



Nghiên cứu lý thuyết khả năng hấp phụ dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) trên graphitic carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) và  $g-C_3N_4$  biến tính bởi cluster  $Ni_2$

A theoretical study on the adsorption of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) on graphitic carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) and  $g-C_3N_4$  modified with cluster  $Ni_2$

Phạm Thị Bé<sup>1,2</sup>, Nguyễn Thị Thu Hà<sup>1,\*</sup>, Nguyễn Ngọc Hà<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Trường Đại học Tây Nguyên

\*Email: [ntt.ha@hnue.edu.vn](mailto:ntt.ha@hnue.edu.vn), [hann@hnue.edu.vn](mailto:hann@hnue.edu.vn)

Hội thảo "Khoa học và Công nghệ Hóa vô cơ lần thứ V" - Hà Nội 2021

#### ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 20/5/2021

Published: 30/6/2021

#### Keywords:

DDT,  $g-C_3N_4$ , cluster, nickel, POPs, adsorption, GFN-xTB

#### ABSTRACT

A robust and accurate tight-binding quantum chemical method was performed to study adsorption process of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) on graphitic carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) and  $g-C_3N_4$  modified with nickel cluster ( $Ni_2$ ). The adsorption energy, charges on atoms, bond orders have been calculated and analysed. The obtained results indicate that the adsorption of DDT on the pristine  $g-C_3N_4$  is physical of nature.  $Ni_2$  cluster can be easily doped on  $g-C_3N_4$  due to the formation of chemical bonds. The  $Ni_2-g-C_3N_4$  system exhibits enhanced adsorption ability for DDT.

#### Giới thiệu chung

Hiện nay, vấn đề ô nhiễm môi trường gây ra bởi các hợp chất hữu cơ khó phân hủy (gọi tắt là POPs: *persistent organic pollutants*) đã ảnh hưởng nghiêm trọng đến đời sống và sức khỏe con người. Các hóa chất bảo vệ thực vật thuộc loại POPs đã được sử dụng nhiều trong sản xuất nông nghiệp ở nước ta cũng như nhiều nước khác trên thế giới [1-3]. Dư lượng các chất này trong đất, nước ở nhiều khu vực còn rất cao và cần được xử lý [4, 5]. Các hợp chất POPs đa phần là các dẫn xuất halogen, tương đối bền vững và khó phân hủy sinh học. Tính ổn định và độc tính của POPs phụ thuộc rất nhiều vào số lượng các nguyên tử halogen có trong thành phần [6].

DDT là tên viết tắt của dichlorodiphenyl trichloroethane, là chất có độ bền vững và độc tính rất cao, rất khó bị phân hủy trong môi trường tự nhiên.

DDT đã từng được sử dụng như là một loại thuốc hiệu quả để diệt trừ côn trùng gây hại, góp phần nâng cao năng suất cây trồng... [7].

Có rất nhiều phương pháp và kỹ thuật được sử dụng để xử lý các POPs như: thiêu đốt, hấp phụ trên carbon hoạt tính hoặc các vật liệu mao quản; oxi hóa xúc tác; xử lý ướt hoặc bán khô; xử lý bằng phương pháp hydrochlorum hóa, phương pháp sinh học ... [8, 9]. Trong đó, hấp phụ là phương pháp được ứng dụng phổ biến do chi phí thấp, qui trình đơn giản dễ thực hiện, và có thể xử lý được chất gây ô nhiễm ở nồng độ thấp. Các vật liệu hấp phụ phổ biến có thể kể đến như: than hoạt tính, vật liệu trên cơ sở khoáng sét tự nhiên (diatomite, bentonite), zeolites, ... [10]. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp hấp phụ là đòi hỏi phải xử lý tiếp để hoàn nguyên vật liệu và tránh gây ra sự ô nhiễm thứ cấp.

Một phương pháp khác cũng đang được nghiên cứu ứng dụng trong xử lý POPs hiện nay là oxi hóa nâng cao (AOP). Các biện pháp oxi hóa nâng cao, bao gồm cả quang phân hủy, đã thể hiện hiệu quả tốt trong xử lý các chất bảo vệ thực vật dạng POPs. Nhược điểm của các phương pháp AOP đó là chỉ xử lý được các chất gây ô nhiễm ở nồng độ cao, và không hiệu quả đối với các chất gây ô nhiễm ở nồng độ thấp. Do vậy, việc kết hợp hấp phụ với quang phân hủy là một giải pháp tuyệt vời để phát huy ưu điểm của cả hai phương pháp. Điểm mấu chốt trong công nghệ hấp phụ - quang xúc tác này là tìm kiếm một vật liệu lưỡng chức năng, vừa có khả năng hấp phụ, thu gom các POPs từ dung dịch, vừa có khả năng phân hủy chúng dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời.

Graphitic carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) là một vật liệu polymer phi kim loại, đang thu hút được sự chú ý trong các lĩnh vực quang xúc tác và vật liệu hấp phụ thế hệ mới. Bên cạnh ứng dụng là một xúc tác quang tiềm năng, do sở hữu năng lượng vùng cấm nhỏ, khoảng 2,7 eV,  $g-C_3N_4$  còn được nghiên cứu làm vật liệu hấp phụ các ion kim loại [11–13], flavonoids [14], thuốc nhuộm [15], các hợp chất chứa fluorin [16,17]. Tuy nhiên, ở dạng nguyên chất, do diện tích bề mặt riêng thấp, khả năng hấp phụ của  $g-C_3N_4$  là khá hạn chế.

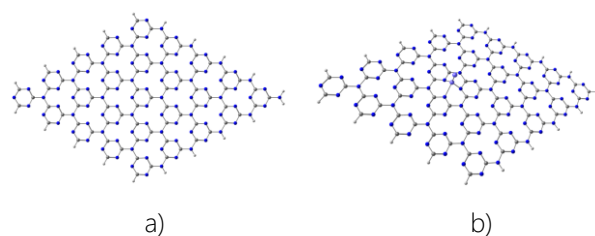
Hiện nay, có rất nhiều các nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết đã chỉ ra rằng, việc doping các ion kim loại hoặc phi kim ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc electron và tính chất của  $g-C_3N_4$  [18–20]. Jiang và cộng sự đã chỉ ra rằng, doping các ion kim loại kiềm (Li, Na, K) lên  $g-C_3N_4$  có thể làm tăng diện tích bề mặt, giảm band gap, tăng sự dịch chuyển electron, dẫn đến tăng hiệu quả quang xúc tác trong phản ứng khử nước [18]. Zhang và cộng sự nghiên cứu khả năng hấp phụ khí  $NO_2$  của các hệ  $g-C_3N_4$  biến tính bởi các kim loại (Ag-, Au-, Co-, Cr-, Cu-, Fe-, K-, Li-, Na-, Mn-, Pt-, Pd-, Ti-, V-) bằng phương pháp DFT [19]. Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ  $NO_2$  của vật liệu sau khi biến tính tăng lên đáng kể.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu lý thuyết sự hấp phụ DDT trên  $g-C_3N_4$  và  $g-C_3N_4$  biến tính bằng cách doping cluster nickel  $Ni_2$ . Những kết quả này có thể cung cấp những hiểu biết ở cấp độ phân tử, làm rõ bản chất quá trình hấp phụ DDT trên  $g-C_3N_4$  và  $Ni_2-g-C_3N_4$ , đồng thời cung cấp những thông tin hữu ích phục vụ cho việc thiết kế vật liệu mới theo công nghệ hấp phụ - quang xúc tác, ứng dụng trong xử lý DDT.

## Mô hình và phương pháp tính toán

Quá trình hấp phụ DDT được nghiên cứu trên mô hình  $g-C_3N_4$  dạng s-triazine được xây dựng từ những đơn vị cấu trúc là các dị vòng s-triazine  $(CN)_3$  liên kết với nhau thông qua nguyên tử N. Các nguyên tử ở biên được bão hòa hóa trị bằng các nguyên tử hydrogen. Mô hình carbon nitride dạng graphite ( $g-C_3N_4$ ) chứa 195 nguyên tử ( $C_{75}N_{100}H_{20}$ ), có kích thước tương đối lớn để đảm bảo mô tả bề mặt của cấu trúc  $g-C_3N_4$  dạng đơn lớp.

Mô hình  $g-C_3N_4$  ban đầu sẽ được biến tính bằng cách doping thêm cluster  $Ni_2$  để khảo sát ảnh hưởng của việc biến tính tới hoạt tính hấp phụ DDT. Nickel được lựa chọn do đây là một nguyên tố kim loại chuyển tiếp phổ biến, và việc doping Ni lên các vật liệu nano carbon đã được chỉ ra là làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu [21]. Mô hình  $g-C_3N_4$  và  $Ni_2-g-C_3N_4$  được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Mô hình nghiên cứu: a)  $g-C_3N_4$ ; b)  $Ni_2-g-C_3N_4$

Các tính toán năng lượng và cấu trúc được thực hiện bằng phương pháp GFN-xTB (Geometry, Frequency, Noncovalent, eXtended Tight Binding), là một phương pháp tính toán bán kinh nghiệm dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ liên kết chặt (DFTB). Phương pháp GFN-xTB đã được phát triển để nghiên cứu chuyên sâu về cấu trúc, tần số dao động và các tương tác không cộng hóa trị. Phương pháp này có thể áp dụng cho các hệ hóa học đa dạng, có kích thước phân tử lớn lên tới 10.000 nguyên tử. Ưu điểm của phương pháp là phạm vi áp dụng rộng, chi phí thấp, chương trình tính toán mạnh mẽ, thời gian tính toán nhanh hơn rất nhiều so với các chương trình khác mà vẫn cho độ chính xác tương đương [22, 23]. Các tham số trong GFN-xTB đã được tối ưu hóa cho các nguyên tố lên tới  $Z = 86$  trong bảng hệ thống tuần hoàn.

Thông số cơ bản được sử dụng để đánh giá khả năng hấp phụ là năng lượng hấp phụ ( $E_{ads}$ ) được tính theo công thức:

$$E_{ads} = E_{AB} - E_A - E_B$$

Trong đó  $E_{AB}$ ,  $E_A$ ,  $E_B$  là năng lượng của cấu hình hấp phụ, chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

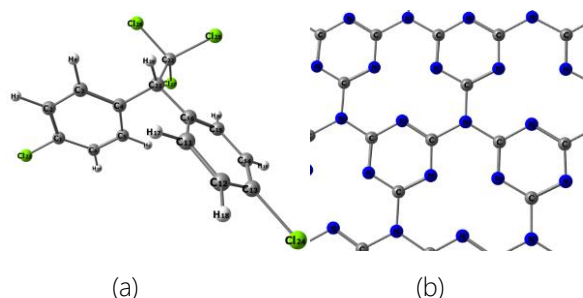
Năng lượng hấp phụ là một thông số nhiệt động quan trọng để xác định khả năng tự diễn biến và mức độ

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 Mulliken) 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" [24].

## Kết quả và thảo luận

### Cấu trúc tối ưu của DDT và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Cấu trúc tối ưu của DDT và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được trình bày trên hình 2. Các thông số cấu trúc đặc trưng như độ dài liên kết, góc liên kết được trình bày trong bảng 1. Các thông số cấu trúc tính toán theo các phương pháp khác, cùng với số liệu thực nghiệm (đối với 1,1,1,2-Tetrachloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane) cũng được trích dẫn để so sánh.



Hình 2: Cấu trúc tối ưu của DDT (a) và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (b) tính theo phương pháp GFN-xTB

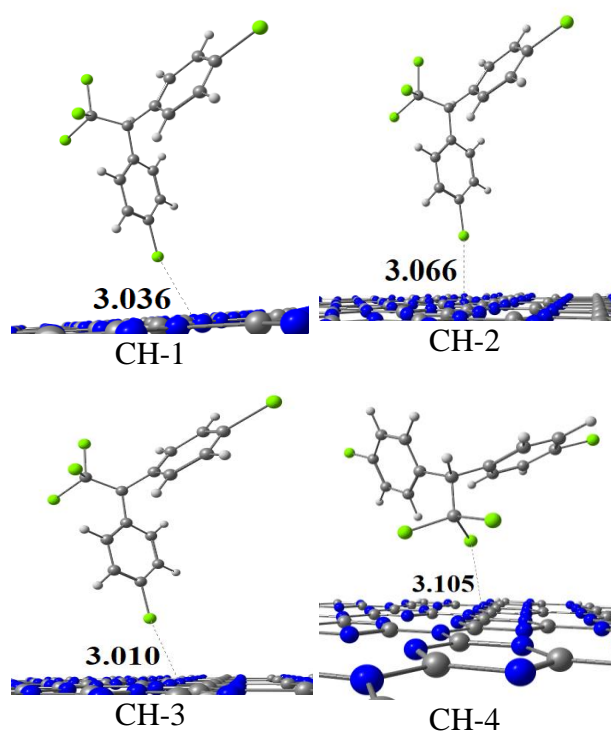
Bảng 1: Kết quả tính toán các thông số cấu trúc của DDT và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

DDT			
Thông số	GFN-xTB	B3LYP/6-311++G** [25]	Thực nghiệm [26]
d(Cl23-C1), Å	1,722	1,757	1,759
d(Cl24-C13), Å	1,722	1,757	1,751
d(Cl26-C22), Å	1,776	1,809	1,817
d(Cl25-C22), Å	1,770	1,803	1,791
d(Cl27-C22), Å	1,767	1,804	1,782
<Cl23C1C2, độ	119,8	119,5	119,9

<Cl25C22C21, độ	109,6	109,5	106,3
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>			
Thông số	GFN-xTB	GGA-PBE [27]	
d(C-N <sub>s</sub> -triazine), Å	1,318	1,330	
d(C-N <sub>liên kết</sub> ), Å	1,450	1,460	

Các số liệu từ Bảng 1 cho thấy, các thông số cấu trúc thu được theo phương pháp GFN-xTB có độ chính xác rất gần với các phương pháp tính toán theo lý thuyết phiếm hàm mật độ truyền thống đối với các hệ nghiên cứu. Chứng tỏ, việc lựa chọn phương pháp GFN-xTB là hoàn toàn phù hợp.

### Hấp phụ DDT trên g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



Hình 3: Các cấu hình hấp phụ DDT trên g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Bảng 2: Kết quả tính toán các thông số: năng lượng hấp phụ ( $E_{ads}$ ), khoảng cách nhỏ nhất từ DDT tới g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $d_{min}$ ), bậc liên kết BO và tổng điện tích trên DDT ( $q(DDT)$ )

Cấu hình	$E_{ads}$ , (kJ mol <sup>-1</sup> )	$d_{min}$ (Å)	BO	$q(DDT)$ , e
CH-1	-18,8	3,036	0,001	0,003
CH-2	-16,4	3,066	0,010	0,001
CH-3	-17,8	3,010	0,000	0,003
CH-4	-36,5	3,105	0,002	0,001

Bốn cấu hình hấp phụ của DDT trên  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  được trình bày trên hình 3. Trong mỗi cấu hình, khoảng cách nhỏ nhất từ DDT đến  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  được chỉ rõ. Các kết quả tính toán các thông số hấp phụ được trình bày trong Bảng 2.

Phân tích kết quả năng lượng  $E_{\text{ads}}$  trong bảng 1 cho thấy vật liệu  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  có khả năng hấp phụ DDT, thể hiện ở các giá trị  $E_{\text{ads}}$  đều âm. Cấu hình ứng với giá trị năng lượng hấp phụ âm nhất là cấu hình CH-4, ở cấu hình này DDT tương tác với  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  qua 3 nguyên tử chlorine. Phân tích giá trị  $d_{\text{min}}$  thu được ở bảng 2 cho thấy, khoảng cách nhỏ nhất từ nguyên tử chlorine trong phân tử DDT tới phân tử  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  trong khoảng từ 3,010 Å đến 3,105 Å, lớn hơn đáng kể so với tổng giá trị bán kính cộng hóa trị của Cl và N ( $0,99 + 0,70 = 1,69$  Å) hoặc Cl và C ( $0,99 + 0,77 = 1,76$  Å) [28]. Tổng bậc liên kết theo thang Mayer hình thành giữa nguyên tử Cl trong DDT với các nguyên tử C và N trong  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  là rất nhỏ (0,001; 0,010; 0,000; 0,002). Xét giá trị tổng điện tích các nguyên tử trong phân tử DDT sau hấp phụ, nhận thấy có sự chuyển dịch điện tích không đáng kể (0,001 đến 0,003 e) từ DDT sang  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Như vậy, hấp phụ DDT trên  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  có thể coi là hấp phụ vật lý mà trong đó lực hấp phụ đóng vai trò chủ yếu là lực van der Waals (vdW). Các giá trị năng lượng tính theo phương pháp GFN-xTB đã tính tới các tương tác yếu như vdW, do vậy, kết quả thu được là hoàn toàn phù hợp. Vì CH-4 có năng lượng hấp phụ âm nhất, đây là tiêu chuẩn cơ bản đầu tiên để đánh giá khả năng hấp phụ của một chất bị hấp phụ lên chất hấp phụ. Hơn nữa, CH-4 có khoảng cách  $d_{\text{min}}$ , tổng bậc liên kết BO theo thang Mayer và sự chuyển dịch điện tích từ DDT sang  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  chênh lệch không đáng kể so với các cấu hình hấp phụ còn lại (CH-1, CH-2, CH-3). Do đó, cấu hình hấp phụ tối ưu là CH-4, ứng với vị trí mà ở đó,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  tương tác được với số lượng lớn nhất các nguyên tử chlorine của DDT.

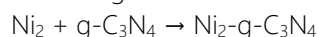
Cũng cần lưu ý rằng, mặc dù  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  có cấu trúc tương tự graphene, nhưng do sự có mặt của các nguyên tử N nên cấu trúc electron của vật liệu khác biệt đáng kể với graphene hay các hợp chất carbon khác như than hoạt tính. Khi graphene hay carbon hoạt tính tương tác với các chất chứa vòng thơm, cấu trúc xếp chồng  $\pi\text{-}\pi$  ( $\pi\text{-}\pi$  stacking) là rất đặc trưng [29]. Tuy nhiên, trong trường hợp  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , cấu trúc  $\pi\text{-}\pi$  stacking không phải là đặc trưng, do sự có mặt của các nguyên tử N làm giảm tính phẳng của hệ [30]. Cấu trúc xếp chồng  $\pi\text{-}\pi$  đã được nghiên cứu giữa  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  với graphene [31] hoặc giữa  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  với dẫn xuất porphyrin [32]. Tuy nhiên, trong trường hợp phân tử DDT, do sự có mặt của các nguyên tử Cl, phân tử không có cấu trúc phẳng, thì kết quả tính toán của chúng tôi đã chỉ ra

rằng, cấu hình hấp phụ ưu tiên nhất không phải là cấu hình mà vòng benzene của DDT song song với bề mặt  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , mà là cấu hình CH-4, trong đó 3 nguyên tử Cl tương tác với các nguyên tử của  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Cấu hình CH-4 ứng với năng lượng hấp phụ âm hơn đáng kể so với các cấu hình còn lại, như đã phân tích ở trên.

### Doping cluster Ni<sub>2</sub> lên $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Để tăng tương tác giữa DDT với  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ban đầu được biến tính bằng cách đưa cluster Ni<sub>2</sub> lên bề mặt. Nickel được lựa chọn do đây là một kim loại chuyển tiếp phổ biến, nguyên tử có chứa những electron ở orbital d chưa bão hòa đóng vai trò quan trọng trong quá trình hình thành liên kết hóa học, và, do đó được dự đoán sẽ tạo ra những đặc tính khác biệt đối với vật liệu được doping. Cluster Ni đã và đang rất được quan tâm nghiên cứu cả về lý thuyết và thực nghiệm [33-34]. Nghiên cứu của Panigrahi và cộng sự về ảnh hưởng của việc doping các kim loại chuyển tiếp Sc, Ti, Ni, V đến khả năng hấp phụ hydrogen của  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  đã cho thấy biến tính  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  bằng dimer kim loại (M-M) mang lại hiệu quả hấp phụ hydrogen tốt hơn so với việc biến tính bằng các đơn nguyên tử [35]. Do đó, trong công trình này, chúng tôi lựa chọn dimer Ni<sub>2</sub>. Cũng cần lưu ý rằng, với việc đưa Ni<sub>2</sub> lên trên mô hình  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  của chúng tôi, hàm lượng Ni vào khoảng 4.8%, tương đối phù hợp cho định hướng tổng hợp thực nghiệm.

Sự hình thành hệ Ni<sub>2</sub>- $g\text{-C}_3\text{N}_4$  từ cluster Ni<sub>2</sub> và  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  có thể được mô tả bằng sơ đồ sau:

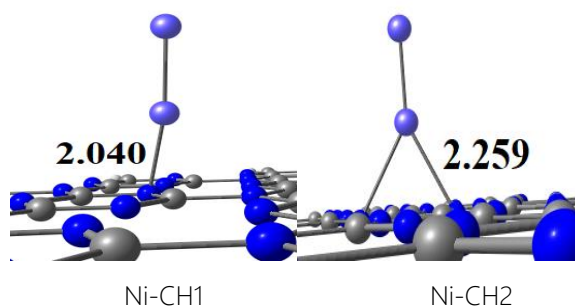


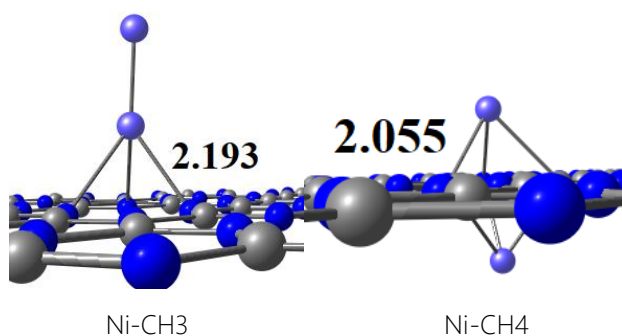
Quá trình này được đặc trưng bởi giá trị năng lượng tương tác  $-E_{\text{int}}$ , được xác định theo công thức:

$$E_{\text{int}} = E(\text{Ni}_2\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4) - E(\text{Ni}_2) - E(g\text{-C}_3\text{N}_4)$$

trong đó,  $E(\text{Ni}_2\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4)$ ,  $E(\text{Ni}_2)$ ,  $E(g\text{-C}_3\text{N}_4)$  tương ứng là năng lượng của các cấu trúc Ni<sub>2</sub>- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , Ni<sub>2</sub> và  $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Các cấu trúc tối ưu của Ni<sub>2</sub>- $g\text{-C}_3\text{N}_4$  được trình bày trên hình 4. Kết quả tính toán năng lượng tương tác và một số thông số cho hệ Ni<sub>2</sub>- $g\text{-C}_3\text{N}_4$  được trình bày trong Bảng 3.



Hình 4: Cấu trúc tối ưu Ni<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Bảng 3: Kết quả tính toán các thông số: năng lượng tương tác ( $E_{int}$ ), khoảng cách nhỏ nhất từ Ni<sub>2</sub> tới g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>( $d_{min}$ ), bậc liên kết BO và điện tích trên Ni<sub>2</sub>

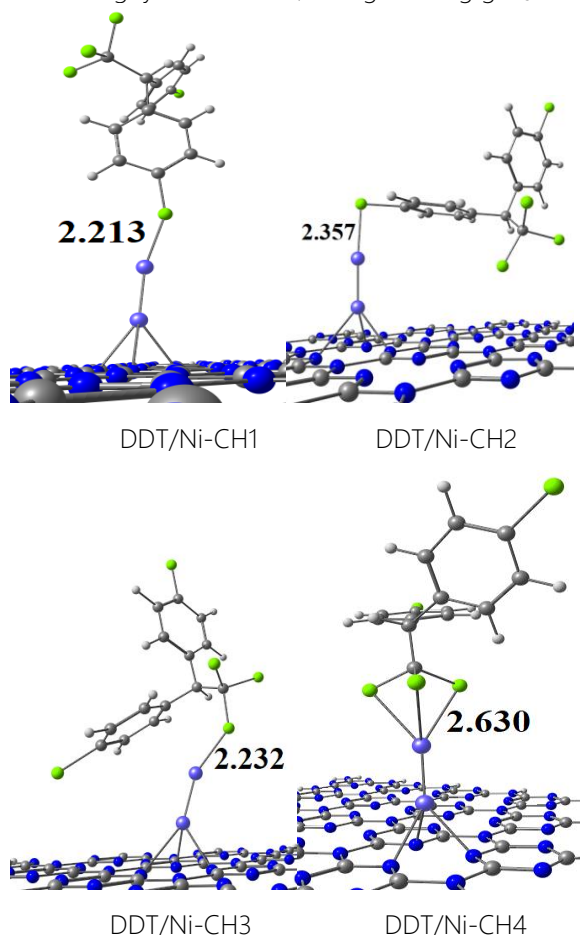
Cấu hình	$E_{int}$ , (kJ mol <sup>-1</sup> )	$d_{min}$ (Å)	BO	$q(Ni_2),e$
Ni-CH1	-86,2	2,040	0,503	0,079
Ni-CH2	-70,9	2,259	0,533	0,088
Ni-CH3	-137,7	2,193	0,720	0,162
Ni-CH4	-121,2	2,055	0,527	0,091

Các giá trị  $E_{int}$  tương đối âm, cho thấy quá trình biến tính g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bằng cluster Ni<sub>2</sub> là hoàn toàn thuận lợi về mặt năng lượng. Phân tích cấu trúc Ni<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thu được cho thấy, nguyên tử Ni liên kết chủ yếu với các nguyên tử N của vòng s-triazine. Tương tác mạnh giữa nguyên tử kim loại Ni với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thể hiện rõ qua kết quả tính toán khoảng cách nhỏ nhất từ Ni tới các nguyên tử N của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> lần lượt là 2,040 Å; 2,259 Å; 2,193 Å và 2,192 Å. Các giá trị này lớn hơn không nhiều so với tổng bán kính giữa nguyên tử kim loại (Ni – 1,24 Å) và N (0,71 Å) [28]. Đồng thời, có sự dịch chuyển điện tích đáng kể từ cluster Ni<sub>2</sub> sang g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (0,079; 0,088; 0,162; 0,091). Do đó, liên kết giữa nguyên tử nickel trong cluster Ni<sub>2</sub> với các nguyên tử N của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có thể coi là liên kết hóa học. Điều này được xác nhận qua kết quả tính bậc liên kết giữa nguyên tử Ni kim loại với các nguyên tử N của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Giá trị bậc liên kết giữa Ni với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> theo Mayer thu được tương ứng là 0,503; 0,533; 0,720; 0,527 đối với các hệ cấu hình Ni-CH1, Ni-CH2, Ni-CH3 và Ni-CH4. Do sự dịch chuyển điện tích từ Ni<sub>2</sub> sang g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, các nguyên tử kim loại Ni được kì vọng sẽ đóng vai trò tâm hấp phụ khi tương tác với DDT. Mặt khác, trong 4 cấu hình của hệ Ni<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, cấu hình 3 (Ni-CH3) có năng lượng tương tác âm nhất (-137,7 kJ/mol); có độ chuyển dịch điện tích lớn nhất (0,162 e) và bậc liên kết theo thang Mayer lớn nhất (0,720). Do vậy, cấu hình Ni-CH3 được lựa chọn là cấu hình tối ưu nhất và được sử dụng cho các nghiên

cứ tiếp theo. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu của Wen và cộng sự [36].

#### Hấp phụ DDT trên Ni<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Sau khi doping cluster Ni<sub>2</sub> lên trên bề mặt g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, DDT sẽ hấp phụ trên tâm hoạt động là nguyên tử kim loại nickel do khả năng tương tác mạnh giữa nguyên tử Ni với các nguyên tử carbon trong vòng benzene của DDT và nguyên tử carbon, nitrogen trong g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Hình 5: Cấu hình hấp phụ DDT trên Ni<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Khi hấp phụ trên Ni<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, có rất nhiều các khả năng định hướng khác nhau của phân tử DDT. Do vậy, việc xác định cấu hình hấp phụ ưu tiên nhất sẽ phức tạp. Để giải quyết vấn đề này, chúng tôi tiến hành hai bước nghiên cứu như sau: i) chạy mô phỏng siêu động lực học phân tử (MTD) bằng thuật toán iMTD-GC, tích hợp trong GFN2-xTB để bước đầu xác định các cấu hình hấp phụ ưu tiên nhất. Thuật toán iMTD-GC tạo ra các tổ hợp/cấu hình hấp phụ bằng cách dựa lấy mẫu siêu động lực học (MTD sampling) mở rộng, với bước chuyển giao ma trận z (GC) bổ sung ở cuối [37]; ii) các cấu hình hấp phụ thu được từ mô phỏng iMTD-GC được tối ưu hóa cấu trúc hoàn toàn bằng phương pháp GFN2-xTB. Các cấu hình hấp phụ thu được trình

bày trên hình 4. Các thông số lượng tử đặc trưng cho quá trình hấp phụ được trình bày trong Bảng 3.

Bảng 4: Kết quả tính toán các thông số: năng lượng hấp phụ ( $E_{ads}$ ), khoảng cách nhỏ nhất từ DDT tới  $Ni_2-g-C_3N_4$  ( $d_{min}$ ), bậc liên kết BO và điện tích trên DDT ( $q(DDT)$ )

Cấu hình	$E_{ads}$ , (KJ mol <sup>-1</sup> )	$d_{min}$ (Å)	BO	$q(DDT)$ , e
DDT/Ni-CH1	-144,5	2,213	0,483	0,198
DDT/Ni-CH2	-165,5	2,357	0,392	0,180
DDT/Ni-CH3	-142,2	2,232	0,489	0,207
DDT/Ni-CH4	-187,3	2,630	0,620	0,327

Phân tích kết quả năng lượng  $E_{ads}$  trong bảng 4 cho thấy vật liệu  $Ni_2/g-C_3N_4$  có khả năng hấp phụ tốt DDT, thể hiện ở giá trị  $E_{ads}$  đều rất âm (trong khoảng từ -142,2 kJ mol<sup>-1</sup> đến -187,3 kJ mol<sup>-1</sup>). Trong 4 cấu hình thì cấu hình DDT/Ni-CH4 có giá trị năng lượng hấp phụ âm nhất, tức là, về mặt nhiệt động, sự hình thành cấu hình DDT/Ni-CH4 là thuận lợi hơn so với các cấu hình hấp phụ còn lại. Phân tích giá trị  $d_{min}$  thu được ở bảng 1 cho thấy, khoảng cách nhỏ nhất từ nguyên tử chlorine trong phân tử DDT tới  $Ni_2-g-C_3N_4$  khoảng từ 2,213 Å đến 2,630 Å, xấp xỉ bằng với tổng giá trị bán kính cộng hóa trị của Cl và Ni (0,99 + 1,24 = 2,230 Å). Tổng bậc liên kết theo thang Mayer hình thành giữa các nguyên tử Cl trong DDT với các nguyên tử Ni trong  $Ni_2-g-C_3N_4$  là khá lớn (0,392 đến 0,620). Xét giá trị tổng điện tích các nguyên tử trong phân tử DDT sau hấp phụ ta thấy có sự chuyển dịch điện tích khá nhiều (0,180 e đến 0,327 e) từ  $Ni_2-g-C_3N_4$  sang DDT. Do vậy, quá trình hấp phụ DDT lên  $Ni_2-g-C_3N_4$  có thể coi là quá trình hấp phụ hóa học, lực hấp phụ ở đây là lực mang bản chất hóa học, liên kết hình thành giữa DDT và  $Ni_2-g-C_3N_4$  là liên kết cộng hóa trị.

## Kết luận

Sử dụng phương pháp GFN-xTB, đã nghiên cứu lý thuyết khả năng hấp phụ DDT trên các hệ  $g-C_3N_4$  và  $Ni_2-g-C_3N_4$ . Kết quả cho thấy, sự hấp phụ DDT trên  $g-C_3N_4$  mang bản chất vật lý. Việc doping cluster  $Ni_2$  lên  $g-C_3N_4$  đã làm tăng khả năng hấp phụ DDT của vật liệu do sự hình thành liên kết hóa học giữa nguyên tử Ni với các nguyên tử nitrogen của cluster  $Ni_2$  và  $g-$

$C_3N_4$ , dẫn tới sự dịch chuyển điện tích từ nguyên tử nickel sang  $g-C_3N_4$ . Nghiên cứu này sẽ giúp ích cho việc tìm hiểu bản chất của quá trình hấp phụ DDT trên vật liệu  $g-C_3N_4$  và có thể là cơ sở để phát triển, thiết kế các hệ vật liệu mới dựa trên  $g-C_3N_4$  ứng dụng cho hấp phụ hiệu quả DDT.

## 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

- <https://chm.pops.int/>
- <https://thuvienphapluat.vn/van-ban/Tai-nguyen-Moi-truong/Quyết-dinh-184-2006-QĐ-TTg-ke-hoach-quoc-gia-thuc-hien-cong-uoc-Stockholm-cac-chat-o-nhiem-huu-co-kho-phan-huy-13629.aspx>
- A. Pariatamby, Y.L. Kee, *Procedia Environ. Sci.* 31 (2016) 842-848. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.093>
- R. Islam, S. Kumar, J. Karmoker, Md.A. Rahman, N. Biswas, Thi Kim Anh Tran, M.M. Rahman, *Environ. Technol.* 12 (2018) 115-131. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.08.002>
- S. Kucher, J. Schwarzbauer, *Chemosphere* 185 (2017) 529-538. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.041>
- B.M. Sharma, G.K. Bharat, S.Tayal, L. Nizzetto, P. Čupr, T. Larssen, *Environ. Int.* 66 (2014) 48-64. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.01.022>
- S.M. Snedeker, *Environ. Health Perspect.* 109 (2001) 35-47. <https://doi.org/10.1289/ehp.01109s135>
- Y. Pi, X. Li, Q. Xia, J. Wu, Y. Li, J. Xiao, Z. Li, *Int. J. Chem. Eng.* 337 (2018) 351-371. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.092>
- D. Megson, E.J. Reiner, K.J. Jobst, F.L. Dorman, M. Robson, J.F. Focant, *Anal. Chim. Acta.* 941 (2016) 10-25. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.08.027>
- X. Zhang, B. Gao, A.E. Creamer, C. Cao, Y. Li, J. Harard, *Mater. Mater.* 338 (2017) 102-123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>
- M. Anbia, M. Haqshenas, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015) 2649-2664. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104411>
- H. Chen, T. Yan, F. Jiang, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 1842-1849. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.03.005>

13. C. Shen, C. Chen, T. Wen, Z. Zhao, X. Wang, A. Xu, *J. Colloid Interface Sci.* 456 (2015) 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.06.004>
14. X. Ding, J. Zhu, Y. Zhang, Q. Xia, W. Bi, X. Yang, J. Yang, *Talanta* 154 (2016) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.065>
15. B. Zhu, P. Xia, W. Ho, J. Yu, *Appl. Surf. Sci.* 344 (2015) 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.086>
16. T. Yan, H. Chen, F. Jiang, X. Wang, *J. Chem. Eng. Data.* 59 (2014) 508–515. <https://doi.org/10.1016/j.jcece.2020.104411>
17. T. Yan, H. Chen, X. Wang, F. Jiang, *RSC Adv.* 3 (2013) 22480–22489. <https://doi.org/10.1039/C3RA43312A>
18. J. Jiang, S. Cao, C. Hu, C. Chen, *Chinese J. Catal.* 38 (12) (2017), 1981-1989. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62936-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62936-X)
19. H. Zhang, A. Du, N.S. Gandhi, Y. Jiao, Y. Zhang, X. Lin, X. Lu, Y. Tang, *Appl. Surf. Sci.* 455 (2018) 1116–1122. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.034>
20. L. Tzu-Jen, C. Cheng-chau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 647–657. <https://doi.org/10.1039/C9CP06175D>
21. Z. Gao, A. Lia, X. Liua, C. Maa, X. Lia, W. Yanga, X. Dingb, *Appl. Surf. Sci.* 481 (2019) 940-950. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.186>
22. S. Grimme, C. Bannwarth, and P. Shushkov, *J. Chem. Theory Comput.* 13(5) (2017) 1989-2009. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00118>
23. Christoph Bannwarth, Sebastian Ehlert, Stefan Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* 15(3) (2019) 1652–1671. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01176>
24. I. Mayer, *J. Comput. Chem.* 28 (2007) 204-221. <https://doi.org/10.1002/jcc.20494>
25. M.A. Iramain, M.V. Castillo, L. Davies, M.E. Manzur, S.A. Brandán, *J. Mol. Struct.* 1199 (2020) 126964. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.126964>
26. S. Hovmoller, G. Smith, C.H.L. Kennard, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 3016-3021. <https://doi.org/10.1107/S0567740878009942>
27. B. Zhu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, S. Yang, Z. Tian, J. Yu, *Cat. Today.* 335 (2019) 117-127. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.038>
28. J.C. Slater, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 3199. <https://doi.org/10.1063/1.1725697>
29. E.M. Pérez, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 6425-6433, <https://doi.org/10.1039/C5CS00578G>
30. D.T. Vodak, K. Kim, L. Iordanidis, *Chem Eur J.* 9 (2003) 4197-4201. <https://doi.org/10.1002/chem.200304829>
31. Q. Hao, S. Hao, X. Niu, X. Li, D. Chen, H. Ding, *Chinese J. Catal.* 38 (2) (2017) p. 278-286. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62561-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62561-5)
32. J. Liu, H. Shi, Q. Shen, C. Guo and G. Zhao, *Green Chem.* 19 (2017) 5900-5910. <https://doi.org/10.1039/C7GC02657A>
33. S. Goel, A.E. Masunov, *J Mol Model.* 18 (2012) 783–790. <https://doi.org/10.1007/s00894-011-1100-x>
34. E. K. Parks, L. Zhua, J. Ho, and S. J. Riley, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 7206. <https://doi.org/10.1063/1.466868>
35. P. Panigrahi, A. Kumar, A. Karton, R. Ahuja, T. Hussain, *Int. J. Hydrog. Energy*, 45(4) (2020) 3035-3045. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.184>
36. J. Wen, J. Xie, X. Chen, X. Li, *Appl. Surf. Sci.* 391 (2017) 72-123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>
37. P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 7169-7192, <https://doi.org/10.1039/C9CP06869D>