



Nghiên cứu lý thuyết khả năng hấp phụ ion cyanide của than hoạt tính biến tính bởi kim loại nickel và sắt bằng phương pháp phiếm hàm mật độ
A theoretical study on the adsorption of cyanide ion on activated carbon modified with nickel and iron atoms by means of density functional theory

Tô Thị Hòa¹, Phạm Thị Bé², Đinh Văn Tĩnh³, Nguyễn Thị Thu Hà^{1,*}

¹Khoa Hóa học, Đại học Sư Phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

²Đại học Tây Nguyên

³Đại học Ngoại ngữ, Đại học Quốc gia Hà Nội

*Email: ntt.ha@hnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 10/10/2018

Accepted: 20/10/2018

Keywords:

Activated carbon, cyanide ion, adsorption, DFT, nickel, iron

ABSTRACT

The adsorption of cyanide ion on activated carbon (AC) modified with metal atoms (Fe, Ni) has been investigated by means of density functional theory and a climbing image nudged elastic band method. The obtained results indicate that Fe and Ni atoms strongly interact with activated carbon surface via formation of chemical bonds. The formed AC-Fe and AC-Ni has a high cyanide adsorption ability. The adsorption process of cyanide ion on AC-Fe and AC-Ni systems can be considered as chemisorption. The results have also shown that the adsorption process does not involve a transition state. By comparing the calculated adsorption energies we can suggest that the AC-Ni has higher cyanide adsorption ability than that of AC-Fe.

Giới thiệu chung

Các hợp chất chứa ion cyanide (CN⁻) được coi là nhóm các chất độc rất mạnh. Tuy nhiên, các muối cyanide lại có vai trò lớn trong nhiều ngành công nghiệp như: công nghiệp mạ, công nghiệp khai khoáng, công nghiệp sản xuất màu dùng cho sơn, bột vẽ, dệt nhuộm, công nghiệp sản xuất thuốc trừ sâu,... [1]. Do được ứng dụng rộng rãi mà cyanide có mặt trong thành phần nước thải của nhiều ngành công nghiệp khác nhau. Nếu không được xử lý và kiểm soát chặt chẽ, cyanide có thể gây tác hại lớn cho môi trường và sức khỏe con người. Quy trình công nghệ tiêu hủy hoặc tái sử dụng cyanide đã được ban hành theo quyết định Số: 1971/1999/QĐ-BKHCNMT của Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường từ năm 1999 [2]. Theo đó, cyanide được xử lý bằng các chất hóa học, chuyển

hóa về dạng ít độc hại là Fe₄[Fe(CN)₆]₃ và chất thải rắn này sẽ được thải ra môi trường. Tuy nhiên phương pháp này tiềm ẩn nhiều rủi ro, như khả năng tái hòa tan, giải phóng dần cyanide trong môi trường axit, hoặc lớp bùn rắn tạo thành một lớp màng ngăn cản sự tiếp xúc với oxy khi ở dưới nước, gây hậu quả nghiêm trọng đối với hệ sinh thái tự nhiên [1]. Đã có rất nhiều các công trình nghiên cứu trên thế giới liên quan đến vấn đề loại bỏ cyanide trong nước thải. Trong các quy trình đang được áp dụng hiện nay vẫn còn tồn tại một số nhược điểm: hoặc điều kiện xử lý ngặt nghèo (công nghệ oxi hóa bằng clo, xử lý bằng vi sinh vật), hoặc giá thành cao (oxi hóa bằng hydroxy peroxide), hoặc hiệu suất thấp (quang xúc tác),...[3,4]. Việc tìm kiếm một vật liệu mới có khả năng giải quyết, loại bỏ cyanide ra khỏi nước thải vẫn là một vấn đề cấp thiết, thu hút được sự quan tâm của nhiều tổ chức kinh tế, xã hội.

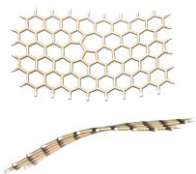
Trong những năm gần đây, công nghệ xử lý theo hướng kết hợp hấp phụ - oxy hóa được coi là một trong số những giải pháp hứa hẹn cho vấn đề này [1]. Trong số các vật liệu hấp phụ phổ biến có thể kể tới than hoạt tính do vật liệu này sở hữu nhiều ưu điểm nổi bật như: có diện tích bề mặt riêng lớn, dễ dàng biến tính bề mặt, có giá thành thấp, do có thể sản xuất từ các phế phẩm nông nghiệp,...[5]. Nhiều nghiên cứu thực nghiệm đã chỉ ra rằng, sự có mặt của các ion kim loại chuyển tiếp ví dụ như đồng (II) làm tăng khả năng hấp phụ ion cyanide của than hoạt tính và đóng vai trò xúc tác quan trọng trong các phản ứng oxy hóa cyanide [6,7]. Sử dụng than hoạt tính và than hoạt tính biến tính có khả năng hấp phụ, oxy hóa được coi là giải pháp tiềm năng cho vấn đề xử lý ion cyanide trong nước thải công nghiệp.

Trong công nghệ hấp phụ - oxy hóa cyanide, giai đoạn hấp phụ được coi là giai đoạn có vai trò đặc biệt quan trọng. Nếu giai đoạn này thực hiện tốt, có thể thu gom một lượng lớn cyanide trong dung dịch lên bề mặt vật liệu để phục vụ cho quá trình oxy hóa tiếp theo. Việc biến tính than hoạt tính bằng các kim loại chuyển tiếp là một hướng đi triển vọng nhằm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu. Các kim loại chuyển tiếp được đưa lên bề mặt vật liệu than hoạt tính có thể làm thay đổi đáng kể tương tác giữa vật liệu hấp phụ với ion cyanide và đồng thời, đóng vai trò tâm hoạt động trong phản ứng oxy hóa sau này [8].

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu lý thuyết khả năng hấp phụ cyanide của vật liệu than hoạt tính (AC) biến tính bởi các kim loại chuyển tiếp là Ni và Fe (AC-Ni, AC-Fe), làm rõ bản chất, tương tác của quá trình hấp phụ.

Mô hình và phương pháp tính

Mô hình than hoạt tính được xây dựng dựa trên kết quả ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) [9]. Mô hình này tương tự như mô hình đã được chúng tôi sử dụng trong nghiên cứu trước [10], bao gồm 134 nguyên tử, được tạo nên từ các vòng carbon 6 cạnh liên kết với nhau, đồng thời có tính đến sự có mặt của các vòng carbon 5 hoặc 7 cạnh, mô phỏng các khiếm khuyết trên bề mặt của than hoạt tính. Mô hình AC được trình bày trên Hình 1.



Hình 1. Mô hình than hoạt tính

Các tính toán trong nghiên cứu này được tiến hành theo hai bước: i) sử dụng mô phỏng Monte-Carlo để bước đầu xác định các vị trí hấp phụ ưu tiên; ii) Đối với các cấu hình hấp phụ ưu tiên, tiến hành tối ưu hóa cấu trúc, tính toán các giá trị năng lượng, thông số hình học (độ dài, góc liên kết), bậc liên kết,...theo phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT).

Trong mô phỏng Monte Carlo ở bước i) sử dụng trường lực Dreiding, số vòng lặp là 5, số bước trong mỗi vòng lặp là 50000, ngưỡng cutoff là 12,5Å.

Các cấu hình hấp phụ thu được từ bước i) sau đó sẽ được tối ưu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ trong sự gần đúng gradient suy rộng (GGA), phiếm hàm tương quan trao đổi PBE [11], bộ hàm cơ sở DND với tiêu chuẩn hội tụ về năng lượng là 2×10^{-5} Ha, tiêu chuẩn hội tụ về lực là 0,005 Ha/Å. Ảnh hưởng của các lực phân tán (dispersion forces) – tương tác van de Waals (vdW) được tính tới thông qua phương pháp Grimme [12]. Ảnh hưởng của dung môi (ở đây chọn là nước) được tính thông qua mô hình COSMO (The Conductor-like Screening Model). Các tính toán được thực hiện bằng phần mềm Material Studio.

Thông số cơ bản được sử dụng để đánh giá khả năng hấp phụ là năng lượng hấp phụ (E_{ads}) được tính theo công thức:

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

trong đó E_{AB} , E_A , E_B là năng lượng của cấu hình hấp phụ, chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

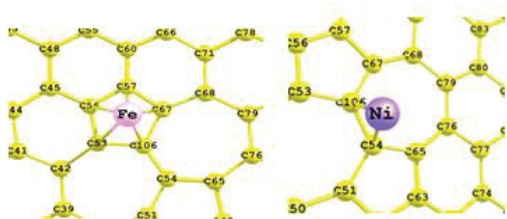
Các thông số cấu trúc như độ dài liên kết, góc liên kết, điện tích trên các nguyên tử và bậc liên kết theo thang Mayer cũng được phân tích. Trong nghiên cứu này, điện tích nguyên tử được tính theo thang Mulliken. Bậc liên kết theo thang Mayer được lựa chọn do đại lượng này rất gần với bậc liên kết cổ điển và ít phụ thuộc vào việc lựa chọn bộ hàm cơ sở [13].

Để xác định các trạng thái chuyển tiếp có thể có của quá trình hấp phụ, sử dụng phương pháp CI-NEB (climbing image – nudge elastic band). Số điểm ảnh trong các tính toán CI-NEB là 7. Độ hội tụ về lực là 0.1eV/Å. Các thông tin thu được từ kết quả CI-NEB có ý nghĩa quan trọng trong việc làm rõ bản chất của quá trình hấp phụ, dự đoán khả năng xảy ra về mặt động học của quá trình này.

Kết quả và thảo luận

Khả năng biến tính AC bằng Fe và Ni

Khi xét khả năng biến tính bề mặt AC bằng các nguyên tử kim loại, có thể có hai trường hợp: i) nguyên tử kim loại tương tác/liên kết với bề mặt AC; ii) nguyên tử kim loại thay thế nguyên tử C trong các vòng 5, 6 hoặc 7 cạnh của cấu trúc AC. Tuy nhiên, khả năng thay thế nguyên tử C của các vật liệu carbon bởi các nguyên tử kim loại chuyển tiếp đã được chỉ ra là không thuận lợi về mặt năng lượng [14]. Do đó, trong tính toán này chúng tôi chỉ quan tâm đến các cấu hình trong đó các nguyên tử kim loại tương tác với bề mặt AC. Các cấu hình hấp phụ tối ưu của các hệ AC-Fe và AC-Ni được trên Hình 2, các kết quả tính toán bao gồm năng lượng hấp phụ (E_{ads}), khoảng cách nhỏ nhất từ nguyên tử kim loại đến bề mặt AC (d_{min}), điện tích trên các nguyên tử và tổng bậc liên kết giữa nguyên tử kim loại với các nguyên tử carbon của AC ($BO(M-AC)$) được trình bày trong bảng 1.



Hình 2. Cấu hình hấp phụ ưu tiên Fe và Ni trên AC

Bảng 1. Các thông số tính toán cho cấu hình hấp phụ ưu tiên M trên AC (M = Fe, Ni)

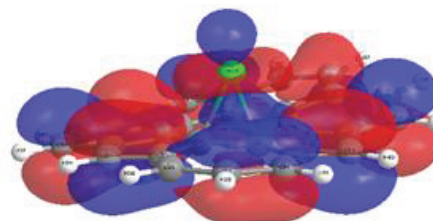
Cấu hình	E_{ads} (kJ/mol)	d_{min} (Å)	q(M) (e)	BO (M- AC)
AC-Fe	-597,3	2,010	+0,407	2,225
AC-Ni	-585,4	1,912	+2,065	1,386

Các giá trị năng lượng hấp phụ Fe và Ni trên AC đều rất âm chứng tỏ sự hình thành AC-Fe và AC-Ni là thuận lợi về mặt nhiệt động. Cấu hình hấp phụ ưu tiên AC-Fe ứng với sự hấp phụ Fe trên vòng 5 cạnh của AC, trong khi đối với Ni là vị trí trên cạnh chung của các vòng 5 và 7 cạnh. Kết quả này là rất phù hợp với các kết quả nghiên cứu lý thuyết đã được công bố trước đây về hấp phụ các nguyên tử kim loại chuyển tiếp trên vật liệu carbon [14,15]. [Sự hấp phụ Fe, Ni trên AC xảy ra kèm theo sự dịch chuyển điện tích rất lớn ($Fe: +0,407e$, $Ni: +2,065e$). Khoảng cách nhỏ nhất từ nguyên tử kim loại Ni đến AC tương ứng là 1,912 Å, nhỏ hơn tổng bán kính cộng hóa trị của nguyên tử kim loại ($r_{Ni}=1,24$ Å) và nguyên tử C ($r_C=0,77$ Å). Với trường hợp Fe, d_{min} xấp xỉ bằng tổng bán kính cộng hóa trị của Fe (1,26 Å) và C. Tuy nhiên, tổng bậc liên kết hình thành giữa các nguyên tử Fe và Ni với các nguyên tử C của AC là tương đối cao, tương ứng là 2,225 và 1,386.

Như vậy, có thể kết luận rằng sự hấp phụ Fe, Ni trên AC mang bản chất hóa học. Điều này được thể hiện rõ khi phân tích thành phần các orbital phân tử (MO) của các hệ AC-M. Trên hình 3, trình bày ví dụ minh họa hình ảnh của MO : HOMO-9 của hệ AC-Ni. Hàm sóng mô tả MO này có dạng :

$$\Psi = 0,14 d_{xy}(Ni) + 0,12 d_{yz}(Ni) + \sum c p_z(C_i) = 0,38 (C20-1p_z) - 0,33 (C17-1p_z) + 0,32 (C6-1p_z) - 0,32 (C14-1p_z) + 0,25 (C8-1p_z) + 0,23 (C9-1p_z) - 0,23 (C2-1p_z) - 0,22 (C12-1p_z) - 0,20 (C3-1p_z) - 0,19 (C1-1p_z) + 0,19 (C23-1p_z) - 0,17 (C22-1p_z) + 0,14 (C7-1p_z) + 0,14 (Ni-1d_{xy}) - 0,14 (C16-1p_z) + 0,13 (C21-1p_z) + 0,12 (Ni-1d_{yz}) - 0,12 (C11-1p_z) + 0,10 (C27-1p_z).$$

Từ biểu thức hàm sóng, có thể thấy rõ sự tham gia hình thành liên kết của các AO d_{xy} , d_{yz} của nguyên tử Ni với các AO p_z của các nguyên tử C trên AC. Điều này một lần nữa khẳng định, hấp phụ Fe/Ni trên AC là hấp phụ hóa học do sự hình thành liên kết kim loại – carbon.



Hình 3. HOMO-9 của cấu hình AC-Ni

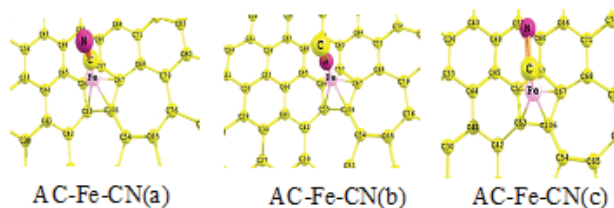
Kết quả tính CI-NEB cũng cho thấy quá trình hấp phụ Fe, Ni trên AC không đi qua trạng thái chuyển tiếp do năng lượng của các cấu hình trên đường phản ứng giảm từ cấu hình ban đầu đến sản phẩm. Do đó, có thể sử dụng năng lượng hấp phụ để đánh giá khả năng tương tác của Fe và Ni với AC. Khả năng này có thể sắp xếp theo thứ tự : $Ni < Fe$.

Khả năng hấp phụ ion cyanide (CN^-) trên AC-M (M=Fe, Ni)

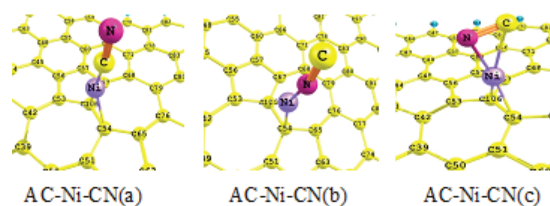
Đối với AC-Fe và AC-Ni, chúng tôi tiến hành khảo sát ba vị trí hấp phụ ứng với ba sự định hướng cyanide so với tâm hoạt động là nguyên tử kim loại. Các cấu hình hấp phụ ưu tiên CN^- trên hệ AC-Fe và AC-Ni được trình bày trên Hình 4 và Hình 5. Các kết quả tính toán cho quá trình hấp phụ cyanide trên AC-Fe và AC-Ni được trình bày trên bảng 2.

Phân tích kết quả E_{ads} trong bảng 2 cho thấy vật liệu AC-Fe và AC-Ni có khả năng hấp phụ ion CN^- , thể hiện ở giá trị E_{ads} đều rất âm so với các giá trị tính toán được ở trường hợp AC chưa biến tính [9]. Cấu hình ứng với giá trị năng lượng hấp phụ âm nhất là cấu

hình mà ở đó CN⁻ tương tác với nguyên tử Fe/Ni qua đầu C.



Hình 4. Các cấu hình hấp phụ CN⁻ trên AC-Fe



Hình 5. Các cấu hình hấp phụ CN⁻ trên AC-Ni

Bảng 2. Các thông số tính toán cho cấu hình hấp phụ ưu tiên ion cyanide trên AC-M (M = Fe, Ni)

Cấu hình	E _{ads} (kJ/mol)	d _{min} (Å)	q(M) (e)	q(CN) (e)	BO (M-AC)	BO (M-CN)	BO (C-N)
AC-Fe							
AC-Fe-CN(a)	-314,2	1,910	-0,004	-0,447	1,910	0,998	2,737
AC-Fe-CN(b)	-277,3	1,872	+0,113	-0,539	2,003	0,799	2,503
AC-Fe-CN(c)	-264,4	1,918	+0,041	-0,487	2,041	1,282	2,315
AC-Ni							
AC-Ni-CN(a)	-331,0	1,833	-0,043	-0,462	1,182	1,024	2,739
AC-Ni-CN(b)	-281,3	1,822	+0,081	-0,572	1,175	0,883	2,539
AC-Ni-CN(c)	-264,1	1,943	+0,109	-0,616	1,197	1,022	2,296

Kết quả này rất phù hợp với những luận điểm của thuyết VB (thuyết liên kết cộng hóa trị) cổ điển, mà theo đó, trên nguyên tử C còn một cặp electron tự do linh động, dễ dàng tạo liên kết cho nhận với các AO d trống của các nguyên tử kim loại chuyển tiếp.

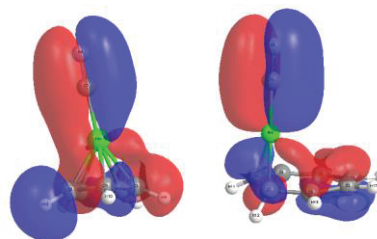
Phân tích các giá trị thu được trên Bảng 2 cho thấy, khoảng cách nhỏ nhất từ ion cyanide đến nguyên tử Fe hoặc Ni (d_{min}) nhỏ hơn tổng bán kính cộng hóa trị của nguyên tử kim loại Fe (1,26Å)/Ni (1,24Å) và C (0,69Å). So sánh với điện tích của CN⁻ trên AC (bảng 3.1), điện tích trên CN⁻ sau khi hấp phụ lên AC-M “bớt âm” đi đáng kể và nằm trong khoảng từ -0,447 đến -0,539 (với trường hợp Fe) và từ -0,616 đến -0,462 (với trường hợp Ni). Điều này chứng tỏ có sự dịch chuyển electron từ CN⁻ sang nguyên tử kim loại. Đồng thời do tương tác hóa học giữa kim loại với CN⁻ dẫn tới sự giảm bậc liên kết giữa kim loại với các nguyên tử C của AC, cùng với sự hình thành bậc liên kết khá lớn (trong khoảng 0,883 đến 1,024) giữa M với ion CN⁻.

Phân tích thành phần orbital phân tử của hệ AC-Fe-CN(a) và AC-Ni-CN(a) sẽ thấy rõ sự hình thành liên kết hoá học giữa ion CN⁻ và AC-M. Trên Hình 6 trình bày hình ảnh của HOMO-8 của hệ AC-Fe-CN(a) và HOMO-9 của hệ AC-Ni-CN(a). Hàm sóng của HOMO-8 của hệ AC-Fe-CN(a) (Ψ1) và HOMO-9 của hệ AC-Ni-CN(a) (Ψ2) tương ứng là:

$$\Psi_1 = 0,13 d_{z^2}(\text{Fe}) + 0,57 p_z(\text{N}) + 0,54 p_z(\text{C}) + \sum c_i p_z(\text{C}_i) + \sum c_j p_x(\text{C}_j)$$

$$\Psi_2 = 0,14 d_{yz}(\text{Ni}) + 0,17 d_{xz}(\text{Ni}) + 0,15 p_x(\text{N}) - 0,21 p_y(\text{N}) - 0,64 p_z(\text{N}) + 0,24 p_x(\text{C}) - 0,11 p_y(\text{C}) + 0,53 p_z(\text{C}) + \sum c_i p_x(\text{C}_i)$$

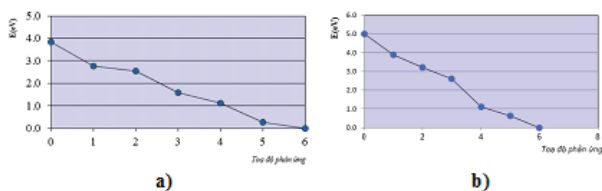
Như vậy, có thể thấy rõ, sự tham gia hình thành liên kết của các AO d_{yz}, d_{xz} của nguyên tử kim loại M với các AO của nguyên tử N và C trong CN⁻.



Hình 6. a) HOMO-8 của hệ AC-Fe-CN(a) và b) HOMO-9 của hệ AC-Ni-CN(a)

Từ các kết quả tính toán trên, có thể kết luận rằng quá trình hấp phụ CN⁻ trên AC-Fe và AC-Ni là thuận lợi về mặt năng lượng. Vị trí hấp phụ ưu tiên nhất là vị trí ứng với sự định hướng ion cyanide thẳng đứng so với Fe và Ni, tương tác với hệ AC-Fe/ AC-Ni qua đầu C.

Trên Hình 7 biểu diễn năng lượng tương đối E_{rel} của các cấu hình trên đường phản ứng ứng với quá trình hấp phụ cyanide trên AC-Fe và AC-Ni.



Hình 7. Năng lượng tương đối E_{rel} của các cấu hình trong quá trình hấp phụ CN^- trên a) AC-Fe, b) AC-Ni (coi $E_{final} = 0$)

Từ Hình 7 cho thấy, đối với quá trình hấp phụ CN^- trên AC-M (M=Fe, Ni), từ cấu hình ban đầu cho đến sản phẩm, năng lượng tương đối E_{rel} của các cấu hình trên đường phản ứng giảm dần. Chứng tỏ quá trình hấp phụ ion CN^- trên AC biến tính bởi Fe, Ni không đi qua trạng thái chuyển tiếp và về mặt động học, xảy ra rất dễ dàng. Như vậy, biến tính AC với Fe, Ni có thể làm tăng khả năng hấp phụ cyanide của AC. Đồng thời, do quá trình hấp phụ CN^- trên AC-Ni và AC-Fe không đi qua trạng thái chuyển tiếp, nên có thể đánh giá mức độ diễn biến của quá trình hấp phụ thông qua đại lượng E_{ads} . Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ ion cyanide sẽ giảm theo chiều: AC-Ni > AC-Fe.

Kết luận

Sử dụng tổ hợp các phương pháp tính toán: mô phỏng Monte-Carlo, phương pháp phiếm hàm mật độ DFT, và phương pháp CI-NEB đã nghiên cứu khả năng hấp phụ ion cyanide trên các vật liệu than hoạt tính biến tính bởi các kim loại Fe và Ni: AC-M (M= Fe, Ni). Các kết quả tính toán cho thấy, các kim loại Fe và Ni có khả năng tương tác mạnh với AC do sự hình thành liên kết hóa học M-C. Vật liệu Ac-M (M=Fe, Ni) có khả năng hấp phụ cao ion cyanide. Cấu hình hấp phụ ưu tiên nhất là cấu hình ứng với sự định hướng ion cyanide theo chiều thẳng, liên kết với các tâm kim loại qua đầu C. Quá trình hấp phụ không đi qua trạng thái chuyển tiếp. So sánh kết quả tính toán hấp phụ cyanide cho thấy khả năng hấp phụ xyanua giảm theo chiều AC-Ni > AC-Fe tương ứng với các giá trị E_{ads} là -331,0 kJ/mol và -314,2 kJ/mol.

Tài liệu tham khảo

1. C.A. Young and T.S. Jordan, *Cyanides remediation: current and past technologies*, 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research (1995) 104-129.
2. <https://thuvienphapluat.vn/van-ban/Tai-nguyen-Moi-truong/Quyet-dinh> -1971-1999-QD-

BKHCNMT-Quy-trinh-cong-nghe-tieu-huy-tai-su-ung - Xyanua-45967.aspx

3. Chiang, K., Amal, R., Tran, T., *Photocatalytic oxidation of cyanide: kinetic and mechanistic studies*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 193 (2003) 285-297
4. J.G. Dobson, *The Treatment of Cyanide Wastes by Chlorination*, Sewage Works J., 19 (1947) 1007-1020
5. Badosz, T. J., *Nanoporous Carbons: Looking Beyond Their Perception as Adsorbents, Catalyst Supports and Supercapacitors*, The Chemical Record 16 (2016) 205-218
6. Agarwal, B. and Balomajumder, C., *Removal of phenol and cyanide in multi-substrate system using copper impregnated activated carbon (Cu-GAC)*, Environmental Progress & Sustainable Energy, 34 (2015) 1714-1723
7. Nafaâ Adhoum, Lotfi Monser, *Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon*, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 41 (2002) 17-21
8. Chun Yang Yin, Mohd Kheireddine Aroua, Wan Mohd Ashri Wan Daud, *Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions*, Separation and Purification Technology 52(3) 2007 403-415
9. Harris P. J. , Liu Z. , Suenaga K., *Imaging the atomic structure of activated carbon*, Journal of Physics: Condensed Matter 20 (2008) 362201-362205
10. Tô Thị Hòa, Nguyễn Thị Hương, Nguyễn Ngọc Hà, Nguyễn Thị Thu Hà, *Nghiên cứu lý thuyết quá trình hấp phụ ion xyanua trên cacbon hoạt tính và cacbon hoạt tính biến tính bởi Cu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ 6(4) (2017) 144-150
11. Perdew, John P. and Burke, Kieron and Ernzerhof, Matthias, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Physical Review Letters 77(18) (1996) 3865-3868
12. Stefan Grimme, *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*, Journal of Computational Chemistry 27 (2006) 1787-1799
13. Mayer, I., *Bond orders and valences from ab initio wave functions*, International Journal of Quantum Chemistry 29 (1986) 477-483
14. Thi Thu Ha Nguyen, Van Khu Le, Cam Le Minh, Ngoc Ha Nguyen, *A theoretical study of carbon dioxide adsorption and activation on metal-doped (Fe, Co, Ni) carbon nanotube*, Computational and Theoretical Chemistry 1100 (2017) 46-51.
15. E. Durgun, S. Dag, S. Ciraci, O. Gülseren, *Energetics and Electronic Structures of Individual Atoms Adsorbed on Carbon Nanotubes*, Journal of Physical Chemistry B, 108(2) (2004) 575-582