

# ỨNG DỤNG LÝ THUYẾT PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ NGHIÊN CỨU SỰ HẤP PHỤ CO TRÊN BỀ MẶT TiO<sub>2</sub> RUTIL (110), BỀ MẶT KHUYẾT TẬT VÀ BỀ MẶT BIẾN TÍNH

Lê Kim Long<sup>1\*</sup>, Phùng Mạnh Quân<sup>1</sup>, Trần Thị Thanh Vân<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 10-8-2011

## Abstract

Density functional theory (DFT) and Monte Carlo Simulated Annealing (SA) are used to investigate adsorption of CO on TiO<sub>2</sub> (110) surface, surface with defects and metal-doped TiO<sub>2</sub>. First the calculations of structure of TiO<sub>2</sub> bulk and TiO<sub>2</sub> surfaces (TiO<sub>2</sub> (110) surface, surface with defects, metal-doped surfaces) is carried out and they show good agreement with experiments and other Ab-initio calculations. Then CO is adsorbed at acidic sites (Ti and metal) of the surfaces and bond length of CO is observed. The bond length of CO adsorbed increases remarkably (~1.140 Å) in comparison with free CO molecule (1.128 Å) then it is less stable and easier to react with O<sub>2</sub>. The surface with defects and Mn-doped surface have the highest ability to lengthen the bond length of CO adsorbed.

## 1. MỞ ĐẦU

Titan đioxit là một vật liệu quan trọng được ứng dụng trong xúc tác, quang xúc tác [1], công nghệ sensor [2] do các tính chất hấp phụ và xúc tác của TiO<sub>2</sub>. Việc nghiên cứu các tính chất electron và sự hấp phụ CO trên các bề mặt của TiO<sub>2</sub> sẽ góp phần quan trọng trong nghiên cứu cơ chế của các quá trình hydro hóa CO; oxi hoá CO trên bề mặt TiO<sub>2</sub> biến tính bằng các kim loại chuyển tiếp; hấp phụ CO trên kim loại chuyển tiếp trên bề mặt chất mang TiO<sub>2</sub> (ứng dụng trong công nghệ sensor khi)...

Những kết quả thực nghiệm [3] trong khoảng nhiệt độ 300-373 K cho thấy sự hấp phụ CO chỉ xảy ra khi có mặt các các khuyết tật điểm O trên bề mặt TiO<sub>2</sub>. Nhiệt hấp phụ trên bề mặt TiO<sub>2</sub> (110) xác định được khoảng 19 kcal/mol. Sử dụng giải hấp theo chương trình nhiệt độ (TPD) người ta thấy một lượng nhỏ CO<sub>2</sub> thoát ra sau khi CO khi hấp phụ trên bề mặt TiO<sub>2</sub> do phản ứng oxi hóa giữa CO hấp phụ và O của tinh thể.

Linsebigler và các cộng sự [4] đã khảo sát sự hấp phụ CO trên bề mặt TiO<sub>2</sub> (110) bị oxi hóa và bề mặt bị tối. Kết quả cho thấy trên bề mặt TiO<sub>2</sub> (110) oxi hóa, CO hấp phụ ở 105 K vào vị trí Ti và giải hấp hoàn toàn ở 225 K. Khi độ hấp phụ vô cùng nhỏ, năng lượng liên kết của CO trên bề mặt TiO<sub>2</sub> (110) là 9,9 kcal/mol.

Tính toán Ab initio trên cluster [5] xác định được CO bị hấp phụ vào nguyên tử Ti số phối trí 5 qua nguyên tử C với năng lượng liên kết 17

kcal/mol; qua nguyên tử O với năng lượng liên kết khoảng 30-36 kcal/mol. Fahmi và Minot [6] sử dụng phương pháp Hartree Fock tuần hoàn nghiên cứu sự hấp phụ CO cho năng lượng liên kết trong khoảng 10,87 đến 20,03 kcal/mol. Theo Bagus và các cộng sự [7], CO bị hấp phụ ở tâm axit (ion Ti) ở khoảng cách 2,328-2,381 Å và năng lượng liên kết 16,1-18,4 kcal/mol khi độ hấp phụ vô cùng nhỏ và 11,53 kcal/mol khi hấp phụ đơn lớp.

Các kết quả tính toán trong bài báo này được thực hiện trên phần mềm ABINIT [8, 9] với cơ sở lý thuyết là lý thuyết phiếm hàm mật độ [10]. Đối tượng nghiên cứu là TiO<sub>2</sub> rutil và các bề mặt TiO<sub>2</sub> rutil (110) biến tính bằng các kim loại.

## 2. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

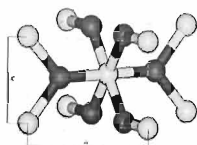
### Kiểm tra các tập siêu thể

Các tập siêu thể của Ti và O sử dụng gần đúng tương quan trao đổi LDA Teter chuẩn hóa Ceperley-Alder. Các tập siêu thể này được kiểm tra cẩn thận bằng cách xác định cấu trúc tế bào đơn vị TiO<sub>2</sub> rutil và một số thông số liên quan.

Sử dụng tập siêu thể gần đúng LDA cho kết quả hằng số mạng lưới rất gần với thực nghiệm. Kết quả năng lượng vùng cấm so với thực nghiệm sai số 1,3% là hoàn toàn chấp nhận được. Giá trị vùng cấm được xác định nhờ gần đúng GW (GW approximation) [11].

Bảng 1: So sánh thực nghiệm và tính toán các hằng số mạng lưới tế bào  $\text{TiO}_2$  rutil

Hằng số mạng lưới	Thực nghiệm			Tính toán			Sai số (%)		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (%)	b (%)	c (%)
$E_{\text{gap}}$ (eV) GW	3.0			3,040			1,3		
$E_{\text{gap}}$ (eV) LDA	3.0			2,553			-14,9%		

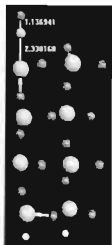


### Sự hấp phụ CO trên bề mặt $\text{TiO}_2$ rutil (110)

Trước hết, sử dụng “thuật giải luyến thép” [12] để xác định vị trí hấp phụ với các thông số quan trọng: số vòng tăng giảm nhiệt độ: 10; số bước mỗi vòng: 100000; độ chính xác:  $10^{-5}$  kcal/mol; trường lực tổng hợp (Universal). Đây là trường lực tổng hợp, được sử dụng cho nhiều nguyên tố trong bảng tuần hoàn.

Về vị trí hấp phụ, xác định được 2 khu vực hấp phụ có năng lượng nhỏ nhất. Trong đó, vị trí hấp phụ ở Ti được ưu tiên hơn cả do năng lượng thấp hơn.

Như vậy, sự hấp phụ CO sẽ được thực hiện tại vị trí ion Ti, hoặc các ion kim loại khác trong trường hợp biến tính.



Hình 1: Vị trí hấp phụ của CO trên bề mặt  $\text{TiO}_2$  (110)

Kết quả tính toán DFT thu được khoảng cách hấp phụ là 2.338 Å. Độ dài liên kết CO là 1.137 Å.

Độ dài liên kết CO nằm giữa độ dài liên kết đôi  $\text{C}=\text{O}$  (1.163 Å) trong phân tử  $\text{CO}_2$  và độ dài liên kết ba  $\text{C}\equiv\text{O}$  (1.128 Å) trong phân tử CO. Như vậy thực chất sự hấp phụ CO hoàn toàn tương tự như việc tạo thành phức cacbonyl của các kim loại, làm độ dài liên kết CO tăng lên. Khi kết hợp với các kết quả tính năng lượng của  $\text{TiO}_2$  (110) và CO, xác định được năng lượng hấp phụ:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{TiO}_2+\text{CO}} - E_{\text{TiO}_2} - E_{\text{CO}} = -15.996 \text{ kcal/mol}$$

Như vậy hệ hấp phụ CO tỏa nhiệt. Nhiệt hấp phụ không quá lớn nên quá trình hấp phụ là hấp phụ vật lý. Quá trình hấp phụ làm kéo dài liên kết CO, như vậy dự đoán một phần năng lượng tỏa ra trong quá trình hấp phụ đã làm liên kết CO dài ra.

### Sự hấp phụ CO trên bề mặt $\text{TiO}_2$ khuyết tật

Sự hấp phụ trên bề mặt khuyết tật cũng tương tự như trên bề mặt  $\text{TiO}_2$  (110), CO hấp phụ ở vị trí Ti với cấu hình Ti ... CO. Khoảng cách hấp phụ ban đầu 2,5 Å. Trên bề mặt tồn tại hai loại nguyên tử O, nguyên tử O cầu nối (BO) và nguyên tử O bề mặt (PO), nên tương ứng có hai loại khuyết tật tương ứng là BOV (Bridging-Oxygen Vacancy: Khuyết tật oxi cầu nối) và POV (in-Plane-Oxygen Vacancy: Khuyết tật oxi bề mặt).

Nhiệt hấp phụ tỏa ra trong trường hợp CO hấp phụ bề mặt  $\text{TiO}_2$  bề POV nhỏ hơn giá trị không đáng kể. Nhưng độ dài liên kết CO lại lớn hơn. So sánh với trường hợp hấp phụ CO trên bề mặt  $\text{TiO}_2$  (110), nhận thấy rằng sự hấp phụ càng tỏa ít năng lượng thì độ dài liên kết CO lại càng lớn. Có lẽ năng lượng

Bảng 2: So sánh sự hấp phụ CO trên hai loại bề mặt khuyết tật.

	$E_{\text{total}}$ (eV)	Khoảng cách hấp phụ (Å)	Độ dài liên kết (Å)	E hấp phụ (kcal/mol)
$\text{TiO}_2$ BOV + CO	-19365,489	2,3403	1,1406	-11,687
$\text{TiO}_2$ POV + CO	-19365,202	2,3219	1,1452	-11,109
$\text{TiO}_2$ + CO	-19802,063	2,3380	1,1370	-15,996

hấp phụ đã một phần được tích vào liên kết CO, làm dài liên kết này ra. Như vậy, trong quá trình thực nghiệm, không nhất thiết một xúc tác cho nhiệt hấp

phụ cao lại có khả năng hoạt hóa phân tử lớn. Thậm chí cần phải chú ý nhiều hơn đến các phản ứng có nhiệt hấp phụ nhỏ bởi rất có khả năng năng lượng

hấp phụ đã một phần được tích vào liên kết CO, làm dài liên kết này ra. Như vậy, trong quá trình thực nghiệm, không nhất thiết một xúc tác cho nhiệt hấp phụ cao lại có khả năng hoạt hóa phân tử lớn. Thậm chí cần phải chú ý nhiều hơn đến các phản ứng có nhiệt hấp phụ nhỏ bởi rất có khả năng năng lượng tỏa ra đã được tích vào các liên kết của phân tử bị hấp phụ, các liên kết "cao năng" này bị hoạt hóa mạnh sẽ dễ dàng đứt gãy dễ phản ứng hơn.

Như vậy bề mặt khuyết tật POV có hoạt tính cao hơn hẳn so với bề mặt khuyết tật BOV. Nhìn chung khi bề mặt tồn tại khuyết tật thì đều làm tăng khả năng hoạt hóa phân tử CO, biểu hiện bằng độ dài liên kết CO tăng lên.

**Sự hấp phụ CO trên bề mặt TiO<sub>2</sub> biến tính**

Từ bề mặt TiO<sub>2</sub> (110) sau khi đã tối ưu hóa, thay thế ½ số nguyên tử Ti bằng nguyên tử kim loại M (với M là Li, Ca, Sc, V, Mo, Mn, Fe, Co, Ni). Hấp

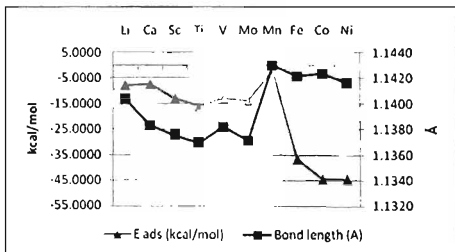
phụ CO trên bề mặt TiO<sub>2</sub> biến tính bằng kim loại M trên vị trí M.

Nếu xét về năng lượng hấp phụ, nhìn chung bề mặt biến tính các nguyên tố thuộc nhóm VIIIB có năng lượng hấp phụ khá lớn và tương đương nhau. Điều này là hoàn toàn hợp lý. Khí xác định nhiệt hình thành tính cho một phân tử CO ở các phức cacbonyl, có thể thấy rõ sự tương đồng này, giá trị  $\Delta H_{298}^{\circ}/\text{số CO}$  đều xấp xỉ -35.33 kcal/mol. Các bề mặt biến tính bằng Li, Ca, Sc, V, Mo đều có năng lượng hấp phụ tương đương nhau. Trường hợp đặc biệt là bề mặt biến tính bằng Mn. Năng lượng hấp phụ rất nhỏ (-1.8 kcal/mol), trái với dự đoán khi dựa vào nhiệt hình thành của phức cacbonyl.

Nếu xét về mặt độ dài liên kết CO, có thể thấy rất rõ mối tương quan giữa độ dài liên kết CO và năng lượng hấp phụ. Hệ số tương quan  $r^2 = 0,86$  cho thấy giữa hai đại lượng này có mối quan hệ tuyến tính với nhau. Như vậy khẳng định, nhiệt hấp phụ càng nhỏ, độ dài liên kết CO càng lớn.

Bảng 3: So sánh sự hấp phụ CO trên các bề mặt TiO<sub>2</sub> biến tính

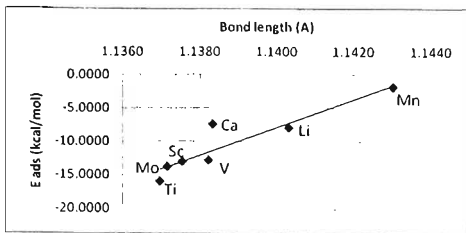
TiO <sub>2</sub> +M+CO	E <sub>total</sub> (eV)	Khoảng cách hấp phụ, Å	Độ dài liên kết CO, Å	Năng lượng hấp phụ, kcal/mol
Li	-18219,767	2,039	1,140	-7,894
Ca	-18237,899	2,552	1,138	-7,402
Sc	-18269,979	2,421	1,138	-12,990
V	-18388,461	2,272	1,138	-12,766
Mo	-20079,924	2,430	1,137	-13,786
Mn	-21021,503	1,924	1,143	-1,800
Fe	-18776,084	1,836	1,142	-36,596
Co	-18972,663	1,778	1,142	-44,340
Ni	-19203,920	1,742	1,142	-44,383



Hình 2: Năng lượng hấp phụ và độ dài liên kết CO trên các bề mặt khác nhau

Sự bất thường của bề mặt biến tính bằng Mn có thể liên quan đến cấu hình electron ([Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>5</sup>). Phân lớp d của Mn được làm đầy một nửa, xác suất cho electron và nhận electron của orbital d là như

nhau. Năng lượng hấp phụ nhỏ của bề mặt biến tính Mn trái với dự đoán ban đầu. Có thể năng lượng này đã được đưa vào liên kết CO, làm kéo dài liên kết CO.



Hình 3: Quan hệ giữa độ dài liên kết CO và nhiệt hấp phụ trên các bề mặt biến tính

### 3. KẾT LUẬN

Các kết quả được công bố trên đây đã cho những kết quả rất quan trọng về sự hấp phụ CO trên bề mặt  $\text{TiO}_2$ , bề mặt khuyết tật BOV, POV và bề mặt biến tính bằng các kim loại khác nhau. Từ đó đã dự đoán được khả năng hoạt hóa mạnh phân tử CO trên bề mặt  $\text{TiO}_2$  khuyết tật và bề mặt  $\text{TiO}_2$  biến tính bằng Mn và góp phần dự đoán cơ chế phản ứng oxy hóa CO trên bề mặt  $\text{TiO}_2$ . Việc tối ưu hoá trước khi thay nguyên tử Ti bằng nguyên tử kim loại M dựa trên giả định ảnh hưởng của trường thế đã thiết lập cho hệ thống không chịu ảnh hưởng của cấu tạo của nguyên tử kim loại thay vào. Các công trình nghiên cứu sau sẽ thực hiện tối ưu hoá sau khi thay thế nguyên tử kim loại M với hy vọng thu được kết quả đầy đủ hơn. Các nghiên cứu cụ thể hơn về các bề mặt này đang được tiến hành và sẽ được công bố trong các công trình tiếp theo.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Akira Fujishima, Kazuhito Hashimoto, Toshiya Watanabe. *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications* BKC, 176 pages (1999).
2. Dang Thi Thanh Le, Dang Duc Vuong, Nguyen Van Duy, Nguyen Van Hieu, Nguyen Duc Chien. *Preparation and characterization of nanostructured TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> materials for gas sensor applications*, Proceedings of the Eighth German-Vietnamese Seminar on Physics and Engineering, Erlangen, 03-08 April, 2005.
3. A. Mills, N. Elliott, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, R. J. Clark. *Novel TiO<sub>2</sub> CVD films for semiconductor photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology, 151, 171-179 (2002).
4. A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates Jr., *Mechanocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results*. Chemical Reviews, 95(3), 735-758 (1995).
5. Sheng-Guang Wang, Xiao-Dong Wen, Dong-Bo Cao, Yong-Wang Li, Jianguo Wang and Haijun Jiao. *Formation of oxygen vacancies on the TiO<sub>2</sub>(110) surfaces*, Surface Science, 577(1), 69-76 (2004).
6. A. Fahmi, C. Minot. *Surf. Sci.*, 304, 343 (1994).
7. Gianfranco Pacchioni, Anna Maria Ferrari, Paul S. Bagus, *Cluster and band structure ab initio calculations on the adsorption of CO on acid sites of the TiO<sub>2</sub>(110) surface*, Surface Science, 350(1-3), 20 April 1996, Pages 159-175.
8. X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan. *First-principles computation of material properties: the ABINIT software project*, Computational Materials Science, 25, 478-492 (2002).
9. X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, and D.C. Allan. *A brief introduction to the ABINIT software package* Zeit. Kristallogr., 220, 558-562 (2005).
10. Đặng Ứng Vận. *Động lực học các phản ứng hóa học*, Nxb. Giáo dục, Hà Nội, 155 trang (2006).
11. W. G. Aulbur, L. Jonsson, J. W. Wilkins. *Quasiparticle calculations in solids*, Solid State Physics, 54, 1-218 (2002).
12. S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi. *Optimization by Simulated Annealing*, Science, 220, (4598), 671-680 (1983).

Liên hệ: Lê Kim Long

Khoa Hóa học

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

19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội.