỹ thuật chế tạo linh kiện đo, người ta có thể tiến hành ngay trong buồng TEM các thí nghiệm *In-situ*, kể cả việc thực hiện phản ứng hóa học trong các pha khí, lỏng, biến TEM trở thành một “phòng thí nghiệm” đo đặc tính

chất và ghi nhận cấu trúc lý hóa, từ đó hiểu rõ hơn các cơ chế tạo thành tính chất vật liệu, linh kiện ở cấp độ nanomet và trở nên cực kỳ hữu ích cho nhiều lĩnh vực, từ nghiên cứu cơ bản tới ứng dụng (hình 4). Bài viết này giới thiệu kỹ thuật *In-situ* TEM ứng dụng trong một số lĩnh vực, như một tổng quan giới thiệu công nghệ mới với hy vọng đưa đến các đồng nghiệp khoa học tại Việt Nam một cái nhìn mới hơn về TEM và phát triển những nghiên cứu đỉnh cao tại Việt Nam dựa trên thiết bị TEM.

In-situ TEM ứng dụng trong phân tích cấu trúc điện tử

Khi một chùm điện tử truyền qua điện từ trường, nó sẽ bị lệch đi do tác dụng của lực Lorentz, phụ thuộc vào độ lớn của điện trường (E), cảm ứng từ (B) và tốc độ của điện tử (v) [2]:

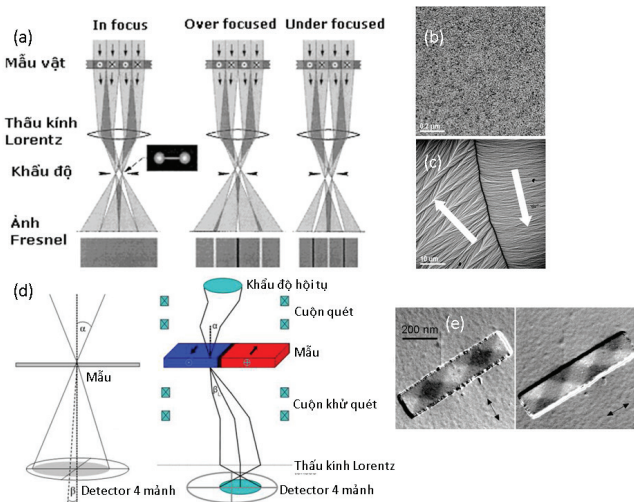
$$F_L = -e[E + (v \times B)] \quad (4)$$

Thiết bị TEM với chế độ hiển vi Lorentz sử dụng một thấu kính đặc biệt (Lorentz lens) đặt xa bên dưới mẫu để ghi nhận tạo ảnh của chùm điện tử tán xạ do lực Lorentz, từ đó tạo ra hình ảnh tương phản về cấu trúc từ và vẽ ra bản đồ phân bố cảm ứng từ trong mẫu. Trên thực tế, góc lệch này rất nhỏ và có thể được tính theo công thức [2]:

$$\beta_L = \frac{e\lambda}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} B_{\perp}(x, y) dz \quad (5)$$

Để có thể thực hiện được kỹ thuật hiển vi Lorentz, người ta phải tắt vật kính chuẩn của TEM để loại trừ ảnh hưởng của từ trường này lên mẫu vật (từ trường này có độ lớn đủ để bão hòa toàn bộ mẫu và không còn bất kỳ thông tin nào về từ tính của vật còn tồn tại) và mẫu được đặt tại trung tâm vật kính với môi trường hoàn toàn không có từ trường. Khi đó, Lorentz lens sẽ đóng vai trò vật kính tạo ảnh và tạo ra ảnh cấu trúc từ của mẫu vật (hình 5). Lorentz TEM có thể hoạt động ở chế độ TEM (tạo ảnh Fresnel, Foucault) với chùm điện tử song song. Với ảnh Fresnel, người ta có thể tạo ra tương phản của các vách đômen từ bằng cách điều chỉnh thấu kính Lorentz sao cho ảnh tạo ở vị trí ngoài điểm rõ nét (defocus) với độ phân giải tốt từ 10-20 nm. Chế độ ảnh Foucault cho tương phản về các đômen từ, là chế độ ở vị trí điều tiêu (*in focus*) và phải dùng khẩu độ để chắn chùm tia tán xạ theo hướng không mong muốn nên khá phức tạp dù đạt độ phân giải tốt hơn

(5 nm). Một chế độ khác của Lorentz TEM thực hiện trong STEM là sử dụng chùm điện tử quét và camera ghi ảnh đặc biệt, gọi là chế độ *Tương phản pha vi phân* (**Differential Phase Contrast - DPC**), với tương phản trực tiếp tới các thành phần của từ độ trong mẫu. DPC là phương pháp chụp ảnh từ hiện đại với khả năng phân giải đạt tới 2 nm [2]. Hiện nay, các thiết bị mới có thể cho độ phân giải tới dưới 1 nm (thiết bị MagTEM Jeol AMR 200 tại Khoa Vật lý và Thiên văn, Đại học Glasgow, Vương quốc Anh).

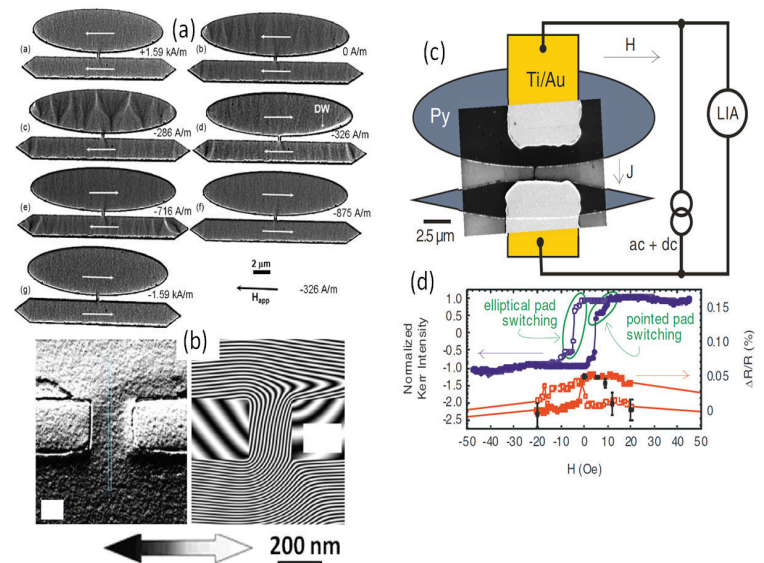


Hình 5: nguyên lý Lorentz TEM chụp cấu trúc từ: (a) nguyên lý chế độ ảnh Fresnel cho tương phản vách đômen và các ảnh Fresnel (ảnh từ Wikipedia.org), (b) vị trí infocus không có thông tin từ, (c) vị trí defocus, cho tương phản vách đômen (đường đen) và các gợn sóng vuông góc với từ độ; (d, e) kỹ thuật DPC trong STEM và ảnh tương phản về các đômen từ

Thí nghiệm *In-situ* khi nghiên cứu cấu trúc từ bao gồm việc quan sát động học cấu trúc từ tác động bởi trường ngoài, mà lớn nhất là từ trường. Lorentz TEM là phương pháp chụp ảnh khá nhạy với sự thay đổi cấu trúc từ nên rất thích hợp cho các thí nghiệm *In-situ* về động học cấu trúc từ. Trong nhiều công trình trước đây, chúng tôi đã công bố các kết quả về nghiên cứu *In-situ* Lorentz TEM ứng dụng trên các cấu trúc nano từ tính với việc chụp lại động học vi cấu trúc từ thay đổi trong quá trình từ hóa và quan sát sự thay đổi của cấu trúc vách đômen khi bị giam giữ bởi cấu trúc hình học dưới tác động của từ trường và dòng spin, qua đó tạo nên sự thay đổi lớn về điện trở trong linh kiện, được đo đặc trực tiếp ngay trong TEM [9, 10].

Trong Lorentz TEM, từ trường cho các thí nghiệm *In-situ* từ hóa có thể được tạo ra bằng hai cách: cách thứ nhất, vật kính chuẩn của TEM sẽ được bật lên một

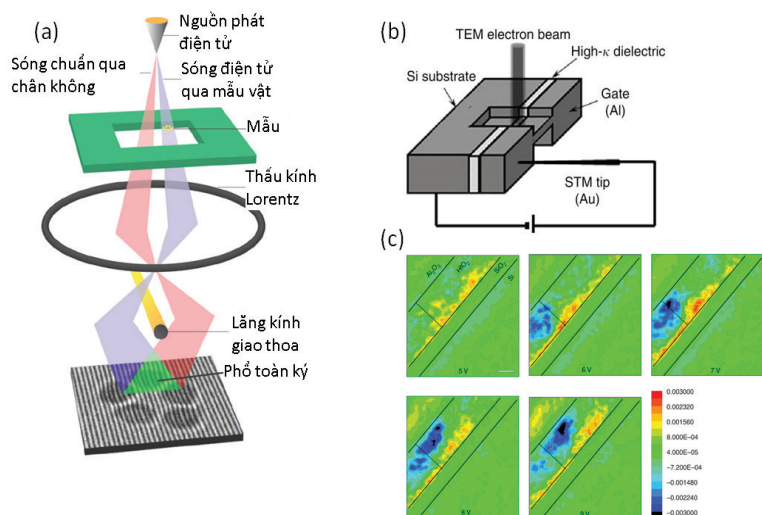
phần (cấp dòng rất nhỏ so với thông thường), tạo ra một từ trường song song với trục quang học, hoặc nhiều nhóm nghiên cứu tiến hành cải tiến thanh giữ mẫu bằng cách chế tạo một cuộn dây siêu nhỏ sản sinh ra từ trường trực tiếp tại thanh giữ mẫu; cách thứ hai đòi hỏi thanh giữ cần được trang bị thêm hệ thống dây truyền điện để cấp nguồn cho các cuộn dây, và trở thành một thanh giữ mẫu chuyên dụng cho riêng mục đích này [11].



Hình 6: quá trình từ hóa động của linh kiện màng mỏng nano NiFe quan sát bằng ảnh Fresnel trong Lorentz TEM (a) [9], ảnh chụp Lorentz TEM phân giải cao ở trạng thái khi vách đômen bị giam cầm trong cấu nano với phân bố đường sức tương ứng (b) [9], và bố trí thí nghiệm đo trực tiếp từ điện trở của linh kiện trong quá trình quan sát Lorentz TEM (c, d) chứng minh việc giam cầm vách đômen trong cấu tạo ra từ điện trở lớn đo được ở hình (d) [10]

Trong nhiều nghiên cứu đã được công bố [9, 10], tính chất điện của cấu trúc nano NiFe đã được đo đặc trực tiếp trong quá trình từ hóa, qua đó sự ảnh hưởng của quá trình động học vách đômen trong linh kiện lên tính chất từ điện trở của linh kiện đã được hiểu một cách chính xác (hình 6). Linh kiện NiFe ban đầu được tạo ra trên đế đặc biệt, là dạng màng (membrane) SiN mỏng cho phép điện tử truyền qua cho các phép đo TEM nhờ phương pháp chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật phún xạ magnetron, sau đó được tạo thành linh kiện nhờ sử dụng kỹ thuật quang khắc chùm điện tử. Một bước quang khắc thứ hai (sử dụng ánh sáng tử ngoại) kết hợp với kỹ thuật lift off cho phép tạo ra hệ

thống các điện cực Ti/Au gắn liền trên linh kiện cho các phép đo điện [10]. Mẫu này được gắn trên thanh giữ mẫu có hệ thống tiếp xúc điện để cấp dòng và đo thế cho phép đo chính xác điện trở của linh kiện nhờ khuếch đại lock-in, qua đó điện trở của linh kiện thay đổi trong quá trình đặt từ trường khi chụp ảnh cấu trúc đômên được ghi nhận (hình 6b). Kết quả đã chỉ ra rằng, từ điện trở khổng lồ đã được tạo ra khi vách đômên (được tạo ra khi phần linh kiện hình ellipse bị từ hóa) bị dịch chuyển và bẫy vào cầu nối nano giữa hai phần của linh kiện (phần chính tạo nên tính chất điện của linh kiện). Vách đômên bị đưa vào cầu nối nhờ từ hóa hoặc do dòng spin điều khiển, và bị giam giữ nhờ cấu trúc hình học dẫn tới việc cấu trúc bị phá vỡ khẳng định nhờ việc chụp phân bố từ độ khi giam giữ vách bằng Lorentz TEM phân giải cao (chế độ DPC) và sự giam giữ vách đômên này là nguồn gốc của từ điện trở lớn trong linh kiện [9, 10].



Hình 7: (a) nguyên lý phép toàn ảnh điện tử ở TEM (được sửa lại từ [12]), (b,c) sơ đồ thí nghiệm phân tích sự bẫy điện tích trong linh kiện với hình ảnh từ toàn ảnh điện tử: điện tích phân bố bị thay đổi mạnh khi đặt các thế hiệu dịch khác nhau [13]

Cùng với Lorentz TEM, toàn ảnh điện tử (*electron holography* - hình 7) thực hiện trên TEM cũng là một phương pháp chụp ảnh phân bố điện từ trường với độ phân giải cao (có thể đạt tới 2 nm) nhờ việc phục hồi lại pha của sóng điện từ bị dịch đi do điện từ trường. Khi điện từ truyền qua một mẫu bất kỳ, pha của sóng điện từ sẽ bị dịch đi một lượng do điện và từ trường [14]:

$$\phi(x,y) = \phi_e(x,y) + \phi_m(x,y) = C_E \int_{-\infty}^{+\infty} V(x,y,z) dz - \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} A_z(x,y,z) dz \quad (6)$$

Thành phần thứ nhất là đóng góp của trường tĩnh điện nội với thế $V(z,y,z)$, còn thành phần thứ hai là đóng góp của cảm ứng từ với trường thế vectơ $A(x,y,z)$. Cùng với Lorentz TEM, toàn ảnh điện tử đã trở thành nhóm phương pháp TEM tương phản pha (phase contrast TEM) để hiểu rõ cấu trúc điện từ bên trong vật liệu, mà thực chất là sự phản ánh tính chất vật liệu thông qua điện từ trường sản sinh bên trong vật liệu. Yao và các cộng sự trong nghiên cứu gần đây đã thiết kế thí nghiệm cho phép ghi nhận sự bẫy các điện tích trong bộ nhớ bán dẫn nhờ sử dụng phép toàn ảnh điện tử (hình 7b). Nhờ khôi phục phân bố trường tĩnh điện, sự phân bố các điện tích cũng qua đó được quan sát. Trong đó, hình chiếu của mật độ điện tích có thể được khôi phục từ pha của điện tử theo quan hệ [13]:

$$\sigma_{proj}(x,y) = -\frac{\epsilon \nabla^2 [\phi(x,y)]}{C_E t} \quad (7)$$

Thí nghiệm *In-situ* trong toàn ảnh điện tử cho phép đặt các thế hiệu dịch lên mẫu, qua đó sự bẫy điện tích ảnh hưởng tới tính chất dẫn truyền trong quá trình hoạt động của linh kiện được hiểu rõ với độ phân giải cao. Một khó khăn của toàn ảnh điện tử là việc khôi phục lại pha của sóng điện từ không trực tiếp và nhiều yếu tố của trường ngoài có thể tác động tới pha của sóng.

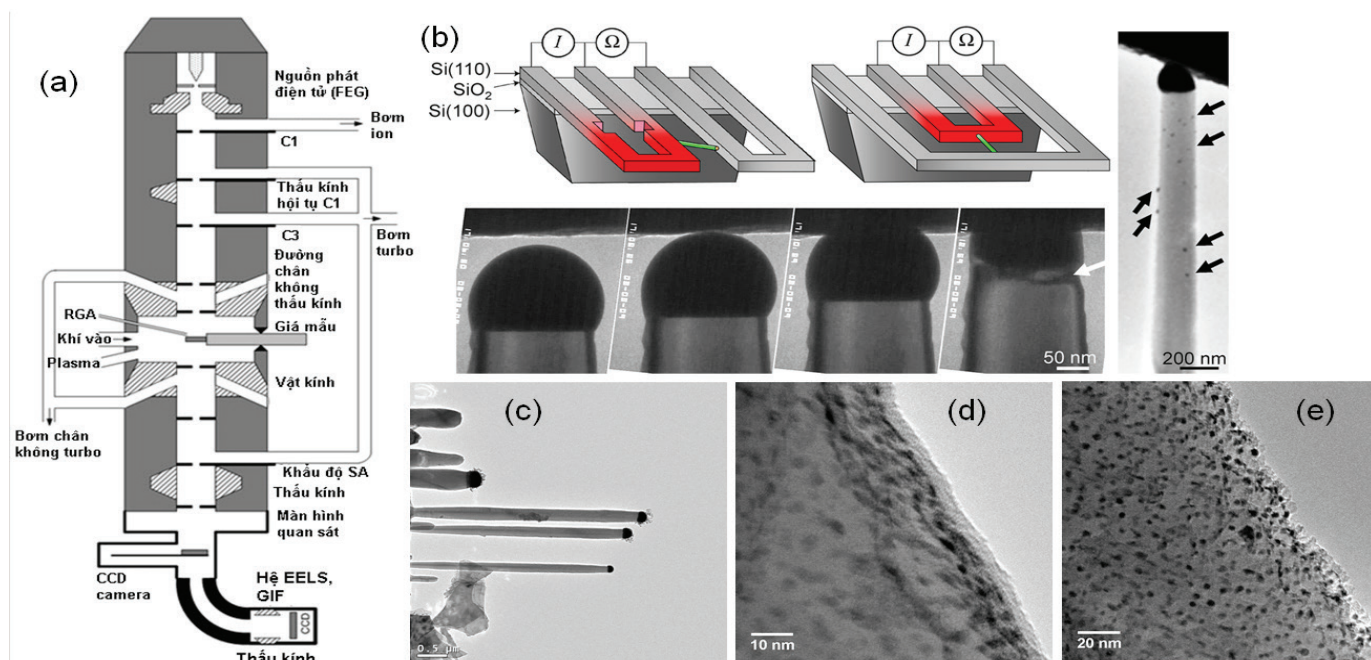
TEM môi trường (E-TEM) và ứng dụng In-situ TEM trong hóa học

Ngay từ khi TEM ra đời, các nhà hóa học đã hy vọng TEM có thể giúp họ hiểu các phản ứng hóa học ở cấp độ nguyên tử. Điều này chỉ trở thành hiện thực khi *E-TEM* ra đời cho phép tiến hành các phản ứng hóa học ngay trong buồng TEM. *E-TEM* là thuật ngữ viết tắt của **Environmental Transmission Electron Microscope**, có nghĩa là **kính hiển vi điện từ truyền qua môi trường**, không hoàn toàn mang ý nghĩa là TEM ứng dụng cho môi trường [15]. Ở TEM thông thường, mẫu và toàn bộ các cơ cấu quang học được đặt trong môi trường chân không cao do sự hoạt động của chùm điện tử năng lượng cao (đặc biệt khu vực súng phát điện tử cần được bảo vệ chặt chẽ bởi chân không cao tới siêu cao) và việc thực hiện các phản ứng hóa

học là điều không thể bởi việc đưa các thành tố cho phản ứng vào là không thể. Chỉ tới thập kỷ 60, tức là 30 năm sau khi TEM ra đời, thực hiện phản ứng hóa học (pha khí - rắn) trong TEM mới được hiện thực hóa nhờ những nghiên cứu tiên phong của các nhà khoa học Nhật Bản. Hatsujiro Hashimoto và Toshio Naiki (Đại học Công nghệ Kyoto, Nhật Bản) trong một nghiên cứu hợp tác với Công ty Jeol đã cải tiến buồng mẫu quanh khu vực vật kính, cho phép duy trì một lượng khí với áp suất thấp mà không gây tràn khí sang buồng tạo điện tử, do đó vừa cho phép chùm điện tử hoạt động an toàn, vừa cho phép mẫu có thể phản ứng hóa học với khí đưa vào với sự hỗ trợ của TEM holder với khả năng đốt nóng nhiệt độ cao [16]. Cải tiến này đánh dấu sự ra đời của ETEM và làm cho TEM lại trở nên hữu ích hơn bao giờ hết trong nghiên cứu hóa học.

Cấu trúc của E-TEM được hoàn thiện vào thập kỷ 70 với những đóng góp lớn của R.T.K Baker và P.S Harris ở Cơ quan nghiên cứu năng lượng nguyên tử

trên và bên dưới buồng mẫu nhằm ngăn cản khí tràn ra các phần khác [17]. Bên cạnh đó, áp suất riêng phần của từng khí đưa vào được ghi nhận chính xác nhờ hệ thống phân tích khí dư (*Residual Gas Analyser - RGA*) (hình 8). Do đó, E-TEM có thể thực hiện phản ứng giữa các khí đưa vào với mẫu đo, và quan sát trực tiếp cấu trúc do phản ứng hóa học. Một E-TEM hiện đại sẽ được trang bị nguồn điện tử phát xạ trường với chùm điện tử đơn sắc và độ sáng cao cùng với hệ thống loại trừ quang sai nhằm tăng độ phân giải, một hệ thống điều khiển chân không tinh vi cho phép đưa vào nhiều loại khí cho nhiều loại phản ứng cần nghiên cứu, cùng với hệ thống holder cho phép có thể thực hiện các thao tác đốt nóng, làm lạnh hoặc có thể đặt thế hiệu thông qua các điện cực. Một số thiết bị E-TEM còn có trang bị thêm hệ thống thấu kính Lorentz và lăng kính giao thoa cho phép tiến hành phép toàn ảnh điện tử, hoặc trang bị các camera tốc độ cao cho phép quan sát phản ứng hóa học với tốc độ cao trong thời gian thực [18].



Hình 8: cấu trúc cột chân không của E-TEM (a) (hình được sửa lại từ [15]) và ứng dụng E-TEM trong nghiên cứu vật liệu nano Si, (b) cấu hình chip Si sử dụng cho việc mọc SiNWs trong E-TEM để hình thành linh kiện tiếp xúc đơn dây, (c) các dây SiNWs bắt đầu mọc ra trên Si cantilever khi được đốt nóng trong môi trường khí disilane với xúc tác vàng [19], và (d, e) hình ảnh dây SiNW trong thí nghiệm ăn mòn lớp oxide (SiO_2) trên bề mặt trực tiếp trong môi trường khí HF trong E-TEM

(Dicot, Vương quốc Anh), những người đã hoàn thiện hệ thống bơm chân không của E-TEM, cho phép điều khiển áp suất khí đưa vào buồng mẫu với độ chính xác và an toàn cao nhờ hệ thống bơm turbo ngay bên

Với việc tạo phản ứng hóa học trong E-TEM, các nhà nghiên cứu gần đây tiến hành thực hiện các phản ứng lắng đọng pha hơi hóa học (*chemical vapour deposition - CVD*) trong buồng TEM cho phép nghiên

cứ trực tiếp sự hình thành các vật liệu nano (dây nano...) trực tiếp trong buồng TEM: quan sát động học kết tinh, hình thành dây nano thông qua phản ứng CVD theo các cơ chế khác nhau (VLS, VSS...), điều khiển quá trình hình thành các dây, qua đó biến chúng thành các linh kiện điện tử nano.... Nhóm nghiên cứu tại Khoa Công nghệ micro và nano (Đại học Kỹ thuật Đan Mạch) trong một nghiên cứu hợp tác với Trung tâm Nghiên cứu IBM Watson (Hoa kỳ) đã tiến hành nghiên cứu như thế trên đối tượng là các dây nano Silicon (SiNWs) mọc theo cơ chế CVD trong buồng E-TEM [19, 20]. Trước tiên, các chip Si được chế tạo bằng các kỹ thuật của công nghệ phòng sạch bán dẫn (quang khắc, ăn mòn...) cho phép tạo ra các khung Si đơn tinh thể treo lơ lửng trong không gian (Si cantilevers) với bề mặt được phủ một lớp màng mỏng vàng (Au) hoạt động như một lò đốt nhỏ trên chip (hình 8b). Chip này khi được đốt nóng trong môi trường khí Silance (SiH_4) hoặc Disilance (Si_2H_6) trong buồng TEM với xúc tác là lớp màng vàng trên bề mặt sẽ dẫn tới mọc ghép của các SiNWs trên các giọt vàng theo phản ứng phân hủy khí [19, 20]:



Các SiNWs mọc ra sẽ được quan sát trực tiếp bằng ảnh TEM đồng thời sẽ tạo ra tiếp xúc giữa SiNW và Si cantilever cho phép hình thành một linh kiện với 4 tiếp xúc trên một dây nano Si cho các ứng dụng như transistor đơn dây, cảm biến sinh hóa, pin mặt trời Si...

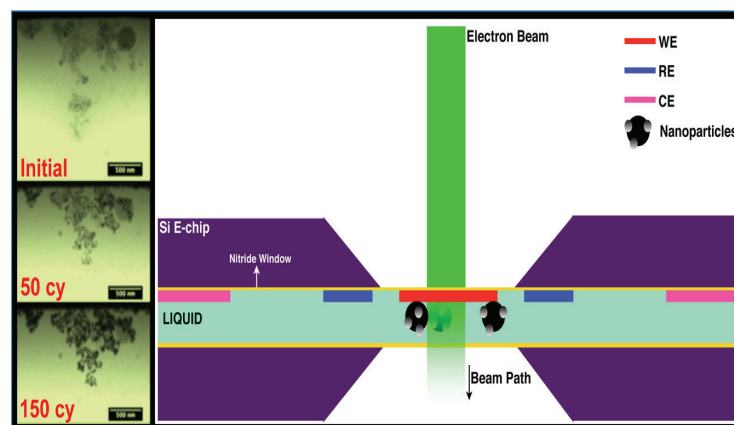
Một điểm đáng chú ý trong E-TEM là chùm điện tử sẽ phải đi qua một quãng đường tương đối dài trong môi trường khí, và điều này sẽ làm cho độ phân giải của ảnh bị suy giảm cũng như cường độ của chùm điện tử bị mất mát đáng kể. Ở E-TEM, độ phân giải lúc này thay đổi khác so với TEM thông thường không có môi trường khí [21]:

$$d_{E-TEM} = \sqrt{d_{TEM}^2 + \frac{(SNR)^2}{C^2 D}} \quad (9)$$

Với d_{TEM} là độ phân giải ở chế độ TEM thường (không có môi trường khí) được cho bởi công thức (3), SNR là tỷ số tín hiệu/nhiều (*signal-to-noise ratio*), D là liều lượng (dose) của chùm điện tử, C là một hằng số thiết bị. Có nghĩa là với chùm điện tử có liều lượng cao, có cường độ mạnh sẽ dễ dàng tăng độ phân giải

của E-TEM. Đó là lý do E-TEM chỉ hoạt động tốt khi được trang bị nguồn điện tử phát xạ trường có độ đơn sắc cao cùng với cường độ mạnh. Cùng với hệ thống điều khiển khí khá phức tạp, những yếu tố này biến E-TEM trở thành thiết bị nghiên cứu khá đắt tiền và tốn kém khi hoạt động,

Ngày nay, với sự phát triển của công nghệ chế tạo phòng sạch bán dẫn, người ta có thể biến một thiết bị TEM thông thường thành một E-TEM quy mô nhỏ với việc tạo ra các chip chứa khí kín, vừa cho phép dẫn khí vào mẫu chứa trong chip, vừa cho phép điện tử truyền qua để thực hiện phản ứng E-TEM trong khu vực hẹp của chip. Đó chính là các microchip chứa các kênh dẫn kín (tương tự như các ống dẫn) có thành mỏng cho điện tử xuyên qua (thành thường bằng SiN, BN, graphene...), cho phép đưa các vật liệu và khí phản ứng nhằm tạo phản ứng. Cải tiến này còn cho phép đưa chất lỏng vào trong các kênh (hình 9) và tiến hành trực tiếp phép đo TEM các phản ứng và quá trình ở pha lỏng [22] và đang là một hướng nghiên cứu hấp dẫn hiện nay cho các ứng dụng sinh hóa, điện hóa sẽ được trình bày trong phần tiếp theo.



Hình 9: một thiết kế chip cho phép đo In-situ TEM các quá trình của vật liệu nano trong môi trường chất lỏng với các kênh dẫn mỏng (microfluidics) bằng SiN [22]

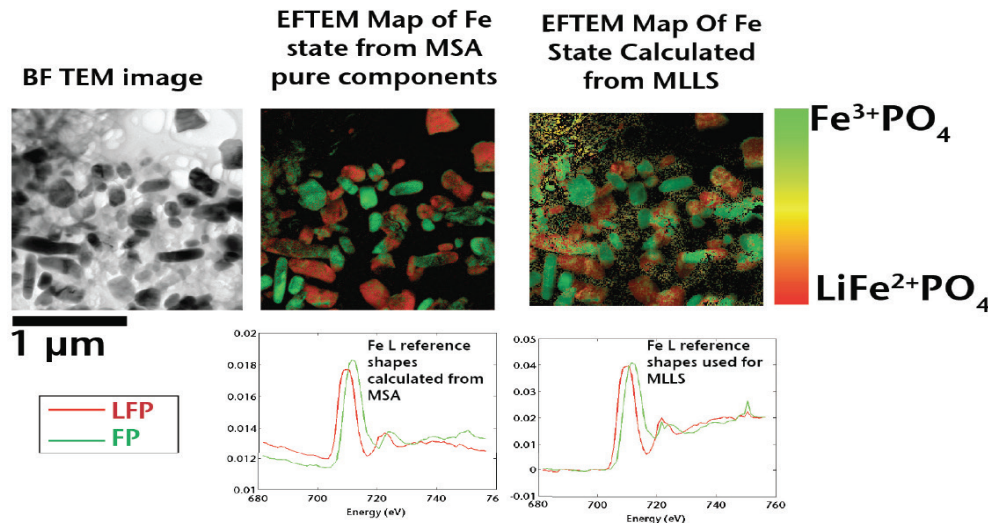
In-situ TEM trong nghiên cứu chuyển đổi năng lượng

Đối với các nghiên cứu chuyển đổi năng lượng, In-situ TEM gần đây đặc biệt được yêu thích vì khả năng tìm hiểu trực tiếp các quá trình chuyển đổi năng lượng ở cấp độ nguyên tử, ví dụ như quá trình lithium hóa trong các pin lithium nạp lại, các quá trình điện hóa,

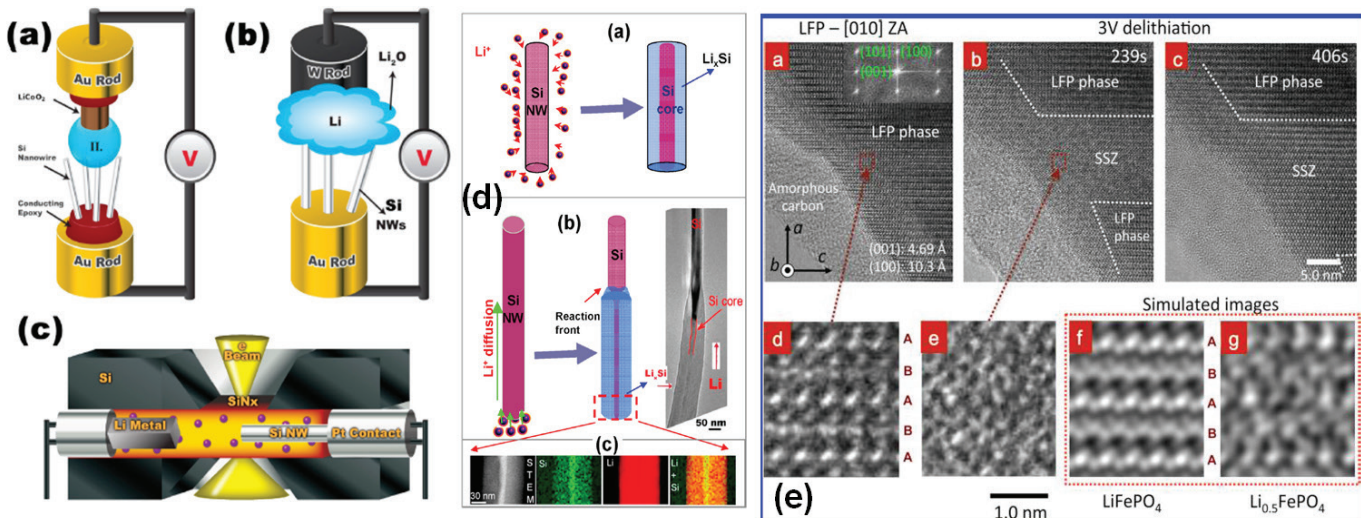
các quá trình chuyển đổi nhiệt điện trong các vật liệu nhiệt điện, thực hiện thí nghiệm với các hệ pin mặt trời ngay trong buồng TEM... nhờ sự hỗ trợ của công nghệ thiết kế và chế tạo chip cho các phép đo TEM.

dụng thiết bị phân tích phổ năng lượng điện tử tán xạ không đàn hồi đặt bên dưới camera ghi ảnh, phổ EELS được ghi nhận và chứa các thông tin về thành phần hóa học, liên kết hóa học, các hàm điện môi, hóa trị...

Một điểm mạnh của EELS là nó đặc biệt nhạy với các nguyên tố nhẹ nên đặc biệt hữu ích cho nghiên cứu các vật liệu chứa Li, C... Một ví dụ điển hình là ứng dụng phép chụp ảnh EFTEM (*Energy Filtered TEM*) dựa trên phổ EELS, trạng thái tích điện/phóng điện cũng như bản đồ phân bố Li trong quá trình phóng nạp của pin đã được xác định và ghi nhận [23] (như một ví dụ trong hình 10).



Hình 10: phân bố ion Fe^{3+} và LiFe^{2+} trong hệ hạt nano LiFePO_4 bằng phương pháp EFTEM đạt chất lượng cao hơn so với phương pháp hiển vi tia X (MMLS) [23]



Hình 11: các thiết kế thí nghiệm In-situ TEM nghiên cứu quá trình điện hóa trong pin lithium [24, 25]: (a, b) “chip mở” với các giọt chất lỏng ionic dùng làm chất điện ly và hệ các điện cực micro, (c) chip đóng với các chất điện ly lỏng và hệ điện cực, (d) quá trình lithium hóa dây nano Si được quan sát và mô tả từ thí nghiệm In-situ TEM và (e) quá trình phân hủy lithium quan sát từ thí nghiệm In-situ TEM

Điểm độc đáo của TEM là khả năng phát hiện nguyên tố Li, một nguyên tố nhẹ và sự dịch chuyển của Li trong quá trình điện hóa, bằng việc ứng dụng phổ tổn hao năng lượng điện tử (*electron energy loss spectroscopy - EELS*): khi điện tử truyền qua mẫu, nó bị tán xạ không đàn hồi và động năng bị mất mát. Sử

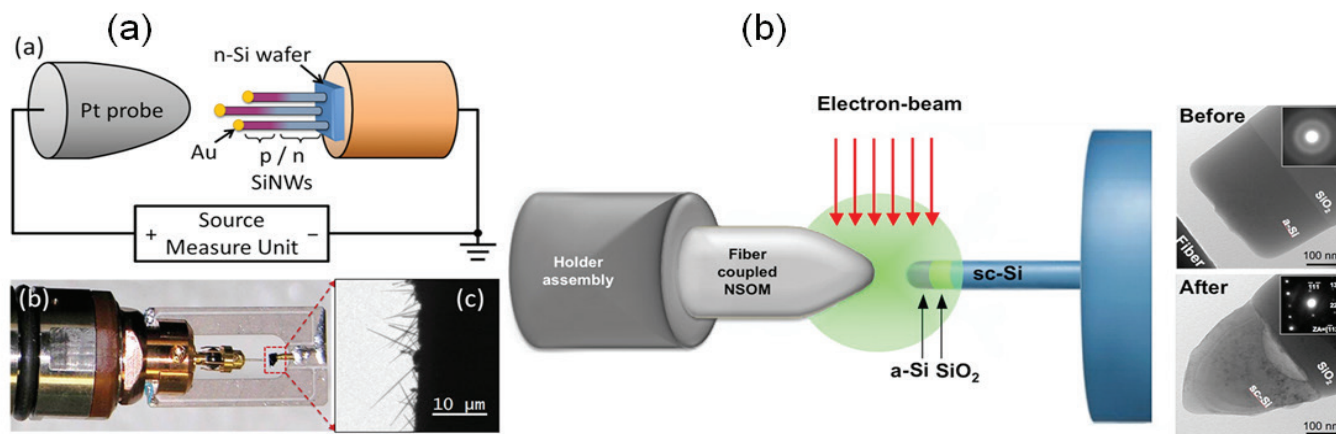
dụng thiết bị phân tích phổ năng lượng điện tử tán xạ không đàn hồi đặt bên dưới camera ghi ảnh, phổ EELS được ghi nhận và chứa các thông tin về thành phần hóa học, liên kết hóa học, các hàm điện môi, hóa trị... Một xu hướng điển hình gần đây là tìm hiểu các quá trình điện hóa và biến đổi cấu trúc của pin lithium với việc xây dựng một thí nghiệm “nanobattery” ngay trong TEM: một hệ pin siêu nhỏ được bố trí trong TEM chip, với các điện cực, môi trường chất điện ly (thường dùng chất lỏng) và các tiếp xúc điện trên chip cho phép

thực hiện các quá trình phóng nạp pin và qua đó tìm hiểu sự biến đổi cấu trúc vật liệu tác động tới phẩm chất của pin (hình 11). Then chốt của kỹ thuật *In-situ* TEM ứng dụng cho các nghiên cứu về pin lithium là công nghệ thiết kế và chế tạo chip bởi các thành tố khá phức tạp đòi hỏi cho thí nghiệm về quá trình điện hóa trong pin: các điện cực pin đưa vào chip là các vật liệu cần nghiên cứu (LiFePO_4 , SiNWs, Li_2O_2 ...) phải thỏa mãn yếu tố mỏng cho các phép đo TEM phân giải cao; chất điện ly thường dùng là chất lỏng đưa vào TEM là một vấn đề không đơn giản. Với các chip đóng kín, các kênh dẫn có thành mỏng cho điện tử truyền qua cho phép dẫn các chất lỏng bất kỳ đưa vào TEM nhờ sử dụng TEM holder chuyên biệt cho thể dẫn chất lỏng, nhưng chip này là một hệ vi cơ điện tử (*Micro Electromechanical System* - MEMS) đòi hỏi khâu chế tạo nhiều bước và khá phức tạp [24]. Các chip mở sử dụng hệ treo chất lỏng không đòi hỏi chip quá phức tạp nhưng chỉ có thể làm việc với một số chất lỏng với áp suất hơi bão hòa thấp để không bị bay hơi trong chân không, đồng thời sức căng bề mặt lớn dễ dàng dính ướt và treo trong hệ chip cho các phép đo TEM. Các chất lỏng ion (ví dụ như $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{N}^{+2} \cdot \text{N}(\text{CN})^{-2} \dots$) thường được dùng trong các trường hợp này, và sẽ thường được pha thêm các muối lithium để tạo thành dung dịch điện ly [24, 25]. Ngoài ra, kết hợp với các thiết kế thanh giữ mẫu đặc biệt, người ta có thể thực hiện đồng thời nhiều thí nghiệm như kích thích quang học, đo đặc tính dẫn... (hình 11, 12), đặc biệt được yêu thích trong các nghiên cứu về pin mặt trời và xúc tác quang [26, 27].

Kết luận

Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) là một công cụ nghiên cứu hiện đại được ứng dụng rộng rãi trong các nghiên cứu vật lý, vật liệu, hóa, sinh, năng lượng... với khả năng chụp ảnh độ phân giải siêu cao đi kèm với các phép phân tích phổ mạnh cho các phân tích hóa học. *In-situ* TEM là một xu hướng nghiên cứu đang được ưa chuộng trên thế giới nhờ khả năng khám phá mối tương quan cấu trúc và tính chất vật liệu, linh kiện một cách trực tiếp, chính xác nhất thông qua việc thực hiện trực tiếp các quá trình động trong buồng TEM. Với sự hỗ trợ của công nghệ chế tạo chip bán dẫn, kỹ thuật MEMS và cơ khí chính xác, *In-situ* TEM đã trở thành một phương pháp nghiên cứu mạnh và hiện đại cho việc tìm hiểu cấu trúc và tính chất ở cấp độ nguyên tử trong thời gian thực, có thể ứng dụng cho hầu hết các lĩnh vực cần những thông tin ở cấp độ đó.

Thiết bị TEM vẫn là một thiết bị khá mới mẻ ở Việt Nam với số lượng TEM trên cả nước chỉ tính trên đầu ngón tay và các đơn vị sử dụng TEM mới dừng ở mức khai thác các tính năng đơn giản thay vì biến nó thành một thiết bị nghiên cứu hữu dụng cho các nghiên cứu đỉnh cao. Phương pháp *In-situ* TEM lại càng xa lạ với hầu hết các nhà nghiên cứu trong nước. Và bài viết này như một lời giới thiệu về TEM, cũng như những hướng tiếp cận hiện đại trên thế giới để khai thác hết sức mạnh của thiết bị hiện đại này với hy vọng các nhà nghiên cứu trong nước có thể sớm được tiếp cận những phương pháp hiện đại như vậy để hòa nhập với các nghiên cứu trên thế giới.



Hình 12: bố trí thí nghiệm *In-situ* TEM nghiên cứu pin mặt trời Si: (a) TEM holder với hệ thống nanoprobe có thể dò từng dây nano để đo đặc tính dẫn điện của tiếp xúc p-n cho pin mặt trời [26]. (b) TEM holder được thiết kế đặc biệt cho phép dò ánh sáng vào mẫu để nghiên cứu trực tiếp sự thay đổi cấu trúc trong quá trình hoạt động của pin mặt trời [27]

Lời cảm ơn

Bài viết sử dụng một số kết quả nghiên cứu riêng của tác giả trong sự cộng tác với các đồng nghiệp nhóm nghiên cứu tại Khoa Vật lý và thiên văn (Đại học Glasgow, Vương quốc Anh) và Khoa Công nghệ micro và nano (DTU Nanotech), Khoa Chuyển đổi và lưu trữ năng lượng (DTU Energy) - Đại học Kỹ thuật Đan Mạch. Tác giả trân trọng cảm ơn sự cộng tác và chia sẻ kết quả này. Tác giả chân thành cảm ơn TS Trần Trung Dũng (Đại học Stockholm, Thụy Điển) đã đọc và có những góp ý hữu ích để hoàn thiện bản thảo.

Tài liệu tham khảo

- [1] D.B Williams, C.B Carter (2006), "Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science", *Springer 2nd ed*, e-ISBN 987-0-387-76501-3.
- [2] Ngô Đức Thế (2006), *Luận án Tiến sĩ*, Đại học Glasgow (UK), <http://theses.gla.ac.uk/1841/>.
- [3] D.T Ngo et al (2009), "The microstructure, high performance magnetic hardness and magnetic after-effect of an alpha-FeCo/Pr₂Fe₁₄B nanocomposite magnet with low Pr concentration", *Nanotechnology*, **20**, 165707.
- [4] <http://www.ammrf.org.au/myscope/tem/background/concepts/imagegeneration/diffraction/fourier.php>.
- [5] S.J Pennycook, P.D Nellist (2011), "Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis", *Springer*, ISBN 978-1-4419-7200-2.
- [6] D.T Ngo & J.N Chapman (2007), unpublished works.
- [7] H Sugiyama et al (2014), "Structural and electrical transport properties of MOVPE-grown pseudomorphic AlAs/InGaAs/InAs resonant tunneling diodes on InP substrates", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 031202.
- [8] H Zheng et al (2015), "Frontiers of in situ electron microscopy", *MRS Bull.*, **40**, 12.
- [9] M.C Hickey, D.T Ngo et al (2010), "Spin-transfer torque efficiency measured using a Permalloy nanobridge", *Appl Phys. Lett.*, **97**, 202505.
- [10] D.T Ngo et al (2011), "Formation of Magnetic Structure by Domain Wall Confinement in Nanoconstriction", *IEEE Trans. Magn.*, **47**, 2511.
- [11] M Arita et al (2014), "Development of TEM Holder Generating In-Plane Magnetic Field Used for In-Situ TEM Observation", *Mater. Trans.*, **55**, 403.
- [12] P.A Midgley et al (2009), "Electron tomography and holography in materials science", *Nat. Mater.*, **8**, 271.
- [13] Y Yao et al (2013), "In situ electron holography study of charge distribution in high-κ charge-trapping memory", *Nat. Comm.*, **4**, 2764.
- [14] J.N Chapman, M.R Scheinfein (1999), "Transmission electron microscopies of magnetic microstructures", *J. Magn. Mater.*, **200**, 729.
- [15] J.B Wagner et al (2012), "Exploring the environmental transmission electron microscope", *Micron*, **43**, 1169.
- [16] H Hashimoto et al (1968), "High Temperature Gas Reaction Specimen Chamber for an Electron Microscope", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7**, 946.
- [17] R.T.K Baker, P.S Harris (1972), "Controlled atmosphere electron microscopy", *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **5**, 793.
- [18] A.H Avari et al (2011), "In situ off-axis electron holography of metal-oxide hetero-interfaces in oxygen atmosphere", *J. Elec. Microsc.*, **60**, 307.
- [19] C Kallesøe et al (2010), "Measurement of Local Si-Nanowire Growth Kinetics Using In situ Transmission Electron Microscopy of Heated Cantilevers", *Small*, **6**, 2058.
- [20] C Kallesøe et al (2012), "In Situ TEM Creation and Electrical Characterization of Nanowire Devices", *Nano Lett.*, **12**, 2965.
- [21] H.H Rose (2009), "Future trends in aberration-corrected electron microscopy", *Phil. Trans. R. Soc. A*, **367**, 3809-3823.
- [22] G.Z Zhu et al (2014), "In Situ Liquid Cell TEM Study of Morphological Evolution and Degradation of Pt-Fe Nanocatalysts During Potential Cycling", *J. Phys. Chem. C*, **118**, 22111.
- [23] J.D Sugar et al (2014), "High-resolution chemical analysis on cycled LiFePO₄ battery electrodes using energy-filtered transmission electron microscopy", *J. Pow. Sour.*, **246**, 512.
- [24] M Gu et al (2013), "Demonstration of an Electrochemical Liquid Cell for Operando Transmission Electron Microscopy Observation of the Lithiation/Delithiation Behavior of Si Nanowire Battery Anodes", *Nano Lett.*, **13**, 6106.
- [25] J Niu et al (2014), "In Situ Observation of Random Solid Solution Zone in LiFePO₄ Electrode", *Nano Lett.*, **14**, 4005.
- [26] K He et al (2013), "Silicon nanowires: electron holography studies of doped p-n junctions and biased Schottky barriers", *Nanotechnology*, **24**, 115703.
- [27] B. Xiang et al (2012), "In Situ TEM Near-Field Optical Probing of Nanoscale Silicon Crystallization", *Nano Lett.*, **12**, 2524.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI VIẾT ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài viết gửi đăng trên Tạp chí phải là bài viết nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài viết trên các tạp chí khác cho đến khi có quyết định xét duyệt của Ban Biên tập.

Bài báo dài không quá 10 trang (bao gồm cả bảng biểu, ghi chú, tài liệu tham khảo và phụ lục); font chữ: Times New Roman; cỡ chữ 13; khổ giấy A4, lề trên 2 cm, lề dưới 2 cm, lề trái 3 cm, lề phải 2 cm.

Bài viết gửi về Tòa soạn dưới dạng file mềm và bản in; có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, Cầu Giấy, Hà Nội) hoặc qua hòm thư điện tử, địa chỉ: khcnvn@most.gov.vn.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, không gạch chân hay viết nghiêng.

- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.

- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số (^{1,2...}) ở phía trên. Dấu hoa thị (*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh. Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khoá bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet. Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

Dẫn nhập/đặt vấn đề

Định nghĩa vấn đề, tóm lược vấn đề nghiên cứu đã được công bố trong và ngoài nước, nêu mục tiêu nghiên cứu và giải thích sự lựa chọn đề tài và mục tiêu nghiên cứu để thấy được tính thời sự, tính khoa học và sự cần thiết của vấn đề nghiên cứu.

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu cần trình bày tiêu chuẩn lựa chọn, đặc điểm đối tượng nghiên cứu.

Phương pháp nghiên cứu cần nêu rõ cách tiếp cận nghiên cứu, loại hình nghiên cứu, phương pháp đo lường, công thức tính cỡ mẫu, phương pháp xử lý số liệu, mô tả kỹ các kỹ thuật tiến hành trong nghiên cứu; các quan điểm, lập luận, ý kiến tranh luận, các dẫn chứng...

Kết quả

Trình bày đầy đủ, khách quan các kết quả thu được sau nghiên cứu, các kết quả này phải phục vụ cho mục tiêu nghiên cứu. Các số liệu phải chính xác và khớp với nhau.

Phần kết quả nghiên cứu chỉ trình bày các kết quả nghiên cứu của đề tài, không giải thích, so sánh và bàn luận.

Bàn luận

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài.

Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài.

Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

Kết luận

Nêu kết quả nghiên cứu chủ yếu của đề tài có tính khái quát liên quan đến mục tiêu nghiên cứu, đề xuất các vấn đề tiếp tục nghiên cứu.

Chú thích và tài liệu tham khảo

Chú thích được đánh số theo thứ tự xuất hiện (^{1,2,3...}) và được trình bày ngay ở cuối trang viết (footnote). Các tài liệu tham khảo được đánh số theo thứ tự xuất hiện để chỉ dẫn chúng được trích dẫn ở đâu trong bài báo. Số thứ tự được đánh trong ngoặc vuông, ví dụ: [3] với 1 hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập (số)**, pp<trang đầu-trang cuối>

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Năm xuất bản: năm xuất bản của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách...

Tên nguồn có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được in nghiêng).

Tập (số): dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này in đậm).

Trang đầu-trang cuối là số thứ tự các trang phản ánh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

Chú ý: nếu có ≥ 2 tài liệu tham khảo do cùng 1 tác giả/nhóm tác giả, cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a).

Nếu có một số tài liệu tham khảo trong cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: Kitchen (1982, p 39).

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Tòa soạn không trả lại bản thảo.

- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.

- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

- 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 Y - dược học

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

- 1 Magnetocaloric effect and critical parameters of $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$ rapidly quenched alloy ribbons.**
Nguyen Hai Yen, Pham Thi Thanh...
- 5 Study on designing, setting and testing the LIDAR VF.**
Bui Thi Thanh Lan
- 10 Oil-absorbent materials from graft copolymer of bamboo fiber and ankyr acrylates.**
Nguyen Trung Duc, Nguyen Thanh Tung...
- 15 Investigation of the immobilization of Zr(IV) at low concentration on activated carbon by the hydrothermal method with NH_3 medium for the adsorption of arsenic in water.**
Do Quang Trung, Nguyen Van Noi...
- 21 Using coastal aerosol and cirrus to dehaze for Landsat 8 OLI imagery.**
Pham Bach Viet, Nguyen Duy Khang...
- 28 Duckweed as an aquatic monocot crop - A potential for the problem of global population boom.**
Hoang Thi Nhu Phuong, Cao Xuan Hieu
- 37 Genome assembly and annotation of the heterotrophic microalga *Schizochytrium mangrovei* PQ6 in Vietnam.**
Nguyen Van Lam, Pham Quang Huy...
- 42 Establishing the standard control of MS-PCR (methylation-specific PCR) reaction to determine methylation of BRCA1 gene promoter in breast cancer samples.**
Vu Duy Dieu, Doan Thi Hong Van...
- 47 Application of multi-walled carbon nanotube based liquids in heat dissipation for high-power light emitting diodes.**
Pham Van Trinh, Phan Ngoc Hong...
- 54 A technological review of In-situ TEM applied for physics, chemistry and energy researches.**
Ngo Duc The