Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

https://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Nghiên cứu khả năng hấp phụ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid trên carbon nanotube bằng phương pháp phiếm hàm mật độ

Study on the adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on carbon nanotube by means of density functional theory

Nguyễn Thị Thu Hà[1,*], Trần Thị Vân Anh[1], Nguyễn Hà Anh[1]

[1]Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nộii
[2]136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
**Email: ntt.ha@hnue.edu.vn*

Hội thảo khoa học "Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong xúc tác Hấp phụ và năng lượng" – Huế 2020

ARTICLE INFO

Received: 20/8/2020
Accepted: 15/9/2020

Keywords:
2,4-D, CNT, POPs, adsorption, DFT

ABSTRACT

The adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on the catalytic systems comprising a transition metal (Fe, Ag) on a single walled carbon nanotube (CNT) has been investigated using density functional theory method. The adsorption energy, charges on atoms, bond orders have been calculated and analysed. The obtained results indicate that the adsorption of 2,4-D on the pristine CNT is physical of nature. Metal atoms can easily be doped on CNT due to the formation of chemical bonds. The M-CNT systems (M = Fe, Ag) have the ability to chemically adsorb 2,4-D. The results have also shown that the Fe-CNT is more effective at adsorbing 2,4-D as compare to the Ag-CNT.

Giới thiệu chung

2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) là một thuốc diệt cỏ được sử dụng phổ biến trên thế giới do chi phí thấp, hiệu quả và độ chọn lọc cao. Tuy nhiên, 2,4-D thuộc nhóm chất hữu cơ khó phân hủy (POPs – persistent organic pollutants) nên việc sử dụng rộng rãi ,không kiểm soát chất này đã dẫn đến sụ tồn dư với hàm lượng cao trong môi trường đất, nước và không khí [1]. Trên thế giới và ở Việt Nam hiện nay, có khá nhiều công nghệ xử lý ô nhiễm môi trường do hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) tồn dư dạng POPs như: công nghệ sinh học, công nghệ đốt ở nhiệt độ cao, công nghệ giải hấp phụ nhiệt, công nghệ oxi hóa nâng cao, công nghệ quang xúc tác, ...[2-3]. Trong đó, công nghệ hấp phụ - xúc tác được đánh giá là một công nghệ tiềm năng, đặc biệt là trong xử lý POPs ở nồng độ thấp. Nguyên tắc của công nghệ này gồm hai bước: i) hấp phụ "thu gom" chất ô nhiễm lên trên bề mặt vật liệu hấp phụ-xúc tác; và ii) phân hủy các chất ô nhiễm bởi các tâm xúc tác, tạo thành các sản phẩm khoáng hóa, hoàn nguyên lại các tâm hấp phụ. Trong số các vật liệu hấp phụ hiệu quả và được sử dụng phổ biến hiện nay có thể kể tới vật liệu nano carbon (carbon hoạt tính, graphene, carbon nanotube).

Ống carbon nanotube (CNT) đã thu hút được rất nhiều sự quan tâm của cộng đồng khoa học do những đặc tính cơ học, điện và nhiệt tuyệt vời kể từ khi được phát hiện lần đầu bởi Iijima năm 1991 [4]. Diện tích bề mặt riêng tương đối lớn của CNT cho phép chúng trở thành ứng viên để hấp phụ tốt các chất khí [5], các ion kim loại [6, 7] và các hợp chất hữu cơ [8-10]. Long và cộng sự đã chỉ ra rằng CNT có thể được sử dụng làm chất hấp phụ cao cấp đối với dioxin – một chất thuộc nhóm POP. Khả năng hấp phụ của CNTs cao hơn so

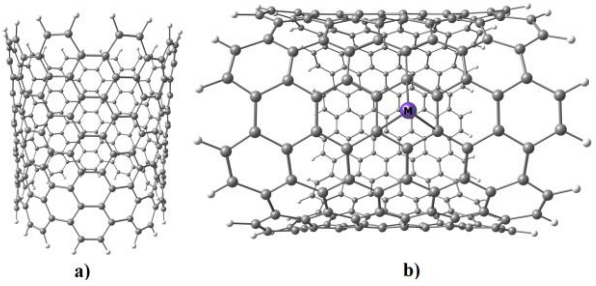
https://doi.org/10.51316/jca.2021.002

với than hoạt tính [11]. Peng và cộng sự [12], Fagan và cộng sự [13] đã nghiên cứu tương tác của 1, 2-dichlorobenzene với CNTs bằng phương pháp thực nghiệm và lý thuyết, tương ứng. Kết quả cho thấy CNT có thể được sử dụng làm chất hấp phụ 1,2 dichlorobenzene trong một phạm vi pH rộng từ 3–10. Tuy nhiên, các nghiên cứu này chưa tập trung làm rõ bản chất của quá trình hấp phụ.

Trong công trình này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu lý thuyết sự hấp phụ 2,4-D trên CNT và CNT biến tính bằng cách doping một số nguyên tử kim loại (Fe,Ag). Những kết quả này có thể cung cấp những hiểu biết ở cấp độ phân tử, làm rõ bản chất quá trình hấp phụ 2,4-D trên CNT và cung cấp những thông tin hữu ích phục vụ cho việc thiết kế vật liệu mới, ứng dụng trong xử lý 2,4-D.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Quá trình hấp phụ 2,4-D được nghiên cứu trên mô hình CNT dạng ghế, kích thước (10, 10), trong đó các nguyên tử carbon ở đầu mạch được bão hòa hóa trị bởi các nguyên tử hydrogen. Mô hình CNT này chứa 280 nguyên tử ($C_{240}H_{40}$), tạo nên một cấu trúc hình trụ có đường kính 13,56 Å, và chiều dài 14,76 Å. Cấu trúc CNT dạng ghế được lựa chọn để tính toán do đã được chứng minh là có enthalpy hình thành thấp, và do vậy, có độ bền cao hơn so với CNT dạng zigzag [14]. Bên cạnh đó, nghiên cứu thực nghiệm đã chứng minh rằng độ bền của CNT tăng theo chiều tăng của đường kính ống, và các ống CNT có đường kính khoảng 1,3 nm hoặc cao hơn là bền hơn [15]. Mô hình CNT ban đầu sẽ được biến tính bằng cách doping thêm nguyên tử kim loại (Fe, Ag) để khảo sát ảnh hưởng của việc biến tính tới hoạt tính hấp phụ 2,4-D. Mô hình CNT và CNT-M (M=Fe, Ag) được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Mô hình nghiên cứu: a) CNT; b) CNT-M (M=Fe,Ag)

Tất cả các tính toán cấu trúc và năng lượng sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) trong sự gần đúng gradient suy rộng (GGA). Phiếm hàm PBE (Perdew, Burke, và Ernzerhof) được sử dụng để tính toán năng lượng tương quan trao đổi [16]. Bộ hàm cơ sở DZP (double zeta basis plus polarization) được sử dụng cho các electron hóa trị. Các electron trong lõi được xử lý bằng cách sử dụng thế giả bảo toàn chuẩn dạng Kleinman-Bylander [17,18] với ngưỡng cắt hàm sóng tương đương sóng phẳng 2040,75 eV. Các cấu trúc được tối ưu hóa sử dụng thuật toán Quasi Newton với tiêu chuẩn hội tụ về lực là 0,05 eV/Å. Tính toán phân cực spin (spin-polarized) đã được thực hiện cho tất cả các hệ chứa nguyên tử kim loại. Phương pháp tính toán được tích hợp trong phần mềm SIESTA [19].

Năng lượng hấp phụ (E_{ads}) được xác định theo công thức:

$$E_{ads} = E_{AB} – E_A - E_B \qquad (1)$$

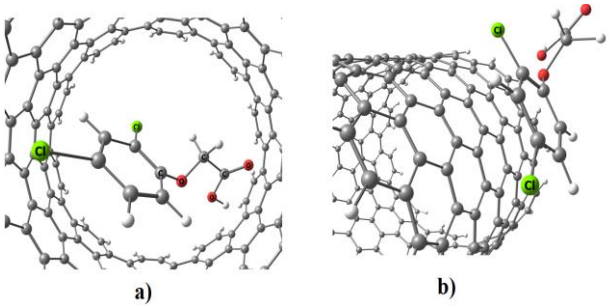
trong đó E_{AB}, E_A, E_B tương ứng là năng lượng của cấu hình hấp phụ, chất hấp phụ và chất bị hấp phụ

Năng lượng hấp phụ là một thông số nhiệt động quan trọng để xác định khả năng tự diễn biến và mức độ của quá trình. Để làm rõ bản chất của quá trình hấp phụ, sự thay đổi các thông số hình học như độ dài liên kết, góc liên kết, và điện tích trên các nguyên tử (theo thang Voronoi) cũng được phân tích. Ngoài ra, bậc liên kết theo thang Mayer cũng được tính toán. Một ưu điểm nổi trội của thông số bậc liên kết tính theo Mayer là ít phụ thuộc vào việc lựa chọn bộ hàm cơ sở và rất gần với các giá trị bậc liên kết hóa học "cổ điển" [20].

Kết quả và thảo luận

Hấp phụ 2,4-D trên CNT

Hai cấu hình hấp phụ ứng với: i) hấp phụ 2,4-D trong lòng ống CNT (CNT-2,4D-in) và ii) hấp phụ 2,4-D trên bề mặt ngoài của CNT (CNT-2,4D-out) được trình bày trên hình 2. Các kết quả tính toán các thông số hấp phụ được trình bày trong Bảng 1.



Hình 2: Cấu hình hấp phụ 2,4-D trên CNT: a) CNT-2,4D-in; b) CNT-2,4D-out

Bảng 1: Kết quả tính toán các thông số: năng lượng hấp phụ (E_{ads}), khoảng cách nhỏ nhất từ 2,4-D tới CNT

(d_{min}) và tổng điện tích trên 2,4-D (q(2,4-D)) ở mức lý thuyết GGA-PBE/DZP

Cấu hình	CNT-2,4D-in	CNT-2,4D-out
E_{ads}, kJ mol^{-1}	-122,11	-149,22
d_{min}, Å	3,140	3,339
q(2,4-D), e	-0,01	+0,02

Các giá trị E_{ads} đối với các cấu hình hấp phụ CNT-2,4D-in và CNT-2,4D-out đều âm, chứng tỏ quá trình hấp phụ là thuận lợi về mặt năng lượng. Giá trị khoảng cách nhỏ nhất từ phân tử 2,4-D tới bề mặt ống CNT trong 2 cấu hình CNT-2,4D-in và CNT-2,4D-out tương ứng là 3,140 và 3,339 Å, ứng với khoảng cách từ nguyên tử Cl trong 2,4-D tới nguyên tử C của CNT. Các giá trị khoảng cách này lớn hơn đáng kể so với tổng bán kính cộng hóa trị của Cl (1,00 Å) và C (0,70 Å) [21]. Đồng thời, sự chuyển dịch điện tích giữa CNT với 2,4-D là không đáng kể. Do đó, hấp phụ 2,4-D trên CNT được coi là hấp phụ vật lý. Ngoài ra, sự hấp phụ 2,4-D trên bề mặt CNT được đánh giá là thuận lợi hơn về mặt năng lượng so với sự hấp phụ 2,4-D bên trong ống, do giá trị E_{ads} ứng với sự tạo thành cấu hình hấp phụ CNT-2,4D-out âm hơn so với cấu hình CNT-2,4D-in. Cấu hình hấp phụ CNT-2,4D-out ứng với sự định hướng song song của vòng benzene trong cấu trúc 2,4-D với vòng benzene trong cấu trúc CNT. Sự hấp phụ 2,4-D trên CNT gây ra không phải bởi các tương tác cộng hóa trị (do sự dịch chuyển điện tích là không đáng kể), mà nguyên nhân chủ yếu có thể là đóng góp của sự xếp chồng π-π [22]. Cũng cần lưu ý rằng, trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của các tương tác van de Waals chưa được tính đến. Giá trị năng lượng tương tác, ứng với sự xếp chồng π-π của các phân tử chứa vòng thơm trên bề mặt CNT có thể đạt tới 2.5 eV (≈ 241,2 kJ mol^{-1}) [23], cao hơn đáng kể so với tương tác yếu van de Waals.

Doping nguyên tử kim loại lên CNT

Để tăng tương tác giữa 2,4-D với ống CNT, ống CNT ban đầu được biến tính bằng cách pha tạp các nguyên tử kim loại (Fe hoặc Ag) lên bề mặt. Các kim loại Fe, Ag được lựa chọn để tính toán do một số nghiên cứu thực nghiệm đã chỉ ra việc pha tạp các nguyên tố này có khả năng làm tăng khả năng hấp phụ của CNT [24, 25]. Sự hình thành các hệ M-CNT từ M (M= Fe, Ag) và CNT có thể được mô tả bằng sơ đồ sau:

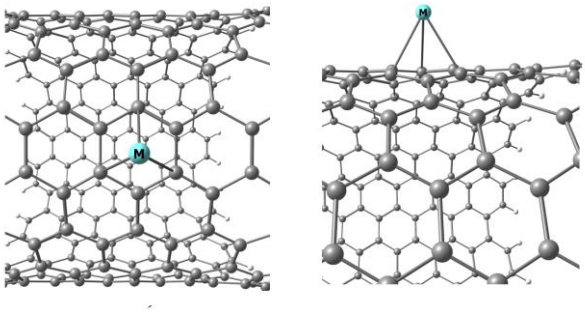
$$M + CNT \rightarrow M\text{-}CNT$$

Quá trình này được đặc trưng bởi giá trị năng lượng tương tác – Eint, được xác định theo công thức:

$$E_{int} = E(M\text{-}CNT) - E(M) - E(CNT)$$

trong đó, E(M-CNT), E(M), E(CNT) tương ứng là năng lượng của các cấu trúc M-CNT, M và CNT

Các cấu trúc tối ưu của M-CNT được trình bày trên hình 3. Kết quả tính toán năng lượng tương tác và một số thông số cho hệ M-CNT được trình bày trong Bảng 2.



Hình 3: Cấu trúc tối ưu M-CNT (M=Fe,Ag)

Bảng 2: Kết quả tính toán các thông số: năng lượng tương tác (E_{int}), khoảng cách nhỏ nhất từ 2,4-D tới CNT (d_{min}) và điện tích trên 2,4-D (q(2,4-D)) ở mức lý thuyết GGA-PBE/DZP

Cấu hình	Fe-CNT	Ag-CNT
E_{int}, kJ mol^{-1}	-232,82	-145,39
d_{min}(M-C), Å	2,331	2,487
q(M), e	0,312	0,286
BO (M-CNT)	1,589	0,177

Các giá trị E_{int} tương đối âm, cho thấy quá trình biến tính CNT bằng các nguyên tử Fe hoặc Ag là hoàn toàn thuận lợi về mặt năng lượng. Phân tích cấu trúc M-CNT thu được cho thấy, nguyên tử kim loại nằm ngay trên vòng carbon 6 cạnh của CNT và liên kết với các nguyên tử C của vòng. Kết quả thu được này hoàn toàn phù hợp với kết quả tính toán của Durgun và cộng sự [26]. Tương tác mạnh giữa nguyên tử kim loại M với CNT thể hiện rõ qua kết quả tính toán khoảng cách nhỏ nhất từ M tới các nguyên tử C lần lượt là 2,331 và 2,487 Å đối với Fe-CNT và Ag-CNT. Các giá trị này lớn hơn không nhiều so với tổng bán kính giữa nguyên tử kim loại (Fe – 1,40 Å, Ag – 1,60 Å) và C (0.70 Å)[21]. Đồng thời, có một sự dịch chuyển điện tích đáng kể từ nguyên tử kim loại sang hệ CNT (0,312 e từ Fe sang CNT và 0,286 e từ Ag sang CNT). Do đó, liên kết giữa nguyên tử kim loại với các nguyên tử C của CNT có thể coi là liên kết hóa học. Điều này được xác nhận qua kết quả tính bậc liên kết giữa nguyên tử kim loại với các nguyên tử C của CNT. Giá trị bậc liên kết giữa M với CNT theo Mayer thu được tương ứng là 1,589 và 0,177 đối với các hệ Fe-CNT và Ag-CNT. Như vậy, hệ vật liệu M-CNT (M=Fe, Ag) có thể coi là bền về mặt nhiệt động. Do sự dịch chuyển điện tích từ nguyên

https://doi.org/10.51316/jca.2021.002

tử kim loại sang hệ CNT, các nguyên tử kim loại Fe/Ag được kì vọng sẽ đóng vai trò tâm hấp phụ khi tương tác với 2,4-D.

Hấp phụ 2,4-D trên CNT-Fe và CNT-Ag

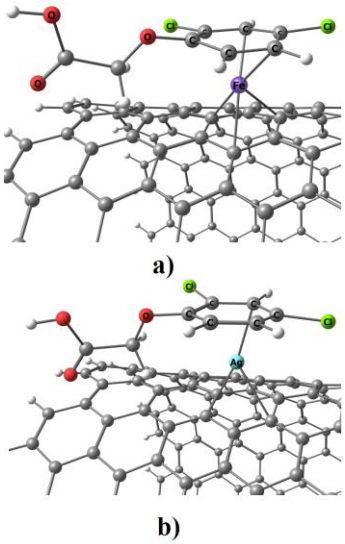
Sau khi doping các nguyên tử Fe/Ag lên trên bề mặt ống CNT, 2,4-D sẽ hấp phụ ngay trên tâm hoạt động là nguyên tử kim loại do khả năng tương tác mạnh giữa nguyên tử kim loại với các nguyên tử carbon trong vòng benzene của cả CNT và 2,4-D. Cấu trúc tối ưu của các cấu hình hấp phụ 2,4-D trên Fe-CNT được trình bày trong hình 4. Các thông số lượng tử đặc trưng cho quá trình hấp phụ được trình bày trong Bảng 3.

Bảng 3: Kết quả tính toán các thông số: năng lượng hấp phụ (E_{ads}), khoảng cách nhỏ nhất từ 2,4-D tới M-CNT (d_{min}) và điện tích trên 2,4-D (q(2,4-D)) ở mức lý thuyết GGA-PBE/DZP

Cấu hình	2,4-D/Fe-CNT	2,4-D/Ag-CNT
E_{ads}, kJ mol^{-1}	-441,41	-167,97
d_{min}(M-C), Å	2,057	2,251
q(2,4-D), e	0,217	0,17

Kết quả tính toán cho thấy, khi biến tính CNT với các nguyên tử kim loại như Fe, Ag, giá trị năng lượng hấp phụ 2,4-D âm hơn so với khi hấp phụ trên CNT ban đầu. Các giá trị khoảng cách từ nguyên tử kim loại đến nguyên tử C trong vòng benzene của 2,4-D đều thấp hơn đáng kể so với khoảng cách từ nguyên tử kim loại đến C của CNT. Ngoài ra, khoảng cách từ nguyên tử Fe/Ag đến C của 2,4-D nhỏ hơn tổng bán kính nguyên tử Fe/Ag và C. Bên cạnh đó, quan sát thấy có sự dịch chuyển điện tích đáng kể từ 2,4-D sang hệ M-CNT, dẫn tới tổng điện tích trên 2,4-D lần lượt là 0,217 và 0,170e tương ứng với hấp phụ trên Fe-CNT và Ag-CNT.

Sự hấp phụ hiệu quả 2,4-D trên hệ M-CNT có thể được giải thích là do sự hình thành phức chất dạng "sandwich" giữa nguyên tử tạo phức trung tâm là Fe/Ag với các phối tử là các vòng benzene của CNT và 2,4-D, tương tự như các phức sandwich được tạo thành từ các nguyên tử kim loại chuyển tiếp với các vòng benzene của các hợp chất hữu cơ [27]. Kết quả tính bậc liên kết, ví dụ, cho cấu hình hấp phụ 2,4-D trên Fe/CNT cho thấy, bậc liên kết của nguyên tử Fe là 2,512, lớn hơn rất nhiều so với bậc liên kết của Fe-CNT, do sự hình thành liên kết với các nguyên tử C của vòng benzene trong phân tử 2,4-D.



Hình 4: Cấu hình hấp phụ 2,4-D trên M-CNT (M=Fe,Ag)

Kết luận

Sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ, đã nghiên cứu lý thuyết khả năng hấp phụ 2,4-D trên các hệ CNT và M-CNT (M = Fe, Ag). Kết quả cho thấy, sự hấp phụ 2,4-D trên CNT mang bản chất vật lý. Việc doping các nguyên tử Fe, Ag lên CNT đã làm tăng khả năng hấp phụ 2,4-D của vật liệu do sự hình thành liên kết hóa học giữa nguyên tử kim loại với các nguyên tử carbon của 2,4-D và CNT theo kiểu phức "sandwich". Nghiên cứu này sẽ giúp ích cho việc tìm hiểu bản chất của quá trình hấp phụ 2,4-D trên vật liệu CNT và có thể là cơ sở để phát triển, thiết kế các hệ vật liệu mới dựa trên CNT ứng dụng cho hấp phụ hiệu quả 2,4-D.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa Học và Công Nghệ trong đề tài mã số ĐTĐL.CN-66/19.

Tài liệu tham khảo

1. C.J. Burns, G.M. Swaen, Crit. Rev. Toxicol. 42(9) (2012) 768-786. https://doi.org/10.3109/10408444.2012.710576
2. Pariatamby, Y.L. Kee, Procedia Environ. Sci. 31 (2016) 842-848. https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.093.3.
3. M.Trojanowicz, Sci. Total Environ. 718 (2020) 134425. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134425.
4. S. Iijima, Nature 354 (1991) 56–58. https://doi.org/10.1038/354056a0
5. M. Cinke, J. Li, C.W. Bauschlicher, A.Ricca, M. Meyyappan, Chem. Phys. Lett. 376 (5-6) (2003)

761-766, https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01124-2

6. C. Lu, H. Chiu, C. Liu, Ind. Eng. Chem. Re. 45(8) (2006) 2850-2854. https://doi.org/10.1021/ie051206h
7. H. J. Wang, A. L. Zhou, F. Peng, H. Yu, L. F. Chen, Mater. Sci. Eng, 466 (2007) 201-206. https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.097
8. P. A. Gauden, A. P. Terzyk, G. Rychlicki, P. Kowalczyk, K. Lota, E. Raymundo-Pinero, et al, Chem. Phys. Lett. 421 (2006) 409-414. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.02.003
9. C. Lu, Y. L. Chung, K. F. Chang, Water Res. 39(6) (2005) 1183-1189. DOI: 10.1016/j.watres.2004.12.033
10. K. Yang, L. Zhu, B. Xing, Environ Sci. Technol. 40(6) (2006) 1855-1861. https://doi.org/10.1021/es052208w
11. R. Q. Long, R. T. Yang, J. Am. Chem. Soc. 123(9) (2001) 2058-9. https://: 10.1021/ja003830l
12. X. Peng, Y. Li, Z. Luan, Z. Di, H. Wang, B. Tian, et al, Chem Phys Lett, 376 (2003) 154-158. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00960-6
13. S. B. Fagan, A. G. S. SouzaFilho, J. Lima, J. Filho, O. Ferreira, I. Mazali, et al, Nano. Lett., 4 (2004), 1285-1288. https://doi.org/10.1021/nl0493895
14. D. Hedman, H.R. Barzegar, A. Rosén, T. Wågberg, et al. Sci. Rep. 5 (2015) 16850. https://dx.doi.org/10.1038/srep16850
15. J.H. Warner, F.Schäffel, G.Zhong, M.H. Rümmeli et al., ACS Nano 3 (6) (2009) 1557-1563. https://dx.doi.org/10.1021/nn900362a
16. J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77 (18) (1996) 3865. https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
17. D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494–1497. https://doi.org/101103/PhysRevLett431494
18. K.L. Kleinman and D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 1425. https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.1425
19. J. M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, et al., The SIESTA method for ab initio order-Nmaterials simulation, J. Phys. Cond. Matt. 14 (11) (2002) 2745
20. Mayer, J. Comput. Chem. 28 (2007) 204-221. https://doi.org/10.1002/jcc.20494
21. J.C. Slater, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3199. Bibcode:1964JChPh..41.3199S
22. E.M. Pérez, N. Martín, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 6425-6433, https://doi.org/10.1039/C5CS00578G
23. O. Walter, Appl. Phys. Lett. 105 (023110) (2014) https://doi.org/10.1063/1.4890591
24. N. T. T. Ha, L. V. Khu, L. M. Cam, N. N. Ha, Comp. Theor. Chem., 1100 (2017) 46-51. https://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2016.12.006.
25. M. Barberio, P. Barone, F. Stranges, R.A. Romano, et al. J. Chem. 2014 (2014). https://doi.org/10.1155/2014/816193.
26. E. Durgun, S. Dag, S. Ciraci, O. Gülseren, J. Phys. Chem. B 108 (2) (2004) 575-582. https://doi.org/10.1021/jp0358578
27. J.W. Buchanan, G.A. Grieves, J.E. Reddic, M.A. Duncan, Int. J. Mass Spectrom. 182–183 (1999) 323-333. https://doi.org/10.1016/S1387-3806(98)14239-2.