



TẠP CHÍ KHOA HỌC ĐẠI HỌC ĐỒNG THÁP
Dong Thap University Journal of Science

Chuyên san Khoa học Tự nhiên

ISSN 0866-7675 | e-ISSN 2815-567X



DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.15.2.2026.1750>

NGHIÊN CỨU SỰ HẤP PHỤ MỘT SỐ PHÂN TỬ HỮU CƠ DỄ BAY HƠI TRÊN BỀ MẶT CARBON HOẠT TÍNH BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIÊM HÀM MẬT ĐỘ

Nguyễn Ngọc Trí*, Hồ Công Hậu, Ngô Thị Hồng Nhung,
Lê Thị Tú Quyên và Phạm Ngọc Thạch

Phòng thí nghiệm Hóa học tính toán và mô phỏng, Khoa Khoa học Tự nhiên,
Trường Đại học Quy Nhơn, Việt Nam

*Tác giả liên hệ, Email: nguyennngoctri@qnu.edu.vn

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 12/4/2025; Ngày nhận chỉnh sửa: 28/5/2025; Ngày duyệt đăng: 27/6/2025

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, các cấu trúc hình học bền của sự hấp phụ các phân tử hữu cơ (gồm HCHO, C₂H₅OH, CH₃COCH₃) trên bề mặt carbon hoạt tính (AC) ở trạng thái thuần khiết và pha tạp kim loại Fe/Zn được xác định ở mức lý thuyết PBEPBE/6-31G(d). Sự hình thành các tương tác giữa các vị trí của phân tử và bề mặt AC tập trung ở tâm các vòng carbon và các nhóm chức trong các phân tử hữu cơ. Đối với bề mặt pha tạp Fe (Fe@AC) hay pha tạp Zn (Zn@AC), các tương tác bền được hình thành ưu tiên tại các vị trí Fe/Zn và các nhóm chức. Năng lượng hấp phụ của các phân tử trên các bề mặt tính được trong khoảng từ -6,2 đến -8,3 kJ.mol⁻¹ đối với AC và từ -7,4 đến -49,3 kJ.mol⁻¹ đối với Zn@AC và -166,3 đến -292,7 kJ.mol⁻¹ đối với Fe@AC. Các kết quả phân tích AIM và NBO khẳng định sự hình thành và độ bền của các tương tác liên phân tử trong quá trình hấp phụ. Các tương tác yếu kiểu H...C*/π đóng vai trò quan trọng trong việc làm bền các cấu trúc hấp phụ đối với bề mặt AC thuần khiết. Bên cạnh đó, các tương tác tĩnh điện kiểu O...Fe/Zn có một phần bản chất cộng hóa trị đóng góp đáng kể vào độ bền các cấu trúc hấp phụ giữa các phân tử hữu cơ với bề mặt AC pha tạp Fe/Zn. Đáng chú ý, việc pha tạp Fe lên bề mặt AC làm tăng cường khả năng hấp phụ các phân tử hữu cơ hơn so với việc pha tạp Zn.

Từ khóa: Carbon hoạt tính, Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi, Sự hấp phụ, Thuyết phiếm hàm mật độ.

Trích dẫn: Nguyễn, N. T., Hồ, C. H., Ngô, T. H. N., Lê, T. T. Q., & Phạm, N. T. (2026). Nghiên cứu sự hấp phụ một số phân tử hữu cơ dễ bay hơi trên bề mặt carbon hoạt tính bằng phương pháp phiếm hàm mật độ. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 15(2), 39-50. <https://doi.org/10.52714/dthu.15.2.2026.1750>

Copyright © 2026 The author(s). This work is licensed under a CC BY-NC 4.0 License.

ADSOPTION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS ON ACTIVATED CARBON SURFACE: A DFT STUDY

Nguyen Ngoc Tri*, Ho Cong Hau, Ngo Thi Hong Nhung,
Le Thi Tu Quyen, and Pham Ngoc Thach

*Lab of Computational Chemistry and Modelling, Faculty of Natural Sciences,
Quy Nhon University, Quy Nhon City 590000, Vietnam*

* Corresponding authors, Email: nguyenngoctri@qnu.edu.vn

Article history

Received: 12/4/2025; Received in revised form: 28/5/2025; Accepted: 27/6/2025

Abstract

In this work, the shapes of stable structures for organic compounds adsorption on activated carbon (AC) surface at pure- and Fe/Zn-doped states are obtained at the PBE/PBE/6-31G(d) level of theory. The binding between sites of molecules and surface is focused on ring center and functional groups. For doped surfaces (Fe@AC, Zn@AC), the stable interactions are formed favorably at Fe/Zn sites and functional groups. The adsorption energy values of molecules on surfaces range from -6.2 to -8.3 kJ.mol⁻¹ for AC and from -7.4 to -49.3 kJ.mol⁻¹ for Zn@AC and -166.3 to -292.7 kJ.mol⁻¹ for Fe@AC. Noticeably, AIM and NBO results indicate the existence and strength of intermolecular interactions upon complexation. The H...C/ π weak forces play an important role in the configuration strength for AC. Besides, the O...Fe/Zn electrostatic interactions with partly covalent nature contribute significantly to the stability of configurations for Fe/Zn doped AC. The addition of Fe onto AC enhances the adsorption ability of organic molecules as compared to Zn-doping.*

Keywords: Activated carbon, Adsorption, DFT, VOC.

1. Giới thiệu

Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) được thải ra từ nhiều nguồn khác nhau, bao gồm các nhà máy lọc nhiên liệu hóa thạch, các ngành công nghiệp hóa chất, khí thải ô tô,... (Hamid & cs., 2020). Hầu hết VOC có độc tính cao, gây ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người và gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng (Fatemeh & cs., 2024; Yafei, 2023). Do đó, việc giảm thiểu phát thải hay loại bỏ các phân tử VOC đã trở thành vấn đề cấp thiết được nhiều nhà khoa học quan tâm. Trong đó, việc nghiên cứu các vật liệu có khả năng loại bỏ hiệu quả các phân tử VOC được chú trọng (Chen & cs., 2017).

Có nhiều cách tiếp cận khác nhau để xử lý các hợp chất hữu cơ như các VOC bao gồm các phương pháp xử lý vi sinh, sử dụng vật liệu hấp phụ, quá trình thẩm thấu ngược, trao đổi ion và quá trình oxy hóa nâng cao,... (Aksu & cs., 2001; Goncharuk & cs., 2002; Dursun & cs., 2005; Park & cs., 2010). Đáng chú ý, hấp phụ bằng vật liệu carbon hoạt tính (AC) được xem là một trong những cách tiếp cận có hiệu quả cao (Chen & cs., 2017; Zhou & cs., 2021; Timothy & cs., 2021; Wagner & cs., 2021). Sự biến tính bề mặt AC bởi các dị nguyên tử (O, N, P) hay các nhóm chức như -COOH, -OH, -NH₂, -CHO dẫn đến tăng tính chất hấp phụ của các bề mặt (Xiao & cs., 2020). Các kim loại như Pt, Co, và In đã được pha tạp ở dạng đơn nguyên tử lên bề mặt AC và mang lại sự hấp phụ các hợp chất hữu cơ hiệu quả (Gao & cs., 2020). Bên cạnh đó, bề mặt AC pha tạp Fe mang lại sự hiệu quả trong việc hấp phụ các hợp chất hữu cơ hay các kim loại nặng so với dạng thuần khiết (Fan & cs., 2023; Almujaibil & cs., 2022). Ngoài ra, vật liệu AC kết hợp Fe-Zn được đánh giá có hiệu quả cao trong việc hấp phụ và loại bỏ các chất màu hữu cơ (Ren Z. & cs., 2022). Do vậy, các bề mặt AC pha tạp kim loại nói chung có tiềm năng trong việc hấp phụ và loại bỏ các phân tử VOC.

Thêm vào đó, các nghiên cứu đánh giá bản chất các tương tác bề mặt, khả năng hấp phụ các hợp chất hữu cơ chứa các nhóm chức khác nhau trên các bề mặt AC chưa được quan tâm đúng mức hay chưa được khảo sát chi tiết (Salame & Bandosz, 2003; Xiao & cs., 2020). Đáng chú ý, nghiên cứu sử dụng các tính toán lượng tử đã và đang mang lại nhiều kết quả thú vị, nổi bật và giải quyết nhiều vấn đề đặt ra trong các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm (Dronskowski, 2006). Trong đó, các phương pháp mô phỏng với độ chính xác cao sẽ giúp chúng ta hiểu sâu sắc hơn về khả năng hấp phụ cũng như bản chất, vai trò của tương tác giữa các phân tử với bề mặt vật liệu nói chung, vật liệu AC nói riêng. Do vậy, trong nghiên cứu hiện tại chúng tôi sử dụng các tính toán lý thuyết phiếm hàm mật độ với các bộ hàm cơ sở phù hợp để khảo sát khả năng hấp phụ cũng như bản chất các tương tác bề mặt giữa các phân tử VOC với các nhóm chức khác nhau lên các bề mặt AC dạng thuần khiết và pha tạp kim loại như Fe, Zn.

2. Phương pháp nghiên cứu

Cấu trúc hình học bền của các phân tử VOC (HCHO, C₂H₅OH, CH₃COCH₃), mô hình bề mặt AC (chứa các vòng 5, 6, 7 carbon) (Le & cs., 2013; Nguyen & cs., 2015), các phức hình thành đối với sự hấp phụ các phân tử trên bề mặt vật liệu được tối ưu dựa trên phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT), sử dụng phiếm hàm PBE và bộ hàm cơ sở 6-31G(d). Các cấu trúc tối ưu được xem xét ở trạng thái singlet đối với các phân tử VOC, bề mặt AC, các bề mặt pha tạp Fe/Zn (Fe@AC, Zn@AC), và các cấu hình hấp phụ. Năng lượng hấp phụ của các cấu hình (E_{ads}) được tính toán như sau:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{com}} - E_{\text{suf}} - E_{\text{mol}}$$

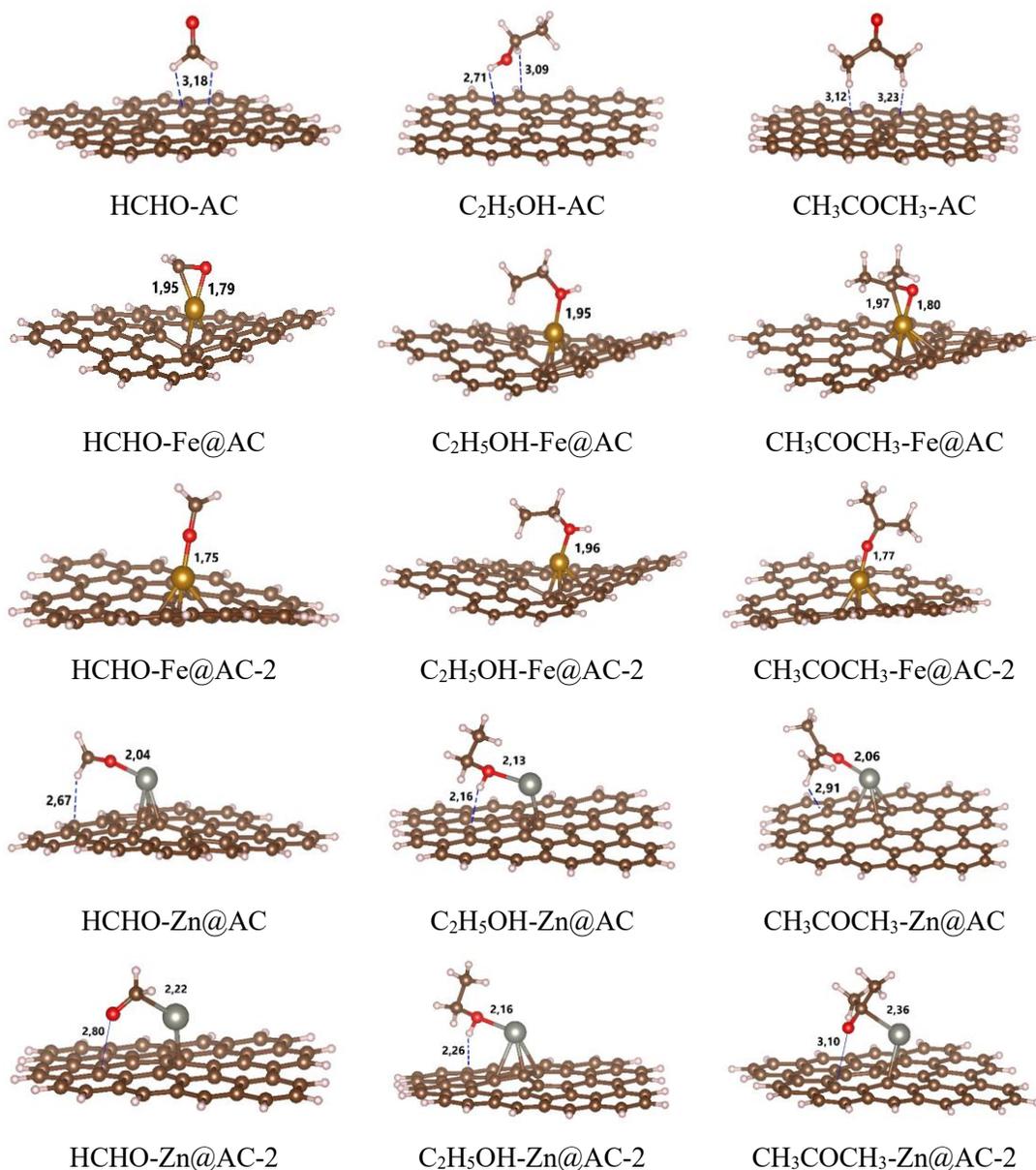
Trong đó E_{com} , E_{suf} và E_{mol} tương ứng là năng lượng của các cấu trúc tối ưu đối với các phức, bề mặt AC và các phân tử VOC (HCHO, C₂H₅OH, CH₃COCH₃). Các phân tích để hiểu rõ các tương tác bề mặt như thuyết nguyên tử trong phân tử (AIM), cách tiếp cận orbital liên kết thích hợp (NBO) được thực hiện tại cùng mức lý thuyết trên. Tất cả các tính toán trong hệ

ngiên cứu này được thực hiện bởi phần mềm Gaussian 09, AIM2000 và NBO 5.G (Popelier, 2000; Weinhold & cs., 2001; Frisch & cs., 2010).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc tối ưu và năng lượng hấp phụ

Thực hiện tối ưu hình học các phức của sự tương tác giữa bề mặt AC, AC pha tạp Fe (Fe@AC) hay pha tạp Zn (Zn@AC) với các phân tử VOC (HCHO, C₂H₅OH, CH₃COCH₃) tại mức lý thuyết PBE/6-31G(d) chúng tôi thu được các cấu trúc bền như chỉ ra ở Hình 1.



Hình 1. Cấu trúc bền của các phức của tương tác giữa bề mặt carbon hoạt tính với hợp chất hữu cơ (HCHO, C₂H₅OH, CH₃CHO)

Hình 1 cho thấy khoảng cách các tương tác H...C*/ π , O/C...Fe/Zn (Với C* ký hiệu cho nguyên tử C ở bề mặt AC) của các phức lần lượt nằm trong khoảng 2,16-3,23 Å, 1,75-2,06 Å.

Các giá trị này đều nhỏ hơn hoặc xấp xỉ với tổng bán kính van der Waals của hai nguyên tử tương ứng tham gia tương tác (giữa H và C*; O/C và Fe; O và Zn lần lượt là 2,90 Å; 3,46/3,64 Å và 2,91 Å). Do vậy, bước đầu chúng tôi nhận định có sự hình thành các tương tác trên trong quá trình hấp phụ các hợp chất hữu cơ (HCHO, C₂H₅OH, CH₃CHO lên trên bề mặt AC thuần khiết. Đáng chú ý, sự gắn kết các nguyên tử kim loại cũng như phức giữa các phân tử hữu cơ bề mặt AC pha tạp tập trung tại vùng mật độ electron π (liên kết C*=C*) ở các vòng carbon và vị trí nguyên tử pha tạp Fe/Zn, tương tự như các nghiên cứu trước đây (Le & cs., 2013; Nguyen & cs., 2015).

Để đánh giá độ bền của các phức trong hệ nghiên cứu cũng như khả năng hấp phụ các phân tử VOC trên các bề mặt AC dạng thuần khiết và pha tạp, chúng tôi tiến hành tính năng lượng hấp phụ (E_{ads}) tại mức lý thuyết PBEPBE/6-31G(d) và tập hợp các giá trị E_{ads} ở Bảng 1.

Bảng 1. Năng lượng hấp phụ (E_{ads} , đơn vị kJ.mol⁻¹) đối với các cấu hình bền

Phức	E_{ads}	Phức	E_{ads}
HCHO-AC	-6,2		
C ₂ H ₅ OH-AC	-8,1		
CH ₃ COCH ₃ -AC	-8,3		
HCHO-Fe@AC	-292,7	HCHO-Fe@AC-2	-219,2
C ₂ H ₅ OH-Fe@AC	-166,5	C ₂ H ₅ OH-Fe@AC-2	-166,3
CH ₃ COCH ₃ -Fe@AC	-268,5	CH ₃ COCH ₃ -Fe@AC-2	-217,7
HCHO-Zn@AC	-29,4	HCHO-Zn@AC-2	-28,9
C ₂ H ₅ OH-Zn@AC	-49,3	C ₂ H ₅ OH-Zn@AC-2	-45,3
CH ₃ COCH ₃ -Zn@AC	-42,9	CH ₃ COCH ₃ -Zn@AC-2	-7,4

Kết quả Bảng 2 thấy rằng năng lượng hấp phụ của tất cả các phức âm lớn, chứng tỏ các phức thu được khá bền. Các phức của sự hấp phụ các phân tử VOC trên AC thuần khiết có năng lượng E_{ads} trong khoảng -6,2 đến -8,3 kJ.mol⁻¹, do đó thuộc loại hấp phụ vật lý. Đáng chú ý, khi bề mặt AC pha tạp kim loại Fe/Zn, năng lượng hấp phụ của các phức âm hơn nhiều so với bề mặt thuần khiết, trong khoảng -7,4 đến -292,7 kJ.mol⁻¹. Như vậy, việc pha tạp các kim loại như Fe/Zn lên trên bề mặt AC làm tăng đáng kể khả năng hấp phụ các phân tử VOC (HCHO, C₂H₅OH, CH₃COCH₃) và có xu hướng chuyển thành hấp phụ hóa học.

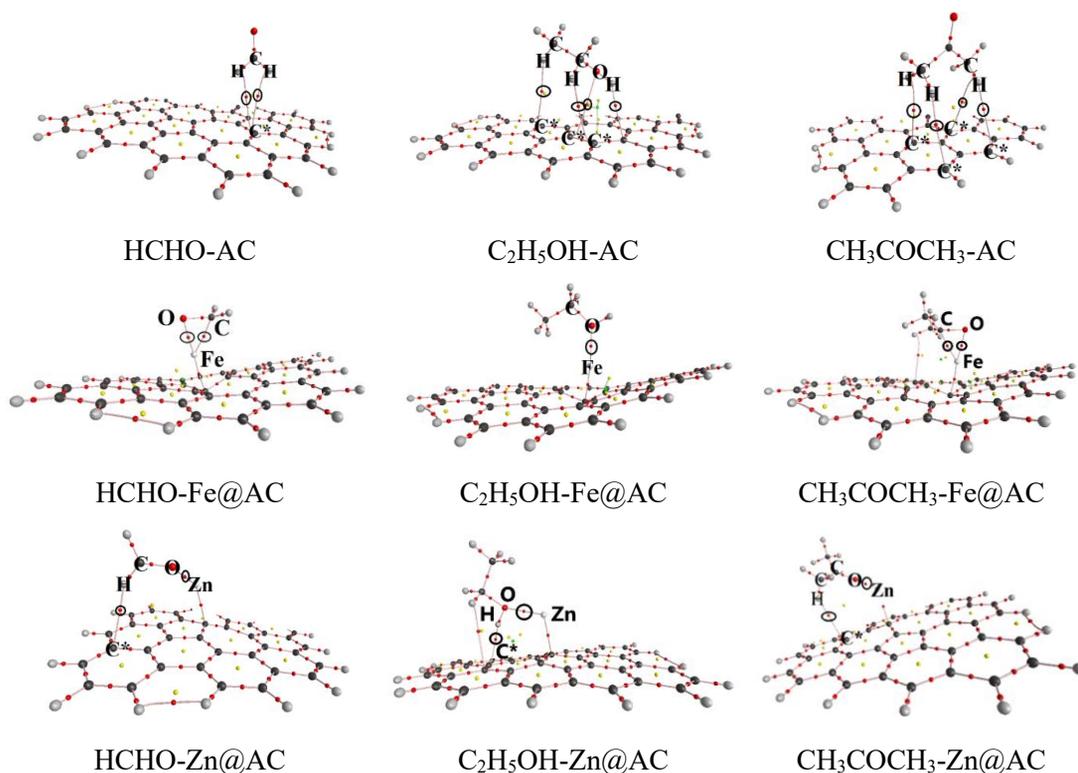
Mặt khác năng lượng hấp phụ của các phức đối với bề mặt AC pha tạp Fe (E_{ads} trong khoảng -166,3 đến -292,7 kJ.mol⁻¹) âm hơn nhiều so với bề mặt AC pha tạp Zn (E_{ads} trong khoảng -7,4 đến -49,3 kJ.mol⁻¹). Ngoài ra, năng lượng hấp phụ của các phức đối với bề mặt pha tạp Fe trong nghiên cứu này âm hơn nhiều so với các hệ phức giữa HCHO, CH₃COCH₃ với bề mặt AC pha tạp các kim loại khác như Ti, V, hay các bề mặt oxide kim loại như MgO, ZnO, CuO, ZrO₂ trong các nghiên cứu trước đây (Chen & cs., 2017; Zhou & cs., 2019). Do đó, việc pha tạp nguyên tố Fe lên bề mặt AC tăng cường đáng kể khả năng hấp phụ các phân tử HCHO, C₂H₅OH và CH₃COCH₃ so với pha tạp Zn. Điều này được hiểu do khả năng tạo các liên kết bền giữa Fe-C/O so với Zn-O, và được làm rõ trong phần phân tích AIM và NBO.

Thêm vào đó, khi xem xét các phân tử hữu cơ thấy rằng sự hấp phụ HCHO và CH₃COCH₃ trên bề mặt Fe@AC mạnh hơn nhiều so với C₂H₅OH. Trong khi đó, chiều hướng ngược lại được tìm thấy ở bề mặt Zn@AC, C₂H₅OH hấp phụ tốt hơn HCHO và CH₃COCH₃.

Ở đây, khả năng tạo liên kết giữa Fe với nhóm chức $>C=O$ trong các phân tử HCHO và CH_3COCH_3 bền hơn so với nhóm $-OH$ trong C_2H_5OH . Sự tương tác yếu hơn ở phức $CH_3COCH_3-Fe@AC$ so với $HCHO-Fe@AC$ do ảnh hưởng không gian của các nhóm $-CH_3$ gần nhóm $>C=O$. Đối với bề mặt AC pha tạp Zn, sự hấp phụ phân tử C_2H_5OH được đánh giá mạnh hơn so với các phân tử HCHO và CH_3COCH_3 do có sự hỗ trợ của liên kết hydrogen kiểu $O-H\cdots C^*/\pi$ cùng với liên kết Zn-O trong các cấu hình.

3.2. Phân tích AIM và NBO

Để hiểu rõ hơn bản chất, độ bền của các tương tác ngoại phân tử trong quá trình hấp phụ các phân tử VOC (HCHO, C_2H_5OH , CH_3COCH_3) trên bề mặt AC dạng thuần khiết và pha tạp Fe/Zn, chúng tôi tiến hành phân tích AIM và NBO cho các phức thu được ở cùng mức lý thuyết PBE/6-31G(d). Hình học topo thu được theo phân tích AIM được biểu thị ở Hình 2. Các tham số hình học topo tại các BCP và các đại lượng đặc trưng trong phân tích NBO như sự chuyển mật độ electron tổng (EDT), năng lượng siêu liên hợp ngoại phân tử (E_{inter}) được trình bày trong Bảng 2. Để làm rõ hơn sự hình thành các tương tác bền trong các phức giữa các phân tử VOC với các bề mặt $Fe@AC$, $Zn@AC$, các orbital bị chiếm cao nhất (HOMO) và orbital không bị chiếm thấp nhất (LUMO) đối với các phức được phân tích và thể hiện trên Hình 3 và 4. Ngoài ra, giản đồ mật độ electron tổng trong các phức khảo sát được minh họa trên Hình 5.



Hình 2. Hình học topo của các phức của tương tác giữa bề mặt carbon hoạt tính với hợp chất hữu cơ (HCHO, C_2H_5OH , CH_3COCH_3)

Kết quả phân tích cho thấy ở các phức đều có sự xuất hiện các điểm tới hạn liên kết (BCP, ứng với các hình cầu màu đỏ được khoanh tròn) (Hình 2), và các vùng mật độ electron xen phủ hình thành ở các vị trí tương tác trong các phức (Hình 3, 4, 5). Điều này minh chứng thêm rằng có sự hình thành các tương tác ngoại phân tử giữa bề mặt AC và các phân tử VOC

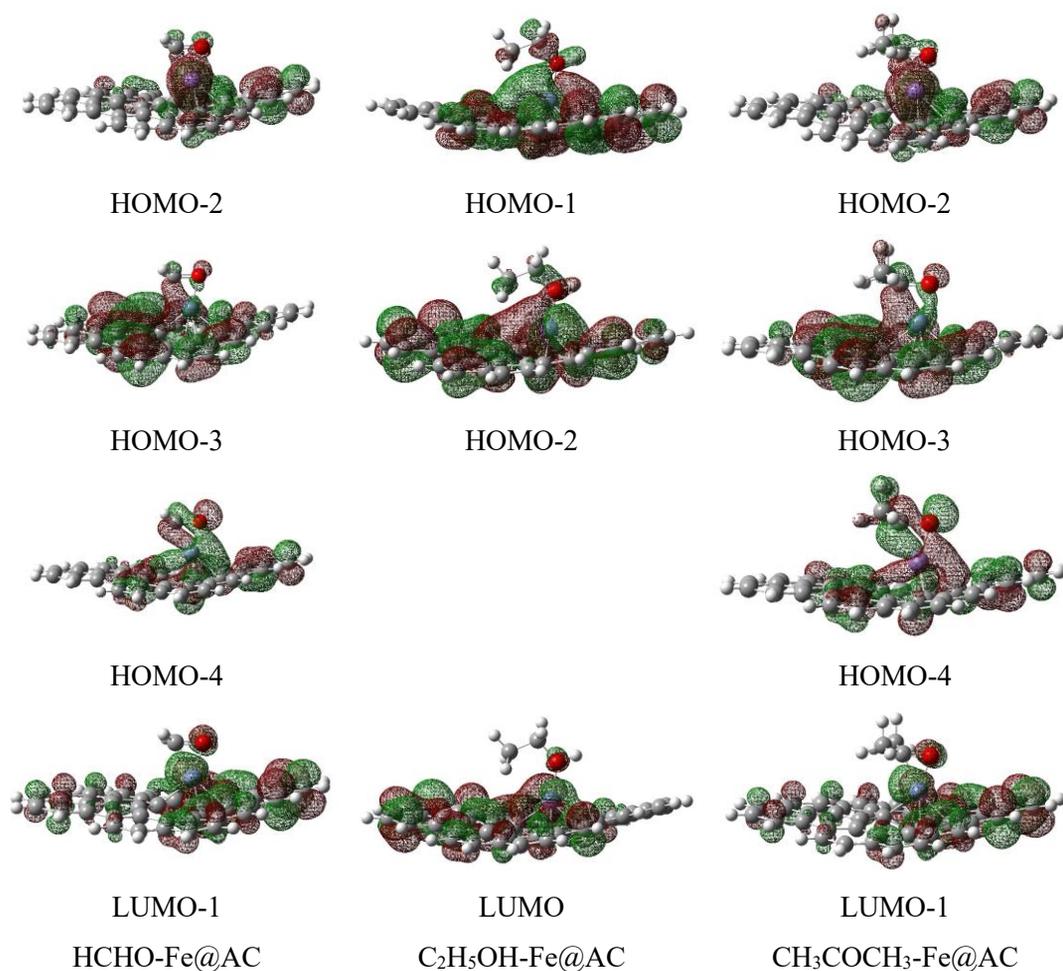
trong quá trình hấp phụ. Thêm vào đó, giá trị mật độ electron $\rho(r)$ và Laplacian của mật độ electron $\nabla^2(\rho(r))$ tại các BCP này trong khoảng 0,004-0,142 au và 0,011-0,770 au (Bảng 2). Các giá trị này đều nằm trong giới hạn đối với sự hình thành tương tác không cộng hóa trị. Vì vậy, các tương tác hình thành trong các phức khảo sát được đánh giá là các tương tác bền, không cộng hóa trị. Các tương tác trong các hệ phức giữa các phân tử VOC với bề mặt AC thuần khiết có giá trị $\rho(r)$ nhỏ, trong khoảng 0,004-0,007 au, do đó thuộc loại tương tác yếu. Đáng chú ý, các tương tác C-O...Fe/Zn và O-C...Fe trong các phức đối với bề mặt AC pha tạp Fe/Zn đều có giá trị $\rho(r)$ khá lớn (0,056-0,142 au), giá trị $H(r)$ âm (khoảng -0,002 đến -0,043 au), minh chứng rằng các tương tác này khá bền và có một phần bản chất cộng hóa trị, và bền hơn các tương tác C-H...C*/ π ở các bề mặt AC thuần khiết. Do đó, sự bổ sung các kim loại (Fe, Zn) làm tăng độ bền các tương tác, và độ bền các phức hình thành trong quá trình hấp phụ các phân tử VOC (HCHO, C₂H₅OH, CH₃COCH₃) lên trên bề mặt AC. Ngoài ra, các tương tác trong các phức đối với bề mặt AC pha tạp Fe đều có giá trị $\rho(r)$ và $\nabla^2(\rho(r))$ lớn hơn so với các tương tác tương ứng đối với bề mặt AC pha tạp Zn. Điều này khẳng định sự pha tạp Fe tăng cường khả năng hấp phụ các phân tử HCHO, C₂H₅OH, CH₃COCH₃ tốt hơn so với pha tạp Zn.

Bảng 2. Mật độ electron ($\rho(r)$, au), Laplacian ($\nabla^2(\rho(r))$, au), tổng mật độ năng lượng ($H(r)$) tại các BCP, năng lượng siêu liên hợp ngoại phân tử (E_{inter} , kJ.mol⁻¹) và trị số chuyển mật độ electron tổng (EDT, e) trong các phức khảo sát

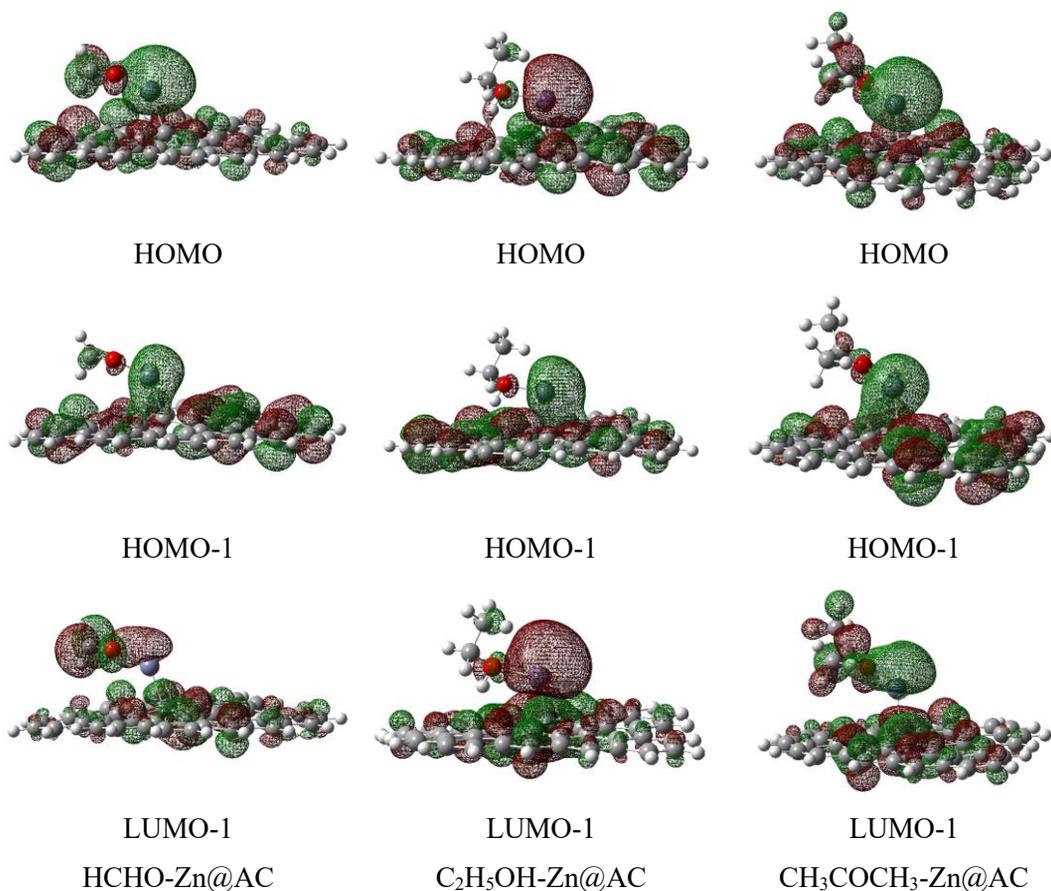
Phức	Liên kết	$\rho(r)$	$\nabla^2(\rho(r))$	$H(r)$	E_{inter}	EDT
HCHO-AC	C-H...C*/ π	0,004	0,013	0,001	0,38	0,001
	C-H...C*/ π	0,004	0,013	0,001	---	
C ₂ H ₅ OH-AC	O-H...C*/ π	0,007	0,023	0,001	0,59	-0,001
	C-H...C*/ π	0,004	0,014	0,001	2,72	
CH ₃ COCH ₃ -AC	C-H...C*/ π	0,004	0,011	0,001	2,18	0,003
HCHO-Fe@AC	C-O...Fe	0,142	0,770	-0,043	186,27	-0,370
	O-C...Fe	0,116	0,180	-0,007	80,42	
C ₂ H ₅ OH-Fe@AC	C-O...Fe	0,082	0,511	-0,002	7,41	-0,099
CH ₃ COCH ₃ -Fe@AC	C-O...Fe	0,140	0,769	-0,007	200,92	-0,322
	O-C...Fe	0,111	0,161	-0,006	40,46	
HCHO-Zn@AC	C-O...Zn	0,069	0,263	-0,019	52,01	0,179
	C-H...C*/ π	0,008	0,026	0,001	3,56	
C ₂ H ₅ OH-Zn@AC	C-O...Zn	0,059	0,228	-0,017	29,79	0,059
	O-H...C*/ π	0,021	0,057	-0,011	33,64	
CH ₃ COCH ₃ -Zn@AC	C-O...Zn	0,069	0,259	-0,019	60,29	0,076
	C-H...C*/ π	0,005	0,018	0,001	2,38	

(E_{inter} : sự chuyển mật độ electron từ LP(O)/BD(C-O) \rightarrow BD*(Fe/Zn-C*) hay BD(C*=C*) \rightarrow BD*(H-C/O))

Khi xem xét các orbital biên (Hình 3 và 4) thấy rằng, có sự chuyển (xen phủ) mật độ electron mạnh giữa các vị trí ở phân tử và bề mặt trong sự hình thành các tương tác ngoại phân tử kiểu $\text{Fe}\cdots\text{C}/\text{O}$, $\text{Zn}\cdots\text{O}$ trong các phức giữa các phân tử VOC và bề mặt Fe@AC , Zn@AC . Điều này minh chứng cho sự hình thành các tương tác ngoại phân tử trong các phức khảo sát. Sự chuyển mật độ electron trong các phức được đánh giá qua năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử E_{inter} . Kết quả Bảng 2 cho thấy các sự chuyển mật độ electron trong các phức với các giá trị E_{inter} trong khoảng 0,28-2,72 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ đối với bề mặt AC thuần khiết và 2,38-186,27 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ đối với bề mặt AC pha tạp Fe/Zn. Cụ thể, sự chuyển electron từ cặp electron riêng trên nguyên tử O (LP(O)) hay orbital liên kết BD(C-O) ở các phân tử VOC đến orbital phản liên kết $\text{BD}^*(\text{Fe}/\text{Zn}-\text{C}^*)$ trên bề mặt vật liệu có năng lượng E_{inter} khá lớn, trong khoảng 7,41-200,92 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ đối với sự hình thành các tương tác C-O \cdots Fe/Zn. Tương tự, sự chuyển mật độ electron từ các orbital liên kết $\text{BD}^*(\text{C}^*-\text{C}^*)$ (ở bề mặt AC thuần khiết và pha tạp Fe/Zn) đến $\text{BD}^*(\text{H}-\text{C}/\text{O})$ ở phân tử VOC trong sự hình thành các tương tác H \cdots C*/ π với E_{inter} trong khoảng 0,38-33,64 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Điều này cho thấy khi pha tạp kim loại như Fe/Zn lên AC dẫn đến sự hình thành nhiều tương tác bền kiểu C-O \cdots Fe/Zn ứng với các giá trị năng lượng siêu liên hợp khá lớn. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích ở AIM và sự xen phủ mật độ electron về sự hình thành các tương tác ngoại phân tử trong các phức trên.



Hình 3. Một số HOMO và LUMO đặc trưng cho sự hình thành các tương tác ngoại phân tử trong các phức khảo sát đối với bề mặt Fe@AC

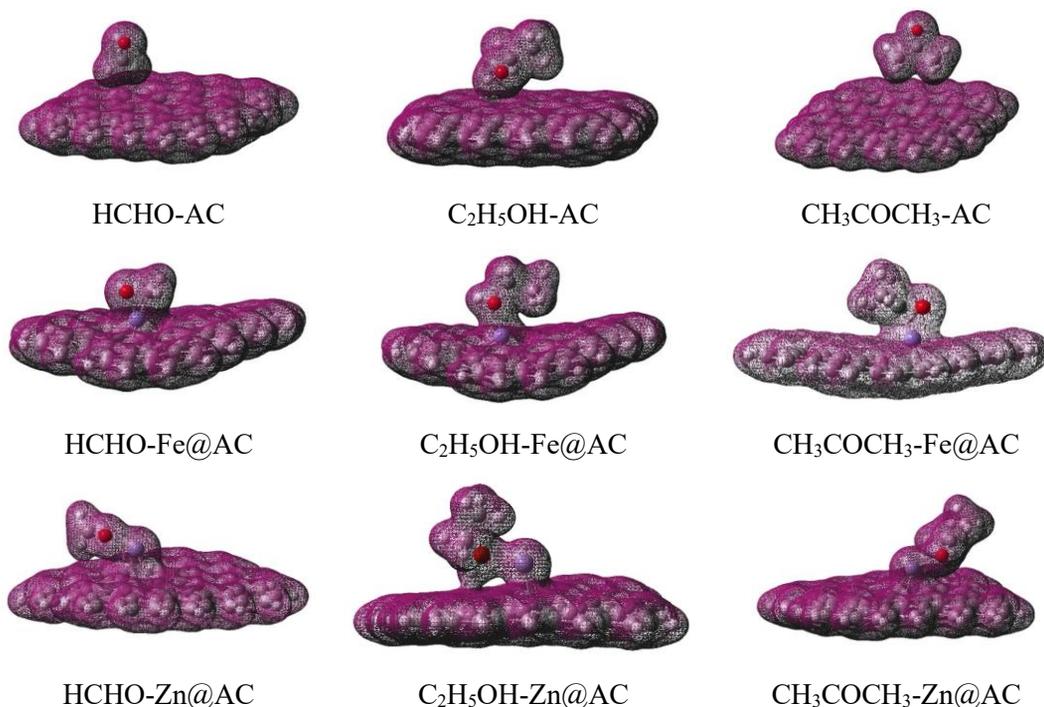


Hình 4. Một số HOMO và LUMO đặc trưng cho sự hình thành các tương tác ngoại phân tử trong các phức khảo sát đối với bề mặt Zn@AC

Đáng chú ý, khi xem xét các phân tử hữu cơ trong các hệ khảo sát, đối với bề mặt Fe@AC, các phân tử HCHO và CH₃COCH₃ chứa nhóm chức >C=O tạo nên các tương tác bền kiểu Fe...C/O, với các giá trị mật độ electron ($\rho(r)$) và Laplacian ($\nabla^2(\rho(r))$) tương ứng trong khoảng 0,111-0,142 au, 0,161-0,770 au. Các giá trị này đều lớn hơn $\rho(r)$ (0,082 au) và $\nabla^2(\rho(r))$ (0,511 au) ở các BCP Fe...O đối với sự hấp phụ C₂H₅OH. Do đó, các tương tác kiểu Fe...C/O trong phức HCHO-Fe@AC, CH₃COCH₃-Fe@AC được đánh giá bền hơn tương tác Fe...O trong phức C₂H₅OH-Fe@AC. Hơn nữa, các giá trị năng lượng E_{inter} đối với sự hình thành các tương tác ngoại phân tử trong các phức HCHO-Fe@AC, CH₃COCH₃-Fe@AC đều lớn hơn ở phức C₂H₅OH-Fe@AC. Do vậy, sự hấp phụ các phân tử HCHO và CH₃COCH₃ trên bề mặt Fe@AC tốt hơn C₂H₅OH. Ngược lại, với bề mặt Zn@AC, sự hấp phụ C₂H₅OH được đánh giá tốt hơn HCHO và CH₃COCH₃. Điều này được thể hiện rõ ở độ bền tương tác Zn...O (dựa vào mật độ electron và Laplacian) cũng như năng lượng E_{inter} ở phức C₂H₅OH-Zn@AC lớn hơn so với ở các phức HCHO-Zn@AC và CH₃COCH₃-Zn@AC (Bảng 2).

Mặt khác, các giá trị EDT trong các phức ở bề mặt AC đều khá nhỏ, thể hiện cho sự chuyển mật độ electron từ bề mặt AC sang các phân tử và chiều ngược lại gần như xấp xỉ nhau và khá yếu (tương ứng các giá trị E_{inter} nhỏ). Đối với bề mặt Zn@AC, giá trị EDT trong khoảng 0,059-0,179 e, minh chứng cho sự chuyển electron từ các phân tử VOC sang bề mặt Zn@AC chiếm ưu thế hơn sự chuyển ngược lại từ bề mặt vật liệu sang các phân tử. Đối với phức với bề mặt Fe@AC, giá trị EDT thu được trong khoảng -0,099 đến -0,370 e, được hiểu do sự chuyển mật độ electron từ bề mặt Fe@AC đến các vị trí phân tử VOC khảo sát mạnh hơn so

với chiều ngược lại. Sự chuyển mật độ electron ở các phức đối với bề mặt Fe@AC, Zn@AC lớn hơn nhiều so với bề mặt AC thuần khiết (như được thể hiện trên Hình 5) chứng tỏ các tương tác ngoại phân tử trong các phức ở bề mặt pha tạp Fe/Zn bền hơn so với bề mặt AC thuần khiết.



Hình 5. Giải đồ mật độ electron tổng ở các phức trong các hệ khảo sát

4. Kết luận

Sử dụng phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ, các dạng hình học bền của sự hấp phụ các phân tử hữu cơ dễ bay hơi (VOC) gồm HCHO, C₂H₅OH và CH₃COCH₃ lên trên bề mặt carbon hoạt tính (AC) ở dạng thuần khiết và pha tạp kim loại Fe/Zn được xác định và phân tích chi tiết. Sự sắp xếp, tương tác giữa các phân tử VOC lên bề mặt AC tập trung chủ yếu tại tâm các vòng carbon và tại các vị trí nguyên tử pha tạp Fe/Zn. Năng lượng hấp phụ tính được của các phức đều âm lớn, trong khoảng -6,2 kJ.mol⁻¹ đến -292,7 kJ.mol⁻¹. Kết quả chỉ ra rằng việc pha tạp kim loại (Fe, Zn) lên bề mặt AC thu được các phức bền với năng lượng hấp phụ âm lớn hơn so với bề mặt AC thuần khiết. Đáng chú ý, sự pha tạp Fe tăng cường khả năng hấp phụ các phân tử hữu cơ khảo sát tốt hơn so với việc pha tạp Zn, và tốt hơn nhiều so với bề mặt AC thuần khiết. Ngoài ra, kết quả phân tích cho thấy, các quá trình hấp phụ các phân tử VOC trên bề mặt AC thuần khiết thuộc loại hấp phụ vật lý, trong khi đó đối với bề mặt AC pha tạp Fe/Zn được đánh giá là hấp phụ hóa học. Sự hấp phụ các phân tử HCHO, CH₃COCH₃ trên bề mặt Fe@AC mạnh hơn C₂H₅OH. Ngược lại, sự hấp phụ C₂H₅OH mạnh hơn HCHO, CH₃COCH₃ đối với bề mặt Zn@AC.

Phân tích hình học topo theo thuyết AIM, và sự chuyển mật độ electron, năng lượng bền hóa bậc hai theo cách tiếp cận NBO cho thấy có sự hình thành các tương tác bền giữa bề mặt AC thuần khiết và pha tạp Fe/Zn với các phân tử VOC trong các hệ khảo sát. Hầu hết các tương tác này là các tương tác yếu không cộng hóa trị. Đặc biệt, các tương tác C-O...Fe/Zn xuất hiện trong các phức ở bề mặt AC pha tạp Fe/Zn khá bền, mang một phần bản chất cộng hóa trị, đóng góp chính vào độ bền các phức.

Tài liệu tham khảo

- Aksu, Z., & Yener, J. (2001). A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Manage*, 21(8), 695-702. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00006-X](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00006-X).
- Almujaybil, M. J., Abunaser, D. F. M., Gouda, M., Khalaf, M. M., Mohamed, I. M. A., El-Lateef, & H. M. A. (2022). Facile Synthesis of Fe(0)@Activated Carbon Material as an Active Adsorbent towards the Removal of Cr (VI) from Aqueous Media. *Catalysts*, 12, 515. <https://doi.org/10.3390/catal12050515>.
- Chen, T., Fu, C., Liu, Y., Pan, F., Wu, F., You, Z., & Li, J. (2021). Adsorption of volatile organic compounds by mesoporous graphitized carbon: Enhanced organophilicity, humidity resistance, and mass transfer. *Separation and Purification Technology*, 264, 118464. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118464>.
- Chen, X., Xu, L., Liu, L. L., Zhao, L. S., Chen, C. P., Zhang, Y., & Wang, X. C. (2017). Adsorption of formaldehyde molecule on the pristine and transition metal doped graphene: First-principles study. *Applied Surface Science*, 396, 1020–1025. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.080>.
- Dronskowski, R. (2006). *Computational Chemistry of Solid State Materials: A Guide for Materials Scientists, Chemists, Physicists and Others*. Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Dursun, G., Cicek, H., & Dursun, A. (2005). Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. *Journal of Hazardous Materials B*, 125(1-3), 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.023>.
- Fan, X., Zhao J., Cheng C., Xu, Y., & Zhang, H. (2023). Engineered Fe-doped activated carbon from industry waste for peroxymonosulfate activation: Performance and mechanism. *Separation and Purification Technology*, 325, 124607. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124607>.
- Fatemeh, S., Negar, S., Worawit, W., Ronbanchob, A., & Aree, C. (2024). Adsorption of volatile organic compounds on biochar: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 182, 559–578. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.11.071>.
- Frisch, M. J. et al. (2010). *Gaussian 09*. US: Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Gao, X., Zhou, Q., Wang, J., Xu, L., & Zeng, W. (2020). Adsorption of SO₂ molecule on Ni-doped and Pd-doped graphene based on first-principle study. *Applied Surface Science*, 517, 146180. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146180>.
- Goncharuk, V. V., Kucheruk, D. D., Kochkodan, V. M., & Badekha, V. P. (2002). Removal of organic substances from aqueous solutions by reagent enhanced reverse osmosis. *Desalination*, 143(1), 45-51. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00220-5).
- Hamid, R., Mojgan, H. M., Parthasarathi, M., Amanda, L.-L., & Majid, S. (2020). Emissions of volatile organic compounds from crude oil processing – Global emission inventory and environmental release. *Science of the Total Environment*, 727, 138654. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138654>.
- Le, M. C., Le, V. K., & Nguyen, N. H. (2013). Theoretical study on the adsorption of phenol on activated carbon using density functional theory. *Journal of Molecular Modeling*, 19, 4395-4402. <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1950-5>.
- Nguyen, N. H., Nguyen, T. T. H., Le, V. K., & Le, M. C. (2015). Theoretical study of carbon dioxide activation by metals (Co, Cu, Ni) supported on activated carbon. *Journal of Molecular Modeling*, 21(322), 1-9. <https://doi.org/10.1007/s00894-015-2864-1>.
- Park, K. H., Balathanigaimani, M. S., Shim, W. G., Lee, J. W., & Moon, H. (2010). Adsorption characteristics of phenol on novel corn grain-based activated carbons. *Microporous and*

- Mesoporous Materials*, 127(1-2), 1-8.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.06.032>.
- Popelier, P. L. A. (2000). *Atom in Molecules*. UK: Pearson Education Ltd., Essex.
- Ren, S., Yang, X., Zhang, W., & Zhao, Z. (2022). Preparation, characterization and performance of a novel magnetic Fe-Zn activated carbon for efficient removal of dyes from wastewater. *Journal of Molecular Structure*, 1274, 134407. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134407>
- Rengaraj, S., Moon, S. H., Sivabalan, R., Arabindoo, B., & Murugesan, V. (2002). Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Manage*, 22(5), 543-548. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00016-2](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00016-2).
- Salame, I. I., & Badosz, T. J. (2003). Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264(2), 307-312. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00420-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00420-X).
- Shen, H., Zou, X., Yang, H., Zhong, W., Wang, Y., Wang, S., & Deng, M. (2021). Adsorption of Organic Molecules and Surfactants on Graphene: A Coarse-Grained Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(2), 700-711. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c11111>.
- Timothy, O. A., Opeyemi, A. O., & Damian, C. O. (2021). Adsorption and photocatalytic removal of Rhodamine B from wastewater using carbon-based materials. *FlatChem*, 29, 100277. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100277>.
- Wagner, R., Bag, S., Trunzer, T., Garcia, P. F., Wenzel, W., Berensmeier, S., & Franzreb, M. (2021). Adsorption of organic molecules on carbon surfaces: Experimental data and molecular dynamics simulation considering multiple protonation states. *Journal of Colloid and Interface Science*, 589, 424-437. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.107>.
- Weinhold, F. et al. (2001). *GenNBO 5.G*. US: Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI.
- Xiao, W., Jiang, X., Liu, X., Zhou, W., Garba, Z. N., Lawan, I., & Yuan, Z. (2020). Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials. *Journal of Cleaner Production*, 124773. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124773>.
- Yafei, S. (2023). Biomass-derived porous carbons for sorption of Volatile organic compounds (VOCs). *Fuel*, 336, 126801. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126801>.
- Zhou, J., Saeidi, N., Wick, L. Y., Kopinke, F. D., & Georgi, A. (2021). Adsorption of polar and ionic organic compounds on activated carbon: Surface chemistry matters. *Science of the Total Environment*, 794, 148508. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148508>.
- Zhou, K., Ma, W., Zeng, Z., Ma, X., Xu, X., Guo, Y., & Li, L. (2019). Experimental and DFT study on the adsorption of VOCs on activated carbon/metal oxides composites. *Chemical Engineering Journal*, 372, 1122-113. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.218>.