

CHẾ TẠO MÀNG MỎNG CÓ TÍNH KỊ NƯỚC VÀ SIÊU KỊ NƯỚC DỰA TRÊN VẬT LIỆU OCTADECYLAMIN BẰNG CÁC PHƯƠNG PHÁP HÓA - LÝ KHÁC NHAU

VŨ THỊ THAO ⁽¹⁾, NGUYỄN XUÂN TÙNG ⁽¹⁾, PHẠM MINH TRÍ ⁽¹⁾,
NGUYỄN NGỌC AN ⁽¹⁾, HOÀNG MAI HÀ ⁽³⁾, LÊ TUẤN ANH ⁽²⁾

1. MỞ ĐẦU

Việt Nam nằm trong vành đai nhiệt đới gió mùa và độ ẩm nhiệt đới đặc trưng với khí hậu có sự biến đổi theo mùa rõ rệt [1]. Việc nghiên cứu chế tạo và đưa các vật liệu siêu kị nước vào ứng dụng trong thực tiễn như chống ăn mòn các vật liệu đặc biệt là kim loại, chống sương mù để tăng tính an toàn trong giao thông, lọc dầu ra khỏi ô nhiễm nguồn nước là vô cùng cần thiết. Dựa trên hiệu ứng lá sen các nhà khoa học đã xác định hai điều kiện để hình thành bề mặt siêu kị nước là cấu trúc bề mặt (độ nhám) và hóa học bề mặt, từ đó chế tạo ra nhiều vật liệu siêu kị nước có tính ứng dụng cao trong nhiều lĩnh vực [2-4].

Octadecylamin (ODA), một alkyl amin amphiphilic mạch dài, một chất hoạt động bề mặt với khả năng tự lắp ghép, tự tổ chức [5] trong chế tạo màng bằng phương pháp Langmuir-Blodgett, là chất ổn định trong việc chuẩn bị các vật liệu kiến trúc ba chiều hay là thuốc thử định hướng cấu trúc vật liệu [6]. ODA cũng được biết đến với một loạt các ứng dụng làm chức năng hóa bề mặt các vật liệu nano carbon khác nhau (graphen oxide, ống nano carbon) cho các ứng dụng khác nhau [7-9] hoặc có thể được sử dụng để điều chế màng butyrylcholinesterase/stearylamin (màng Langmuir-Blodgett) để sử dụng trong cảm biến sinh học dựa trên hiệu ứng trường nhạy enzym (ENFET) [10]. ODA cũng có thể được sử dụng để điều chế các tinh thể nano oxit kim loại với kích thước và hình dạng được kiểm soát [11-13], lắng đọng và chức năng hóa các hạt nano kim loại ứng dụng trong cảm biến các chất bay hơi [14], hấp thụ CO₂ nhờ các nhóm -NH₂ [15]. Một ứng dụng khác của ODA dựa trên tính chất siêu kị nước của nó chính là ứng dụng tự làm sạch, tăng độ bền cơ học cho vải PET-G-ODA và giúp vải có thể tách dầu/nước hiệu quả [16], giảm thiểu khuyết tật bề mặt cho các vật liệu ống nanocarbon đa vách MWCNT [17].

Nhận thấy tiềm năng ứng dụng của ODA, Benitez và cộng sự đã nghiên cứu cơ chế hình thành của đơn lớp ODA trên mica và nhận thấy rằng đơn lớp tồn tại dưới dạng các đảo xấp [18]. Nhóm nghiên cứu của Yao Chen đã trình bày hình thái của ODA gồm các cấu trúc vi cầu giống như những bông hoa. Trong khi đó vật liệu tổng hợp graphen/ODA bằng cách đưa graphene vào ODA cũng cho cấu trúc vi cầu như vậy [19]. Tuy nhiên, các nghiên cứu về hình thái màng hay so sánh tính kị nước của màng ODA chế tạo bằng các phương pháp khác nhau chưa được quan tâm nhiều, các báo cáo trước đó chủ yếu sử dụng một phương pháp để đánh giá và chế tạo ra sản phẩm có đặc tính siêu kị nước. Chính vì vậy, mục đích khi thực hiện nghiên cứu này của chúng tôi là sử dụng nhiều phương pháp hóa lý khác nhau Langmuir-Blodgett và Langmuir-Schaefer, spin-coating, spray-coating, dip-coating để chế tạo và nghiên cứu sự phụ thuộc các tính chất của màng mỏng ODA vào điều kiện và phương pháp chế tạo.

2. THỰC NGHIỆM

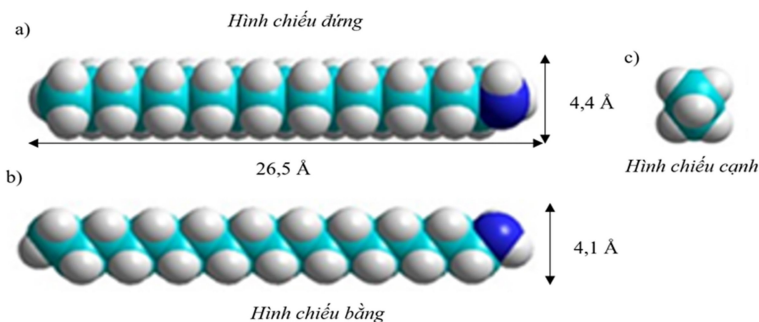
2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất

Hóa chất sử dụng gồm amin octadecylamin (ODA) ($C_{18}H_{39}N$, MACKLIN, 99%), metyl triclorea (chloroform, $CHCl_3$, GHTECH, 99%), cồn (C_2H_5OH , Công ty Cổ phần Hóa chất Việt Nam, 96%), axeton (CH_3COCH_3 , Xilong Scientific Co., Ltd., 99,5%), dung môi THF (tetrahydrofuran, $(CH_2)_4O$, Công ty Cổ phần Hóa chất Việt Nam, 99%), nước cất hai lần (H_2O , Phòng thí nghiệm Khoa Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, 99%), n-hexan (C_6H_{14} , Công ty Cổ phần Hóa chất Việt Nam, 99%), cao su silicon (Room temperature vulcanized silicone rubber, RTV/SR, Gasket Maker, Malaysia).

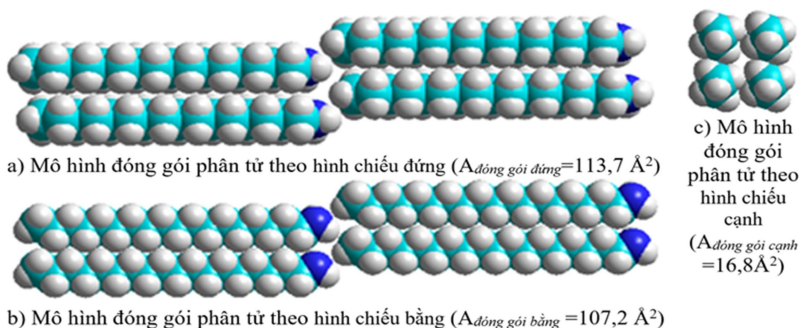
2.2. Các phương pháp chế tạo màng

2.2.1. Phương pháp tạo màng Langmuir-Blodgett (LB)

Kết quả mô phỏng cấu trúc hình học và mô hình đóng gói các phân tử ODA được xác định bằng phần mềm Hyperchem 8.0 (MM+). Phân tử ODA có ba hình chiếu tương ứng: hình chiếu đứng, hình chiếu bằng và hình chiếu cạnh với diện tích hình chiếu tương ứng là: $A_{\text{đứng}} = 107,2 \text{ \AA}^2$; $A_{\text{bằng}} = 96,2 \text{ \AA}^2$; $A_{\text{cạnh}} = 15,2 \text{ \AA}^2$ (hình 1) và diện tích đóng gói chặt nhất theo các hình chiếu tương ứng là: $A_{\text{đóng gói đứng}} = 113,7 \text{ \AA}^2$; $A_{\text{đóng gói bằng}} = 107,2 \text{ \AA}^2$; $A_{\text{đóng gói cạnh}} = 16,8 \text{ \AA}^2$ (hình 2).



Hình 1. Kích thước phân tử ODA theo các chiều định hướng khác nhau (a - Hình chiếu đứng, b - Hình chiếu bằng, c - Hình chiếu cạnh)



Hình 2. Mô hình đóng gói phân tử ODA theo các chiều định hướng khác nhau (a - Hình chiếu đứng; b - Hình chiếu bằng; c - Hình chiếu cạnh)

Dựa vào kết quả tính toán mô phỏng diện tích hình chiếu và diện tích đóng gói của phân tử ODA có thể xác định % che phủ mặt nước của bề LB bằng phân tử ODA và vị trí dùng 2 thanh nén (hay gọi là hai thanh barriers, đây là hai thanh làm bằng teflon của hệ LB để nén các phân tử trên mặt nước lại gần nhau) để các phân tử ODA nằm ở trạng thái đơn lớp nổi bền.

Dung dịch ODA với nồng độ $1,49.10^{-4}$ M trong CHCl_3 được phủ lên bề mặt nước cất 2 lần trong bể Langmuir-Blodgett với tỉ lệ che phủ bề khoảng 45% và được nén với tốc độ nén 2 mm/phút. Màng nổi đơn lớp hình thành trên bề mặt phân cách nước-không khí được gọi là màng nổi Langmuir-Blodgett. Khi chuyển màng nổi lên để theo phương pháp Langmuir-Schaefer (hướng nhúng để song song với mặt phân cách nước không khí) thu được màng rắn mang tên màng Langmuir-Schaefer (LS).

2.2.2. Phương pháp chế tạo màng spin-coating

Màng mỏng ODA và các polyme được chế tạo trên thiết bị spin coater SUSSMicroTec trên đế thủy tinh với tốc độ 2000-4000 r/m trong 40 giây. Sau đó màng mỏng được đưa đi xử lý ủ nhiệt tại 50°C trong 30 phút trước khi đi khảo sát các tính chất hóa lý khác nhau.

2.2.3. Phương pháp chế tạo màng spray-coating

ODA và các polyme được phân tán trong các dung môi đồng nhất bằng phương pháp rung siêu âm kết hợp khuấy từ và được phun bằng máy phun sơn classic CLA 27-800 (Nhật Bản) lên kính với khoảng cách phun 15 cm, đường kính đầu phun 1,5 mm. Sau đó màng mỏng được đưa đi xử lý ủ nhiệt tại 50°C trong 2 giờ trước khi đi khảo sát các tính chất hóa lý khác nhau.

2.3.4. Phương pháp chế tạo màng dip-coating

Đế kính sạch được nhúng từ từ vào dung dịch ODA đồng nhất phân tán trong dung môi THF trong 1 giờ và được lấy từ từ ra khỏi dung dịch, sấy khô và thực hiện các khảo sát.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu tính chất màng

Các màng mỏng thu được ở mục 2.2. được khảo sát tính dính ướt bằng phương pháp đo góc tiếp xúc giọt nước (contact angle), tính chất hấp thụ bằng phương pháp phổ hấp thụ (UV-Vis) trong dải bước sóng từ 350-750 nm và hình thái màng được đo bằng kính hiển vi điện tử 1600X (Digital Microscope) và kính hiển vi điện tử quét (SEM).

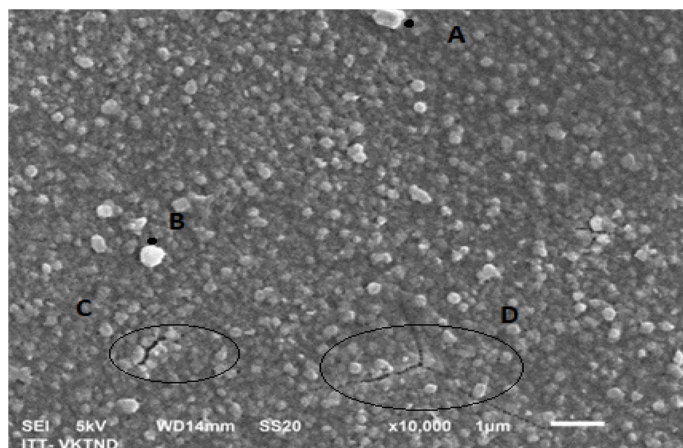
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu tính chất màng mỏng chế tạo bằng phương pháp Langmuir-Blodgett và Langmuir-Schaefer

3.1.1. Hình thái màng ODA chế tạo bằng phương pháp Langmuir-Schaefer

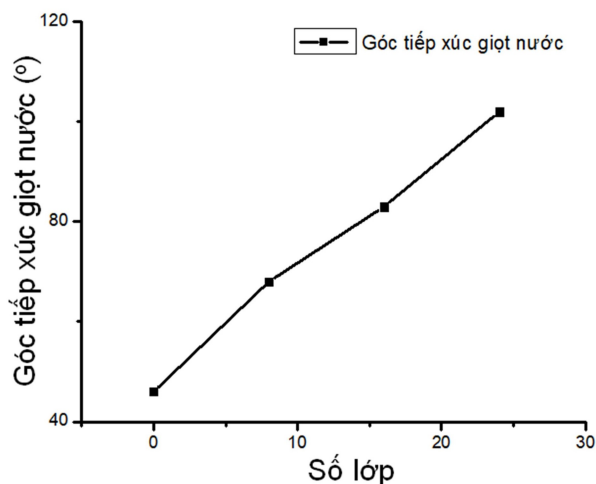
Hình ảnh SEM (hình 4) của ODA chế tạo bằng phương pháp LS cho thấy màng có độ che phủ cao bởi các cụm hạt hình tròn có đường kính dao động từ 100-

200 nm với độ đồng đều cao và có tính quy luật. Các phân tử ODA có khả năng dính bám vào đế thủy tinh tốt, tuy nhiên trong quá trình phủ dung dịch ODA bằng xi lanh Hamilton, quá trình đưa màng lên còn chưa được tự động với sự phân bố đều và tốc độ ổn định tuyệt đối nên có thể dẫn đến sự hình thành một số khuyết tật khi quan sát hình thái màng từ trên xuống như xuất hiện một số cụm hạt (aggregate) đường kính 300-350 nm (điểm A, B) và sự nứt gãy của hệ màng trên đế kính (cụm C,D). Để giảm thiểu được khuyết tật này màng mỏng sau khi hình thành có thể được chuyển lên đế kính bằng phương pháp Langmuir-Blodgett (theo phương vuông góc với mặt nước) với tốc độ chậm và ổn định.



Hình 4. Ảnh SEM của màng mỏng ODA thu được bằng phương pháp Langmuir-Schaefer

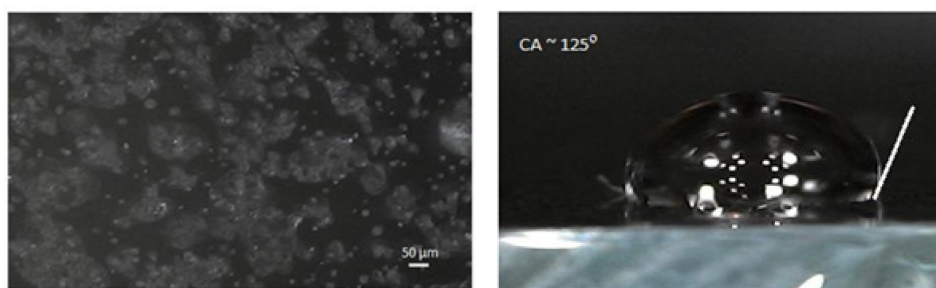
3.1.2. Tính dính ướt của màng ODA chế tạo bằng phương pháp Langmuir-Schaefer



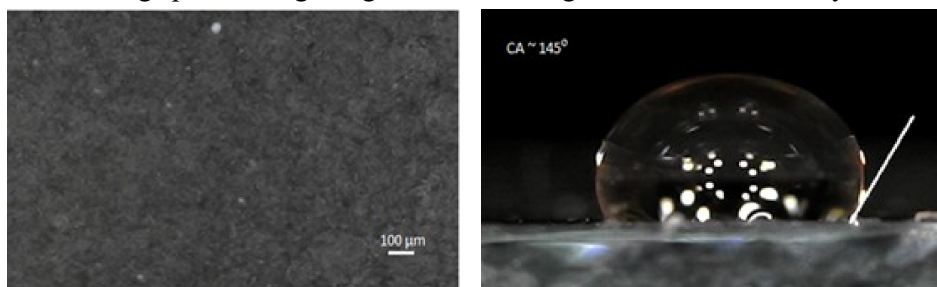
Hình 5. Sự phụ thuộc góc tiếp xúc giọt nước vào số đơn lớp ODA chế tạo bằng phương pháp Langmuir-Schaefer

Với cấu trúc phân tử gồm đầu ưa nước ($-\text{NH}_2$) và đầu kỵ nước ($-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) phân tử ODA là chất hoạt động bề mặt tốt, dễ dàng tạo thành các đơn lớp bền trên bề mặt phân cách nước-không khí. Khi chuyển các đơn lớp phân tử ODA (màng nổi đơn lớp) lên trên đế thủy tinh (với góc tiếp xúc giọt nước khoảng 45°) ta thu được các màng rắn (solid film) ODA với hình thái màng đặc trưng như hình 4. Kết quả đo góc tiếp xúc giọt nước của đế thủy tinh khi được phủ lần lượt 8, 16, 24 đơn lớp nổi (floating monolayer) cho thấy, tính kỵ nước của màng tăng lên theo số lớp ODA (hình 5). Đây là một trong những thông số có ý nghĩa trong việc kiểm soát tính kỵ nước và bề dày của màng cấu trúc nano theo mong muốn.

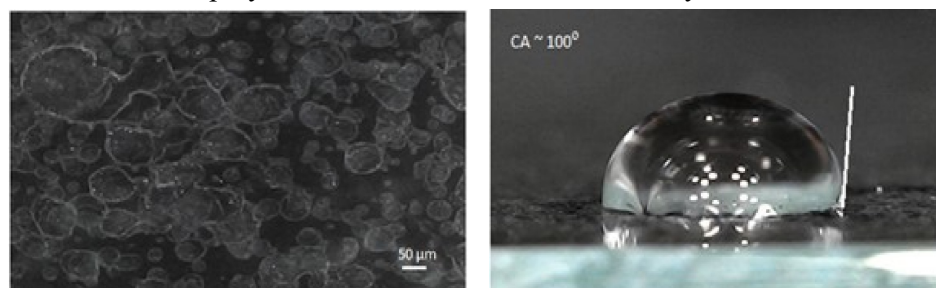
3.2. Nghiên cứu tính chất màng mỏng chế tạo bằng phương pháp spray-coating và spin-coating



a. Màng spin-coating dung dịch ODA nồng độ 10^{-2}M trên đế thủy tinh



b. Màng ODA nồng độ 10^{-2}M được chế tạo bằng phương pháp spin-coating trên nền spray-film của RTV/SR 43% trên đế thủy tinh

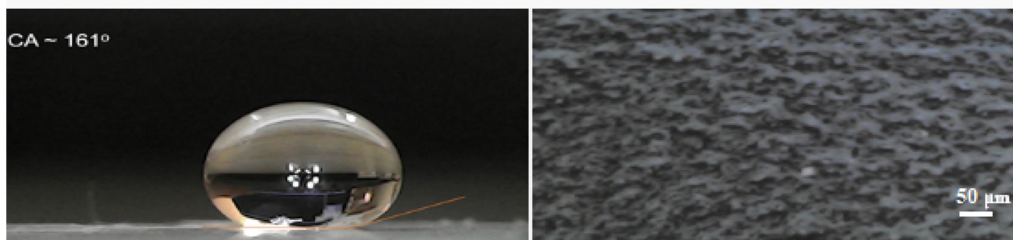


c. Màng ODA nồng độ 10^{-2}M trên nền spray-film của ODA (nồng độ 43%) trên đế thủy tinh

Hình 6. Hình thái và góc tiếp xúc giọt nước của màng ODA chế tạo bằng phương pháp spin coating (a) và spin coating-spray (b, c)

Màng spin-coating của ODA được phủ lên trên các đế khác nhau: đế thủy tinh (hình 6.a), đế thủy tinh phủ một lớp spray-coating RTV/SR (hình 6.b) hoặc một lớp spray-coating ODA (hình 6.c). Kết quả cho thấy hình thái và góc tiếp xúc giọt nước của màng spin coating của ODA phụ thuộc rất nhiều vào phương pháp chế tạo, bản chất đế và bản chất tương tác của các phân tử ODA với các phân tử của đế. Trong quá trình quay phủ dung dịch ODA trên đế thủy tinh và đế thủy tinh đã được phủ 1 lớp spray-coating ODA, các phân tử ODA được phân tán trên bề mặt đế cùng với sự bay hơi của dung môi và sự hình thành các cụm hạt hình tròn tương đối lớn với kích thước dao động từ 20-50 μm , với độ che phủ để lên đến 80-90% và góc tiếp xúc đạt khoảng 100° . Tuy nhiên khi quay phủ dung dịch ODA này trên đế thủy tinh có thể tạo ra các cụm hạt với hình dạng và kích thước khác xa nhau với độ che phủ chỉ đạt 70-80%, chính hiệu ứng bề mặt này đã cải thiện đáng kể tính kỵ nước của màng ODA với góc tiếp xúc đạt 125° , đây cũng là giá trị góc tiếp xúc giới hạn khi chế tạo màng của các polyme, các phân tử của các chất hữu cơ như ODA trên đế kính phẳng bằng phương pháp spin-coating [19]. Khi phủ lớp ODA trên nền spray-coating của RTV/SR độ che phủ màng lên đến 100%, hình thái màng có độ đồng đều cao, với góc tiếp xúc tăng lên đáng kể (góc tiếp xúc đạt 145°) gần tiệm cận với góc tiếp xúc của màng siêu kỵ nước chế tạo bằng phương pháp spray của axit stearic và RTV/SR [19].

3.3. Nghiên cứu tính chất màng mỏng chế tạo bằng phương pháp dip-coating



Hình 7. Góc tiếp xúc và hình thái màng của ODA trong THF thu được bằng phương pháp dip-coating

Bằng phương pháp dip-coating màng ODA được hình thành và lắng đọng trên đế thủy tinh với góc tiếp xúc giọt nước cải thiện rõ rệt so với tất cả các phương pháp LB, spin-spray được thảo luận trong mục 3.1-3.2. Phương pháp dip-coating có thể dễ dàng cải thiện được độ nhám, độ gồ ghề và hình thái màng tạo được hiệu ứng cấu trúc tương tự “lá sen” làm cho màng có tính siêu kỵ nước với góc tiếp xúc đạt 161° . Tuy nhiên bằng phương pháp này liên kết màng với kính không được bền, cấu trúc màng có tính xốp và dễ dàng bị phá hủy bằng các tác động cơ học. Điều này cần được tiếp tục nghiên cứu để có thể cải thiện đồng thời được tính kỵ nước và độ bền cơ học của màng, hướng đến ứng dụng trong thực tiễn chế tạo các vật liệu siêu kỵ nước trên nền vật liệu ODA bằng phương pháp dip-coating.

Dung dịch ODA trong một số dung môi như CHCl_3 , THF, RTV/SR và màng mỏng thu được bằng phương pháp LB, spin coating có độ truyền qua tốt trong dải bước sóng nhìn thấy khảo sát (300÷750 nm). Đây là yếu tố rất quan trọng để chế tạo các màng mỏng kỵ nước và siêu kỵ nước trong suốt.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này các màng nổi LB và màng rắn của ODA đã được chế tạo thành công bằng các phương pháp khác nhau: LS, spin-coating, spray, dip-coating và được khảo sát tính dính ướt, hấp thụ và hình thái của các màng thu được. Kết quả khảo sát hình thái bề mặt màng LS của ODA từ các đơn lớp LB của ODA cho thấy màng có độ che phủ cao bằng các cụm phân tử có dạng hình tròn đều đặc trưng với đường kính khoảng 100-200 nm. Trong khi đó hình thái của các màng thu được bằng các phương pháp spin coating trên nền kính và trên nền kính phủ lớp spray-coating của RTV/SR cho thấy màng được tạo thành bằng các cụm hạt với kích thước lớn hơn và độ che phủ khác nhau.

Bằng việc thay đổi số đơn lớp LB lắng đọng trên đế thủy tinh bằng phương pháp LS có thể tăng được góc tiếp xúc giọt nước đến 100° (tương ứng khi lắng đọng đến 24 đơn lớp). Đây là cơ sở để dễ dàng kiểm soát được tính dính ướt của màng cấu trúc nano mong muốn bằng phương pháp LB và LS. Ngoài ra, việc điều chỉnh các thông số tạo màng bằng phương pháp spin coating và spin coating kết hợp spray-coating hay việc sử dụng phương pháp dip-coating có thể tạo ra các màng có tính kỵ nước, siêu kỵ nước với góc tiếp xúc đạt từ 130° - 161° .

Như vậy, các kết quả khảo sát bước đầu về các yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành, cấu trúc và tính dính ướt của màng ODA có thể giúp cho việc định hướng các nghiên cứu và ứng dụng màng mỏng của ODA trong nhiều lĩnh vực khác nhau như làm vật liệu sơn phủ trong suốt siêu kỵ nước, làm vật liệu chức năng hóa bề mặt cho các vật liệu nano carbon khác nhau hay để điều chế các lớp màng oxit điện sắt ứng dụng trong cửa sổ thông minh với với kích thước và hình dạng mong muốn.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được thực hiện thực hiện với sự hỗ trợ bởi đề tài khoa học và công nghệ của Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội (mã số đề tài CN20.12).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Reddy Y. Y., *A glimpse of Vietnam's forest wealth and medicinal plants-based traditional medicine*, Journal of Human Ecology, 2005, p. 293-299.
2. Wu X. H., et al., *Potential of superhydrophobic surface for blood-contacting medical devices*, International journal of molecular sciences, 2021, **22**(7):3341.
3. Sun Ziqi, et al., *Fly-eye inspired superhydrophobic anti-fogging inorganic nanostructures*, Small, 2014, **10**(15):3001-3006.
4. Guo Z. and Fuchao Y., *Surfaces and Interfaces of Biomimetic Superhydrophobic Materials*, John Wiley & Sons, 2017.
5. Lee Y.-L. J. L., *Surface characterization of octadecylamine films prepared by langmuir-blodgett and vacuum deposition methods by dynamic contact angle measurements*, ACS Publications, 1999, **15**(5):1796-1801.

6. Xu, Y.-F., et al., *Bisurfactant-controlled synthesis of three-dimensional YBO₃/Eu³⁺ architectures with tunable wettability*, ACS Publications, 2009, **25**(12):7103-7108.
7. Zainal Abidin, A.S., et al., *Surface functionalization of graphene oxide with octadecylamine for improved thermal and mechanical properties in polybutylene succinate nanocomposite*, Polymer Bulletin, 2018, **75**(8):3499-3522.
8. Paseta L., et al., *Functionalized graphene-based polyamide thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration*, Separation and Purification Technology, 2020, **247**:116995.
9. Xue Chao-Hua, Xue Bai, and Shun-Tian Jia, *Robust, self-healing superhydrophobic fabrics prepared by one-step coating of PDMS and octadecylamine*, Scientific Reports, 2016, **6**(1):1-11.
10. Wan K., J. Chovelon, and N.J.T. Jaffrezic-Renault, *Enzyme-octadecylamine Langmuir-Blodgett membranes for ENFET biosensors*, Talanta, 2000, **52**(4):663-670.
11. Kondalkar V. V., et al., *Langmuir-Blodgett self organized nanocrystalline tungsten oxide thin films for electrochromic performance*, RSC Advances, 2015, **5**(34):26923-26931.
12. Bettini S., et al., *Promising piezoelectric properties of new ZnO@octadecylamine adduct*, The Journal of Physical Chemistry, 2015, **119**(34):20143-20149.
13. Mayya K. M., et al., *Time-dependent complexation of glucose-reduced gold nanoparticles with octadecylamine Langmuir monolayers*, Journal of colloid and interface science, 2004, **270**(1):133-139.
14. Durán-Acevedo C. M., et al., *Exhaled breath analysis for gastric cancer diagnosis in Colombian patients*, Oncotarget, 2018, **9**(48):28805.
15. Abu Tahari M. N., Lahuri A. H., Ghazali Z., Samidin S., Sulhadi S. S., Dzakaria N., et al., *Application of octadecylamine-based adsorbent on carbon dioxide capture*, MSF, 2020, **1010**:367-72.
16. Achagri G., et al., *Surface modification of highly hydrophobic polyester fabric coated with octadecylamine-functionalized graphene nanosheets*, RSC Advances, 2020, **10**(42):24941-24950.
17. Yao H., et al., *Electrically conductive superhydrophobic octadecylamine-functionalized multiwall carbon nanotube films*, Carbon, 2013, **53**:366-373.
18. Benítez, J., et al., *Structure and chemical state of octadecylamine self-assembled monolayers on mica*, ACS Publications, 2011, **115**(40):19716-19723.
19. Chen, Y., et al., *The fabrication of flower-like graphene/octadecylamine composites*, Chinese Chemical, 2015, **26**(9):1144-1146.
20. G. Momen, M. Farzaneh, *Simple process to fabricate a superhydrophobic coating*, Micro & Nano Letters, 2011, **6**(6):405-407.

SUMMARY

FABRICATION OF OCTADECYLAMINE THIN FILMS BY DIFFERENT PHYSICAL-CHEMICAL METHODS

Thin films based on octadecylamine (ODA) material have been successfully fabricated by different methods: Langmuir-Blodgett (LB) method, spin-coating, spray-coating and dip-coating methods. The films obtained on the glass substrate were investigated for their optical properties (Uv-vis), film morphology (digital microscope, SEM) and contact angle. The solution and thin film absorption spectra of ODA and the mixtures of ODA and polymer RTV/SR do not absorb in the wavelength of the visible light region. The SEM analysis results show that the film morphology of ODA strongly depends on the nature of the ODA solution and the method of film formation and these are important factors affecting the different hydrophobicity of ODA films. Comparison of the droplet contact angle of thin films obtained by the above methods shows that the films fabricated by LB, spin-coating and spray-coating all increase the hydrophobicity of the glass substrate with the droplet contact angle range from 100° - 145° , while dip-coating it is possible to fabricate superhydrophobic films with contact angles up to 161° .

Keywords: Octadecylamine, thin film, Langmuir-Blodgett, Langmuir-Schaefer, physical-chemical methods, superhydrophobic, RTV/SR.

Nhận bài ngày 30 tháng 6 năm 2022

Phản biện xong ngày 10 tháng 8 năm 2022

Hoàn thiện ngày 18 tháng 10 năm 2022

⁽¹⁾ Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội

⁽²⁾ Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

⁽³⁾ Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Liên hệ: Vũ Thị Thao

Khoa Vật lý Kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội.

E4, 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

Điện thoại: 0866182682, Email: vtthao@vnu.edu.vn