Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

http://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Nghiên cứu lý thuyết phản ứng methane hóa CO_2 trên xúc tác Ni_5/AC bằng phương pháp phiếm hàm mật độ. Phần I : Giai đoạn hấp phụ và hoạt hóa

A theoretical study on the CO_2 methanation over Ni_5/AC catalysts by means of density functional theory. Part I: Adsorption and activation stages

Văn Thị Minh Huệ[1], Phùng Thị Lan[1], Nguyễn Thị Thu Hà[1], Lê Minh Cầm[1*], Nguyễn Ngọc Hà[1*]

[1]*Khoa Hóa học, Đại học Sư phạm Hà Nội*
**Email: camlm@hnue.edu.vn, hann@hnue.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 15/02/2020
Accepted: 15/3/2020

Keywords:

CO_2, adsorption, cluster, nickel, AC

ABSTRACT

The adsorption and activation processes of CO_2 and H_2 on Ni_5 catalyst supported on activated carbon (Ni_5/AC) were investigated by using density functional theory at GGA-PBE/DZP level of theory and climbing image – nudged elastic band (CI-NEB) method. The adsorption energy, charges on atoms, bond orders and geometry parameters were calculated and analyzed. The most favourable adsorption configurations were determined. The results show that H_2 and CO_2 are chemically adsorbed on Ni_5/AC. The adsorption process does not involved a transition state. CO_2 is strongly activated on Ni_5/AC system.

Giới thiệu chung

Carbon dioxide (CO_2) được biết tới là khí nhà kính, gây ảnh hưởng nghiêm trọng tới môi trường và sức khỏe con người. Việc giảm phát thải khí CO_2 ra môi trường là vấn đề cấp bách, thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học, các tổ chức kinh tế - xã hội trên toàn thế giới [1,2]. Tuy nhiên, xét về một khía cạnh khác, carbon dioxide có thể coi là một nguồn carbon rẻ tiền, an toàn, không độc hại. Do đó, một hướng nghiên cứu đang rất được quan tâm hiện nay là hydrogen CO_2 thành các sản phẩm hữu cơ có ích như methane, methanol, hoặc các rượu mạch cao, ... [3]. Phản ứng hydrogen hóa CO_2 thường được tiến hành trên các hệ xúc tác kim loại quý (Rh, Pt, ..) hoặc các kim loại chuyển tiếp (Ni, Co, Cu..). Tùy thuộc vào điều kiện phản ứng, xúc tác, mà sản phẩm hydrogen hóa có thể đạt hiệu suất và độ chọn lọc khác nhau.

Hydrogen hóa CO_2 trên xúc tác nickel đã được nghiên cứu nhiều dưới góc độ thực nghiệm [4,5]. Sản phẩm chính của quá trình này là methane. Tuy nhiên, chưa có nhiều nghiên cứu lý thuyết về cơ chế phản ứng hydrogen hóa CO_2 trên xúc tác nickel. Cơ chế phản ứng hydrogen hóa CO_2 trên xúc tác là một cơ chế phức tạp, bao gồm nhiều giai đoạn, trong đó có giai đoạn hấp phụ và hoạt hóa. Khả năng hoạt hóa CO_2 sẽ ảnh hưởng trực tiếp tới độ chọn lọc của sản phẩm.

Về khía cạnh thực nghiệm, xúc tác thường được phân tán trên các chất mang. Trong số các chất mang, carbon hoạt tính (AC) được coi là một chất mang hiệu quả do sở hữu nhiều đặc tính: diện tích bề mặt riêng lớn, giá thành thấp, cấu trúc mao quản, dễ biến tính bề mặt, ...

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày các kết quả tính toán lý thuyết quá trình hấp phụ và hoạt hóa CO_2 và H_2 trên hệ xúc tác Ni_5 mang trên carbon hoạt tính AC (Ni_5/AC). Sở dĩ, Ni_5 được lựa chọn do đây là cluster nhỏ nhất có thể nghiên cứu toàn diện về các dạng

đồng phân [6]. Nghiên cứu của Satyender và cộng sự đã cho thấy, hai cluster nhỏ nhất có thể tồn tại cấu trúc không gian ba chiều là Ni_4 và Ni_5 [7]. Tuy nhiên, thực nghiệm mới chỉ đo được momen từ/nguyên tử của Ni_5 là 1,8 µB trong khi chưa có giá trị thực nghiệm momen từ của Ni_4 [8]. Tức là, Ni_5 có thể được coi là bền và tồn tại được trong thực tiễn. Các kết quả tính toán thu được sẽ làm rõ cơ chế hoạt hóa CO_2 và H_2 trên hệ xúc tác Ni_5/AC và góp phần giải thích cơ chế chuyển hóa CO_2 trên hệ xúc tác này.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tất cả các tính toán cấu trúc và năng lượng được thực hiện theo phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT), trong sự gần đúng gradient suy rộng (GGA), phiếm hàm tương quan trao đổi PBE [9], bộ hàm cơ sở DZP, thế giả bảo toàn chuẩn Kleinman-Bylander [10] dạng Troullier-Martins với ngưỡng cắt hàm sóng tương đương sóng phẳng 2040,75eV. Sử dụng thuật toán Quasi Newton với tiêu chuẩn hội tụ về lực là 0,05 eV/Å để xác định các cấu trúc tối ưu. Các tính toán được tích hợp trong phần mềm SIESTA [11].

Các trạng thái chuyển tiếp được xác định bằng phương pháp Climbing Image Nudge Elastic Band (CI-NEB) [12]. Trong phương pháp CIB-NEB, khi đi từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối, số cấu hình (số điểm ảnh) được tính đến là 5. Các cấu hình được tối ưu với tiêu chuẩn hội tụ về lực là 0,1eV/Å.

Để đánh giá và xác định vị trí hấp phụ ưu tiên, chúng tôi tính toán và phân tích các thông số về năng lượng và cấu trúc. Trong đó, thông số chính được sử dụng là năng lượng hấp phụ (E_{ads}) được tính theo công thức:

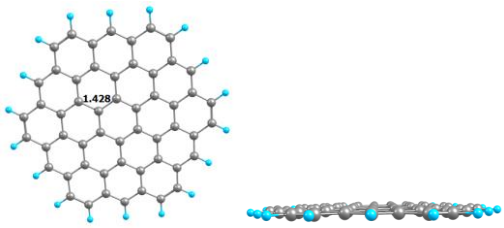
$$E_{ads} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (1)$$

Năng lượng hấp phụ càng âm, thì về mặt nhiệt động, quá trình được coi là càng thuận lợi. Bên cạnh đó, sự thay đổi các thông số cấu trúc (độ dài liên kết, góc liên kết), điện tích trên các nguyên tử (theo thang Voronoi) và sự thay đổi bậc liên kết cũng được phân tích để làm rõ bản chất của quá trình hấp phụ. Bậc liên kết trong nghiên cứu này được tính theo phương pháp do Mayer đề xuất do đại lượng này rất gần với bậc liên kết cổ điển và ít phụ thuộc vào việc lựa chọn bộ hàm cơ sở [13]. Đây là một thông số quan trọng để đánh giá sự hình thành liên kết giữa các nguyên tử, từ đó cho biết quá trình hấp phụ mang bản chất vật lý hay hóa học.

Kết quả và thảo luận

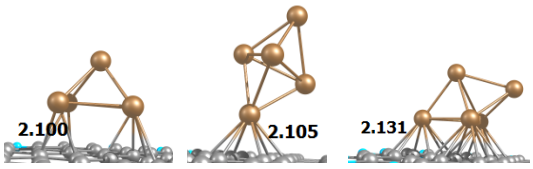
Cấu trúc xúc tác Ni_5/AC

Carbon hoạt tính được coi là vật liệu có cấu trúc vi tinh thể. Trong nghiên cứu này, mô phỏng các hốc của carbon hoạt tính (AC) với tâm là vòng carbon 6 cạnh, được tham khảo từ dữ kiện thực nghiệm aberration-corrected – TEM [14]. Do chỉ xét trong một bề mặt đủ nhỏ để đặt cluster Ni_5 và mô phỏng gần đúng nhất các tương tác có thể có giữa AC với các phân tử khí nên có thể coi bề mặt AC là phẳng. Mô hình AC được chọn là C_{72}, đủ lớn để tiến hành các phản ứng xảy ra trên bề mặt mà không làm tăng thời gian tính toán.



Hình 1: Mô hình carbon hoạt tính (AC) (Quy ước màu: xám: Ni, xanh: hydrogen) (dấu "." trong độ dài liên kết để phân tách phần thập phân)

Ni_5 có thể tồn tại ở nhiều cấu trúc khác nhau, trong đó hai cấu trúc bền nhất là cấu trúc lưỡng tháp tam giác và cấu trúc tháp vuông [6]. Hai cấu trúc này được đặt trên bề mặt AC ở một số vị trí khác nhau (I01, I02 và I03). Các cấu trúc tối ưu Ni_5/AC được trình bày trên hình 2.



	I01	I02	I03
E_R, kJ.mol^{-1}	0,0	219,8	72,6

(Coi E_{I01}=0 kJ.mol^{-1})

Hình 2: Các cấu trúc Ni_5/AC và năng lượng tối ưu tương đối (E_{Rel}) (dấu "." trong độ dài liên kết để phân tách phần thập phân)

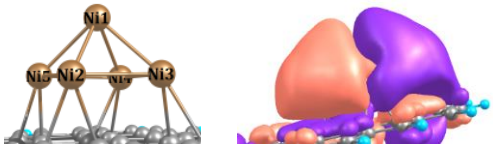
Khi đặt cluster Ni_5 lên AC, kết quả tính toán cho thấy cấu trúc bền nhất, tương ứng với năng lượng hấp phụ thấp nhất là –428,9 kJ.mol^{-1} ứng với sự hấp phụ cluster Ni_5 cấu trúc dạng tháp vuông. Kết quả này phù hợp với một số nghiên cứu lý thuyết trước đây về cấu trúc của cluster Ni_5 khi đặt lên chất mang [15].

Bảng 1: Độ dài (Å) và góc liên kết (°) của hệ I01 – Ni_5/AC

Độ dài liên kết Ni-Ni (Å)	Góc liên kết NiNiNi (°)
dmin=2,32	∠min=86,2
dmax=2,51	∠max=93,8

Khi đặt lên chất mang AC, cấu trúc tháp vuông của Ni_5 bị biến dạng, trở nên kém đối xứng so với cluster ban đầu. Nguyên nhân có thể là do tương tác khác nhau giữa các nguyên tử Ni của cluster với các nguyên tử C của AC. Một cách giải thích khác có thể là do hiệu ứng Jahn-Teller nên cấu trúc Ni_5 trở nên bất đối xứng, giảm năng lượng của hệ để hệ bền hơn.

Kết quả phân tích điện tích và bậc liên kết của I01 cho thấy tổng điện tích của cluster sau khi đặt lên chất mang là +0,16. Sau khi hấp phụ, bốn nguyên tử Ni tạo liên kết với nguyên tử C của chất mang với tổng bậc liên kết giữa các nguyên tử Ni với AC là 3,9. Điều này giải thích cho việc số electron độc thân trong cấu trúc xúc tác là 6 giảm 2 electron so với cluster khi chưa đặt lên chất mang (cấu trúc cluster Ni_5 dạng lưỡng tháp tam giác hay tháp vuông đều có 8 electron chưa ghép đôi) là do có sự ghép đôi để hình thành các liên kết Ni–C.



(a) (b)

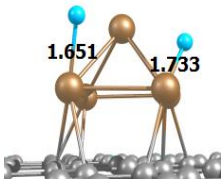
Hình 3: (a) Cấu trúc Ni_5/AC, (b) Hình ảnh HOMO – 145 tại đẳng giá trị 0,015e/Å^3

Hình ảnh HOMO (hình 3) cũng cho thấy có sự xen phủ dương giữa các orbital nguyên tử của AC với các AO của Ni. Kết hợp với giá trị E_{ads} của quá trình hình thành I01 rất âm (–428,9 kJ.mol^{-1}) chứng tỏ sự tương tác giữa Ni_5 với AC có thể được coi là hấp phụ hóa học do sự hình thành liên kết Ni-C và hệ vật liệu Ni_5/AC được kì vọng sẽ có nhiều tính chất khác biệt so với hệ Ni_5 ban đầu xét về khía cạnh hấp phụ và hoạt hóa CO_2.

Khi nghiên cứu khả năng hấp phụ CO_2 và H_2 của hệ xúc tác Ni_5/AC, do cấu trúc của Ni_5 là không đối xứng nên cần xét sự hấp phụ trên tất cả các đỉnh và các mặt.

Hấp phụ H_2 lên Ni_5/AC

Kết quả tính toán cho thấy khi H_2 hấp phụ lên Ni_5/AC, hai nguyên tử H bị phân li và liên kết với các nguyên tử Ni ở cạnh bên của tháp vuông. Cấu hình hấp phụ tối ưu nhất ứng với E_{ads} = –240,8 kJ.mol^{-1} với được trình bày ở hình 4.



Hình 4: Cấu hình hấp phụ tối ưu nhất H_2 trên Ni_5/AC (H_2-Ni_5/AC) (dấu "." trong độ dài liên kết để phân tách phần thập phân)

Kết quả này cho thấy quá trình hấp phụ hydrogen trên Ni_5 là rất thuận lợi về mặt năng lượng do giá trị E_{ads} khá âm. Các kết quả tính toán lượng tử cho cấu hình hấp phụ hydrogen tối ưu H_2 trên Ni_5/AC được trình bày trong bảng 2.

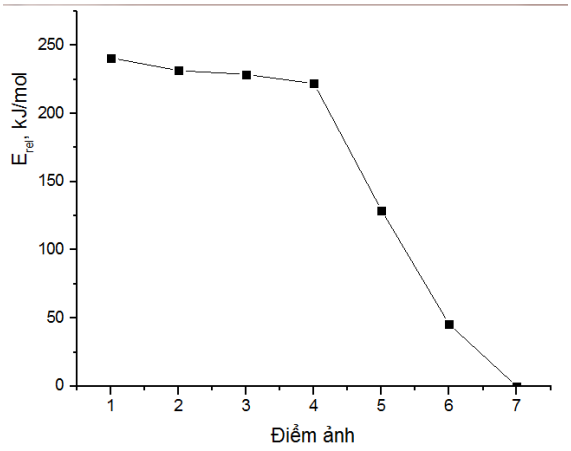
Bảng 2: Độ dài liên kết và điện tích của nguyên tử trong cấu trúc H_2-Ni_5/AC

Thông số	Giá trị
dNi–H1, Å	1,651
dNi–H2,	1,733
$d_{Ni\text{-}Ni}^{*}$, Å	2,344
q(H), e	–0,296
q(Ni_5), e	0,458
q(AC), e	–0,159

Lưu ý: * - khoảng cách nhỏ nhất giữa 2 nguyên tử Ni.

Bảng 2 cho thấy tổng điện tích của các nguyên tử H là –0,296e chứng tỏ các nguyên tử Ni chuyển electron cho H và hình thành liên kết Ni–H. Cần lưu ý rằng, điện tích chuyển dịch từ các nguyên tử Ni sang cả chất mang AC. Độ dài liên kết Ni–H lớn nhất là 1,733Å, nhỏ hơn tổng bán kính nguyên tử Ni và H (1,88Å) cũng cho thấy sự hình thành liên kết Ni–H.

Các kết quả tính toán cho thấy sự hấp phụ hydrogen trên Ni_5/AC là rất thuận lợi về mặt nhiệt động. Tuy nhiên, cần xét thêm về mặt động học quá trình có thuận lợi hay không. Để làm rõ điều này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu đường phản ứng hấp phụ hydrogen trên Ni_5/AC bằng phương pháp CI-NEB. Kết quả tính CI-NEB (hình 5) cho thấy giá trị năng lượng của các ảnh giảm dần từ cấu hình ban đầu đến cuối cùng chứng tỏ quá trình hấp phụ H_2 không qua trạng thái chuyển tiếp.

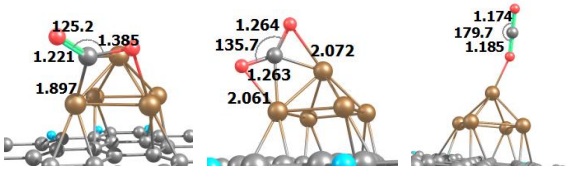


Hình 5: Biến thiên năng lượng tương đối 7 điểm ảnh đường hấp phụ hóa học H_2

So sánh các kết quả tính toán được với các kết quả trong các công trình đã được công bố trước đây cho thấy có sự phù hợp rất tốt. Các nghiên cứu thực nghiệm, ví dụ nghiên cứu của Weatherbee và Bartholomew về động học và cơ chế của phản ứng hydrogen hoá CO_2 trên xúc tác Ni/SiO_2 cũng cho thấy khi hấp phụ lên nickel, phân tử hydrogen bị phân li [16]. Nhiều nghiên cứu lí thuyết khác cũng thu được kết quả tương tự [17-19].

Hấp phụ CO_2 trên Ni_5/AC

Tương tự như hấp phụ H_2, quá trình hấp phụ CO_2 được nghiên cứu ở các vị trí hấp phụ khác nhau. Có ba khả năng xảy ra khi CO_2 hấp phụ lên Ni_5/AC: (i) Phân tử CO_2 hấp phụ đa tâm trên hai nguyên tử Ni khác nhau ở cạnh đáy tháp vuông (cấu hình 3.1b1), (ii) Phân tử CO_2 hấp phụ đa tâm trên hai nguyên tử Ni khác nhau ở cạnh bên tháp vuông (cấu hình 3.1b2) và (iii) hân tử CO_2 hấp phụ đơn tâm đầu O (cấu hình 3.1b3). (Hình 6).



3.1b1 3.1b2 3.1b3

Hình 6: Các cấu hình hấp phụ CO_2 trên Ni_5/AC (dấu "." trong độ dài liên kết để phân tách phần thập phân)

Các kết quả tính toán lượng tử cho các cấu hình hấp phụ CO_2 trên Ni_5/AC được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3: Độ dài liên kết và điện tích của nguyên tử trong cấu trúc 3.1b1, 3.1b2, 3.b3

Cấu hình	3.1b1	3.1b2	3.1b3	CO_2 (gas)
E_{ads}, kJ.mol^{-1}	-219,0	–182,6	-7,7	
d(C–O), Å	1,221; 1,385	1,263; 1,264	1,174; 1,185	1,175
<OCO, °	125,2	135,7	179,7	180,0
d(O–Ni)*, Å	2,006	2,061	2,024	-
d(C–Ni)**, Å	1,897	1,901	3,165	-
q(CO_2), e	–0,309	–0,293	+0,140	-
q(Ni_5), e	+0,364	+0,293	+0,176	-

Lưu ý: * - khoảng cách tối thiểu từ O của CO_2 đến nguyên tử Ni; ** - khoảng cách tối thiểu từ C của CO_2 đến nguyên tử Ni

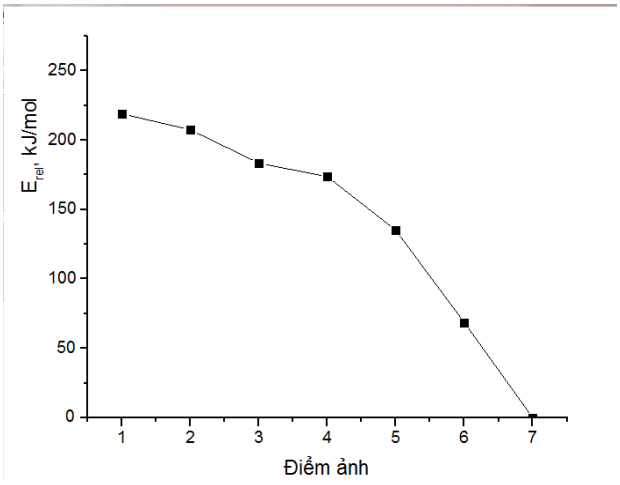
Kết quả tính toán cho thấy quá trình hấp phụ đa tâm CO_2 trên Ni_5/AC (cấu hình 3.1b1 và 3.1b2) là rất thuận lợi về mặt năng lượng do giá trị E_{ads} đều khá âm, trong đó cấu hình hấp phụ 1.1b1 có năng lượng hấp phụ âm nhất (-219,0 kJ.mol^{-1}). Các cấu hình hấp phụ đa tâm đồng thời đầu C và đầu O có năng lượng hấp phụ âm hơn rất đáng kể so với các cấu hình hấp phụ đơn tâm đầu O (E_{ads} = -7,7 kJ.mol^{-1}), tức là về mặt năng lượng, các cấu hình hấp phụ đa tâm được đánh giá là khả thi hơn so với cấu hình hấp phụ đơn tâm đầu O.

Bảng 3 cho thấy ở cấu trúc 3.1b1 và 3.1b2, sau khi hấp phụ cấu trúc hình học của phân tử CO_2 có sự thay đổi. Phân tử bị bẻ thành hình chữ "V", góc liên kết giảm từ 180° ở phân tử CO_2 tự do xuống còn dưới 136°. Liên kết C–O bị kéo dài ra đáng kể so với ở trong phân tử CO_2, trong đó, cấu hình hấp phụ 3.1b1 có độ dài d(C–O) lớn nhất (1,385Å), góc liên kết OCO cũng giảm nhiều nhất, giảm từ 180° ở phân tử CO_2 xuống còn 125,2°. Như vậy, có thể nhận định rằng, phân tử CO_2^* ở cấu hình 3.1b1 được hoạt hóa nhiều nhất. Điều này là vô cùng quan trọng khi xét tới các chuyển hóa tiếp theo trên bề mặt xúc tác, do phân tử CO_2^* khi đã được hoạt hóa sẽ có khả năng phản ứng cao hơn so với phân tử CO_2. Kết quả này cũng được xác nhận từ phân tích điện tích trên các nguyên tử. Ở cấu hình 3.1b1 có sự dịch chuyển điện tích từ cluster Ni sang CO_2 là lớn nhất. Sự hấp phụ CO_2 trên Ni_5/AC để tạo thành cấu hình 3.1b1 được đánh giá thuận lợi nhất về mặt nhiệt động. Kết quả của chúng tôi phù hợp với nghiên cứu của Y.G.Wang và cộng sự [20] theo đó, khi có electron chuyển vào LUMO, phân tử CO_2 được bền hóa, bằng cách uốn cong, góc OCO vào khoảng 125°–133°.

Cấu hình 3.1b2 ứng với giá trị E_{ads} tương đối âm (-182,6 kJ. mol^{-1}), góc hóa trị <OCO bằng 135,7 °. Khi hình thành cấu hình này, có sự chuyển dịch điện tích từ cluster sang phân tử CO_2 (0,293 e). Do đó, cấu hình 3.1b2 cũng ứng với quá trình hấp phụ hóa học CO_2 trên hệ xúc tác Ni_5/AC. Tuy nhiên, do E_{ads} cao hơn E_{ads} ứng với sự hình thành cấu hình 3.1b1, đồng thời sự chuyển dịch điện tích cũng thấp hơn, nên bước đầu (khi chưa xét tới yếu tố động học) có thể dự đoán hấp phụ hóa học CO_2 theo hướng 3.1b2 ít thuận lợi hơn theo hướng 3.1b1.

Trong khi đó, ở cấu hình 3.1b3 ít quan sát thấy sự biến đổi cấu trúc CO_2 nhất. Độ dài liên kết C-O lần lượt là 1,174 và 1,185Å, không thay đổi đáng kể so với 1,175Å trong phân tử CO_2 trước khi hấp phụ. Góc liên kết là <OCO trong 3.1b3 là 179,7°. Năng lượng hấp phụ của cấu trúc 3.1b3 khá lớn, E_{ads}= -7,7 kJ.mol^{-1}. Do đó, sự hấp phụ đơn tâm CO_2 qua đầu O trên Ni_5/AC được coi là hấp phụ vật lý.

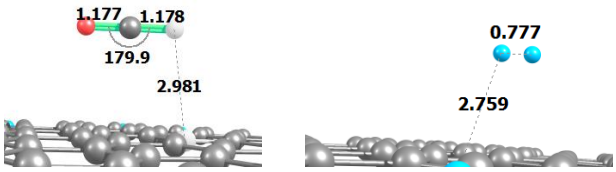
Để làm rõ ảnh hưởng của yếu tố động học, chúng tôi tiến hành tính CI-NEB cho đường hấp phụ CO_2 ứng với sự hình thành cấu hình hấp phụ 3.1b1. Kết quả tính CI-NEB (hình 7) cho thấy giá trị năng lượng của các ảnh giảm dần từ cấu hình ban đầu đến cuối cùng chứng tỏ quá trình hấp phụ CO_2 không qua trạng thái chuyển tiếp.



Hình 7: Biến thiên năng lượng tương đối 7 điểm ảnh đường hấp phụ hóa học CO_2

Do không bị chi phối bởi yếu tố động học, năng lượng hấp phụ sẽ có vai trò quyết định để đánh giá khả năng hấp phụ ở các vị trí khác nhau. Từ kết quả tính toán cho thấy khi hấp phụ CO_2 trên xúc tác Ni_5/AC thì cấu trúc 3.1b1 sẽ được ưu tiên nhất do có năng lượng hấp phụ âm nhất.

Sự hấp phụ CO_2 và H_2 lên chất mang AC cũng được nghiên cứu để có sự so sánh. Cấu hình hấp phụ ưu tiên CO_2 và H_2 trên chất mang AC được trình bày trên hình 8.



(a) (b)

Hình 8: Cấu trúc sau khi hấp phụ CO_2 (a) và H_2(b) trên Ni_5/AC (dấu "." trong độ dài liên kết để phân tách phần thập phân)

Kết quả tính toán cho thấy năng lượng hấp phụ CO_2 và H_2 ứng với các cấu hình hấp phụ bền nhất lần lượt là –27,7 kJ.mol^{-1} và –15,0 kJ.mol^{-1}. Các phân tử CO_2 và H_2 sau khi hấp phụ trên AC không bị biến đổi cấu trúc đáng kể so với phân tử tự do. Hấp phụ H_2 và CO_2 trên AC là hấp phụ vật lí. Sự hấp phụ CO_2 và H_2 trên AC kém thuận lợi hơn nhiều so với sự hấp phụ trên Ni_5/AC. So sánh với các kết quả tính toán về hấp phụ và hoạt hóa CO_2 và H_2 trên cluster Ni_5 [21] và trên hệ Ni_5/AC, có thể thấy AC chỉ đóng vai trò chất mang, tương tác với cluster để tăng cường hiệu quả hấp phụ và hoạt hóa CO_2, H_2 của các tâm hoạt động Ni.

Kết luận

Sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) và phương pháp CI-NEB đã nghiên cứu khả năng hấp phụ và hoạt hóa CO_2 trên xúc tác Ni_5/AC. Các kết quả thu được cho thấy, Ni_5 đã tương tác và hấp phụ hóa học trên AC thông qua việc hình thành liên kết Ni-C. Hệ Ni_5/AC có khả năng hấp phụ và hoạt hóa tốt đối với CO_2 và H_2. Quá trình hấp phụ H_2 trên Ni_5/AC là hấp phụ hóa học phân li với năng lượng hấp phụ âm nhất được xác định là –240,8 kJ.mol^{-1}. CO_2 có thể bị hấp phụ trên Ni_5/AC ở một số vị trí, trong đó vị trí hấp phụ ưu tiên nhất là hấp phụ đa tâm qua đầu C và đầu O (E_{ads} = –219,0 kJ.mol^{-1}). Sau khi hấp phụ phân tử CO_2 được hoạt hóa mạnh với bậc liên kết C=O giảm, và độ dài liên kết tăng đáng kể. Sự hấp phụ CO_2 và H_2 trên Ni_5/AC là hấp phụ hóa học và không đi qua trạng thái chuyển tiếp.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.06-2014.84.

Tài liệu tham khảo

1. M. Aresta, A. Dibenedetto, and E. Quaranta, Springer Berlin Heidelber (2015).
2. W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, Chemical Society Reviews 40.7 (2011): 3703-3727.
3. Su, X., Xu, J., Liang, B., Duan, H., Hou, B., & Huang, Y., Journal of Energy Chemistry 25.4 (2016): 553-565.
4. Frontera, P., Macario, A., Ferraro, M., & Antonucci, P., Catalysts 7.2 (2017): 59.
5. Li, W., Wang, H., Jiang, X., Zhu, J., Liu, Z., Guo, X., & Song, C., RSC advances 8.14 (2018): 7651-7669.
6. Khanna, S. N., and P. Jena. Chemical physics letters 336.5-6 (2001): 467-472.
7. Goel, Satyender, and Artem E. Masunov. Journal of molecular modeling 18.2 (2012): 783-790.
8. Reddy, B. V., Nayak, S. K., Khanna, S. N., Rao, B. K., & Jena, P., The Journal of Physical Chemistry A 102.10 (1998): 1748-1759.
9. Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Physical review letters 77.18 (1996): 3865.
10. C. C. Hamann D.R, Schlüter M and M. Hill, Phys. Rev. Lett., 43 (1979): 1494–1497.
11. Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., & Sánchez-Portal, D., Journal of Physics: Condensed Matter 14.11 (2002): 2745.
12. Henkelman, Graeme, Blas P. Uberuaga, and Hannes Jónsson. The Journal of chemical physics 113.22 (2000): 9901-9904.
13. Mayer, I. Journal of computational chemistry 28.1 (2007): 204-221.
14. Harris, Peter JF, Zheng Liu, and Kazu Suenaga. Journal of physics: Condensed matter 20.36 (2008): 362201.
15. Stamatatos, T. C., Escuer, A., Abboud, K. A., Raptopoulou, C. P., Perlepes, S. P., & Christou, G. Inorganic chemistry 47.24 (2008): 11825-11838.
16. Weatherbee, Gordon D., and Calvin H. Bartholomew. Journal of Catalysis 77.2 (1982): 460-472.
17. Choe, S. J., Kang, H. J., Kim, S. J., Park, S. B., Park, D. H., & Huh, D. S., Bulletin of the Korean Chemical Society 26.11 (2005): 1682-1688.
18. Frontera, P., Macario, A., Ferraro, M., & Antonucci, P., Catalysts 7.2 (2017): 59.
19. Vesselli, E., Rizzi, M., De Rogatis, L., Ding, X., Baraldi, A., Comelli, G., ... & Baldereschi, A., 1.1 (2010): 402-406.
20. Wang, Yi-Gui, Kenneth B. Wiberg, and Nick H. Werstiuk. The Journal of Physical Chemistry A 111.18 (2007): 3592-3601.
21. Van Thi Minh Hue, Bui Cong Trinh, Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha, Journal of Chemistry, 56 (6e2) (2018): 194-198