

ABSTRAK

KAJIAN TEORI SIFAT KATALITIK TEMBAGA OKSIDA (CuO) PADA DISOSIASI H₂O DAN HIDROGENASI CO₂

Oleh

Faozan

NIM: 33313002

(Program Studi Doktor Teknik Fisika)

Disertasi ini mengkaji sifat katalitik CuO secara *ab initio* dalam proses disosiasi H₂O dan hidrogenasi CO₂. Kajian ini meliputi sifat fotokatalitik CuO, model kopling fotokatalis TiO₂/CuO serta interaksi permukaan CuO dengan H₂O dan CO₂. Perhitungan sifat material CuO pada keadaan dasar dilakukan dengan menggunakan metode DFT + U, mengingat metode DFT standard gagal mendeskripsikan sifat material dengan korelasi elektron yang kuat. Sedangkan perhitungan sifat material CuO pada keadaan tereksitasi dilakukan dengan menggunakan metode MBPT. Disosiasi H₂O dengan produk spesies hidrogen dan spesies hidroksil serta hidrogenasi CO₂ dengan produk asam format di atas permukaan CuO dikaji melalui perhitungan energi adsorpsi dan jalur reaksi berdasarkan metode *climbing image nudged elastic band* (CI-NEB).

Hibridisasi Cu $3d_{x^2-y^2}$ dan O $2p$ serta Ti- $3d_{z^2}$ dan O- $2p$ memegang peranan penting dalam pembentukan celah pita CuO dan TiO₂. Berdasarkan analisis struktur pita dan kurva koefisien absorpsi diperoleh karakter celah pita minimum CuO dan TiO₂ anatase bersifat transisi tak langsung sedangkan TiO₂ rutil bersifat transisi langsung. Berdasarkan analisa kurva koefisien absorpsi cahaya dan kedalaman absorpsi baik CuO maupun TiO₂ merupakan bahan dengan kemampuan absorpsi yang cukup tinggi dengan kedalaman absorpsi di bawah 2 μm untuk energi cahaya di atas energi celah pita. Perhitungan terhadap potensial fotokatalitik menunjukkan bahwa potensial fotokatalitik CuO(111), CuO(011), anatase(101), dan rutil(110) memenuhi persyaratan energi potensial untuk digunakan sebagai fotokatalis dalam proses water splitting dan reduksi CO₂. Melalui pensejajaran potensial fotokatalitik diperoleh bahwa kopling TiO₂ dengan nanopartikel CuO (TiO₂/np-CuO) merupakan fotokatalis terkopel dengan separasi elektron-hole yang baik.

Molekul H₂O cenderung teradsorpsi secara *chemisorption* di atas *bridge* Cu_{sub}-Cu_{sub} pada permukaan CuO(111) stoikiometrik dan teradsorpsi oksigen serta di atas Cu_{sub} pada permukaan CuO(111) dengan kekosongan oksigen karena adanya hibridisasi antara O- $2p$ H₂O dengan Cu- $3d$ permukaan. Berdasarkan perubahan panjang ikatan dan distorsi besar sudut H₂O, pelemahan ikatan H₂O di atas permukaan teradsorpsi oksigen lebih besar dibandingkan dengan permukaan stoikiometrik dan berkekosongan oksigen. Disosiasi H₂O di atas permukaan

CuO(111) stoikiometrik, teradsorpsi oksigen, dan berkekosongan oksigen bersifat eksotermis. Berdasarkan perhitungan lintasan reaksi diperoleh bahwa modifikasi permukaan CuO(111) dengan pra-adsorpsi oksigen secara signifikan dapat menurunkan energi aktivasi (E_{act}) pada proses disosiasi H₂O sedangkan modifikasi dengan cacat kristal berupa kekosongan oksigen secara efektif dapat meningkatkan reaktifitas katalis dalam adsorpsi H₂O.

Molekul CO₂ teradsorpsi pada permukaan CuO(111) secara fisika di atas situs Cu_{sub}-Cu_{sub} dan O_{suf}-O_{suf} bridge. Ditemukan bahwa aktivasi CO₂ pada CuO (111) setelah adsorpsi difasilitasi oleh pembengkokan struktur dan transfer elektron dari permukaan ke molekul CO₂. Perubahan sudut O-C-O mempengaruhi struktur elektronik CO₂ melalui pergeseran HOMO-LUMO dan munculnya keadaan perantara. Disosiasi CO₂ di atas permukaan CuO(111) menjadi species CO dan O dapat terjadi dengan bantuan cacat kristal berupa kekosongan oksigen dengan energi reaksi (ΔE) sebesar 0.8 eV dan energi aktivasi sebesar 0.44 eV, sedangkan pada kristal tanpa cacat spesies CO cenderung mereduksi permukaan CuO(111). Terakhir, kami menyelidiki hidrogenasi CO₂ menjadi asam format melalui dua rute perantara, yaitu rute karboksil dan format. Diperoleh bahwa hidrogenasi CO₂ menjadi asam format pada CuO (111) melalui perantara karboksil lebih disukai daripada jalur format baik secara kinetika maupun termodinamika dengan energi aktivasi dan reaksi masing-masing 0,87 eV dan -1,42 eV.

Berdasarkan hasil penelitian di atas, dapat disimpulkan bahwa CuO merupakan bahan katalis yang potensial untuk dikembangkan lebih lanjut baik sebagai katalis termal maupun fotokatalis pada proses produksi hidrogen dan konversi CO₂. Hasil perhitungan pada penelitian ini juga dapat digunakan sebagai rujukan atau panduan pada kajian eksperimen terkait katalis berbasis CuO.

Kata kunci: DFT+U, MBPT, CuO, fotokatalis, disosiasi H₂O, Hidrogenasi CO₂

ABSTRACT

THEORETICAL STUDY OF CATALYTIC PROPERTIES OF CUPRIC OXIDE (CuO) IN H₂O DISSOCIATION AND CO₂ HYDROGENATION

By

Faozan

NIM: 33313002

(Doctoral Program in Engineering Physics)

This ab initio study investigates the catalytic properties of CuO in H₂O dissociation and CO₂ hydrogenation. It includes the photocatalytic properties of CuO, TiO₂ / CuO coupled photocatalyst and CuO surface interactions with H₂O and CO₂. The calculations of CuO ground state properties are carried out using the DFT + U method, considering the failure of plain DFT in describing strong electron correlation materials. While the calculation of CuO excited states properties are carried out using the MBPT method. The last, dissociation of H₂O to hydrogen and hydroxyl species and hydrogenation of CO₂ to formic acid on CuO surface are assessed through calculation of reaction pathways based on the climbing image nudged elastic band (CI-NEB) method.

Hybridization of 3d_{x²-y²} and O 2p Cu and Ti-3d_{z²} and O-2p plays an important role in bandgap formation of CuO and TiO₂. Based on the calculated band structure and absorption coefficient function, we find the band gap nature of CuO and TiO₂-anatase are indirect while TiO₂-rutile is direct. TiO₂ and CuO are a material with high absorption ability with absorption depths below 1 μm for light energy above the bandgap. The calculation results of photocatalytic potential shows that CuO (111), CuO (011), anatase (101), and rutile (110) meets the potential energy requirements to be used as photocatalysts in CO₂ reduction and water splitting. Through photocatalytic potential alignment, it is clear that the coupled photocatalyst of TiO₂ and CuO nanoparticles (TiO₂ / np-CuO) is a photocatalyst with good electron-hole separation.

H₂O is found to be chemically adsorbed on the top of Cu_{sub} and Cu_{sub}-Cu_{sub} bridge due to the interaction of its p orbital and d orbital of Cu. The H₂O molecule is strongly adsorbed on oxygen vacancy defect surface with the adsorption energy of -1.064 eV, followed by stoichiometric surface (-0.868 eV) and oxygen pre-adsorbed surface (-0.829 eV). Charge transfer takes place through electrons transfer from the H₂O molecule to CuO (111) surface that can be observed from the shifting, broadening, and splitting of the DOS peaks. We also investigate the dissociation of H₂O into OH and H on stoichiometric and non-stoichiometric

CuO(111) surface. The results confirm that CuO(111) surface exhibits strong catalytic performance in H₂O dissociation; oxygen pre-adsorbed modification significantly promotes H₂O dissociation, whereas, oxygen vacancy surface notably increase surface activity in H₂O adsorption.

CO₂ is adsorbed physically on the top of between Cu_{sub}-Cu_{sub} and O_{suf}-O_{suf} bridge sites. Interaction of CO₂ molecule and CuO(111) surface occurs through hybridization of C-2p orbital of CO₂ with O-2p orbitals of surface and O-2p orbital of CO₂ with Cu-3d orbitals of surface. We show that CO₂ activation on CuO(111) after adsorption is facilitated by structure bending and electron transfer from the surface to the CO₂ molecule. Changes in the angle of O-C-O affect the electronic structure of CO₂ through the shift of HOMO-LUMO and the emergence of an intermediate state. The last, we investigate CO₂ hydrogenation to formic acid via two intermediate routes, namely carboxyl and formate routes. CO₂ hydrogenation to formic acid on CuO(111) via carboxyl intermediate is more favorable than formate either kinetically or thermodynamically with activation and reaction energies are 0.87 eV and -1.42 eV, respectively.

Based on the results of this study, it can be concluded that CuO is a potential catalyst material for further development both as thermocatalyst and photocatalyst in hydrogen production and CO₂ conversion process. The results of calculations in this study can also be used as a reference or guide to experimental studies related to CuO-based catalysts.

Keywords: DFT+U, MBPT, CuO, photocatalyst, H₂O dissociation, CO₂ Hydrogenation.