

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC HẠT NANO TiO₂ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ DỰA TRÊN LIÊN KẾT MẠNH

STUDY OF TiO₂ NANOPARTICLES' STRUCTURE USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY BASED TIGHT BINDING METHOD

Phan Thanh Hùng¹

Tóm tắt – Cấu trúc của các hạt nano TiO₂ với cấu hình và kích thước khác nhau từ 0,8 nm đến 2,7 nm ở pha anatase và rutile được nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ dựa trên liên kết mạnh (DFTB). Kết quả cho thấy độ bền cấu trúc của các hạt anatase kém hơn các hạt rutile. Qua số liệu tính toán tính chất điện tử của hạt: các hạt rutile có độ rộng vùng cấm tiến dần đến khối khi kích thước tăng, còn độ rộng vùng cấm các hạt anatase thay đổi không tuân theo quy luật nào. Qua tính toán năng lượng tạo thành: năng lượng tạo thành của các hạt càng nhỏ khi kích thước của các hạt càng lớn. Những kết quả của đề tài này nhằm cung cấp những định hướng hữu ích cho việc chế tạo các hạt nano TiO₂ trong thực nghiệm.

Từ khóa: cấu trúc hạt nano TiO₂, đặc tính điện tử của TiO₂, phương pháp DFTB.

Abstract – The different structure and size of TiO₂ nanoparticles ranging from 0.8 nm to 2.7 nm with two different phases of anatase and rutile were studied by Density Functional theory based Tight Binding (DFTB) method. The results showed that the stability of the rutile phase was better than that of the anatase phase. Based on calculation of the electronic properties of particles, the energy band gap of rutile particles was comparable to that of bulk structure. In contrast, the energy band gap of the anatase changed irregularly. Moreover, the formation energy that

was used for forming the particles was inversely proportional to their size based on computation of energy. The results provided useful instructions for practical applications in fabrication of TiO₂ nanoparticles.

Keywords: structure of TiO₂ nanoparticles, Electronic properties of TiO₂, DFTB method.

I. GIỚI THIỆU

Titanium Oxide là một hợp chất hóa học tự nhiên dạng ôxít của titan có công thức là TiO₂. TiO₂ còn được gọi là titani trắng, có điểm nóng chảy là 1.843 °C, mật độ: 4,23 g/cm³; khối lượng phân tử: 79,866 g/mol, điểm sôi: 2.972 °C. Những đặc tính trên cho thấy TiO₂ là loại vật liệu đặc biệt, có nhiều ưu điểm vượt trội: nhẹ, độ nóng chảy cao (bền nhiệt), ít chịu tác dụng hóa học (bền hóa), chịu mài mòn, có độ cứng lớn, ít nứt gãy, ở dạng bột màu hay dạng kim loại vẫn là nguyên liệu quý để chế tạo ra các sản phẩm cao cấp mang các tính chất tốt, TiO₂ có tính chất xúc tác quang tốt và là năng lượng sạch,... [1], [2]. Với những đặc tính ưu việt nêu trên, TiO₂ được xem là vật liệu với kích thước nano sáng giá trong ngành công nghệ nano mà các nhà khoa học trên thế giới đang đặc biệt quan tâm, chú ý tới. Cấu trúc TiO₂ dưới dạng hạt, tồn tại hai hiệu ứng đặc biệt là hiệu ứng bề mặt và hiệu ứng kích thước [3], [1]. Vì thế, hạt nano TiO₂ hứa hẹn nhiều tiềm năng cho việc nghiên cứu và ứng dụng trong khoa học và công nghệ. Đã có nhiều nghiên cứu bằng thực nghiệm và lý thuyết ở trong và ngoài nước về sự ảnh hưởng của đặc tính cấu trúc hạt nano TiO₂ lên các đặc tính lí, hóa của chúng, tuy nhiên các nhóm chỉ nghiên

¹Bộ môn Khoa học Vật liệu, Khoa Hóa học Ứng dụng, Trường Đại học Trà Vinh

Email: phanthanhhung84@tvu.edu.vn

Ngày nhận bài: 02/6/2017; Ngày nhận kết quả bình duyệt: 19/7/2017; Ngày chấp nhận đăng: 07/9/2017

cứ các hạt ở kích thước lớn (d : 8-21nm) [4], [5], [6], [7] và (d : 2-5nm) bằng phương pháp động lực học phân tử (MD) [1] hoặc với kích thước rất nhỏ ($d < 1$ nm) [8], còn với kích thước (d : 0.8-2.7nm) bằng phương pháp DFTB thì chưa được đề cập tới. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu cấu trúc hạt nano TiO_2 theo hai pha anatase và rutile tương ứng với các kích thước và hình dạng khác nhau (d : 0.8-2.7nm).

II. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

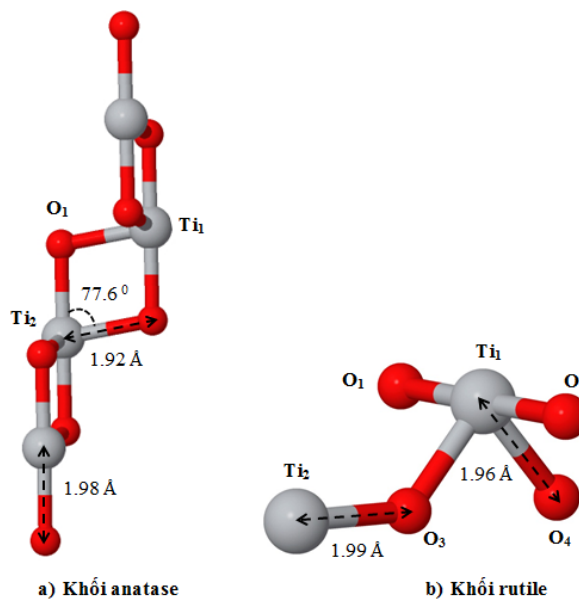
Để tạo ra các cấu trúc hạt nano TiO_2 , trước tiên chúng tôi thiết lập mô hình khối bằng cách lấy các hằng số mạng và tọa độ các nguyên tử trong một ô cơ sở từ thực nghiệm [9], [10]. Sau đó, chúng tôi tiến hành hồi phục chúng bằng chương trình tính toán DFTB+ để tìm các thông số cấu trúc sao cho năng lượng tạo thành của hệ là cực tiểu. Kết quả chúng tôi thu được mô hình khối mà ô cơ sở của chúng được mô tả ở mục 2.1 theo lý thuyết DFTB. Từ mô hình cấu trúc khối này, chúng tôi xây dựng mô hình các cấu trúc hạt (hình 2) bằng cách cắt chúng theo các hướng khác nhau.

A. Cấu trúc khối TiO_2

Ô cơ sở anatase (Hình 1) gồm 12 nguyên tử (trong đó gồm 4 nguyên tử Titan và 8 nguyên tử O), khoảng cách giữa Ti-Ti là 3.04 Å, khoảng cách giữa Ti-O là 1,98 Å và 1.92 Å. Các góc tạo bởi O-Ti-O là 77.6° và góc tạo bởi $\text{Ti}_1\text{-O}_1\text{-Ti}_2$ bằng 102.40. Hằng số mạng được mô tả ở bảng 1.

Ô cơ sở rutile (Hình 1) gồm 6 nguyên tử (trong đó gồm 2 nguyên tử Titan và 4 nguyên tử O). Khoảng cách giữa các nguyên tử $\text{Ti}_1\text{-Ti}_2$ là 3.59 Å, lớn hơn khoảng cách giữa các nguyên tử O-Ti ($\text{Ti}_2\text{-O}_3 = \text{Ti}_1\text{-O}_1 = \text{Ti}_1\text{-O}_2 = 1.99$ Å, và $\text{Ti}_1\text{-O}_4 = \text{Ti}_1\text{-O}_3 = 1.96$ Å). Khối rutile có tính đối xứng cao, nguyên tử O_1 và O_2 đối xứng qua Ti, các góc tạo bởi O-Ti-O đều là 900 và góc tạo bởi Ti-O-Ti là 130.90. Hằng số mạng được mô tả ở bảng 1.

Qua số liệu từ Bảng 1, ta thấy hằng số mạng của anatase và rutile được tính bằng phương pháp DFTB và tính từ thực nghiệm có sai số nhỏ và không đáng kể (sai số đối với hằng số a là 2.7%, c là 1.7%). Điều này cho thấy mô hình



Hình 1: Mô hình cấu trúc ô cơ sở anatase và rutile. Hình cầu màu trắng là nguyên tử Titan và hình cầu màu đỏ là nguyên tử Oxygen

cấu trúc khối được tính là phù hợp và đúng với thực nghiệm.

B. Thiết lập mô hình hạt nano TiO_2 ở pha anatase và rutile

Các hạt nano TiO_2 được tạo ra từ cấu trúc khối mà ô cơ sở đã được hiển thị như Hình 1, bằng cách cắt cấu trúc khối này theo các hướng khác nhau để tạo ra các cấu trúc hạt nano theo hai pha anatase và rutile. Sau đó hồi phục các cấu trúc hạt nano được tạo ra này bằng gói công cụ DFTB-plus.

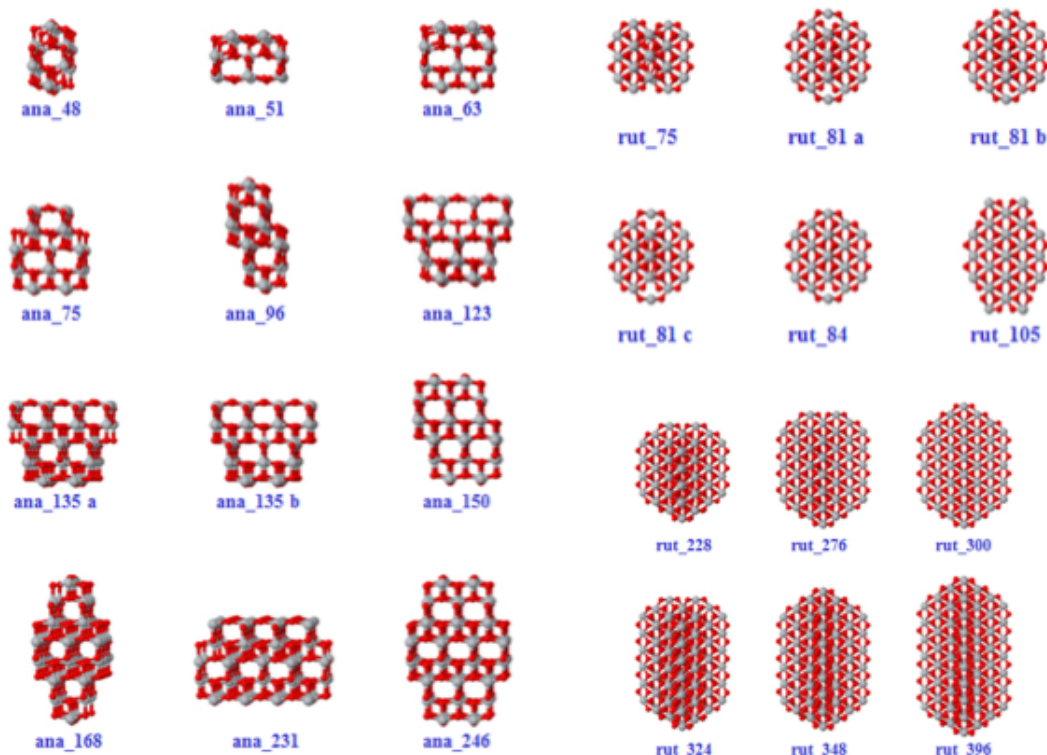
Các mô hình anatase và rutile từ Hình 2 được tạo ra phải đảm bảo số nguyên tử Titan và Oxy theo tỉ lệ 1: 2, các mô hình anatase thường có 6 mặt: (100), (-100), (010), (0-10), (001) và (00-1); còn các mô hình của rutile được tạo ra đều có 6 mặt (110), (-110), (-1-10), (1-10), (001) và (00-1). Để đảm bảo số nguyên tử Titan và Oxy của từng mô hình đúng theo tỉ lệ 1:2, chúng tôi đã loại bỏ các nguyên tử Titan và Oxy trên các bề mặt và các cạnh của mô hình.

C. Cấu trúc tinh thể hạt nano TiO_2

Các hạt anatase (Hình 3) sau khi được hồi phục hình dạng có sự thay đổi nhiều, do sau khi hồi

Bảng 1: Bảng hằng số mạng của anatase và rutile theo số liệu thực nghiệm [9], [10] và theo tính toán bằng phương pháp DFTB

Hằng số mạng	a (Å)		c (Å)		u (Å)	
	Thực nghiệm	DFTB	Thực nghiệm	DFTB	Thực nghiệm	DFTB
anatase	3.785	3.890	9.514	9.366	0.2066	0.214
rutile	4.593	4.671	2.958	2.997	0.3053	0.301



Hình 2: Mô hình cấu trúc các hạt anatase và rutile ban đầu. Hình cầu màu trắng là nguyên tử Titan và hình cầu màu đỏ là nguyên tử Oxygen.

phục các nguyên tử ở các lớp bề mặt được sắp xếp lại dẫn đến kích thước và hình dạng của các hạt trước và sau hồi phục bị thay đổi (Bảng 2).

Các hạt anatase được khảo sát có số nguyên tử từ 48 nguyên tử đến 246 nguyên tử, ban đầu có kích thước nhỏ nhất là 3.8 Å, và lớn nhất là 17.9 Å, sau khi hồi phục hạt có kích thước nhỏ nhất là 3.4 Å, và lớn nhất là 19.0 Å. Nhìn chung kích thước của các hạt tăng dần tỉ lệ thuận với số nguyên tử của chúng. Nhưng các hạt sau khi hồi phục thường có kích thước lớn hơn so với ban đầu, do các nguyên tử oxy trong cấu trúc có xu hướng xuất hiện trên bề mặt, điều này không những dẫn đến sự thay đổi kích thước mà làm

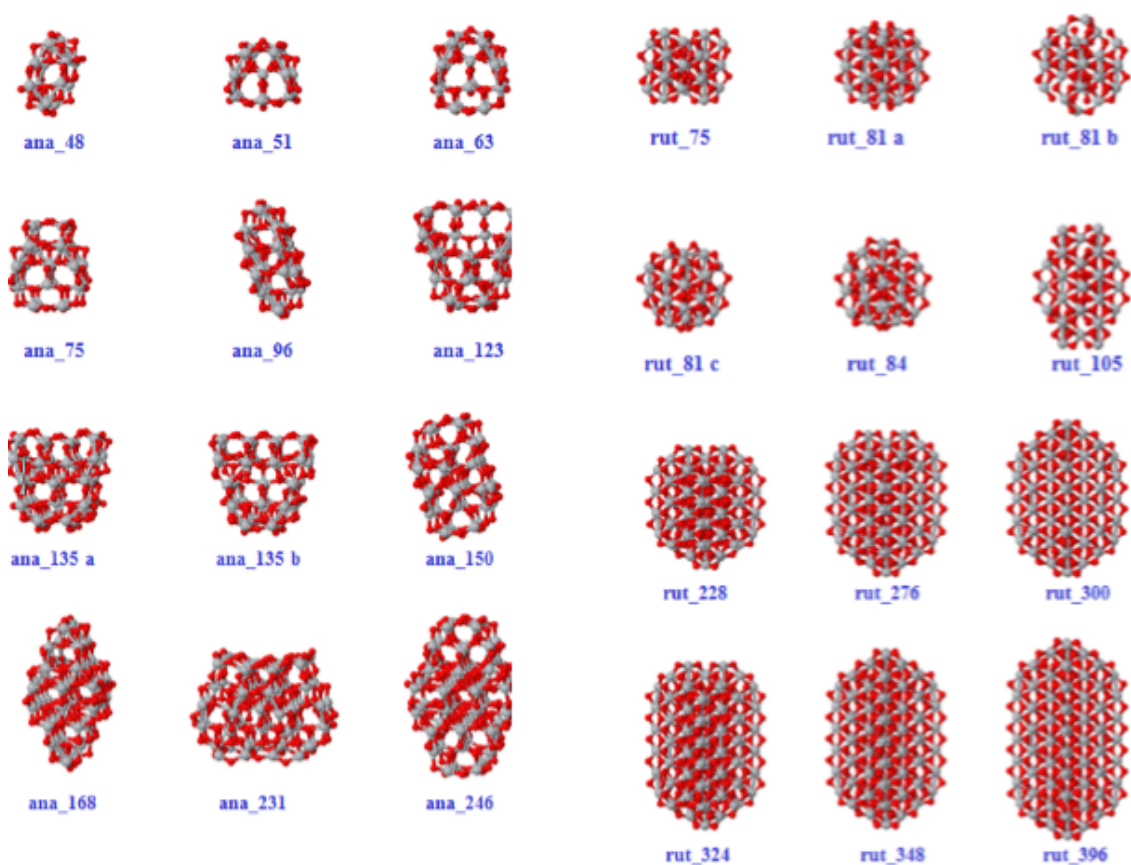
biến dạng của các hạt sau khi được hồi phục.

Mô hình cấu trúc của 12 hạt rutile sau khi được hồi phục (Hình 3), so với hình dạng ban đầu, hình dạng sau khi hồi phục ít thay đổi hơn so với các hạt anatase.

Bảng 3, các hạt rutile có số nguyên tử từ 75 nguyên tử đến 396 nguyên tử, ban đầu có kích thước nhỏ nhất là 9.0 Å và lớn nhất là 27.0 Å, sau khi hồi phục hạt có kích thước nhỏ nhất là 8.8 Å, và lớn nhất là 26.9 Å, cho thấy kích thước các hạt rutile ban đầu và sau khi được hồi phục thay đổi không đáng kể, điểm này khác với kích thước ban đầu và sau khi hồi phục của các hạt anatase.

Bảng 2: Bảng số liệu kích thước của các hạt anatase trước và sau khi hồi phục

Hạt	Trước hồi phục		Sau hồi phục	
	d_{max} (Å)	d_{min} (Å)	d_{max} (Å)	d_{min} (Å)
ana_48	9.5	3.8	10.2	6.3
ana_51	7.8	5.4	7.7	3.4
ana_63	7.8	7.7	9.5	7.6
ana_75	10.1	7.8	10.1	8.5
ana_96	13.0	5.7	12.8	7.4
ana_123	11.7	10.1	12.2	11.5
ana_135a	11.7	10.1	11.7	11.3
ana_135b	11.7	10.1	11.6	11.5
ana_150	13.0	9.5	14.4	10.3
ana_168	17.9	7.6	18.1	9.1
ana_231	15.6	10.1	16.7	12.7
ana_246	17.9	11.4	19.0	12.8



Hình 3: Mô hình cấu trúc các hạt anatase và rutile sau khi hồi phục. Hình cầu màu trắng là nguyên tử Titan và hình cầu màu đỏ là nguyên tử Oxygen

Bảng 3: Bảng số liệu kích thước của các hạt rutile trước và sau khi hồi phục

Hạt	Trước hồi phục		Sau hồi phục	
	d_{max} (Å)	d_{min} (Å)	d_{max} (Å)	d_{min} (Å)
rut_75	11.2	9.0	11.4	8.8
rut_81a	12.0	11.2	11.0	10.5
rut_81b	12.0	11.2	11.5	11.3
rut_81c	12.0	11.2	11.6	10.7
rut_84	12.0	11.2	11.4	11.0
rut_105	15.0	11.2	14.9	11.3
rut_228	16.5	15.9	16.4	15.9
rut_276	15.9	15.0	19.3	16.0
rut_300	21.0	15.9	20.8	15.9
rut_324	22.5	15.9	22.3	15.9
rut_348	24.0	15.9	23.9	15.9
rut_396	27.0	15.9	26.9	15.9

D. Năng lượng tạo thành của hạt nano TiO_2

Năng lượng tạo thành của hạt nano TiO_2 được tính theo công thức sau [1]:

$$E_s = \frac{N \cdot (E_{pot}^{nano} - E_{pot}^{bulk})}{A}$$

Trong đó: E_{pot}^{nano} là thế năng tính trên từng nguyên tử của hạt nano; E_{pot}^{bulk} là thế năng tính trên từng nguyên tử của mô hình khối, N là số nguyên tử của hạt, A là diện tích của hạt và E_s là năng lượng tạo thành của hạt.

Từ Bảng 4, ta thấy rằng thông thường diện tích của các hạt tỉ lệ thuận với số nguyên tử, thế năng trên từng nguyên tử của hạt thì có sự thay đổi nhỏ. Nhưng năng lượng tạo thành của các hạt thì tỉ lệ nghịch với số nguyên tử, kích thước và hình dạng của các hạt. Như vậy, hạt có số nguyên tử, kích thước càng lớn thì năng lượng tạo thành càng nhỏ và các hạt này dễ dàng tạo ra hơn trong thực nghiệm.

Các số liệu (Bảng 5) cho thấy, thế năng trên từng nguyên tử của hạt tỉ lệ thuận với diện tích của hạt, năng lượng tạo thành thì tỉ lệ nghịch với diện tích và số nguyên tử của hạt (có tính chất giống như các hạt anatase), điều này cho thấy năng lượng tạo thành phụ thuộc vào cấu trúc của chúng, các hạt có kích thước càng lớn thì càng dễ được tạo ra trong thực nghiệm.

So sánh năng lượng tạo thành của các hạt anatase (Bảng 4) và rutile (Bảng 5) cho thấy, mặc dù năng lượng ở từng dạng pha khác nhau tỉ lệ nghịch với kích thước và diện tích của chúng, nhưng khi so sánh giữa hai pha trên cùng số nguyên tử thì thông thường diện tích và kích thước của các hạt rutile nhỏ hơn so với anatase (các hạt rutile có diện tích lớn nhất là $112,1 \text{ \AA}^2$ tương ứng với 396 nguyên tử và nhỏ nhất là $24,7 \text{ \AA}^2$ tương ứng với 75 nguyên tử, các hạt anatase có diện tích lớn nhất là $104,3 \text{ \AA}^2$ tương ứng với 246 nguyên tử và nhỏ nhất là $15,6 \text{ \AA}^2$ tương ứng với 48 nguyên tử), nhưng năng lượng tạo thành của các hạt rutile thì lớn hơn anatase tính trên cùng tỉ lệ số nguyên tử (năng lượng tạo thành của các hạt rutile $E_{Smax} = 2,68(\text{J/m}^2)$ và $E_{Smin} = 1,50(\text{J/m}^2)$, các hạt anatase $E_{Smax} = 2,44(\text{J/m}^2)$ và $E_{Smin} = 0,82(\text{J/m}^2)$). Điều này cho thấy, nếu xét trên cùng tỉ lệ số nguyên tử giữa hai hạt tương ứng với hai pha anatase và rutile thì các hạt anatase sẽ dễ tạo ra hơn so với rutile, điều này đúng với tính chất của hạt trong thực nghiệm vì rutile là dạng thù hình phổ biến nhất và bền vững nhất, anatase chuyển sang rutile khi được gia nhiệt [2].

Bảng 4: Bảng số liệu kích thước của các hạt rutile trước và sau khi hồi phục

Hạt	Diện tích A (Å ²)	E_{pot}^{nano} (eV)	E_{pot}^{bulk} (eV)	E_S (J/m ²)
ana_48	15.6	-70.40	-70.84	2.18
ana_51	19.2	-70.37	-70.84	1.99
ana_63	23.9	-70.36	-70.84	2.03
ana_75	25.9	-70.32	-70.84	2.44
ana_96	28.3	-70.53	-70.84	1.70
ana_123	44.4	-70.42	-70.84	1.86
ana_135a	48.0	-70.53	-70.84	1.42
ana_135b	48.0	-70.55	-70.84	1.33
ana_150	50.1	-70.59	-70.84	1.21
ana_168	58.5	-70.55	-70.84	1.34
ana_231	90.0	-70.59	-70.84	1.05
ana_246	104.3	-70.63	-70.84	0.82

Bảng 5: Bảng số liệu năng lượng tạo thành của các hạt rutile

Hạt	Diện tích A (Å ²)	E_{pot}^{nano} (eV)	E_{pot}^{bulk} (eV)	E_S (J/m ²)
rut_75	24.7	-70.38	-70.93	2.68
rut_81a	25.0	-70.42	-70.93	2.67
rut_81b	25.3	-70.42	-70.93	2.64
rut_81c	24.9	-70.41	-70.93	2.72
rut_84	30.1	-70.46	-70.93	2.12
rut_105	32.1	-70.43	-70.93	2.64
rut_228	64.7	-70.62	-70.93	1.79
rut_276	74.4	-70.64	-70.93	1.76
rut_300	81.7	-70.64	-70.93	1.70
rut_324	89.3	-70.65	-70.93	1.64
rut_348	103.1	-70.66	-70.93	1.50
rut_396	112.1	-70.67	-70.93	1.52

E. Tính chất điện tử của hạt nano TiO₂

Qua bảng số liệu về độ rộng vùng cấm của các hạt anatase và rutile (Bảng 6), bề rộng vùng cấm của khối anatase là 3.2 eV và khối rutile là 3.1 eV. Vùng cấm của các hạt anatase có giá trị từ 2.1 eV đến 3.3 eV, có những hạt có cùng năng lượng bị giãn ra và có những hạt có vùng cấm bị giảm lại không tuân theo quy luật nào so với cấu trúc khối. Hạt rutile có vùng cấm từ 2.2 eV đến

2.8 eV, các hạt có kích thước càng lớn thì giá trị vùng cấm gần bằng với cấu trúc khối của nó. Điều này cho thấy rằng, sự thay đổi kích thước và cấu trúc của các hạt anatase mạnh hơn sự thay đổi của các hạt rutile hay hạt rutile có cấu trúc bền hơn so với anatase, kết quả này phù hợp với sự thay đổi cấu trúc của các hạt anatase và rutile trước và sau khi hồi phục (Hình 2 và Hình 3).

Bảng 6: Bảng số liệu độ rộng vùng cấm của các hạt anatase và rutile

Anatase		Rutile	
Hạt	E_g (eV)	Hạt	E_g (eV)
ana_48	3.3	rut_75	2.2
ana_51	3.2	rut_81a	2.5
ana_63	2.7	rut_81b	2.4
ana_75	2.4	rut_81c	2.4
ana_96	3.1	rut_84	2.5
ana_123	2.4	rut_105	2.2
ana_135a	2.9	rut_228	2.8
ana_135b	2.8	rut_276	2.8
ana_150	3.0	rut_300	2.7
ana_168	3.1	rut_324	2.8
ana_231	2.1	rut_348	2.8
ana_246	2.8	rut_396	2.7
Khối	3.2	Khối	3.1

III. KẾT LUẬN

Thông qua phương pháp DFTB, chúng tôi đã mô phỏng được cấu trúc và tính toán các tính chất điện tử của các hạt nano TiO_2 theo hai pha anatase và rutile. Từ cấu trúc khối của anatase và rutile này, chúng tôi cắt theo các hướng tùy ý nhằm tạo ra các cấu trúc dạng hạt có các kích thước và hình dạng khác nhau. Các cấu trúc hạt nano được tạo ra có kích thước từ 8 Å, đến 27 Å, được hồi phục bằng phương pháp DFTB ở nhiệt độ 0K.

Từ sự thay đổi về cấu trúc của các hạt trước và sau khi được hồi phục cho thấy, độ bền cấu trúc của các hạt anatase kém hơn các hạt rutile.

Qua số liệu tính toán tính chất điện tử của hạt: các hạt rutile có độ rộng vùng cấm tiến dần đến khối khi kích thước tăng còn độ rộng vùng cấm các hạt anatase thay đổi không tuân theo quy luật nào.

Qua tính toán năng lượng tạo thành: năng lượng tạo thành của các hạt càng nhỏ khi kích thước của các hạt càng lớn. Những kết quả của đề tài này là cơ sở để định hướng cho việc chế tạo trong thực nghiệm các hạt nano TiO_2 với các pha và cấu trúc khác nhau, hứa hẹn nhiều tiềm năng về ứng dụng trong khoa học và công nghệ.

Triển vọng nghiên cứu tiếp theo: bài báo này là một phần trong chương trình nghiên cứu hạt nano TiO_2 bằng phương pháp DFTB. Các kết quả mô

phỏng từ bài báo được sử dụng trong việc tiến hành mô phỏng động lực học phân tử sẽ được tiếp tục nghiên cứu một cách đầy đủ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Ngô Huỳnh Bửu Trọng, Võ Văn Hoàng. *Các đặc điểm cấu trúc hạt nano TiO_2 pha lỏng và vô định hình*. Trường Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh; 2012.
- [2] Phan Đình Tuấn. *Nghiên cứu chế tạo bột TiO_2 kích thước nanomet và ứng dụng*. Trường Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh; 2010.
- [3] La Vũ Thùy Linh. *Công Nghệ Nano – cuộc cách mạng trong khoa học kỹ thuật thế kỷ 21. Tạp chí Khoa học và ứng dụng Trường Đại học Tôn Đức Thắng*. 2010;12:47–49.
- [4] Othman S H, Rashid S A, Ghazi T I M, Abdullah N. Effect of Postdeposition Heat Treatment on the Crystallinity, Size, and Photocatalytic Activity of TiO_2 Nanoparticles Produced via Chemical Vapour Deposition. *Journal of Nanomaterials*. 2010;p. 10.
- [5] Ricci P C, Carbonaro C M, Stagi L, Salis M, Casu A, Enzo S, et al. Anatase-to-Rutile Phase Transition in TiO_2 Nanoparticles Irradiated by Visible Light. *American Chemical Society*. 2013;117(15):7850–7857.
- [6] Senic Z, Bauk S, Vitorovic-Todorovic M, Pajic Natasa, Samolov A, Rajic D. Application of TiO_2 Nanoparticles for Obtaining Self- Decontaminating Smart Textiles. *Scientific Technical Review*. 2013;61:63–72.
- [7] Zhang H, Banfield J F. *Size Dependence of the Kinetic Rate Constant for Phase Transformation in TiO_2 Nanoparticles*, *Chem*. vol. 17; 2005; 3421.
- [8] Hamad S, Catlow C R A, Woodley S M. Structure and Stability of Small TiO_2 Nanoparticles. *American Chemical Society*. 2005;109(33):15741– 15748.
- [9] Huỳnh Anh Huy. Xác định cấu trúc bề mặt và dây TiO_2 bằng phương pháp phiếm hàm mật độ dựa trên liên kết mạnh. *Báo cáo tổng kết đề tài khoa học và công nghệ Trường Đại học Cần Thơ*. 2016;T2015-90.
- [10] Viên Tuấn Anh. Khảo sát cơ chế hấp thụ bề mặt TiO_2 bằng phương pháp phiếm hàm mật độ dựa trên liên kết mạnh [Luận văn Thạc sĩ]; 2015. Trường Đại học Cần Thơ.