



Original Article

A Theoretical Study on the Hydrogenation of CO
Over Co_2Cu_2 Bimetallic Catalyst Supported on $\text{MgO}(200)$
by Means of Density Functional Theory
Part 1: Adsorption and Activation Stages

Nguyen Binh Long, Nguyen Thi Thu Ha, Phung Thi Lan,
Le Minh Cam, Nguyen Ngoc Ha*

Chemistry Department, Hanoi National University of Education, 136 Xuan Thuy, Hanoi, Vietnam

Received 11 February 2020

Revised 25 February 2020; Accepted 09 March 2020

Abstract: Density functional theory (DFT) at GGA-PBE/DZP level was performed to study the adsorption processes of CO and H_2 on clusters Co_2Cu_2 and Co_2Cu_2 supported on MgO ($\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$) system. The electronic structures, geometries of Co_2Cu_2 and $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$, adsorption energies were studied and analyzed. The optimal adsorption configurations of CO and H_2 on Co_2Cu_2 and $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ were determined. The results show that CO and H_2 are chemically adsorbed on Co_2Cu_2 and $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ systems and the adsorption process does not involve a transition state. MgO support plays important role in the increasing of the activation ability of $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ for CO compared to the initial cluster.

Keywords: Syngas, DFT, Co_2Cu_2 , MgO, adsorption.

* Corresponding author.

Email address: hann@hnue.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4995>



Nghiên cứu lí thuyết phản ứng hydro hóa CO trên hệ xúc tác lưỡng kim loại Co_2Cu_2 trên chất mang $\text{MgO}(200)$ bằng phương pháp phiếm hàm mật độ

Phần 1: Giai đoạn hấp phụ và hoạt hóa

Nguyễn Bình Long, Nguyễn Thị Thu Hà, Phùng Thị Lan,
Lê Minh Cẩm, Nguyễn Ngọc Hà*

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu giấy, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 11 tháng 02 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 25 tháng 02 năm 2020; Chấp nhận đăng ngày 09 tháng 3 năm 2020

Tóm tắt: Phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức lý thuyết GGA-PBE/DZP được sử dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ CO và H_2 trên cluster Co_2Cu_2 và Co_2Cu_2 mang trên chất mang MgO ($\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$). Cấu trúc electron, hình học của các hệ xúc tác Co_2Cu_2 và $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$, năng lượng của quá trình hấp phụ đã được nghiên cứu và phân tích. Đã xác định cấu hình hấp phụ ưu tiên của CO và H_2 trên các hệ Co_2Cu_2 và $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$. Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, quá trình hấp phụ CO và H_2 trên các hệ Co_2Cu_2 và $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ mang bản chất hóa học và quá trình này không đi qua trạng thái chuyển tiếp. Chất mang MgO đóng vai trò quan trọng trong việc làm tăng khả năng hoạt hóa CO của hệ $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ so với cluster ban đầu.

Từ khóa: Syngas, DFT, Co_2Cu_2 , MgO, hấp phụ, hoạt hóa, chất mang.

1. Mở đầu

Dầu mỏ là một dạng nhiên liệu quan trọng, không thể tái sinh, trong khi nhu cầu của con người ngày càng lớn. Do sự khủng hoảng dầu trong những năm 1970 mà những nghiên cứu mở rộng về nguồn năng lượng thay thế được cả thế giới quan tâm. Một trong những nghiên cứu quan trọng là chuyển hóa của syngas. Syngas là hỗn

hợp của CO và H_2 , có thể thu được từ nhiều nguồn carbon khác nhau như than đá, khí tự nhiên, sinh khối và ngay cả chất thải hữu cơ. Một trong những chuyển hóa quan trọng của syngas là thành ancol cao (higher alcohol synthesis - HAS), là những ancol mạch carbon có hơn 2 nguyên tử và vì vậy có phân tử khối và nhiệt độ nóng chảy cao hơn. Ancol cao có áp suất hơi thấp, khả năng hòa tan tốt với các hydrocarbon

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: hann@hnue.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4995>

và khả năng chịu nước tốt (tránh gây gi động cơ). Bởi thế, ancol cao có thể được sử dụng như một nguồn nhiên liệu hoặc chất phụ gia cho nhiên liệu để làm tăng chỉ số octane và là một chất phụ gia cho sản xuất hóa chất tinh khiết.

Chuyển hóa xúc tác syngas thành ancol có nhiều ưu điểm vì quá trình có thể sử dụng cả nguồn carbon tái tạo và không tái tạo. Các hệ xúc tác khác nhau có thể dùng trong quá trình tổng hợp. Tùy thuộc vào điều kiện tiên hành và xúc tác sử dụng mà cơ chế của phản ứng khác nhau và sản phẩm bao gồm ancol từ C₁ đến C₅, mạch thẳng và mạch nhánh [1]. Theo [2], biến tính xúc tác quá trình Fischer-Tropsch (FT), chủ yếu là xúc tác trên cơ sở Cu-Co, thì ancol mạch thẳng là sản phẩm chính. Tuy nhiên trong những hệ xúc tác này, những vấn đề còn tồn tại chung là hoạt tính chưa cao, độ chọn lọc ancol còn thấp, tính bền của xúc tác trong điều kiện nhiệt độ cao và áp suất cao chưa tốt. Bởi vậy, việc phát triển một hệ xúc tác có độ chọn lọc HAS cao đồng thời bền trong môi trường phản ứng là rất cần thiết.

Biến tính hệ xúc tác FT bởi Ni, Fe, hoặc Co làm tăng độ chọn lọc của ancol cao [3]. Hoạt tính của xúc tác phụ thuộc rất nhiều vào phương pháp tổng hợp, vì nó liên quan tới sự phân tán của pha hoạt động là Cu và tương tác của Cu với chất trợ xúc tác Fe (Ni, Co) và từ đó quyết định đến hàm lượng cũng như tính chất của ancol thu được [4]. Đối với chuyển hóa syngas thành ancol mạch thẳng bậc cao, các chất mang điển hình được sử dụng là: carbon hoạt tính, các oxide kim loại (Al₂O₃, MgO,...) [5,6].

Mặc dù có nhiều nghiên cứu thực nghiệm về xúc tác cho chuyển hóa syngas, nhưng việc tìm kiếm, thiết kế một hệ xúc tác mới hiệu năng cao vẫn là một vấn đề hấp dẫn. Cơ chế phản ứng chuyển hóa xúc tác syngas là một cơ chế phức tạp, bao gồm nhiều giai đoạn, trong đó có giai đoạn hấp phụ và hoạt hóa trên bề mặt xúc tác. Giai đoạn này đóng vai trò quan trọng, ảnh hưởng đến thành phần của hỗn hợp sản phẩm [7].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu lý thuyết quá trình hấp phụ và hoạt hóa các chất tham gia của chuyển hóa

syngas (CO và H₂) trên hệ xúc tác lưỡng kim loại Co₂Cu₂ và Co₂Cu₂ mang trên MgO (Co₂Cu₂/MgO). Các kết quả thu được sẽ góp phần cung cấp các thông tin ở cấp độ nguyên tử về cơ chế phản ứng hydrogen hóa CO trên hệ xúc tác mới Co-Cu-MgO.

2. Mô hình và phương pháp tính toán

Trong nghiên cứu này chúng tôi lựa chọn hệ xúc tác lưỡng kim loại là Co₂Cu₂, được đưa lên chất mang MgO. Mô hình MgO được lựa chọn là mặt MgO(200) của tinh thể MgO do đây là mặt đặc trưng và bền nhất của tinh thể MgO, ứng với peak có cường độ cao nhất trong giản đồ XRD thu được khi tính toán [7].

Các tính toán thông số cấu trúc và năng lượng của các chất được thực hiện theo phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) trong sự gần đúng gradient tổng quát (GGA), phiếm hàm tương quan trao đổi PBE [8], sử dụng bộ hàm cơ sở DZP và thể giả bảo toàn chuẩn Kleinman-Bylander [9] dạng Troullier-Martins với ngưỡng cắt hàm sóng tương đương sóng phẳng 2040,75eV. Các cấu trúc được tối ưu hóa sử dụng thuật toán Quasi Newton với tiêu chuẩn hội tụ về lực là 0,05 eV/Å. Phương pháp tính toán được tích hợp trong phần mềm SIESTA [10].

Năng lượng hấp phụ (E_{ads}) được tính theo công thức:

$$E_{\text{ads}} = E(A/B) - E(A) - E(B) \quad (1)$$

trong đó E(A), E(B) và E(A/B) tương ứng là năng lượng của các chất bị hấp phụ - A, chất hấp phụ - B và năng lượng của cấu trúc A hấp phụ trên B.

Năng lượng hấp phụ là một thông số nhiệt động quan trọng để xác định khả năng tự diễn biến và mức độ của quá trình trong trường hợp quá trình hấp phụ không bị chi phối bởi các yếu tố động học, từ đó xác định được các cấu trúc hấp phụ ưu tiên. Để làm rõ bản chất của quá trình hấp phụ, sự thay đổi các thông số hình học như: độ dài liên kết, góc liên kết, bậc liên kết; sự thay đổi số electron độc thân cũng được phân tích.

Các trạng thái chuyển tiếp có thể có của quá trình hấp phụ được nghiên cứu theo phương pháp Climbing Image - Nudge Elastic Band (CI-NEB). Trong phương pháp CI-NEB, khi đi từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối, số cấu trúc (số điểm ảnh) được tính đến là 5. Các cấu trúc được tối ưu với tiêu chuẩn hội tụ về lực là $0,1\text{eV}/\text{Å}$.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Mang Co_2Cu_2 lên MgO (200)

3.1.1. Cấu trúc electron hệ Co_2Cu_2

Hiểu rõ cấu trúc electron hệ Co_2Cu_2 sẽ góp phần hiểu rõ sự hình thành hệ xúc tác $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$, vì vậy chúng tôi đã tối ưu hóa cấu trúc ban đầu của Co_2Cu_2 theo 12 cấu trúc ứng với: Dạng đường thẳng (1a, 1b, 1c, 1d); Dạng tam giác phẳng (1e, 1f); Dạng tứ diện (1g); dạng hình thoi (1h, 1i, 1k) và dạng vuông phẳng (1l, 1n) như được chỉ ra trên Hình 1. Các kết quả về năng lượng tối ưu hóa (E_{opt}), năng lượng liên kết trung bình (E_b), số electron độc thân (N_{ue}) được thể hiện trên Bảng 1. Trong đó, năng lượng liên kết trung bình được tính theo công thức:

$$E_b = [2E(\text{Co}) + 2E(\text{Cu}) - E(\text{Co}_2\text{Cu}_2)]/4$$

Bảng 1. Năng lượng tối ưu hóa (E_{opt}), năng lượng liên kết trung bình (E_b), số electron độc thân của hệ Co_2Cu_2 (N_{ue})

| Cấu trúc | E_{opt} (eV) | E_b , eV/nguyên tử | N_{ue} |
|----------|-----------------------|----------------------|-----------------|
| 1a | -3827,2 | 1,44 | 6 |
| 1b | -3827,0 | 1,39 | 6 |
| 1c | -3827,4 | 1,50 | 6 |
| 1d | -3826,6 | 1,30 | 6 |
| 1e | -3827,1 | 1,42 | 6 |
| 1f | -3827,5 | 1,51 | 6 |
| 1g | -3828,4 | 1,74 | 6 |
| 1h | -3828,4 | 1,74 | 6 |
| 1i | -3828,0 | 1,63 | 6 |
| 1k | -3827,8 | 1,59 | 6 |
| 1l | -3826,83 | 1,21 | 6 |
| 1n | -3828,6 | 1,80 | 6 |

Kết quả tính toán (Bảng 1) cho thấy, cluster Co_2Cu_2 dạng thoi ứng với cấu trúc 1n có năng lượng tối ưu hóa âm nhất, năng lượng liên kết cao nhất, chứng tỏ đây là cấu trúc bền nhất. Ngoài ra khi phân tích số electron độc thân của hệ nhận thấy, ở trạng thái cơ bản, mỗi nguyên tử Co có 3 electron độc thân, mỗi nguyên tử Cu có 1 electron độc thân, như vậy tổng số e độc thân của 2 nguyên tử Co và 2 nguyên tử Cu là 8, nhưng số electron độc thân trong hệ cluster Co_2Cu_2 là 6, tức là ít hơn tổng số electron độc thân có trong các nguyên tử tự do là 2. Như vậy, đã có sự ghép đôi các electron độc thân của Co và Cu, hình thành liên kết kim loại kiểu cộng hóa trị trong cluster Co_2Cu_2 .

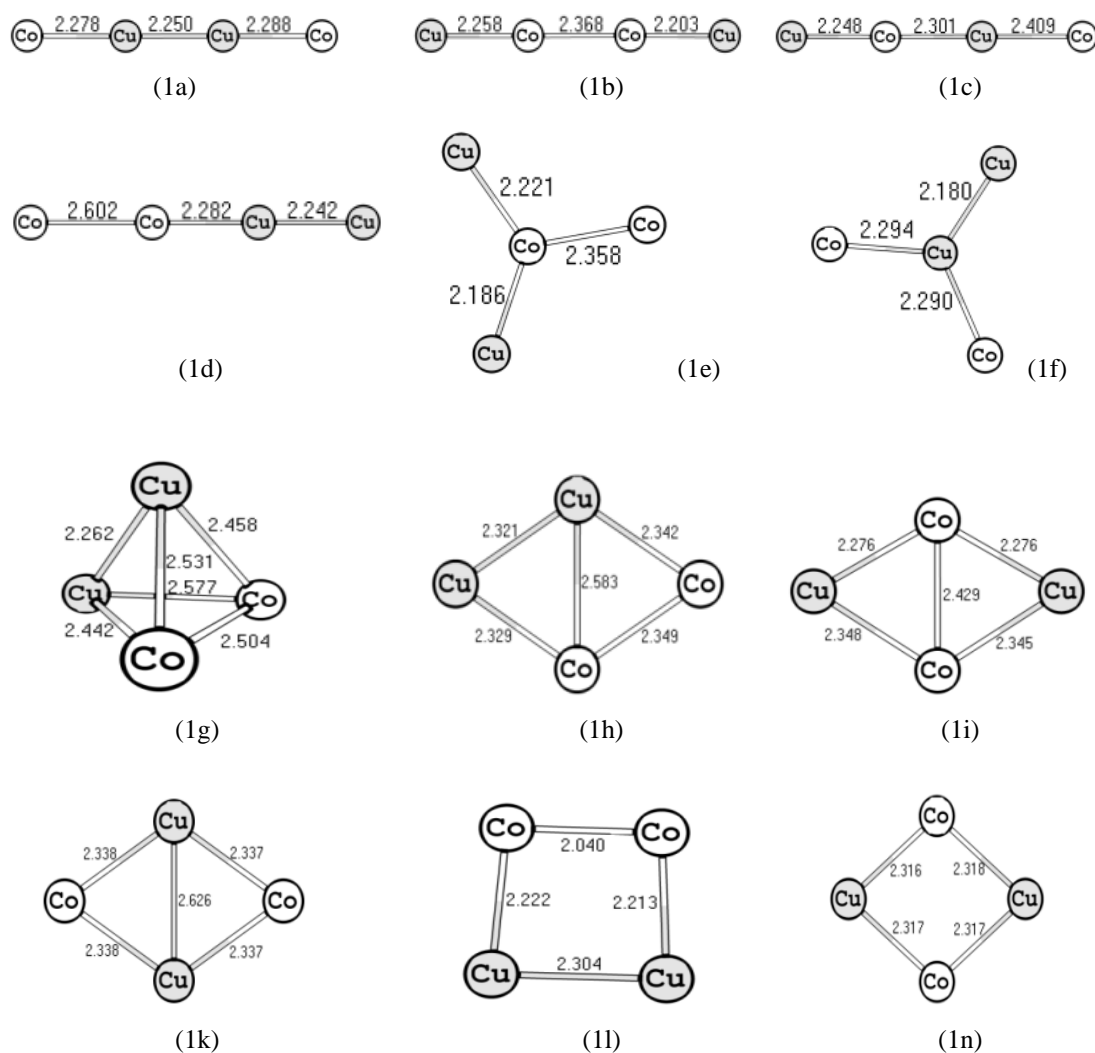
Kết quả tính cũng cho thấy sự phù hợp về độ dài liên kết trong các cấu trúc Co_2Cu_2 , độ dài liên kết Co-Co, Cu-Cu hay Cu-Co trong các cấu trúc đều nhỏ hơn tổng bán kính cộng hóa trị của Co và Cu ($2,70 \text{ Å}$ [11]) cho thấy có sự hình thành liên kết hóa học.

3.1.2. Cấu trúc electron của hệ $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$

Tiếp theo chúng tôi tiến hành nghiên cứu tương tác của hệ $\text{Co}_2\text{Cu}_2-1\text{n}$ (cấu trúc bền nhất) với chất mang $\text{MgO}(200)$. Khi hấp phụ Co_2Cu_2 lên chất mang $\text{MgO}(200)$, có 4 cấu trúc hình thành được trình bày trên Hình 2. Kết quả tính toán cho các cấu trúc này bao gồm số electron độc thân (N_{ue}), tổng điện tích - Q (theo Hirshfeld) của Co_2Cu_2 (trong hệ), tổng bậc liên kết- B (theo Mayer), năng lượng hấp phụ E_{ads} (kJ/mol) của Co_2Cu_2 với $\text{MgO}(200)$ được tóm tắt trong Bảng 2.

Bảng 2. Các thông số tính toán cho hệ $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$

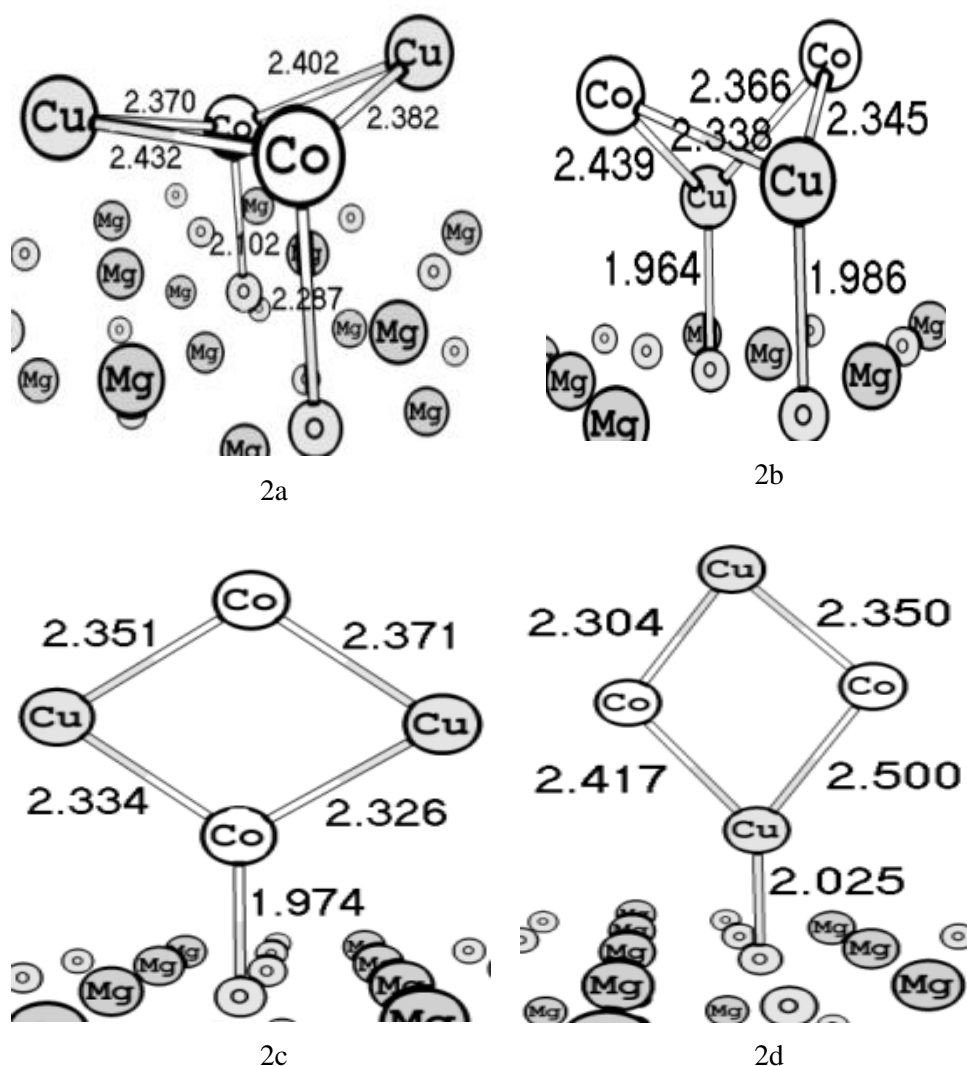
| Cấu trúc | N_{ue} | Q, e | B | E_{ads} , kJ/mol |
|----------|-----------------|--------|-------|---------------------------|
| 2a | 6,0 | +0,254 | 1,573 | -133,7 |
| 2b | 6,0 | +0,288 | 1,264 | -58,6 |
| 2c | 6,0 | +0,086 | 1,087 | -30,3 |
| 2d | 6,1 | +0,077 | 0,903 | -4,4 |



Hình 1. Hình học các cấu trúc tối ưu của Co_2Cu_2 (các độ dài liên kết tính theo Å).

Kết quả tính toán cho thấy, có sự chuyển dịch điện tích đáng kể từ Co_2Cu_2 sang MgO, trong đó lớn nhất là đối với cấu trúc 2b: $Q(\text{Co}_2\text{Cu}_2)=+0,288$. Tổng bậc liên kết hình thành giữa Co_2Cu_2 với chất mang MgO trong cấu trúc 2a là lớn nhất ($B=1,573$). Đồng thời, năng lượng hấp phụ của cấu trúc 2a cũng là âm nhất ($-133,7$ kJ/mol). Như vậy, Co_2Cu_2 đã tương tác hóa học với chất mang MgO, để hình thành một hệ xúc tác mới, có tính chất khác biệt so với hệ xúc tác Co_2Cu_2 ban đầu. Khi tương tác với MgO, cluster Co_2Cu_2 không còn giữ cấu trúc phẳng như

trong 1n ban đầu. Đối với các cấu trúc: $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ còn lại- 2b, 2c và 2d, bậc liên kết và năng lượng liên kết của Co_2Cu_2 với MgO nhỏ hơn nhiều so với trường hợp 2a. Như vậy, cấu trúc $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ - 2a là cấu trúc bền nhất, tính chất của hệ này được kì vọng khác biệt nhiều so với tính chất của cluster Co_2Cu_2 ban đầu. Do đó, tiếp theo, chúng tôi tiến hành nghiên cứu khả năng hấp phụ khí CO và H_2 trên cấu trúc $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ -2a và có so sánh với khả năng hấp phụ khí CO và H_2 trên cluster Co_2Cu_2 -1n.



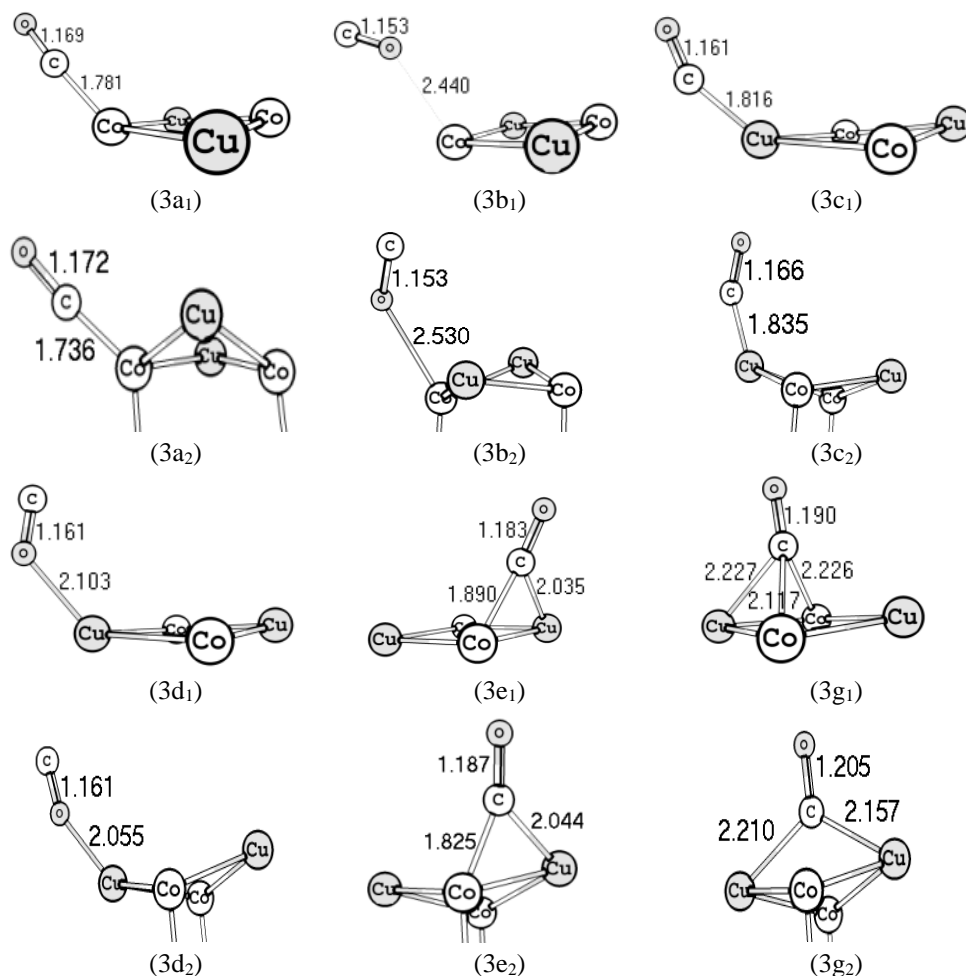
Hình 2. Các cấu trúc Co₂Cu₂/MgO (các độ dài liên kết tính theo Å).

3.2. Sự hấp phụ CO, H₂ trên hệ Co₂Cu₂/MgO

3.2.1. Sự hấp phụ CO trên hệ Co₂Cu₂/MgO

Khi hấp phụ CO trên Co₂Cu₂ và Co₂Cu₂/MgO có thể có các cấu trúc hấp phụ như sau: phân tử CO hấp phụ qua đầu C trên tâm hoạt động là nguyên tử Co (3a₁ và 3a₂), phân tử CO hấp phụ qua đầu O trên tâm hoạt động là nguyên tử Co (3b₁ và 3b₂), phân tử CO hấp phụ qua đầu C trên tâm hoạt động là nguyên tử Cu (3c₁ và

3c₂), phân tử CO hấp phụ qua đầu O trên tâm hoạt động là nguyên tử Cu (3d₁ và 3d₂), phân tử CO hấp phụ qua đầu C hướng tới hai nguyên tử Co-Cu (3e₁ và 3e₂) và phân tử CO hấp phụ qua đầu C trên 3 nguyên tử Co₂Cu (3g₁ và 3g₂). Các cấu trúc tối ưu ứng với cấu trúc hấp phụ 3a₁-3g₁ và 3a₂-3g₂ được trình bày trên Hình 3. Các kết quả tính toán cho quá trình hấp phụ CO trên Co₂Cu₂/MgO bao gồm: năng lượng hấp phụ (E_{ads}), độ dài liên kết C-O (d_{C-O}) bậc liên kết C-O (B_{C-O}) được tóm tắt trong Bảng 3.



Hình 3. Các cấu trúc hấp phụ CO trên Co_2Cu_2 và $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$.

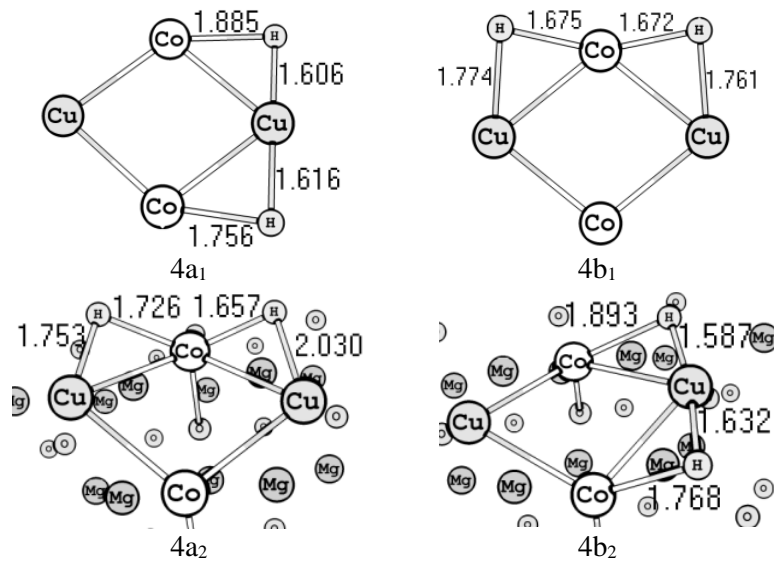
Bảng 3. Các thông số tính toán cho quá trình hấp phụ CO trên hệ Co_2Cu_2 và $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$

| Cấu trúc | $d_{\text{C-O}}$, Å | E_{ads} , kJ/mol | $B_{\text{(C-O)}}$ |
|-----------------|----------------------|---------------------------|--------------------|
| 3a ₁ | 1,169 | -200,2 | 2,447 |
| 3b ₁ | 1,153 | -15,6 | 2,134 |
| 3c ₁ | 1,161 | -196,8 | 2,498 |
| 3d ₁ | 1,161 | -52,0 | 2,168 |
| 3e ₁ | 1,183 | -180,9 | 2,350 |
| 3g ₁ | 1,190 | -198,5 | 2,321 |
| 3a ₂ | 1,172 | -231,2 | 2,124 |
| 3b ₂ | 1,153 | -27,1 | 2,194 |
| 3c ₂ | 1,166 | -180,9 | 2,316 |
| 3d ₂ | 1,161 | -61,9 | 2,221 |
| 3e ₂ | 1,187 | -214,3 | 2,314 |
| 3g ₂ | 1,205 | -175,9 | 2,237 |
| CO (g) | 1,145 | - | 2,369 |

Năng lượng hấp phụ CO trên $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ nhìn chung thấp hơn các vị trí tương ứng trên hệ Co_2Cu_2 , đặc biệt là ở các vị trí hấp phụ trên tâm Co (các cấu trúc 3a₂, 3b₂ hoặc 3e). Khi hấp phụ trên các tâm Cu (cấu trúc 3c) hoặc có sự tham gia của tâm xúc tác Cu (cấu trúc 3g), năng lượng hấp phụ CO trên $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ cao hơn các vị trí tương ứng trên hệ Co_2Cu_2 . Kết quả tính toán này tương đối phù hợp với kết quả tính toán quá trình hấp phụ và hoạt hóa CO_2 trên hệ vật liệu cluster $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mà chúng tôi đã công bố [12]. Độ dài liên kết CO khi hấp phụ trên Co_2Cu_2 và trên $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ khác biệt không lớn (nhiều nhất 1,26%), bậc liên CO kết trên $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ nhìn chung nhỏ hơn trên Co_2Cu_2 (trừ trường hợp 3b₂ và 3e₂).

Tất cả các cấu trúc hấp phụ qua đầu C đều có giá trị E_{ads} thấp hơn đầu O tương ứng, nghĩa là, khi CO hấp phụ trên Co_2Cu_2 và Co_2Cu_2/MgO thì sẽ ưu tiên hấp phụ qua đầu C. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu đã được công bố trên thế giới về sự hấp phụ CO trên bề mặt các kim loại chuyển tiếp [7,11]. Điều này được giải thích là khi tương tác qua đầu C, có khả năng hình thành liên kết π^* - ngược (π^* back-bonding) giữa phân tử CO với các nguyên tử kim loại. Liên kết này hình thành do sự điền các electron của các nguyên tử kim loại vào các MO phản liên kết π^* của CO dẫn đến sự suy yếu liên kết $C \equiv O$ so với ban đầu, trong khi liên kết $Co - C$, $Cu - C$ được tăng cường. Khi CO hấp phụ trên Co_2Cu_2/MgO qua đầu C, phân tử CO sẽ được hoạt hóa, có nghĩa là độ bền liên kết C-O giảm. Điều này thể hiện qua sự giảm bậc liên kết C-O khi hấp phụ trên Co_2Cu_2/MgO so với bậc liên kết C-O ở phân tử CO tự do (Bảng 3).

Khi tiến hành xác định trạng thái chuyển tiếp có thể có của quá trình hấp phụ CO trên Co_2Cu_2/MgO bằng phương pháp CI-NEB (Bảng 4), nhận thấy năng lượng của quá trình hấp phụ CO trên Co_2Cu_2/MgO giảm dần từ cấu trúc đầu đến cấu trúc cuối, chứng tỏ quá trình hấp phụ này không đi qua trạng thái chuyển tiếp. Do đó, sự hấp phụ CO trên Co_2Cu_2/MgO chỉ phụ thuộc vào yếu tố nhiệt động, mà không bị chi phối bởi các yếu tố động học.



Hình 4. Các cấu trúc hấp phụ H_2 trên Co_2Cu_2/MgO .

Bảng 4. Năng lượng tương đối (E_{rel}) của các cấu trúc trên đường phản ứng của quá trình hấp phụ Co_2Cu_2/MgO (cấu trúc hấp phụ $3a_2$)

| Cấu trúc | E_{rel}^* , kJ/mol |
|----------|----------------------|
| Đầu | 220,4 |
| 1 | 207,9 |
| 2 | 198,7 |
| 3 | 198,7 |
| 4 | 144,7 |
| 5 | 33,3 |
| Cuối | 0,0 |

* Coi $E(cuối) = 0,0$ kJ/mol.

Như vậy, với việc quá trình hấp phụ CO trên Co_2Cu_2/MgO không qua trạng thái chuyển tiếp thì cấu trúc $3a_2$ là cấu trúc có E_{ads} âm nhất, đây là cấu trúc hấp phụ ưu tiên nhất. Độ dài liên kết C-O sau khi hấp phụ tạo thành cấu trúc $3a_2$ dài hơn nhiều so với trước hấp phụ, trong khi bậc liên kết C-O giảm mạnh nhất cho thấy ở cấu trúc này CO được hoạt hóa mạnh.

3.2.2. Sự hấp phụ H_2 trên hệ Co_2Cu_2/MgO

Khi hấp phụ H_2 trên Co_2Cu_2 và Co_2Cu_2/MgO có 2 cấu trúc hấp phụ chính: Hấp phụ phân li phân tử H_2 trên nguyên tử Co ($4a_1$ và $4a_2$) và hấp phụ phân li phân tử H_2 trên nguyên tử Cu ($4b_1$ và $4b_2$) (Hình 4).

Bảng 5. Các thông số tính toán cho quá trình hấp phụ H₂ trên hệ Co₂Cu₂/MgO

| Cấu trúc | E _{ads} , kJ/mol | Cấu trúc | E _{ads} , kJ/mol |
|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|
| 4a ₁ | -136,1 | 4a ₂ | -167,7 |
| 4b ₁ | -119,6 | 4b ₂ | -157,8 |

Kết quả tính toán ở Bảng 5 cho thấy, khi đưa cluster Co₂Cu₂ lên chất mang MgO thì khả năng hấp phụ H₂ tăng (E_{ads} âm hơn). Các cấu trúc hấp phụ có năng lượng hấp phụ rất âm, khoảng cách giữa hai nguyên tử H trong các trường hợp đều lớn hơn nhiều so với khoảng cách trong phân tử H₂ tự do (0,74 Å) cho thấy phân tử H₂ bị phân ly hoàn toàn thành nguyên tử H, kết quả này phù hợp với nghiên cứu [13,14]. Kết quả tính CI-NEB cho thấy quá trình hấp phụ không đi qua trạng thái chuyển tiếp, do đó, cấu trúc hấp phụ 4a₂ ứng với E_{ads} âm hơn sẽ là cấu trúc hấp phụ ưu tiên H₂ trên Co₂Cu₂/MgO.

Như vậy, quá trình hấp phụ CO và H₂ trên Co₂Cu₂/MgO đều không qua trạng thái chuyển tiếp, nên để so sánh khả năng hấp phụ ưu tiên khi hấp phụ đồng thời CO và H₂ trên Co₂Cu₂/MgO, có thể sử dụng E_{ads}. Năng lượng hấp phụ của cấu trúc hấp phụ ưu tiên CO (cấu trúc 3a₂) âm hơn so với cấu trúc hấp phụ ưu tiên H₂ (cấu trúc 4a₂), do đó, khi CO và H₂ hấp phụ đồng thời trên Co₂Cu₂/MgO, CO sẽ ưu tiên hấp phụ trước sau đó H₂ mới hấp phụ phân li để xảy ra các phản ứng hóa học tiếp theo.

4. Kết luận

Trong công trình này chúng tôi đã nghiên cứu quá trình hấp phụ khí CO và H₂ trên bề mặt xúc tác Co₂Cu₂ và Co₂Cu₂/MgO bằng cách sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) và phương pháp CI-NEB. Kết quả tính toán cho thấy, CO và H₂ hấp phụ dễ dàng trên Co₂Cu₂ và Co₂Cu₂/MgO, quá trình hấp phụ mang bản chất hóa học và không đi qua trạng thái chuyển tiếp. Vị trí hấp phụ tối ưu nhất trên Co₂Cu₂/MgO với CO là khi phân tử CO hướng đầu C xuống nguyên tử Co, với H₂ là tại vị trí Co. Ở các vị trí này, các liên kết C-O và H-H được hoạt hóa mạnh, tạo điều kiện thuận lợi cho các chuyển hóa tiếp theo.

Tài liệu tham khảo

- [1] V.R. Surisettya, A. K. Dalai, J. Kozinski, Alcohols as alternative fuels: An overview, *Appl. Catal. A* 404 (2011) 1-11.
- [2] S. Zaman, K. Smith, A Review of Molybdenum Catalysts for Synthesis Gas Conversion to Alcohols: Catalysts, Mechanisms and Kinetics, *J.catal. Rev-Sci. Eng* 54 (2012) 41-132.
- [3] N. Zhao, R. Xu, W. Wei, Y. Sun, Cu/Mn/ZrO₂ catalyst for alcohol synthesis by Fischer-Tropsch modified elements, *React. Kinet. Catal. Lett.* 75 (2002) 297-304.
- [4] R. Xu, W. Wei, W. Li, T. Hu, Y. Sun, Fe modified CuMnZrO₂ catalysts for higher alcohols synthesis from syngas: Effect of calcination temperature, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 234 (2005) 75 - 83.
- [5] M.J.P. Zurita et al., Palladium-based catalysts for the synthesis of alcohols, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 206 (2003) 339-351.
- [6] H.L. Jin, K.R. Hariprasad, S.J. Jae, Y. Eun-Hyeok, J.M. Dong, Role of support on higher alcohol synthesis from syngas, *Appl. Catal. A* 480 (2014) 128 -133.
- [7] N.B. Long, N.T.T. Hà, L.M. Cẩm, N.N. Hà, A theoretical study on the adsorption of CO and H₂ over Ni-Cu bimetallic catalyst supported on MgO (200) by means of density functional theory, *J. Chem.*, 56 (6E2) (2018) 189-193 (in vietnamese).
- [8] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77(18) (1996) 3865-3868.
- [9] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494 -1497.
- [10] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *J. Phys. Cond. Matt.* 14 (2002) 2745 -2779.
- [11] M. He, A Computational Approach for the Rational Design of Bimetallic Clusters for Ethanol Formation from Syn-gas. All Dissertations. (2013), https://tigerprints.clemson.edu/all_dissertations/1175.
- [12] N.T.T. Hà, V.T.M. Hue, B.C. Trinh, N.N. Hà, L.M. Cẩm, Study on the Adsorption and Activation Behaviours of Carbon Dioxide over Copper Cluster (Cu₄) and Alumina-Supported Copper Catalyst (Cu₄/Al₂O₃) by means of Density Functional Theory, *J. Chem.*, vol. 2019, Article ID 4341056, 10 pages, <https://doi.org/10.1155/2019/4341056> (in vietnamese).
- [13] Nordlander, S. Holloway, J.K. Nørskov, Hydrogen adsorption on metal surfaces, *Surf. Sci.* 136(1) (1984) 59-81.
- [14] F. Peter, K. Shampa, N.U. Anand, M. Manos, Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study, *Surf. Sci.*, 606 (7-8) (2012) 679-689.