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 II : Các đường phản ứng

A theoretical study on the CO_2 methanation over Ni_5/AC catalysts by means of density functional theory. Part II: Reaction pathways

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: 25/02/2020
Accepted: 30/3/3020

Keywords:

CO_2, mechanism, methanation, nickel, AC

ABSTRACT

The methanation of carbon dioxide over Ni_5 supported on activated carbon (Ni_5/AC) was studied by using density functional theory and climbing image – nudged elastic band methods. A reaction diagram for the formation of methane via CO or HCOO species, which consists of 14 reaction steps was proposed. The reaction energy and activation energy for the overall steps involved in the reaction process were calculated and analyzed. Following the proposed mechanism possible carbon byproducts of the CO_2 methanation reaction are CO and HCHO. Formation of these products can occur at high temperatures, but it is more thermodynamically difficult than formation of CH_4. The formation of CH_4 is more preferably occur via the CO pathway than the HCOO pathway.

Giới thiệu chung

Biến đổi khí hậu luôn là một vấn đề nóng, được toàn thế giới quan tâm bởi ảnh hưởng nghiêm trọng của nó đến môi trường và sức khỏe con người. Một trong những nguyên nhân gây biến đổi khí hậu là hiệu ứng nhà kính, trong đó hàm lượng khí carbon dioxide (CO_2) cao được xem là thủ phạm số một. Hiện nay, có ba hướng chính để làm giảm hàm lượng CO_2 trong khí quyển là: i) kiểm soát hàm lượng CO_2 phát thải, ii) hấp phụ và lưu trữ CO_2 và iii) chuyển hóa CO_2 – coi CO_2 như một nguồn carbon để chuyển hóa thành các sản phẩm hữu cơ có ích [1,2]. Trong đó, hướng nghiên cứu hydrogen hóa CO_2 trên xúc tác kim loại, tạo thành khí methane (CH_4) là một hướng nghiên cứu quan trọng, thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học do methane được coi là nguyên liệu đầu vào cho nhiều tổng hợp hữu cơ [3].

Phản ứng hydrogen hóa CO_2: $CO_2+2H_2 \rightarrow CH_4 +2H_2O$ còn gọi là phản ứng Sabatier, thường sử dụng xúc tác là các kim loại nhóm VIIIB (như Ru, Rh...). Các nghiên cứu cho thấy các kim loại quý như Ru, Rh, Pt, Pd có hoạt tính xúc tác tốt nhưng do giá thành cao nên không được sử dụng phổ biến ở quy mô công nghiệp [3,4]. Do vậy, xúc tác trên cơ sở kim loại chuyển tiếp, ví dụ nickel, được quan tâm nghiên cứu. Rất nhiều các nghiên cứu thực nghiệm đã cho thấy, khi sử dụng xúc tác trên cơ sở nickel (Ni) phân tán trên một số chất mang như AHA-Al_2O3, SiO_2-Al_2O_3, MCM-41, ZrO_2 đều có độ chọn lọc methane rất cao, >90% nhưng lại bị hạn chế đáng kể về mặt động học và cơ chế vẫn đang tranh cãi-hình thành hay không hình thành sản phẩm trung gian CO [3-5].

Một số nghiên cứu đường phản ứng methane hoá carbon dioxide trên xúc tác Ni đã được thực hiện [6-9]. Theo cơ chế được đề xuất bởi Choe và cộng sự [6], trong quá trình methane hóa CO_2 trên Ni(111) có sự tạo thành sản phẩm CO và giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là quá trình tạo cấu trúc trung gian C, theo hai cách: phân hủy CO hoặc kết hợp 2 phân tử CO để tạo thành khí CO_2 và C. Trong đó cách thứ hai thuận lợi hơn. Nghiên cứu lý thuyết kết hợp thực nghiệm của Erik Vesselli và các cộng sự [7] về phản ứng methane hóa CO_2 trên xúc tác Ni(110),cũng chỉ ra rằng trong số các tiểu phân trung gian có thể có thì sự hình thành HCOO không thuận lợi bằng tạo thành CO.

Trong nghiên cứu [9] về ảnh hưởng của nhóm hydroxyl đến sự chọn lọc của quá trình hydrogen hoá CO_2 trên xúc tác Ni_4/γ-Al_2O_3 đã cho thấy khi sử dụng xúc tác Ni_4 trên nền chất mang γ-Al_2O_3 (khan) quá trình hình thành CO thuận lợi hơn về nhiệt động nhưng lại không thuận lợi về động học so với sự hình thành HCOO. Trên nền chất mang γ-Al_2O_3 (ướt), sự hình thành CO thuận lợi cả về nhiệt động và động học. Từ kết quả này các tác giả đã khẳng định vai trò của nhóm hydroxyl đến sự chọn lọc tạo CO hoặc HCOO của phản ứng hydrogen hoá CO_2.

Trong số các chất mang được sử dụng trong phản ứng hydrogen hóa CO_2, carbon hoạt tính (AC) cũng được đánh giá là một chất mang hiệu quả do sở hữu nhiều tính chất quý giá như: giá thành thấp, diện tích bề mặt riêng lớn, cấu trúc mao quản trung bình, dễ biến tính bề mặt, …. [10,11]. Đặc biệt, AC có khả năng hấp phụ CO_2 cao [12,13], từ đó dẫn tới tăng nồng độ CO_2 trên bề mặt, tăng hiệu quả chuyển hóa CO_2.

Các nghiên cứu lý thuyết đã công bố tập trung nhiều vào xúc tác Ni tinh thể và làm rõ vấn đề vai trò của cấu trúc trung gian CO đối với phản ứng methane hoá CO_2. Tuy nhiên vẫn chưa giải thích được vì sao cùng một xúc tác, phản ứng methane hoá CO_2 có độ chọn lọc và hiệu suất phản ứng cao hơn methane hoá CO. Bên cạnh đó các nghiên cứu lí thuyết về xúc tác cluster kim loại kích thước nano vẫn còn hạn chế, mặc dù đây là một vật liệu mới, có nhiều tính chất thú vị,có khả năng lớn sử dụng làm chất xúc tác. Ở phần 1 chúng tôi đã nghiên cứu giai đoạn 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). Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiếp tục trình bày các kết quả tính toán lý thuyết quá trình hydrogen hóa CO_2 tạo methane trên hệ xúc tác Ni_5/AC.

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 [14], bộ hàm cơ sở DZP, thế giả bảo toàn chuẩn Kleinman-Bylander [15] 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 [16]. Các trạng thái chuyển tiếp được xác định bằng phương pháp Climbing Image Nudge Elastic Band (CI-NEB) [17]. 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.

Các giá trị biến thiên năng lượng (ΔE) và năng lượng hoạt hóa (E_a) của từng giai đoạn phản ứng được tính theo công thức:

$$\Delta E = E(F) - E(I) \quad (1)$$

$$E_a = E(TS) - E(I) \quad (2)$$

Trong đó, E(I), E(F) và E(TS) tương ứng là năng lượng của các cấu hình chất tham gia (Initial), chất sản phẩm (Final) và trạng thái chuyển tiếp (Transition State).

Sự thay đổi các thông số cấu trúc (độ dài liên kết, góc liên kết), sự thay đổi bậc liên kết cũng được phân tích để làm rõ đường phản ứng. Bậc liên kết trong nghiên cứu này được tính theo phương pháp do Mayer đề xuất [18]. Bậc liên kết theo thang Mayer được lựa chọn do đại lượng này rất gần với bậc liên kết cổ điển và ít phụ thuộc vào việc lựa chọn bộ hàm cơ sở. Đây là một thông số quan trọng để đánh giá sự hình thành liên kết giữa các nguyên tử.

Kết quả và thảo luận

Quá trình chuyển hóa CO_2 thành methane có thể đi qua các giai đoạn trung gian khác nhau. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất và tính toán khả năng hình thành methane theo các giai đoạn từ R1-R16. Các giá trị ΔE và E_a cho từng giai đoạn được trình bày trong Bảng 1. Các cấu trúc của các trạng thái chất tham gia, sản phẩm, trạng thái trung gian được trình bày trong Bảng 2.

Phản ứng methane hóa CO_2 bằng hydrogen xảy ra do sự liên kết của CO_2 với 4 phân tử hydrogen. Trong nghiên cứu này, chỉ tính tới khả năng liên kết của CO_2 với các nguyên tử H đã được hấp phụ trên bề mặt xúc tác, do quá trình hấp phụ phân li H_2 trên xúc tác kim

loại chuyển tiếp như Ni đã được chúng minh là xảy ra dễ dàng và không đi qua trạng thái chuyển tiếp.

Sơ đồ đường phản ứng đề xuất bao gồm 14 giai đoạn (R1 – R14). Trong đó có thể chia thành hai phần chính: i) tạo thành các cấu trúc trung gian HOCO*, CO*, HCOO* từ chất ban đầu CO_2* (các giai đoạn R1-R3). Bề mặt thế năng các giai đoạn chuyển hoá đầu tiên (R1-R5) ứng với tương tác giữa CO_2^* với hai nguyên tử H đầu tiên trên xúc tác Ni_5/AC đề xuất để tính toán được tổng hợp ở hình 2 và ii) chuyển hóa của các cấu trúc trung gian để tạo thành sản phẩm CH_4 (các giai đoạn được kí hiệu từ R4 – R14).

Bảng 1: Biến thiên năng lượng (ΔE, kJ.mol^{-1}), năng lượng hoạt hóa (E_a, kJ.mol^{-1}) của các giai đoạn R1 –R16

Giai đoạn		E_a, kJ.mol^{-1}	ΔE, kJ.mol^{-1}
R1	$CO_2^*+H^*\rightarrow HOCO^*$	177,4	105,0
R2	$CO_2^*+H^*\rightarrow HCOO^*$	304,7	–3,5
R3	$CO_2^*\rightarrow CO^*+O^*$	25,9	–5,6
R4	$CO^*+O^*+H_a^*\rightarrow CO^*+OH_a^*$	-	–166,9
R5	$CO^*+OH^*+H_b^*\rightarrow CO^*+H_2O^*$	168,9	142,0
R6	$CO^*+H^*\rightarrow HCO^*$	23,0	–0,2
R7	$CO^*+H^*\rightarrow COH^*$	140,3	29,4
R8	$HCO^*+H^*\rightarrow HCHO^*$	108,5	80,3
R9	$HCO^*+H^*\rightarrow HCOH^*$	212,1	178,2
R10	$HCHO^*+H^*\rightarrow CH_2OH^*$	113,1	72,4
R11	$H_2COH^*+H^*\rightarrow CH_2^*+H_2O^*$	33,3	–20,1
R12	$H_2COH^*+H^*\rightarrow CH_3^*+OH^*$	79,9	–68,9
R13	$CH_2^*+H^*\rightarrow CH_3^*$	6,8	–100,9
R14	$CH_3^*+H^*\rightarrow CH_4^*$	180,9	148,5

Lưu ý: Kí hiệu "" biểu hiện phân tử được hấp phụ trên bề mặt xúc tác*

Phân tích cụ thể các giai đoạn phản ứng thu được kết quả như sau:

- Sự tạo thành các cấu trúc trung gian CO, HCOO* và HOCO*:* Giai đoạn R1→R3: Đây là những giai đoạn đầu tiên của chuyển hoá, ứng với sự tấn công của nguyên tử H* vào cấu trúc CO_2^* đã bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác. Có ba khả năng có thể xảy ra: i) H tấn công vào nguyên tử O tạo thành HOCO (giai đoạn R1); ii) H tấn công vào nguyên tử C tạo HCOO (giai đoạn R2); iii) Đứt liên kết C–O của CO_2^* (giai đoạn R3).

Các giai đoạn này được biểu diễn bằng các phản ứng sau:

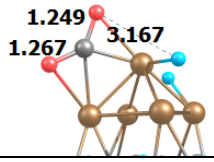
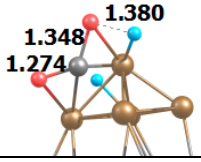
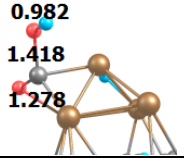
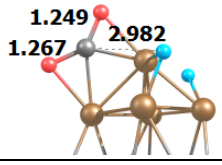
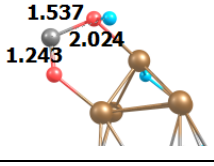
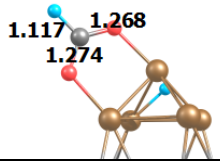
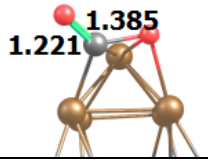
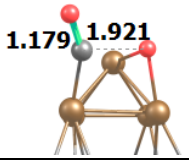
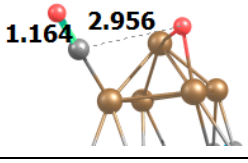
$$O=C=O + H^* \rightarrow HOCO \quad (R1)$$

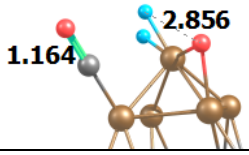
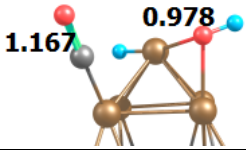
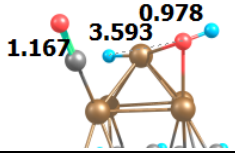
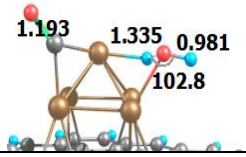
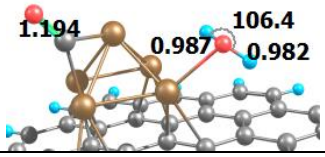
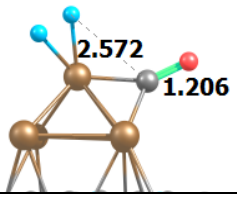
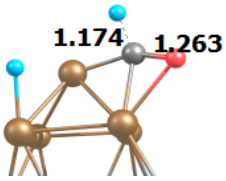
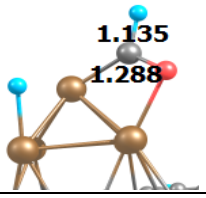
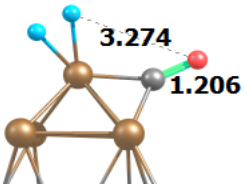
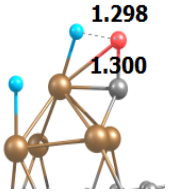
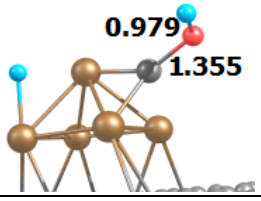
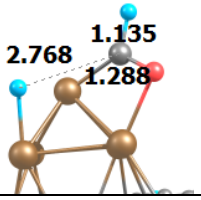
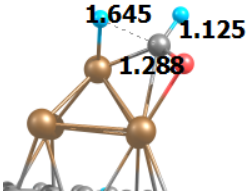
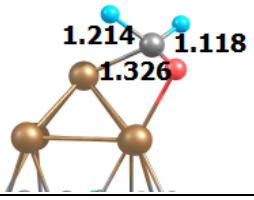
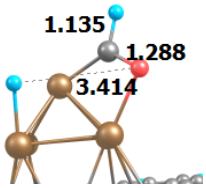
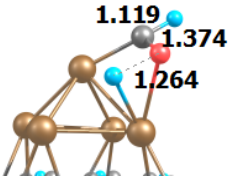
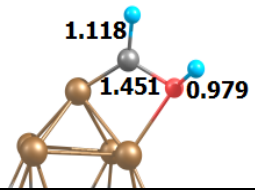
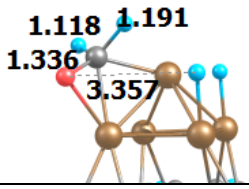
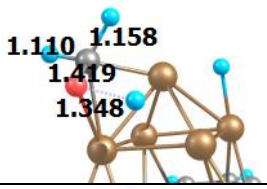
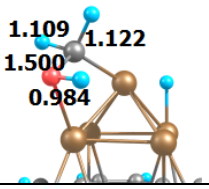
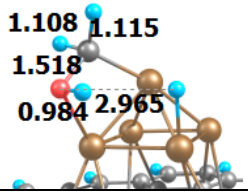
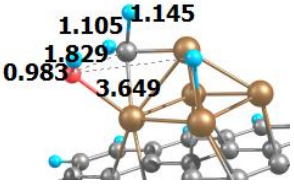
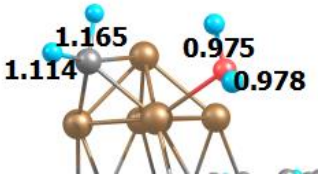
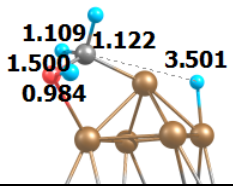
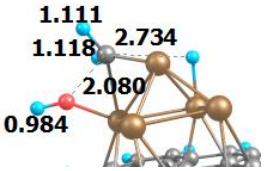
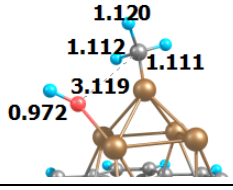
$$O=C=O + H^* \rightarrow HCOO \quad (R2)$$

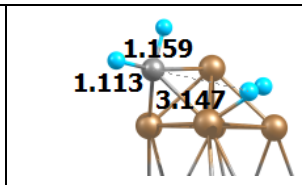
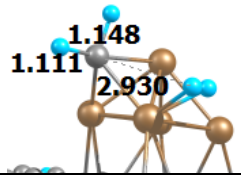
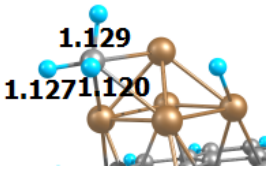
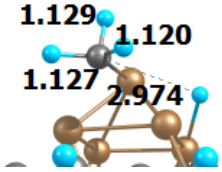
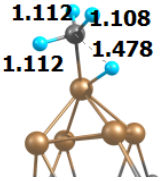
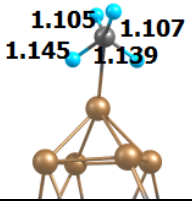
$$O=C=O + H^* \rightarrow CO + O \quad (R3)$$

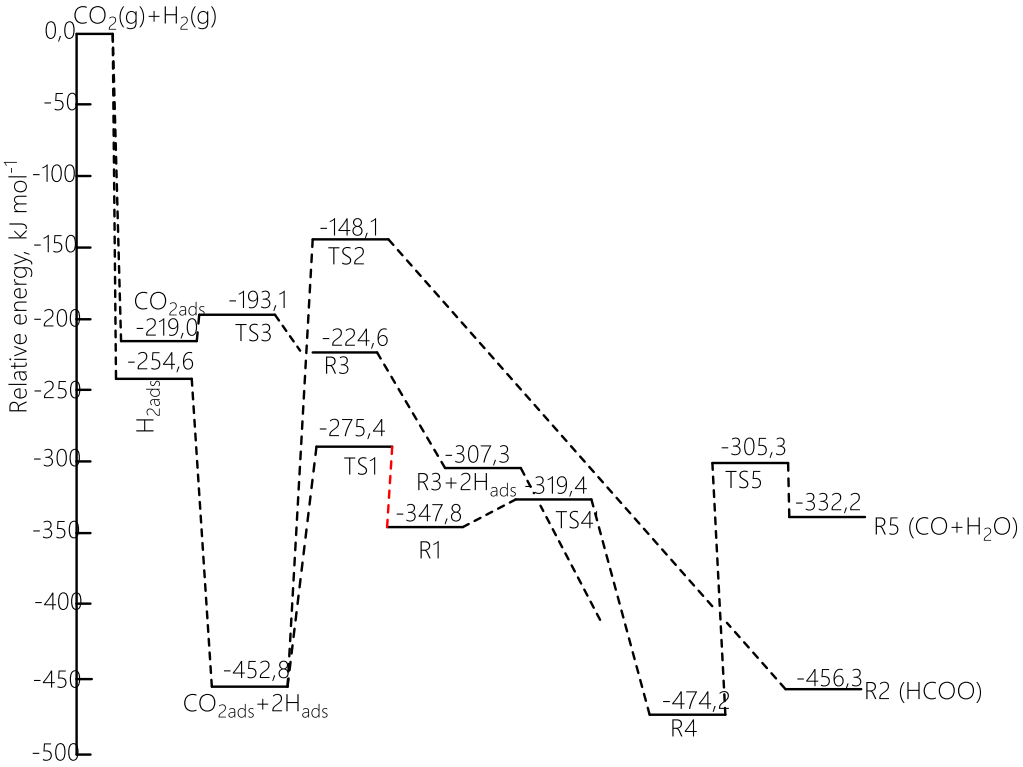
Trong số các hướng tấn công này, thì khả năng đứt liên kết CO của CO_2^* (giaii đoạn R3) thuận lợi nhất cả về mặt nhiệt động và động học do E_a thấp hơn nhiều so với hai giai đoạn R1, R2 còn lại. Giai đoạn R2 và R3 có khả năng tự diễn biến vì có ΔE<0. Điều này có thể giải thích là dựa trên kết quả tính toán hấp phụ và hoạt hóa CO_2 trên xúc tác Ni_5/AC mà chúng tôi trình bày ở Phần I, Sau khi hấp phụ phân tử CO_2 bị hoạt hoá, liên kết C–O_a bị yếu nên dễ dàng bị phân cắt.

Bảng 2: Các cấu trúc ứng với các trạng thái ban đầu (I), trạng thái chuyển tiếp (TS) và trạng thái cuối (F) của các giai đoạn R1-R14 (dấu "." ngăn cách phần thập phân)

Giai đoạn	I	TS	F
R1			
R2			
R3			

R4		-	
R5			
R6			
R7			
R8			
R9			
R10			
R11			
R12			

R13			
R14			



Hình 2: Giản đồ năng lượng các giai đoạn chuyển hoá R1-R5

Kết quả này của chúng tôi phù hợp với kết quả nghiên cứu của Ren và đồng nghiệp [19] về cơ chế phản ứng methane hóa CO_2 trên Ni(111) theo hướng qua CO và không qua CO. Theo [19], hướng phản ứng ưu tiên là phân cắt liên kết C-O theo phản ứng $CO_2 \rightarrow CO+O$ để tạo thành CO*.

Từ R3, lần lượt từng nguyên tử H tương tác với O theo các phản ứng được mô tả bởi các giai đoạn R4 và R5 theo phương trình:

$CO + O + H_a^* \rightarrow CO + OHa$ (R4)

$CO + OH + H_b^* \rightarrow CO + H_aOH_b$ (R5)

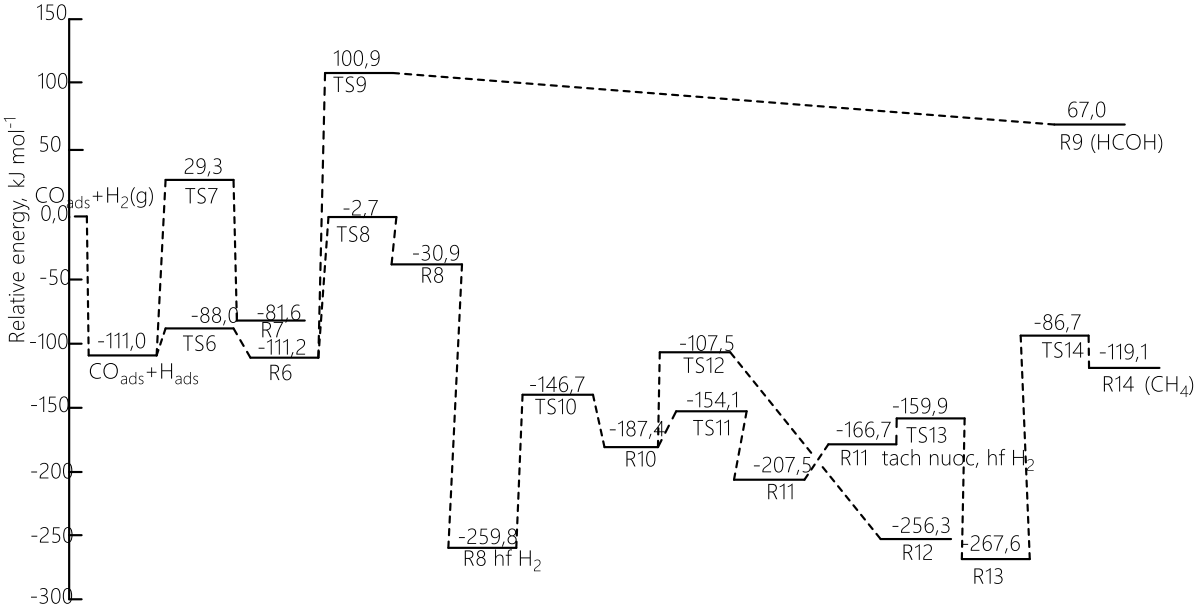
Giai đoạn R4 là được đánh giá là rất thuận lợi về mặt động học vì có E_a=0, tức là phản ứng không đi qua trạng thái chuyển tiếp. Giai đoạn này ứng với sự tương tác giữa nguyên tử H* với nguyên tử O* bị tách ra từ CO_2* tạo thành OH* trên bề mặt xúc tác cùng với CO*. Sự tấn công tiếp của nguyên tử H_b* vào cấu trúc OH_a* tạo ra phân tử nước được mô tả bởi phương trình R5. Theo đó, từ cấu trúc thu được ở R4, độ dài liên kết OH_b giảm từ 3,437 Å (trong F4) xuống 1,335 Å (TS5) và tạo thành liên kết OH_b với d=0,987 Å (trong F5). Đồng thời góc $\angle H_bO_aH_a$ tăng từ 90,3° (I5) lên 102,8° (trong TS5) và 106,4° (trong cấu trúc F5). Sự tương tác giữa H_b^* và OH_a^* để tạo HOH^* không có khả năng tự diễn biến ở điều kiện đang xét do có $\Delta E>0$ và cần vượt qua hàng rào năng lượng khá cao là E_a=168,9 kJ.mol^{-1}. Tuy nhiên, về mặt thực nghiệm, các phản ứng methane hóa CO_2 thường thực hiện ở nhiệt độ cao 200–450°C [8, 20] nên giai đoạn này hoàn toàn có thể xảy ra.

Kết quả này của chúng tôi phù hợp với kết quả của Erick Veselli và các đồng nghiệp [7] nghiên cứu về vai trò của formate (HCOO) và carbon monoxide CO trong phản ứng hydrogen hoá CO_2 trên xúc tác Ni(100).

Theo một số nghiên cứu [5, 21], hướng phản ứng qua chất trung gian HCOO sẽ dẫn đến sự ưu tiên tạo thành sản phẩm là methanol, còn hướng phản ứng qua chất trung gian CO sẽ dẫn đến sự ưu tiên tạo thành sản phẩm là methane. Như vậy sự ưu tiên tạo thành CO trong các giai đoạn phản ứng ban đầu dự đoán xúc tác cluster đặt lên chất mang carbon hoạt tính làm tăng sự chọn lọc và hiệu suất tạo methane.

Kết quả tính toán quá trình giải hấp phụ nước và CO cho thấy, năng lượng giải hấp phụ nước là 121,2 kJ.mol^{-1} còn của CO* là 304,6 kJ.mol^{-1} nên khả năng cao là CO vẫn bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác và thực hiện các giai đoạn chuyển hoá tiếp theo, sự giải hấp phụ nếu có chỉ xảy ra khi nâng nhiệt độ phản ứng lên rất cao.

- *Sự tạo thành methane* : Nếu CO không bị giải hấp phụ, sẽ thực hiện các bước chuyển hóa tiếp theo để tạo thành sản phẩm. Bề mặt thế năng của các bước từ R6-R14 được trình bày ở hình 3.



Hình 3: Bề mặt thế năng các giai đoạn từ R6-R14

- Giai đoạn R6, R7: Từ R5 có 2 khả năng xảy ra:

(i) H tấn công vào nguyên tử C để tạo thành HCO (giai đoạn R6), (ii) H tấn công vào O tạo COH (giai đoạn R7). Giai đoạn R6 thuận lợi hơn cả về mặt nhiệt động và động học vì có khả năng tự diễn biến $\Delta E<0$, và E_a nhỏ hơn so với giai đoạn R7. Trong giai đoạn R6, độ dài liên kết H-C giảm từ 2,572Å (I6) xuống 1,174Å (TS6) và còn 1,135Å (F6), đồng thời độ dài liên kết C=O cũng tăng dần từ 1,206Å (I6) lên 1,263Å (TS6) và còn 1,288Å (F6). Nghiên cứu về phản ứng hydrogen hóa CO dựa trên phân tích giải hấp phụ theo chương trình nhiệt TPD của Shi và đồng nghiệp cho thấy các chất trung gian formyl (CHO) được hình thành tại bề mặt xúc tác, sau đó tùy thuộc vào điều kiện phản ứng và bản chất của các vị trí hoạt động, có thể được hydrogen hóa để tạo thành alcohol hoặc các hydrocarbon khác [22].

- Giai đoạn R8, R9: Từ R6 xét 2 khả năng:

$$HCO^* + H^* \rightarrow HCHO^* \quad (R8)$$

$$HCO^* + H^* \rightarrow HCOH^* \quad (R9)$$

Giai đoạn R8 thuận lợi hơn giai đoạn R9 về cả mặt nhiệt động và động học, giá trị E_a là 108,5 kJ.mol^{-1} (R8) so với 212,1 kJ.mol^{-1} (R9), như vậy giai đoạn phản ứng ưu tiên là tạo thành formaldehyde. Nhiều nghiên cứu khác cũng cho thấy sự tạo thành các hợp chất trung gian dạng H_xCO (HCO, H_2CO,...) [5]. Điều này có thể giải thích là do sự phân bố điện tích ở tiểu phân R6: nguyên tử C mang điện dương (+0,011 e) còn các nguyên tử O và H_c, H_d đều có điện tích âm (lần lượt là –0,14 e; –0,023 e và –0,023e; –0,165 e) nên H_d có xu hướng tương tác với nguyên tử C hơn so với nguyên tử O.

Sự giải hấp phụ formaldehyde cần năng lượng là 212,2 kJ.mol^{-1} nên nhiều khả năng tiểu phân này không bị

giải hấp phụ mà vẫn ở trên bề mặt xúc tác để thực hiện các bước chuyển hóa tiếp theo.

- Giai đoạn R10: Giai đoạn này tương ứng với phương trình hóa học $HCHO^* + H^* \rightarrow CH_2OH^*$

Sự biến thiên năng lượng của giai đoạn R10 là 72,4 kJ.mol^{-1}, cho thấy về mặt nhiệt động, phản ứng không có khả năng tự diễn biến ở điều kiện nhiệt độ thường. Năng lượng hoạt hóa của giai đoạn này không cao (E_a= 113,1 kJ.mol^{-1}) nên có thể thực hiện được ở điều kiện nhiệt độ 200^{o}C÷450^{o}C.

Trong giai đoạn này khoảng cách giữa nguyên tử H và O ở trạng thái đầu I10 là 3,357Å giảm xuống còn 1,348Å ở TS10 và tạo thành liên kết O-H là 0,984 Å. Ở cấu trúc F10 (CH_2OH) độ dài liên kết CO tăng đáng kể so với cấu trúc của F8, từ 1,338 lên đến 1,500Å ứng với bậc liên kết giảm từ 1,11 xuống 0,87 chứng tỏ liên kết này hoạt hóa mạnh.

- Giai đoạn R11, R12: Từ R10, hai hướng chuyển hóa tiếp theo tương ứng với phương trình hóa học:

$$H_2COH^* + H^* \rightarrow CH_2^* + H_2O^* \qquad (R11)$$

$$H_2COH^* + H^* \rightarrow CH_3^* + OH^* \qquad (R12)$$

Hai giai đoạn này đều rất thuận lợi về mặt nhiệt động, có thể tự diễn biến do có $\Delta E<0$ và có E_a nhỏ. Điều này có thể giải thích là do ở cấu trúc R10, liên kết C–O đã được hoạt hóa, độ dài liên kết là d=1,500 Å ứng với bậc liên kết là 0,87 chứng tỏ đã liên kết C-O bị hoạt hóa mạnh nên dễ bị đứt ra. Trong hai giai đoạn R11 và R12 thì giai đoạn R11 thuận lợi hơn do có E_a thấp hơn (E_a (R11) là 33,3 kJ.mol^{-1} < E_a (R12) là 79,9 kJ.mol^{-1}).

- Giai đoạn R13, R14: Sự tạo thành CH_3^* ở giai đoạn R13 diễn ra thuận lợi vì có khả năng tự diễn biến và E_a nhỏ. Sau đó, CH_3 tương tác với H để tạo CH_4 (giai đoạn R14). Quá trình này có ΔE và E_a tương đối cao, tuy nhiên do phản ứng methane hóa CO_2 thường thực hiện ở nhiệt độ cao nên giai đoạn này vẫn có thể xảy ra. Tiểu phân CH_4 tạo thành có bậc liên kết C—H ≈ 0,9-1 tương ứng với 1 liên kết đơn. Tổng bậc liên kết giữa nguyên tử C với Ni_5 là 0,2, không quá bền chặt nên sự giải hấp phụ CH_4 khá dễ dàng với ΔE = 27,4 kJ.mol^{-1}.

Như vậy các giai đoạn phản ứng trong cơ chế đề xuất để tính toán phản ứng methane hóa CO_2 trên xúc tác Ni_5/AC là khả thi. Điều này hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm, các nghiên cứu thực nghiệm đều cho thấy các xúc tác trên cơ sở Ni định hướng tạo sản phẩm là CH_4 [3, 22, 24]

Kết luận

Sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) ở mức lý thuyết GGA-PBE/DZP và phương pháp CI-NEB đã nghiên cứu các giai đoạn hydrogen hóa CO_2 tạo methane trên xúc tác Ni_5/AC. Đường phản ứng methane hóa CO_2 đề xuất bao gồm 14 giai đoạn. Các kết quả tính toán cho thấy: giá trị năng lượng hoạt hóa cao nhất của đường phản ứng đề xuất là 304,7 kJ.mol^{-1} tương ứng với sự tạo thành chất trung gian HCOO, giá trị biến thiên năng lượng phản ứng cao nhất là 178,2 kJ.mol^{-1} tương ứng với sự tạo thành HCOH. Phản ứng chuyển hóa CO_2 thành methane theo cơ chế đề xuất được đánh giá là khả thi. Các sản phẩm phụ chứa carbon có thể có của phản ứng methane hóa CO_2 theo đường phản ứng đề xuất là CO, HCHO. Sự hình thành các sản phẩm này có thể xảy ra ở nhiệt độ cao, nhưng khó khăn về mặt nhiệt động hơn so với sự hình thành CH_4.

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. Song, Chunshan. Catalysis today 115.1-4 (2006): 2-32.
3. Frontera, P., Macario, A., Ferraro, M., & Antonucci, P., Catalysts 7.2 (2017): 59.
4. Su, X., Xu, J., Liang, B., Duan, H., Hou, B., & Huang, Y., Journal of Energy Chemistry 25.4 (2016): 553-565.
5. Li, W., Wang, H., Jiang, X., Zhu, J., Liu, Z., Guo, X., & Song, C., RSC advances 8.14 (2018): 7651-7669.
6. 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.
7. Vesselli, E., Rizzi, M., De Rogatis, L., Ding, X., Baraldi, A., Comelli, G., ... & Baldereschi, A., 1.1 (2010): 402-406.
8. W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, Chemical Society Reviews 40.7 (2011): 3703-3727.
9. Pan, Yun-xiang, Chang-jun Liu, and Qingfeng Ge.

10. Journal of Catalysis 272.2 (2010): 227-234.
11. Vargas, Diana P., Liliana Giraldo, and Juan C. Moreno-Piraján. International journal of molecular sciences 13.7 (2012): 8388-8397.
12. A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar, and R. Gupta, Industrial & Engineering Chemistry Research 51.4 (2012): 1438-1463
13. Wickramaratne, Nilantha P., and Mietek Jaroniec. ACS applied materials & interfaces 5.5 (2013): 1849-1855.
14. Li, K., Tian, S., Jiang, J., Wang, J., Chen, X., & Yan, F., Journal of Materials Chemistry A 4.14 (2016): 5223-5234.
15. Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Physical review letters 77.18 (1996): 3865.
16. C. C. Hamann D.R, Schlüter M and M. Hill, Phys. Rev. Lett., 43 (1979): 1494–1497.
17. 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.
18. Henkelman, Graeme, Blas P. Uberuaga, and Hannes Jónsson. The Journal of chemical physics 113.22 (2000): 9901-9904.
19. Mayer, I. Journal of computational chemistry 28.1 (2007): 204-221.
20. Ren, J., Guo, H., Yang, J., Qin, Z., Lin, J., & Li, Z., Applied Surface Science 351 (2015): 504-516.
21. Frontera, P., Macario, A., Ferraro, M., & Antonucci, P., Catalysts 7.2 (2017): 59.
22. Zhang, R., Liu, H., Wang, B., & Ling, L., Applied Catalysis B: Environmental 126 (2012): 108-120.
23. Shi, X. R., Jiao, H., Hermann, K., & Wang, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 312.1-2 (2009): 7-17.
24. Weatherbee, Gordon D., and Calvin H. Bartholomew. Journal of Catalysis 77.2 (1982): 460-472.
25. Liu, M., Yi, Y., Wang, L., Guo, H., & Bogaerts, A., Catalysts 9.3 (2019): 275.