

## NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ PHẢN ỨNG CHUYỂN HÓA CO<sub>2</sub> BẰNG H<sub>2</sub> TRÊN XÚC TÁC CLUSTER Fe<sub>5</sub> BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ

Phạm Thị Điệp<sup>1\*</sup>, Nguyễn Ngọc Hà<sup>2</sup>, Lê Minh Cầm<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Sao Đỏ

<sup>2</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

<sup>3</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Đến Tòa soạn 25-3-2015; Chấp nhận đăng 19-02-2016

### Abstract

CO<sub>2</sub> hydrogenation over Fe<sub>5</sub> cluster has been investigated by means of GGA-DFT method. As regards DFT, the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) formalism for exchange and correlation was used. The obtained results showed that, the conversion of CO<sub>2</sub> into HCOOH and HCHO is favourable while the formation pathways of CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>4</sub> are unfavourable.

**Keywords.** Mechanism, pathway, activation energy, energy varies.

### 1. MỞ ĐẦU

Trong mấy thập kỉ gần đây, các vấn đề môi trường và sự biến đổi khí hậu đang được các nhà khoa học và xã hội đặc biệt quan tâm. Khi Trái đất nóng lên, băng ở các cực Nam - Bắc tan ra khiến mực nước biển dâng cao lấn chiếm đất liền, làm giảm diện tích đất sinh hoạt và canh tác, đặc biệt là các quốc gia ven biển chịu hậu quả nặng nề nhất. Dự đoán nước biển có thể dâng cao thêm 0,3 đến 1,0 m, khi đó nhiều vùng thấp ở hai vùng châu thổ sông Hồng và sông Cửu Long ở nước ta có thể bị ngập hoặc bị mặn hóa. Một trong những nguyên nhân chính đó là hiện tượng hiệu ứng nhà kính làm nhiệt độ trái đất tăng lên, dẫn đến sự biến đổi khí hậu. Nguyên nhân là do sự gia tăng phát thải của các khí nhà kính (CO<sub>2</sub> 56 %, N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 6 %, CH<sub>4</sub> 18 %, CFC 13 %, O<sub>3</sub> 7 %) vào môi trường mà trong đó thành phần chủ yếu là khí CO<sub>2</sub> [1, 2].

Trước những vấn đề cấp bách đó đã có nhiều nghiên cứu theo hướng công nghệ xanh, sạch nhằm chuyển đổi khí CO<sub>2</sub> thành các sản phẩm có ích [3], [4], [5], [6].

Trong khuôn khổ bài báo này chúng tôi giới thiệu kết quả nghiên cứu lý thuyết phản ứng chuyển hóa CO<sub>2</sub> bằng H<sub>2</sub> trên xúc tác cluster Fe<sub>5</sub>.

### 2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Các tính toán đã thực hiện sử dụng xấp xỉ gradien tổng quát (GGA) phiếm hàm tương quan trao đổi (PBE), bộ hàm DZP. Tham số mạng cho hộp mô phỏng: a = b = c = 35,0 Å; α = β = γ = 90°. Các cấu

trúc được tối ưu hóa khi đạt đến tiêu chuẩn cân bằng về lực tác dụng lên mỗi nguyên tử nhỏ hơn 0,05 eV/Å.

Các cấu trúc được tối ưu hóa để đưa về trạng thái cân bằng. Năng lượng kèm theo phản ứng được tính theo công thức:

$\Delta E = \text{Tổng năng lượng của sản phẩm} - \text{Tổng năng lượng của chất tham gia}$

Để dự đoán và giải thích tâm phản ứng, chúng tôi sử dụng lý thuyết axit-bazơ cứng-mềm (HSAB) thông qua việc xác định chỉ số Fukui  $f_i^+$  theo điện tích cho mỗi nguyên tử theo biểu thức (1)

$$f_i^+ = q^0 - q^- \quad (1)$$

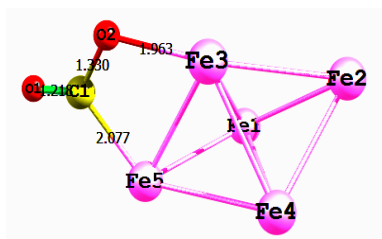
Năng lượng hoạt hóa được tính theo phương pháp CI-NEB. Trong phương pháp này, các cấu trúc đầu (initial), cuối (final), các cấu trúc khác trên đường phản ứng được tối ưu theo một cách đặc biệt. E<sub>a</sub> được tính theo công thức (2)

$$E_a = E_{\text{max}} - E_{\text{initial}} \quad (2)$$

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Giả thiết cơ chế của phản ứng

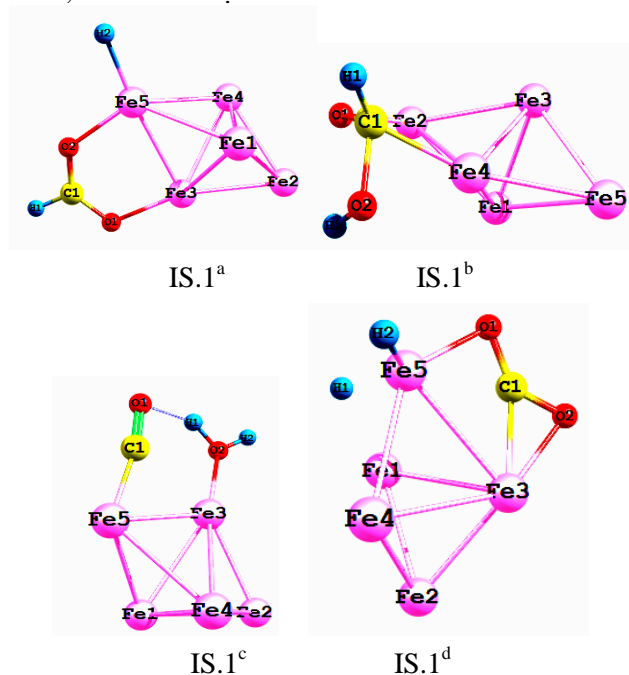
Khi CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub> cùng hấp phụ trên cluster Fe<sub>5</sub> (cluster bền nhất, nghiên cứu này được trình bày chi tiết ở một công trình khác), kết quả cho thấy quá trình hấp phụ CO<sub>2</sub> là hấp phụ hóa học, hấp phụ H<sub>2</sub> là hấp phụ vật lý. Do vậy, CO<sub>2</sub> hấp phụ trước tạo ra hệ Fe<sub>5</sub>CO<sub>2</sub> sau đó H<sub>2</sub> mới tấn công vào hệ Fe<sub>5</sub>CO<sub>2</sub> theo các hướng khác nhau. Hình ảnh hệ Fe<sub>5</sub>CO<sub>2</sub> bền vững nhất được biểu diễn trên hình 1.



Hình 1: Hình ảnh sau khi CO<sub>2</sub> hấp phụ trên cluster Fe<sub>5</sub>

Rõ ràng, sự hấp phụ CO<sub>2</sub> trên Fe<sub>5</sub> là hấp phụ hóa học bởi sự kéo dài liên kết C-O lên tới 1,33 Å so với ban đầu là 1,17 Å trong CO<sub>2</sub> tự do; thêm vào đó năng lượng phản ứng rất âm  $\Delta E = -184,416$  (kJ/mol).

Tiếp theo, H<sub>2</sub> sẽ tấn công vào hệ Fe<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>, trong phạm vi bài báo này chúng tôi nghiên cứu 4 khả năng chính sau đây: H<sub>2</sub> tấn công vào nguyên tử C tạo hệ IS.1<sup>a</sup>, vào liên kết C–O1 tạo hệ IS.1<sup>b</sup>, vào liên kết C–O2 tạo hệ IS.1<sup>c</sup>, vào các nguyên tử Fe<sub>5</sub> tạo hệ IS.1<sup>d</sup>. Hình 2 là các sản phẩm trung gian IS.1<sup>a</sup>, IS.1<sup>b</sup>, IS.1<sup>c</sup>, IS.1<sup>d</sup> thu được.



Hình 2: Hình ảnh các hệ thu được sau khi H<sub>2</sub> tấn công vào Fe<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>

Từ đây, cơ chế dự kiến của phản ứng tạo thành HCOOH, HCHO, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub> được xác định theo các hướng tương ứng với IS.1<sup>a</sup>, IS.1<sup>b</sup>, IS.1<sup>c</sup>, IS.1<sup>d</sup>.

### 3.2. Biến thiên năng lượng theo các hướng

Từ IS.1<sup>a</sup>

Bảng 1 cho thấy các giá trị  $\Delta E$  đều dương nên cả 4 hướng tạo sản phẩm từ IS.1<sup>a</sup> đều không được ưu tiên về mặt nhiệt động. Mặc dù vậy, khi so sánh các

hướng thì khả năng tạo ra HCOOH ( $\Delta E$  thấp nhất) dễ hơn cả trong khi khả năng tạo ra CH<sub>4</sub> ( $\Delta E$  cao nhất) là khó khăn hơn về mặt nhiệt động.

Bảng 1: Biến thiên năng lượng  $\Delta E$  tạo thành các sản phẩm theo hướng IS.1<sup>a</sup>

Hướng phản ứng	Sản phẩm	$\Delta E$ (kJ/mol)
IS.1 <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> OH	226,656
	CH <sub>4</sub>	251,616
	HCHO	167,904
	HCOOH	152,544

- Từ IS.1<sup>b</sup>

Bảng 2: Biến thiên năng lượng  $\Delta E$  tạo thành các sản phẩm theo hướng IS.1<sup>b</sup>

Hướng phản ứng	Sản phẩm	$\Delta E$ (kJ/mol)
IS.1 <sup>b</sup>	HCHO	265,632
	HCOOH	152,448
	CH <sub>3</sub> OH	92,554

Kết quả ở bảng 2 chỉ ra rằng, khả năng tạo CH<sub>3</sub>OH từ IS.1<sup>b</sup> có năng lượng thấp nhất nên ưu tiên hơn cả, trái lại với khả năng tạo ra HCHO có năng lượng cao nhất không được ưu tiên về mặt nhiệt động học. Tuy nhiên các giá trị  $\Delta E$  đều dương nên cũng không dễ để xảy ra phản ứng.

Từ IS.1<sup>c</sup>

Bảng 3: Biến thiên năng lượng  $\Delta E$  tạo thành các sản phẩm theo hướng IS.1<sup>c</sup>

Hướng phản ứng	Sản phẩm	$\Delta E$ (kJ/mol)
IS.1 <sup>c</sup>	CH <sub>3</sub> OH	-5,280
	HCHO	167,808
	CH <sub>4</sub> (1)	-129,504
	CH <sub>4</sub> (2)	-522,432

Kết quả ở bảng 3 cho thấy khả năng tạo ra CH<sub>4</sub> (2) theo hướng IS.1<sup>c</sup> có năng lượng rất âm nên được ưu tiên nhất về mặt nhiệt động học.

Từ IS.1<sup>d</sup>

Bảng 4: Biến thiên năng lượng  $\Delta E$

Hướng phản ứng	Sản phẩm	$\Delta E$ (kJ/mol)
IS.1 <sup>d</sup>	CH <sub>3</sub> OH	-436,608
	HCHO	-263,52
	CH <sub>4</sub>	-560,832
	HCOOH	-190,656

Kết quả từ bảng 4 chỉ ra rằng, năng lượng phản ứng theo hướng IS.1<sup>d</sup> đều rất âm. Hình thành sản phẩm

CH<sub>4</sub> tương ứng với năng lượng âm nhất (-560.832 kJ/mol, âm hơn cả trường hợp tạo ra CH<sub>4</sub> theo hướng IS.1<sup>c</sup>) nên sẽ ưu tiên nhất về mặt nhiệt động học.

Như vậy các hướng hình thành sản phẩm từ IS.1<sup>d</sup> đều có biến thiên năng lượng rất âm khi được xúc tác bằng cluster Fe<sub>5</sub> nên các hướng này được ưu tiên nhất về mặt nhiệt động học. Điều này cũng chỉ ra rằng, khi được xúc tác bằng Fe<sub>5</sub>, phân tử CO<sub>2</sub> sẽ bị hấp phụ trước xuống Fe<sub>5</sub>, liên kết bền vững C-O sẽ bị yếu đi, tiếp theo đó đến lượt H<sub>2</sub> tương tác với nguyên tử Fe bên cạnh mà không phản ứng trực tiếp với các nguyên tử C hoặc O. Phân tử H<sub>2</sub> bị hấp phụ hóa học; liên kết H-H bị phân li hoàn toàn ( $d_{H-H} = 3,068 \text{ \AA}$ ) trong IS.1<sup>d</sup> so với ban đầu 0,77 Å trong H<sub>2</sub> tự do), năng lượng hấp phụ H<sub>2</sub> lên Fe<sub>5</sub>CO<sub>2</sub> là -166,272 (kJ/mol).

Khi H<sub>2</sub> tấn công vào Fe<sub>5</sub>CO<sub>2</sub> thì hướng tấn công ưu tiên là H<sub>2</sub> tấn công vào nguyên tử Fe. Kết quả này chúng tôi đã giải thích dựa vào chỉ số hàm Fukui như sau:

Trong các phản ứng với hệ Fe<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> đóng vai trò như tác nhân nucleophin nên cần tính chỉ số Fukui  $f_i^+$  cho các nguyên tử trong Fe<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>. Cấu trúc Fe<sub>5</sub>CO<sub>2</sub> được tối ưu để xác định  $q^0$  và  $q^-$ , rồi tính  $f_i^+$  được kết quả trình bày ở bảng 5.

Bảng 5: Các giá trị  $q^0$ ,  $q^-$ ,  $f_i^+$

Nguyên tử	Giá trị $q^0$	Giá trị $q^-$	Giá trị $f_i^+$
Fe1	0,014	-0,123	0,137
Fe2	0,050	-0,105	0,155
Fe3	0,149	-0,016	0,165
Fe4	0,037	-0,121	0,158
Fe5	0,169	0,002	0,167
C6	-0,009	-0,08	0,071
O7	-0,205	-0,300	0,095
O8	-0,204	-0,256	0,052

Kết quả từ bảng 5 cho thấy chỉ số hàm Fukui  $f_i^+$  của các nguyên tử trong Fe<sub>5</sub>CO<sub>2</sub> đều nhỏ hơn 1. Trong đó nguyên tử O8 có  $f_i^+$  nhỏ nhất ( $f_{O8}^+ = 0,052$ ) nên khả năng H<sub>2</sub> tấn công vào nguyên tử O8 là yếu nhất. Các nguyên tử Fe có giá trị  $f_i^+$  lớn hơn, trong đó nguyên tử Fe số 5 có  $f_i^+$  lớn nhất ( $f_{Fe5}^+ = 0,167$ ) nên H<sub>2</sub> sẽ ưu tiên tấn công vào nguyên tử Fe số 5. Điều này giải thích tại sao hướng IS.1<sup>d</sup> là hướng ưu tiên nhất về mặt nhiệt động học.

### 3.3. Năng lượng hoạt hóa

Các cấu trúc theo hướng IS.1<sup>d</sup> được tối ưu để xác định năng lượng hoạt hóa của các giai đoạn tạo sản

phẩm trung gian. Theo đó có nhiều giá trị năng lượng hoạt hóa ứng với một hướng tạo ra một sản phẩm, dựa vào năng lượng hoạt hóa sẽ dự đoán được khả năng tạo ra sản phẩm ưu tiên. Năng lượng hoạt hóa tạo ra các sản phẩm theo hướng IS.1<sup>d</sup> được xác định bằng phương pháp CI-NEB và kết quả thu được trình bày trong bảng 6.

Bảng 6: Năng lượng hoạt hóa

STT	Sản phẩm	$E_a$ (kJ/mol)
1	CH <sub>4</sub>	580,992
2	CH <sub>3</sub> OH	333,312
3	HCHO	95,808
4	HCOOH	148,992

Kết quả bảng 6 cho thấy năng lượng hoạt hóa của quá trình tạo ra CH<sub>4</sub> cao nhất nên khó xảy ra nhất, của quá trình tạo ra HCHO thấp nhất nên dễ xảy ra nhất. Tuy nhiên  $E_{a(HCHO)} = 95,808$  (kJ/mol) không phải quá khác biệt so với  $E_{a(HCOOH)} = 148,992$  (kJ/mol) nên khả năng phản ứng sẽ ưu tiên tạo ra HCHO và HCOOH. Còn  $E_{a(CH_4)} = 580,992$  (kJ/mol),  $E_{a(CH_3OH)} = 333,312$  (kJ/mol) lớn xảy ra khó hơn nên không ưu tiên tạo ra CH<sub>4</sub> và CH<sub>3</sub>OH.

### 3.4. So sánh giá trị $E_a$ và $\Delta E$ của quá trình tạo sản phẩm theo hướng IS.1<sup>d</sup>

Từ các kết quả trên chúng tôi đã lập bảng so sánh giá trị  $E_a$  và  $\Delta E$  của quá trình tạo CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, HCHO và HCOOH theo hướng IS.1<sup>d</sup>.

Bảng 7: So sánh giá trị  $E_a$  và  $\Delta E$

STT	Sản phẩm	$E_a$ (kJ/mol)	$\Delta E$ (kJ/mol)
1	CH <sub>4</sub>	580,992	-560,832
2	CH <sub>3</sub> OH	333,312	-436,608
3	HCHO	95,808	-263,52
4	HCOOH	148,992	-190,656

Kết quả từ bảng 7 cho thấy, quá trình tạo ra CH<sub>4</sub> có  $\Delta E$  âm nhất nhưng năng lượng hoạt hóa cao nhất nên không ưu tiên tạo ra CH<sub>4</sub> còn quá trình tạo ra HCHO có  $\Delta E$  cao nhưng năng lượng hoạt hóa thấp nhất nên ưu tiên tạo ra HCHO. Như vậy những phản ứng có  $\Delta E$  thấp trên thực tế chưa chắc đã xảy ra. Vì ngoài yếu tố nhiệt động học thì tốc độ của phản ứng phụ thuộc rất mạnh vào yếu tố động học, năng lượng hoạt hóa  $E_a$ .

## 4. KẾT LUẬN

Đã sử dụng phương pháp DFT để nghiên cứu cơ chế phản ứng chuyển hóa CO<sub>2</sub> bằng H<sub>2</sub> trên xúc tác

cluster  $Fe_5$ . Kết quả nghiên cứu cho thấy, ban đầu  $CO_2$  sẽ bị hấp phụ trước tạo ra  $Fe_5CO_2$ , sau đó đến lượt  $H_2$  tạo sản phẩm ưu tiên  $IS.1^d$ ,  $H_2$  không tác dụng trực tiếp lên C, O. Từ  $IS.1^d$ , các hướng tạo sản phẩm  $CH_4$ ,  $CH_3OH$ ,  $HCHO$ ,  $HCOOH$  được nghiên cứu trong đó hướng tạo  $HCHO$ ,  $HCOOH$  là ưu tiên hơn cả. Kết quả nghiên cứu lí thuyết gợi ý cho các nghiên cứu thực nghiệm rằng nếu sử dụng các chất xúc tác cluster  $Fe_5$  khó tạo ra  $CH_4$  mà thay vào đó là  $HCOOH$  và  $HCHO$ .

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đình Thoại, Nguyễn Ngọc Hà. *Nghiên cứu lí thuyết khả năng hấp phụ  $CO_2$  bằng vật liệu MOF-5*

*khung kim loại Co và Cu*, Journal of Science of HNUE, Natural Sci., **58(3)**, 11-23 (2013).

2. Kikkiniades E. S., Yang R. T., Cho S. H. Ind. Eng. Chem. Res., **32(11)**, 2714 (1993)
3. Noelia Vilar Vidal. *Synthesis, characterization and properties of copper clusters*, Universidad de Santiago de compostela (2012).
4. Cong Liu, Thomas R. Cundari, Angela K. Wilson.  *$CO_2$  reduction on transition metal (Fe, Co, Ni, and Cu) surfaces: in comparison with homogeneous analysis*, TheJournal of Physical Chemistry, **116**, 5681-5688 (2012).
5. N.A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly, et al. Adsorption, **13**, 461 (2007).
6. N. A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly, et al. J. Phys. Chem., **112**, 514 (2008).

Liên hệ: **Phạm Thị Điệp**

Trường Đại học Sao Đỏ

Số 24, Thái Học 2, Sao Đỏ, Thị xã Chí Linh, Hải Dương

E-mail: phamdiepdhsd@yahoo.com; Điện thoại: 0972385100.