TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ ĐẠI HỌC DUY TÂN
DTU Journal of Science and Technology 02(75) (2026) 36-44
ĐẠI HỌC DUY TÂN
DUYTAN UNIVERSITY

Ảnh hưởng của việc pha tạp Pt lên phản ứng oxy hóa CO và phân hủy NO trên cluster Pd_4: nghiên cứu DFT

Influence of Pt Doping on the CO Oxidation Reactions and NO Decomposition over Pd_4 Cluster: A DFT Study

Đào Duy Quang[a,b*], Bùi Trường An[a], Nguyễn Đức Hoàng B[a]
Duy Quang Dao[a,b*], Truong An Bui[a], Duc Hoang Nguyen B[a]

[a]*Khoa Cơ khí, Trường Công nghệ và Kỹ thuật, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*
[a]*Faculty of Mechanical, School of Engineering and Technology, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*
[b]*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*
[b]*Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*

(Ngày nhận bài: 13/12/2025, ngày phản biện xong: 14/03/2026, ngày chấp nhận đăng: 10/04/2026)

Tóm tắt

Phản ứng oxi hóa carbon monoxide (CO) và phân hủy nitrogen monoxide (NO) trên cluster Pd_4 và Pd_3Pt được nghiên cứu bằng phương pháp Lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) ở mức lý thuyết M06-L/def2-SVP(GD3). Khi so sánh với phức chất tiền phản ứng (RC), kết quả cho thấy phản ứng oxi hóa CO trên cluster Pd_4 tương đối không thuận lợi về mặt nhiệt động (ΔG_{rxn} of 9,0 kcal/mol) với rào cản năng lượng tương đối cao ($\Delta G^{\ddagger}$ of 28,8 kcal/mol). Trong khi đó, phản ứng phân hủy của NO có các giá trị năng lượng rất cao với ΔG_{rxn} bằng 86,2 kcal/mol và $\Delta G^{\ddagger}$ bằng 55,2 kcal/mol. Ngoài ra, sự pha tạp Pt vào cluster Pd_4 làm cho các phản ứng oxi hóa CO khả thi hơn, với các giá trị $\Delta G_{rxn}/\Delta G^{\ddagger}$ thấp hơn (24,9 kcal/mol / 5,5 kcal/mol). Trong khi đó, phản ứng phân hủy NO trở nên khó khăn hơn nhiều với các giá trị $\Delta G_{rxn}/\Delta G^{\ddagger}$ bằng 92,8 kcal/mol / 40,2 kcal/mol. Kết quả thu được hi vọng sẽ cung cấp một hiểu biết tốt hơn về cơ chế hoạt động của bộ chuyển đổi xúc tác ba chiều dùng trong động cơ đốt trong.

Từ khóa: NO, CO, bộ chuyển đổi xúc tác ba chiều, động cơ diesel, sự cháy

Abstract

The oxidation of carbon monoxide (CO) and the decomposition of nitrogen monoxide (NO) on Pd_4 and Pd_3Pt clusters have been investigated using Density functional theory (DFT) approaches at the M06-L/def2-SVP(GD3) level of theory. As a result, relative to the reactant complex (RC), the overall CO oxidation is thermodynamically unfavourable (ΔG_{rxn} of 9.0 kcal/mol) in proceeding through a significant activation barrier ($\Delta G^{\ddagger}$ of 28.8 kcal/mol) over the Pd_4 cluster. Meanwhile, the decomposition of NO represents the remarkably higher values of ΔG_{rxn} (86.2 kcal/mol) and $\Delta G^{\ddagger}$ (55.2 kcal/mol). Furthermore, the Pt doping into the Pd_4 cluster makes the CO oxidation more feasible, with the lower values of $\Delta G_{rxn}/\Delta G^{\ddagger}$ being 24.9 kcal/mol / 5.5 kcal/mol, respectively, while the NO dissociation becomes less favourable with the higher $\Delta G_{rxn}/\Delta G^{\ddagger}$ values being 92.8 kcal/mol / 40.2 kcal/mol, respectively. The obtained results are expected to provide a better understanding of the operating mechanism of the three-way catalytic converter used in internal combustion engines.

Keywords: NO, CO, three-way catalytic converter, diesel engine, combustion

[*]*Tác giả liên hệ:* Đào Duy Quang
Email: daoduyquang@duytan.edu.vn

1. Giới thiệu

Khí thải từ động cơ đốt trong là một trong những nguyên nhân chính gây ô nhiễm không khí, đặc biệt ở vùng đô thị. Rất nhiều công nghệ hạn chế sự hình thành khí thải, hoặc xử lý khí thải tạo thành được áp dụng trong ô tô gồm: tối ưu hóa hoạt động của động cơ, sử dụng nhiên liệu sinh học, hồi lưu khí thải, sử dụng bộ chuyển đổi xúc tác. Nhiên liệu hydrocarbon bên trong động cơ không thể bị oxy hóa hoàn toàn thành carbon dioxide (CO_2) và nước do thiếu oxy, điều này tạo ra các sản phẩm phụ độc hại. Bộ chuyển đổi xúc tác được sử dụng nhằm mục đích thực hiện quá trình khử và oxy hóa các sản phẩm phụ độc hại, như hydrocarbon chưa cháy, carbon monoxide (CO), và oxit nitơ (NOx), thành các loại khí không độc hại, như CO_2, hơi nước, và N_2, VOC (hợp chất hữu cơ dễ bay hơi) [1–4].

Sử dụng các quá trình oxy hóa-khử (redox) cơ bản, bộ chuyển đổi xúc tác là một thiết bị tối giản giúp giảm lượng ô nhiễm mà ô tô thải ra. Trong gần 98% các trường hợp, nó tạo ra các khí ít độc hại hơn từ khí thải độc hại của phương tiện. Về cấu tạo, nó bao gồm một lõi gốm sứ hình tổ ong được lấp đầy bằng một lớp cách nhiệt và được bọc trong một khung kim loại. Bộ chuyển đổi xúc tác được cấu tạo từ các kim loại quý như platinum, rhodium và palladium. Việc áp dụng một chất xúc tác, thường là một kim loại đắt tiền như platinum hoặc palladium, giúp đẩy nhanh các phản ứng hóa học chuyển đổi các chất ô nhiễm thành các sản phẩm phụ ít độc hại hơn như CO_2, hơi nước và N_2 [5], [6]. Ba chức năng được thực hiện đồng thời bởi một bộ chuyển đổi xúc tác ba chiều:

Oxit Nitơ (NO_x) trải qua quá trình khử thành N_2 và O_2:

$$2NO_x \rightarrow xO_2 + N_2 \quad \text{(r.1)};$$

CO được oxy hóa để tạo ra CO_2

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 \quad \text{(r.2)};$$

Hydrocacbon chưa cháy (HC) oxy hóa để tạo ra CO_2 và H_2O như sau:

$$C_yH_{2y+2} + [\ \frac{(3y+1)}{2}\ ]O_2 \rightarrow yCO_2 + (y+1)H_2O \quad \text{(r.3)}.$$

Rất nhiều kim loại quý như Pt, Pd, Rh đã được nghiên cứu và ứng dụng trong ô tô để chuyển đổi khí thải động cơ có hại (HC, CO, NO_x) thành các khí ít độc hại hơn gồm N_2, CO_2 và H_2O [7]. Các tâm hoạt tính này thường được mang trên các chất mang ổn định như γ-Al_2O_3, CeO_2-ZrO_2 [8]. Pt và Rh vốn là kim loại đắt tiền, nên người ta cũng hay thay thế bằng Pd rẻ tiền hơn. Rh từ lâu được xem như xúc tác hiệu quả cho phản ứng khử NO/NO_2. Trong khi đó, Pt hoặc Pd lại rất hiệu quả trong oxi hóa CO và HC [8].

Marino và các cộng sự (2023) đã khảo sát động học phản ứng oxi hóa CO trên xúc tác Rh/Al_2O_3 ở khoảng nhiệt độ thấp từ 450 đến 625 ^oC và sự biến đổi cấu trúc của xúc tác trong quá trình đó [9]. Năng lượng hoạt hóa biểu kiến của phản ứng nằm trong khoảng 100-110 kJ/mol, tương ứng với mô hình động học dạng Langmuir-Hinshelwood, trong đó bao gồm sự hấp phụ CO và O_2, giải hấp O_2, và phản ứng bề mặt hình thành CO_2. Các tác giả cho rằng ở nhiệt độ thấp, bề mặt kim loại bị bao phủ bởi CO, dẫn tới sự ức chế phản ứng. Vì vậy, CO phải giải hấp để cho phép O_2 hấp phụ lên bề mặt và phân hủy. Giai đoạn quyết định phản ứng là sự giải hấp CO ra khỏi bề mặt. Và trong quá trình phản ứng, cấu trúc xúc tác có sự chuyển đổi giữa hạt nano (*nanoparticles*) và các đơn nguyên tử (*single atoms*).

Hayashi và các cộng sự (2023) đã tổng hợp xúc tác cluster lai chứa Rh-Mo làm tiền chất (Rh-Mo hybrid clustering catalyst), $[(RhCp^*)_4Mo_4O_{16}]$ ($Cp^* = \eta^5$-C_5Me_5), để oxi hóa đồng thời NO, CO và C_3H_6 [10]. Kết quả cho thấy hoạt tính của loại xúc tác mới thì cao hơn so với xúc tác Rh truyền thống. Lý do có thể do phản ứng phân hủy liên kết N-O trên xúc tác Rh_4Mo_4/Al_2O_3 với sự có mặt của CO xảy ra

nhanh hơn nhiều so với xúc tác Rh. Phân tích cơ chế phản ứng chỉ ra rằng nguyên tử N từ NO có thể phản ứng rất nhanh với CO hấp phụ để hình thành NCO tại các vị trí giao diện Rh/MoO_x.

Vì sự đắt đỏ của các kim loại quí như Pd hoặc Pt, gần đây nhiều nghiên cứu hướng đến các vật liệu tham thế rẻ tiền hơn như đồng (Cu) [11] hay hỗn hợp đồng - kẽm (Cu-Zn), hoặc đồng - chrome (Cu-Cr). Dey và Chandra [11] đã báo cáo tổng quan các nghiên cứu gần đây về các loại xúc tác đồng oxide để xử lý CO và kết luận rằng đây là một loại xúc tác hiệu quả cao. Tuy nhiên kích thước của hạt nano có ảnh hưởng lớn đến hiệu quả oxi hóa CO. Nhiệt độ cao cũng tăng độ chuyển hóa CO. Độ ẩm hay hàm lượng O_2 cũng ảnh hưởng đến phản ứng của CO. Một báo cáo tổng quan khác của Papadopoulos và cộng sự [12] về chủ đề tương tự về các nghiên cứu cơ chế phản ứng xảy ra trên bộ chuyển đổi xúc tác ba chiều sử dụng kim loại đồng và plantinum cũng rất đáng quan tâm. Một vài nghiên cứu điển hình có thể kể ra làm ví dụ. Venkatesan và các cộng sự [13] nghiên cứu ảnh hưởng của xúc tác đồng oxide lên sự phát thải HC, NOx, CO, và đã đo được hiệu suất xử lý ở chế độ toàn tải của động cơ đốt trong: 32% HC, 61% NOx, và 21% CO. Chafidz và cộng sự [14] khảo sát xúc tác từ hợp kim đồng-kẽm và thu được hiệu suất xử lý CO và HC tương ứng lên đến 47,71% và 55,34%. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng oxi hóa CO và HC lần lượt bằng 132,54 kJ/mol và 37,55 kJ/mol. Hiệu quả của xúc tác đồng dạng tấm phủ chrome (Cu + Cr) cũng được Warju và cộng sự khảo sát [4]. Kết quả thu được hiệu suất xử lý CO và HC tương ứng lên đến 95,35% và 79,28%. Wang và cộng sự [12] cũng khảo sát hiệu quả oxi hóa CO trên xúc tác hợp kim Pd-Cu trên chất mang Al_2O_3. Kết quả cho thấy nhiệt độ nung xúc tác (473K, 573K và 673K) có ảnh hưởng lớn đến hiệu quả xúc tác. Ở 573K, sự hình thành phức chất $Cu_2Cl(OH)_3$ có vai trò tiên quyết đến cơ chế oxi hóa CO. Hàm lượng độ ẩm và CO2 cao gây ức chế sự chuyển hóa CO.

Gần đây, một số nghiên cứu mô phỏng sử dụng phương pháp Lý thuyết phiếm hàm mật độ (*Density functional theory*, DFT) cũng được thực hiện để tìm hiểu cơ chế oxi hóa CO [15], CH_4 [16] và phân hủy NO [17] trên kim loại Pd, Pt với mô hình cluster chứa đến hàng chục nguyên tử. Tang và cộng sự [16] tính toán cơ chế oxi hóa methane (CH_4) trên cluster Pt_{13} dạng lồng, và hợp kim Pt_{12}-Pd (nguyên tử Pd pha tạp trên bề mặt lồng Pt_{13}) và $Pd@Pt_{12}$ (Pd pha tạp ở trung tâm của lồng). Kết quả cho thấy trên cluster Pt_{13} và $Pd@Pt_{12}$ cơ chế oxi hóa CH_4 được quyết định bởi bước $CH_3^* \rightarrow CH_2^*$ và năng lượng hoạt hóa phản ứng tương ứng bằng 1,28 eV (Pt_{13}) và 1,20 eV ($Pd@Pt_{12}$). Trong khi, trên cluster Pt_{12}-Pd, bước phản ứng quyết định vận tốc là $CH_4^* \rightarrow CH_3^*$ với năng lượng hoạt hóa bằng 1,28 eV. Gao và các cộng sự [17] tính toán cơ chế hấp phụ và phân hủy NO trên bề mặt cluster dạng lồng Pd_{13}, Pd_{13}^+, Pd_{13}^-, và $Ni@Pd_{12}$ (nguyên tử Ni pha tạp ở trung tâm của lồng) ở mức lý thuyết PBE/DNP. Sự ảnh hưởng của điện tích của cluster và sự pha tạp Ni lên phản ứng đã được khảo sát. Kết quả là điện tích âm của cluster Pd_{13}^- làm cho năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy NO là thấp nhất (2,53 eV) so với Pt_{13} trung hòa (2,70 eV), Pt_{13}^+ (2,90 eV) và $Pt@Pd_{12}$ (2,77 eV). Phân tích điện tích Hirshfeld cho thấy điện tích chuyển từ cluster sang NO và tăng cường phân hủy NO, vì vậy điện tích âm trên Pd_{13}^- là nguyên nhân chính của hoạt tính cao nhất của nó.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sẽ sử dụng phương pháp Lý thuyết phiếm hàm mật độ (*Density functional theory*, DFT) để khảo sát lại cơ chế phản ứng oxy hóa CO và phân hủy NO trên bề mặt xúc tác Pd ở qui mô phân tử. Mô hình cluster Pd_4 được sử dụng để mô tả bề mặt xúc tác palladium. Ngoài ra, ảnh hưởng của việc pha tạp plantinum (Pt) lên cơ chế oxy hóa CO và NO

cũng được khảo sát. Để rút gọn khối lượng tính toán, nghiên cứu này chỉ tập trung vào giai đoạn khơi mào trong cơ chế phản ứng của CO và NO, gồm $CO + O_2 = CO_2 + O^*$ và $NO = N^* + O^*$. Kết quả thu được có thể giúp hiểu rõ hơn cơ chế phản ứng và hiệu quả của xúc tác Pd và Pd pha tạp Pt.

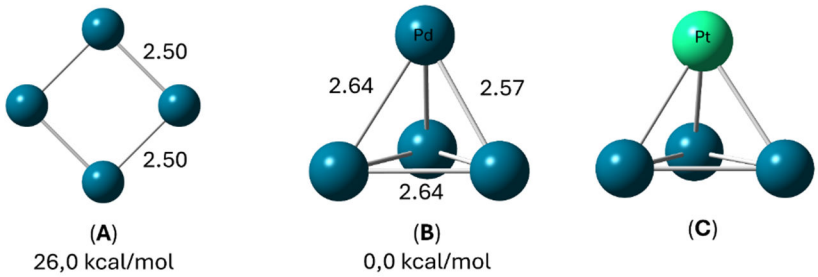
2. Phương pháp nghiên cứu

Tất cả các tính toán trong nghiên cứu này được thực hiện với phần mềm hóa tính toán Gaussian 16 Rev. C.01 [18]. Tối ưu hóa cấu trúc hình học và tần số dao động được thực hiện bằng phương pháp DFT. Cấu trúc hình học tối ưu của cluster Pd_4 và Pd_3Pt, phức chất tiền phản ứng (*reactant complexes*, RC), trạng thái chuyển tiếp (*transition states*, TSs), phức chất sản phẩm (*product complexes*, PC) được tính toán bằng DFT, kết hợp giữa hai phiếm hàm (*functionals*) M06-L với bộ hàm cơ sở (*basis sets*) def2-SVP. Đây là bộ hàm cơ sở được sử dụng phổ biến để xử lý các phức chất cơ kim, trong đó xử lý các nguyên tố hữu cơ (N, C, O) và kim loại trong một bộ hàm thống nhất. Hiệu chỉnh tán xạ thực nghiệm GD3 của Grimme (*Grimme D3 dispersion correction*) cũng được thêm vào để hiệu chỉnh ảnh hưởng của tương tác tán xạ yếu giữa các cấu tử [19].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử

Trong nghiên cứu này, bề mặt của xúc tác palladium được mô tả ở qui mô phân tử bằng mô hình cluster Pd_4. Cluster Pd_4 có thể tồn tại ở hai cấu trúc khác nhau, cấu trúc hình thoi và hình tứ diện (Hình 1), trong đó cấu trúc tứ diện bền hơn về nhiệt động học, với năng lượng Gibbs tự do ở 298K và 1 atm thấp hơn cấu trúc còn lại khoảng 26,0 kcal/mol. Vì vậy, cấu trúc tứ diện của Pd_4 sẽ được dùng cho các tính toán phản ứng oxi hóa CO và NO ở phía sau. Một nguyên tử Pt được pha tạp vào cluster Pd4 để khảo sát ảnh hưởng của sự có mặt của Pt lên các phản ứng đang khảo sát (Hình 1.C).



Hình 1. Cấu trúc tối ưu của (A, B) các dạng monomer của cluster Pd_4, (C) cluster pha tap Pd_3Pt, cùng với độ dài các liên kết Pd-Pd đặc trưng ở đơn vị Angstrom. Năng lượng Gibbs tự do tương đối của chúng cũng được trình bày. Tất cả các tính toán ở mức lý thuyết M06-L/def2-SVP(GD3) trong pha khí ở 298 K và 1 atm.

3.2. Phản ứng oxy hóa CO bởi O_2 trên bề mặt xúc tác Pd_4 và Pd_3Pt

Oxy hóa CO thành CO_2 là một trong 3 phản ứng cơ bản của bộ xử lý xúc tác ba chiều của xe ô tô. Theo nghiên cứu của Gong và các cộng sự (2024) [20], đây là một phản ứng thu nhiệt mạnh, tức là cần phải cung cấp một lượng nhiệt lớn để phản ứng này xảy ra. Theo đó, biến thiên enthalpy tiêu chuẩn của phản ứng được xác định bằng +526,07 kJ/mol. Ở điều kiện nhiệt độ môi trường chuẩn 298,15K thì giá trị tương ứng về biến thiên năng lượng Gibbs tự do của phản ứng sẽ bằng +534,4 kJ/mol (tương đương +127,7 kcal/mol).

Trong phần này, năng lượng phản ứng $CO + O_2 = CO_2 + O^*$ với sự có mặt của xúc tác Pd_4 và Pd pha tạp Pt (Pd_3Pt) sẽ được tính toán. Mục đích để khảo sát sự ảnh hưởng của xúc tác lên năng lượng của phản ứng. Đây là phản ứng khơi mào quan trọng trong cơ chế oxi hóa CO. Hình 2 trình bày bề mặt thế năng phản ứng $CO + O_2 = CO_2 + O^*$ trên bề mặt xúc tác Pd_4 trong pha khí.

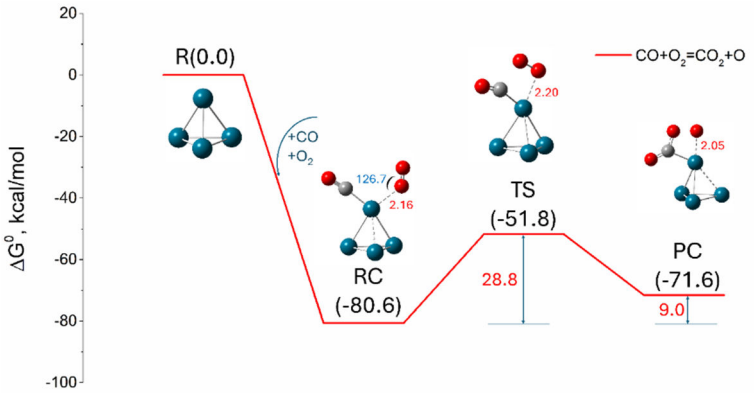
Quan sát Hình 2, ta có thể thấy về mặt cơ chế, phản ứng oxy hóa CO diễn ra khá đơn giản qua 3 bước:

(i) các chất phản ứng CO và O_2 cùng hấp phụ lên tâm phản ứng là một nguyên tử Pd ở đỉnh chóp của cấu trúc tứ diện, và tạo thành một phức chất tiền phản ứng (*reactant complex*, RC) với năng lượng tương đối thấp hơn chất phản ứng ban đầu là 80,6 kcal/mol (giá trị năng lượng tương đối bằng -80,6 kcal/mol);

(ii) phản ứng xảy ra với việc hệ phân tử CO và O_2 cùng trải qua một trạng thái chuyển tiếp (*transition state*, TS) với một rào cản năng lượng bằng 28,8 kcal/mol, so tương đối với trạng thái RC, trong đó một nguyên tử O ở đầu sẽ tấn công vào vị trí C của CO để tạo thành CO_2, và bản thân liên kết O=O sẽ bị đứt ra;

(iii) sản phẩm tạo thành CO_2 và O nguyên tử được tạo thành, nhưng vẫn còn bị hấp phụ trên tâm hoạt tính là nguyên tử Pd. Trạng thái này tạo thành phức chất gọi là phức chất sản phẩm (*product complex*, PC) với năng lượng phản ứng bằng 9,0 kcal/mol, so với trạng thái RC.

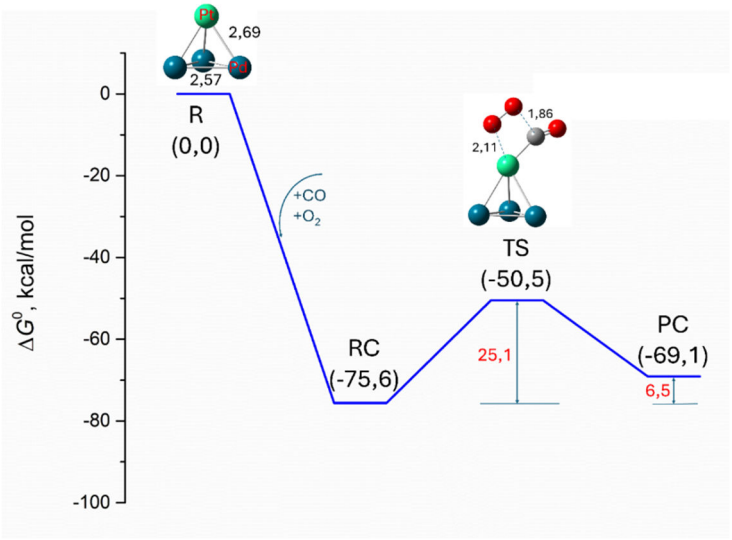
Kết quả thu được đã chỉ ra rõ ràng ảnh hưởng tích cực của xúc tác Pd_4 đối với phản ứng oxy hóa CO. Trong đó năng lượng tự do Gibbs của phản ứng giảm mạnh từ +127,7 kcal/mol xuống 9,0 kcal/mol (giảm gần 119 kcal/mol).



Hình 2. Bề mặt thế năng của phản ứng oxi hóa CO thành CO_2 trên bề mặt cluster Pd_4, tính ở mức lý thuyết M06-L/def2-SVP(GD3) trong pha khí. Giá trị trong ngoặc đơn là năng lượng Gibbs tự do tương đối của phản ứng (kcal/mol) tính ở 298K, 1atm. R, RC, TS, PC lần lượt là kí hiệu của chất phản ứng ban đầu, phức chất tiền phản ứng, trạng thái chuyển tiếp, phức chất sản phẩm. Năng lượng Gibbs hoạt hóa ($\Delta G^{\ddagger}$) và phản ứng (ΔG^0) được biểu diễn trong hình, tương ứng với chênh lệch năng lượng giữa TS và giữa PC với RC.

Hình 3 biểu diễn bề mặt thế năng của phản ứng tương tự khi có mặt của xúc tác pha tạp Pd_3Pt. Phản ứng được xảy ra ngay tại vị trí Pt pha tạp vào cluster, vì đây là vị trí mà phản ứng có thể xảy ra một cách khác đi về mặt năng lượng. Quá trình phản ứng xảy ra hoàn toàn tương tự nhưng với rào cản năng lượng và năng lượng phản ứng thấp hơn. Cụ thể, rào cản năng lượng bằng 25,1 kcal/mol (so với 28,8 kcal/mol trên Pd_4), và năng lượng phản ứng bằng 6,5 kcal/mol (so với 9,0 kcal/mol trên Pd_4). Khi so sánh hai loại xúc tác Pd_4 thuần và Pd_3Pt pha tạp, ta có thể thấy việc pha tạp Pt vào Pd đã làm giảm rào cản năng lượng và năng lượng phản ứng, tức là phản ứng xảy ra thuận lợi hơn về mặt nhiệt động.

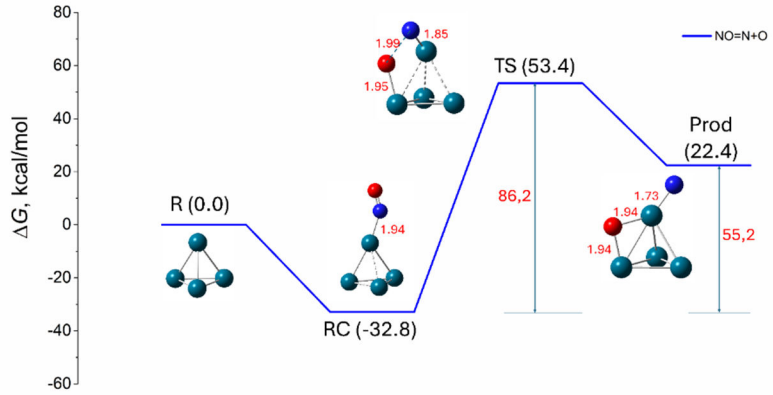
Phản ứng tiếp theo có thể xảy ra trong cơ chế này là sự giải hấp phụ của CO_2 tạo thành. Một O* nguyên tử còn lại có thể tiếp tục phản ứng với một phân tử CO khác hấp phụ lên trên cluster để tạo thành phân tử CO_2 thứ hai.



Hình 3. Bề mặt thế năng phản ứng $CO + O_2 = CO_2 + O^*$ trên cluster Pd_3Pt trong pha khí. Tất cả các tính toán thực hiện ở phương pháp M06-L/def2-SVP(GD3). Giá trị trong ngoặc đơn là biến thiên năng lượng Gibbs tự do phản ứng (kcal/mol) ở 298K và 1atm. Độ dài liên kết được thể hiện trên từng cấu trúc với đơn vị Angstrom. R, RC, TS, PC lần lượt kí hiệu cho chất phản ứng ban đầu, phức chất tiền phản ứng, trạng thái chuyển tiếp, phức chất sản phẩm. Năng lượng Gibbs hoạt hóa ($\Delta G^{\ddagger}$) và phản ứng (ΔG^0) được thể hiện trong hình, tương ứng với chênh lệch năng lượng giữa TS và giữa PC với RC.

3.3. Phản ứng phân hủy NO trên bề mặt xúc tác Pd_4 và Pd_3Pt

Bên cạnh phản ứng oxy hóa HC chưa cháy và CO, một phản ứng khác có thể xảy ra trên bộ xúc tác ba chiều khi xử lý khí thải từ động cơ đốt trong là phản ứng phân hủy NO. Năng lượng và cơ chế phản ứng phân hủy NO trên bề mặt xúc tác Pd_4 và Pd pha tạp Pt (Pd_3Pt) cũng được tính toán và phân tích. Hình 4 trình bày bề mặt thế năng phản ứng của phản ứng khơi mào của cơ chế phân hủy $NO = N^* + O^*$ trên bề mặt xúc tác Pd_4 tinh khiết.



Hình 4. Bề mặt thế năng phản ứng $NO = N^* + O^*$ trên cluster Pd_4, tính ở mức lý thuyết M06-L/def2-SVP(GD3) trong pha khí. Giá trị trong ngoặc đơn là năng lượng Gibbs tự do tương đối của phản ứng (kcal/mol) tính ở 298K, 1atm. R, RC, TS, PC lần lượt ký hiệu cho chất phản ứng ban đầu, phức chất phản ứng, trạng thái chuyển tiếp, phức chất sản phẩm. Độ dài liên kết cũng được thể hiện trên từng cấu trúc với đơn vị Angstrom. Năng lượng Gibbs hoạt hóa ($\Delta G^{\ddagger}$) và phản ứng (ΔG^0) được thể hiện trong hình, tương ứng với chênh lệch năng lượng giữa TS và giữa PC với RC.

Quan sát Hình 4, ta thấy phản ứng phân hủy NO cũng diễn ra khá đơn giản thông qua ba giai đoạn:

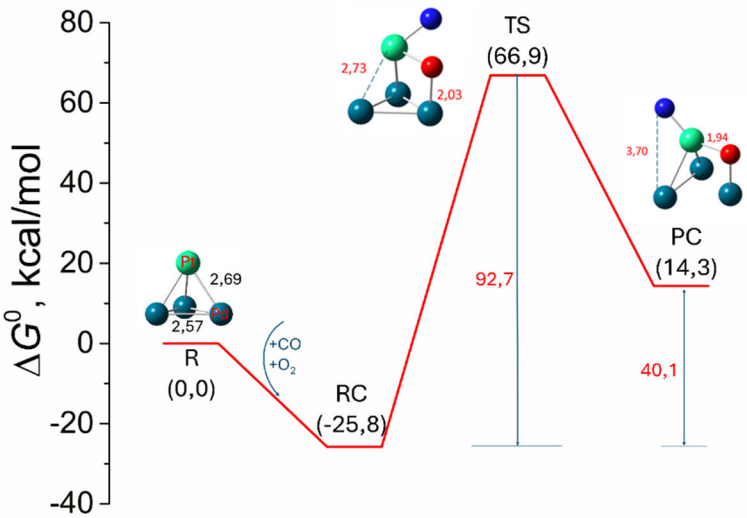
(i) phân tử NO hấp phụ lên bề mặt của Pd_4, tạo thành phức chất tiền phản ứng RC, với năng lượng tương đối thấp hơn năng lượng của các chất ban đầu là -32,8 kcal/mol;

(ii) phản ứng xảy ra cùng với sự kéo dài liên kết NO, trong đó nguyên tử O bị kéo về phía một tâm hoạt tính Pd bên cạnh. Quá trình này trải qua một trạng thái chuyển tiếp TS, với mức rào cản năng lượng so với RC ban đầu, có giá trị 86,2 kcal/mol. Phản ứng không tự xảy ra thuận lợi và phải cấp nhiệt mạnh cho nó;

(iii) ở trạng thái phức chất sản phẩm (PC), liên kết NO hoàn toàn bị đứt ra, trong đó nguyên tử N vẫn bị giữ lại vị trí cũ còn nguyên tử O bị neo giữ ở giữa liên kết Pd-Pd, với năng lượng phản ứng bằng 55,2 kcal/mol.

Rào cản năng lượng của phản ứng phân ly liên kết NO dưới tác dụng của Pd_4 (86,2 kcal/mol) là thấp hơn nhiều so với năng lượng phân hủy nhiệt của phân tử NO (khoảng 151,0 kcal/mol) [21]. Điều này chứng tỏ ảnh hưởng tích cực của cluster Pd_4 trong việc giảm năng lượng phản ứng phân hủy NO.

Khi pha tạp Pt vào Pd, quá trình phản ứng xảy ra hoàn toàn giống như trường hợp xúc tác Pd_4 tinh khiết, tuy nhiên với mức năng lượng khác nhau (Hình 5).



Hình 5. Bề mặt thế năng phản ứng NO = N* + O* trên cluster Pd_3Pt trong pha khí. Tất cả các tính toán thực hiện ở phương pháp M06-L/def2-SVP(GD3). Giá trị trong ngoặc đơn là biến thiên năng lượng Gibbs tự do phản ứng ở đơn vị kcal/mol). Độ dài liên kết được biểu diễn trên từng cấu trúc với đơn vị Angstrom. Năng lượng Gibbs hoạt hóa ($\Delta G^{\ddagger}$) và phản ứng (ΔG^0) được thể hiện trong hình, tương ứng với chênh lệch năng lượng tương ứng giữa TS và giữa PC với RC.

Quan sát Hình 5, ta thấy sự pha tạp Pt đã làm phản ứng xảy ra ở mức năng lượng cao hơn cho cả ba trạng thái RC, TS và PC (tương ứng bằng -25,8 kcal/mol, 66,9 kcal/mol và 14,3 kcal/mol). Rào cản năng lượng của phản ứng trên cluster pha tạp Pd_3Pt (92,7 kcal/mol) là cao hơn nhiều so với xúc tác Pd_4 tinh khiết (86,2 kcal/mol), ta thấy phản ứng trên bề mặt xúc tác pha tạp Pd_3Pt xảy ra khó khăn hơn, với các giá trị năng lượng cao hơn. Các mức năng lượng phản ứng này cho thấy phản ứng là không thể xảy ra ở điều kiện chuẩn 298K và 1atm. Có thể ở điều kiện nhiệt độ cao hơn của khí thải từ động cơ đốt trong của ô tô (khoảng từ 435 đến 479°C [22]), phản ứng phân hủy NO trên cluster Pd_4 và Pd_3Pt trở nên khả thi hơn về mặt nhiệt động. Nguyên tử N* thu được có thể tiếp tục phản ứng với một nguyên tử N* khác để tạo thành N_2 phân tử, tương tự cho trường hợp O* nguyên tử tiếp tục phản ứng tạo thành O_2 phân tử.

4. Kết luận

Trong chương này, không những phản ứng phân hủy methane mà còn phản ứng oxi hóa CO và NO trên bề mặt xúc tác Pd_4 được trình bày. Ảnh hưởng của sự pha tạp Pt vào Pd lên các phản

ứng đang khảo sát cũng được trình bày. Một số kết luận thú vị thu được có thể liệt kê ra như sau:

+ Phản ứng oxi hóa CO bởi O_2 cũng diễn ra dễ dàng hơn nhờ xúc tác Pd_4. Theo đó, xúc tác Pd_4 có ảnh hưởng tích cực đối với phản ứng oxy hóa CO. Rào cản năng lượng của phản ứng giảm mạnh từ 127,7 kcal/mol (không có mặt xúc tác) xuống 28,8 kcal/mol. Ngoài ra, sự pha tạp Pt vào Pd đã tăng hoạt tính của xúc tác, phản ứng oxy hóa CO diễn ra thuận lợi hơn với rào cản năng lượng thấp hơn (25,1 kcal/mol).

+ Phản ứng phân hủy NO diễn ra không thuận lợi trên bề mặt xúc tác Pd_4 với rào cản năng lượng phản ứng ở mức rất cao 86,2 kcal/mol. Ngược lại với trường hợp phản ứng oxi hóa CO, sự pha tạp Pt vào Pd làm giảm hoạt tính xúc tác cho phản ứng phân hủy NO, với mức rào cản năng lượng phản ứng tăng cao hơn, 92,7 kcal/mol.

Nghiên cứu này đã dùng phương pháp tính toán mô phỏng để khảo sát phản ứng xử lý NO, CO trên bề mặt xúc tác Pd, qua đó giúp tìm hiểu sâu hơn ở mức độ phân tử cơ chế phản ứng và tính toán cụ thể năng lượng của từng phản ứng, và từ đó chỉ ra tiềm năng ứng dụng Pd trong việc làm xúc tác cho bộ xử lý xúc tác ba chiều của động cơ đốt trong.

Tài lệu tham khảo

[1] Steiner, S.; Bisig, C.; Petri-Fink, A.; Rothen-Rutishauser, B. Diesel Exhaust: Current Knowledge of Adverse Effects and Underlying Cellular Mechanisms. *Arch Toxicol* **2016**, *90* (7), 1541–1553. https://doi.org/10.1007/s00204-016-1736-5.

[2] Shetty, S. S.; D, D.; S, H.; Sonkusare, S.; Naik, P. B.; Kumari N, S.; Madhyastha, H. Environmental Pollutants and Their Effects on Human Health. *Heliyon* **2023**, *9* (9), e19496. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e19496.

[3] Dey, S.; Mehta, N. S. Automobile Pollution Control Using Catalysis. *Resources, Environment and Sustainability* **2020**, *2*, 100006. https://doi.org/10.1016/j.resenv.2020.100006.

[4] Warju; Harto, S. P.; Soenarto. The Performance of Chrome-Coated Copper as Metallic Catalytic Converter to Reduce Exhaust Gas Emissions from Spark-Ignition Engine. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**, *288*, 012151. https://doi.org/10.1088/1757-899X/288/1/012151.

[5] Kritsanaviparkporn, E.; Baena-Moreno, F. M.; Reina, T. R. Catalytic Converters for Vehicle Exhaust: Fundamental Aspects and Technology Overview for Newcomers to the Field. *Chemistry* **2021**, *3* (2), 630–646. https://doi.org/10.3390/chemistry3020044.

[6] Dey, S.; Dhal, G. C.; Mohan, D.; Prasad, R. Effect of Various Metal Oxides Phases Present in CuMnOx Catalyst for Selective CO Oxidation. *Materials Discovery* **2018**, *12*, 63–71. https://doi.org/10.1016/j.md.2018.11.002.

[7] Taylor, K. C. Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems. *Catalysis Reviews* **1993**, *35* (4), 457–481. https://doi.org/10.1080/01614949308013915.

[8] Farrauto, R. J.; Deeba, M.; Alerasool, S. Gasoline Automobile Catalysis and Its Historical Journey to Cleaner Air. *Nat Catal* **2019**, *2* (7), 603–613. https://doi.org/10.1038/s41929-019-0312-9.

[9] Marino, S.; Wei, L.; Cortes-Reyes, M.; Cheng, Y.; Laing, P.; Cavataio, G.; Paolucci, C.; Epling, W. Rhodium Catalyst Structural Changes during, and Their Impacts on the Kinetics of, CO Oxidation. *JACS Au* **2023**, *3* (2), 459–467. https://doi.org/10.1021/jacsau.2c00595.

[10] Hayashi, S.; Endo, S.; Miura, H.; Shishido, T. Highly Active and Durable Rh–Mo-Based Catalyst for the NO–CO–C_3H_6 –O_2 Reaction Prepared by Using Hybrid Clustering. *ACS Mater. Au* **2023**, *3* (5), 456–463. https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.3c00001.

[11] Dey, S.; Chandra Dhal, G. Controlling Carbon Monoxide Emissions from Automobile Vehicle Exhaust Using Copper Oxide Catalysts in a Catalytic Converter. *Materials Today Chemistry* **2020**, *17*, 100282. https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100282.

[12] Wang, F.; Zhao, K.; Zhang, H.; Dong, Y.; Wang, T.; He, D. Low Temperature CO Catalytic Oxidation over Supported Pd–Cu Catalysts Calcined at Different Temperatures. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *242*, 10–18. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.065.

[13] Venkatesan, S. P.; Uday, D. S.; Hemant, B. K.; Kushwanth Goud, K. R.; Kumar, G. L.; Kumar, K. P. I.C. Engine Emission Reduction by Copper Oxide Catalytic Converter. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2017**, *197*, 012026. https://doi.org/10.1088/1757-899X/197/1/012026.

[14] Chafidz, A.; Megawati; Widyastuti, C. R.; Augustia, V.; Nisa, K.; Ratnaningrum. Application of Copper-Zinc Metal as a Catalytic Converter in the Motorcycle Muffler to Reduce the Exhaust Emissions. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* **2018**,

167, 012014. https://doi.org/10.1088/1755-1315/167/1/012014.

[15] Zanti, G.; Peeters, D. DFT Study of Small Palladium Clusters Pd_n and Their Interaction with a CO Ligand (n = 1–9). *Eur J Inorg Chem* **2009**, *2009* (26), 3904–3911. https://doi.org/10.1002/ejic.200900513.

[16] Tang, L.; Ran, J.; Bu, X.; Huang, X.; Niu, J.; He, Z. Effect of Pd Doping on CH4 Oxidation Mechanism over Pt Clusters: A Systematic DFT Study. *Molecular Catalysis* **2023**, *546*, 113208. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113208.

[17] Gao, Y.; Zhang, L. M.; Kong, C. C.; Yang, Z. M.; Chen, Y. M. NO Adsorption and Dissociation on Palladium Clusters: The Importance of Charged State and Metal Doping. *Chemical Physics Letters* **2016**, *658*, 7–11. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.05.048.

[18] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian 16 Rev. C.01, 2016.

[19] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132* (15), 154104. https://doi.org/10.1063/1.3382344.

[20] Gong, S.; Wang, P.; Mo, Y. Bond Dissociation Energy of CO_2 with Spectroscopic Accuracy Using State-to-State Resolved Threshold Fragment Yield Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, *15* (43), 10842–10848. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.4c02638.

[21] Bach, R. D.; Schlegel, H. B. The Bond Dissociation Energy of the N–O Bond. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125* (23), 5014–5021. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c02741.

[22] Leahu, C. I.; Tarulescu, S.; Tarulescu, R. The Exhaust Gas Temperature Control through an Adequate Thermal Management of the Engine. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**, *444*, 072016. https://doi.org/10.1088/1757-899X/444/7/072016.