

STUDI KOMPUTASI JALUR FORMAT REAKSI FOTOREDUKSI CO₂ MENJADI CH₄ PADA PERMUKAAN FOTOKATALIS ZrTiO₄ (111) TERDOPING SULFUR MENGGUNAKAN PENDEKATAN TEORI FUNGSI KERAPATAN

Nadia Putri Salsa Bila
20/462239/PA/20211

INTISARI

Telah dilakukan studi komputasi jalur format reaksi fotoreduksi CO₂ menjadi CH₄ pada permukaan fotokatalis ZrTiO₄ (111) terdoping sulfur menggunakan pendekatan teori fungsi kerapatan dengan tujuan untuk mengetahui efek doping atom non logam S pada aktivitas fotokatalitik ZrTiO₄ (111) dan mekanisme reaksi fotoreduksi CO₂ menjadi CH₄ melalui jalur format pada permukaan fotokatalis ZrTiO₄ (111). Model fotokatalis ZrTiO₄ (111) didesain menggunakan ekspansi 2×2×1 untuk setiap sumbu x, y, dan z. Salah satu atom O pada permukaan fotokatalis ZrTiO₄ murni kemudian didoping dengan atom non-logam S, menghasilkan fotokatalis ZrTiO₄ terdoping S. Sebelum optimasi geometri, langkah pertama yang dilakukan adalah konvergensi *energi cut off* (E_{cut}) dengan menggunakan metode *density functional theory* (DFT) dan menggunakan koreksi Hubbard yang disingkat sebagai DFT+U. Pengaruh doping atom non logam S pada aktivitas fotokatalitik ZrTiO₄ (111) dan mekanisme reaksi fotoreduksi CO₂ menjadi CH₄ melalui jalur format ditentukan dengan perhitungan nilai energi celah pita (E_g), posisi pita konduksi minimum (CBM) dan posisi pita valensi maksimum (VBM) pada masing-masing fotokatalis, serta perhitungan energi reaksi dan adsorpsi pada setiap spesi.

Hasil dari penelitian ini menunjukkan doping atom non logam S pada fotokatalis ZrTiO₄ dapat menurunkan nilai energi celah pita sebesar 0,83 eV dan nilai CBM berada lebih negatif daripada potensial reduksi CH₄/CO₂ (V)/NHE serta nilai VBM berada lebih positif daripada potensial reduksi H⁺/H₂ (V)/NHE sehingga dapat meningkatkan efisiensi fotokatalis untuk reaksi fotoreduksi CO₂ menjadi CH₄ melalui jalur format ke wilayah sinar tampak. Berdasarkan energi reaksi reduksi, jalur optimal untuk reaksi reduksi CO₂ menjadi CH₄ yang dikatalisis oleh ZrTiO₄ adalah jalur format 1, yaitu *CO₂ → *OCHO → *HCOOH → *CHO → *CH₂O → *CH₂OH → *CH₂ → *CH₃ → *CH₄ dengan pembentukan *CH₂OH sebagai PDS. Doping atom non logam S dapat mengubah PDS menjadi pembentukan *CHO dan mengurangi energi reaksi dari 0,99 eV menjadi 0,80 eV. Dengan demikian, sifat elektronik yang didapatkan menunjukkan bahwa doping atom non logam S dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik ZrTiO₄.

Kata kunci: CO₂, fotokatalis, reduksi, PDS

COMPUTATIONAL STUDY OF THE FORMATE PATHWAY FOR CO₂ TO CH₄ PHOTOREDUCTION REACTION ON THE SURFACE OF SULFUR-DOPED ZrTiO₄ (111) PHOTOCATALYST USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Nadia Putri Salsa Bila
20/462239/PA/20211

ABSTRACT

A computational study of the formate pathway of the CO₂ photoreduction reaction to CH₄ on the surface of sulfur-doped ZrTiO₄ (111) photocatalyst using the density functional theory approach has been carried out. The aim of this study was to investigate the effect of sulfur doping on the photocatalytic activity of ZrTiO₄ (111) and the mechanism of the photoreduction reaction of CO₂ to CH₄ through the format pathway on the surface of ZrTiO₄ (111) photocatalyst. The ZrTiO₄ (111) photocatalyst model was designed using a 2×2×1 expansion for each x, y, and z axis. One O atom on the surface of the pure ZrTiO₄ photocatalyst was doped with a non-metal S atom, resulting in S-doped ZrTiO₄ photocatalyst. Before geometry optimization, the first step conducted was the convergence of the energy cut-off (E_{cut}) using the DFT method and Hubbard's correction which is abbreviated as DFT+U. The effect of non-metal S atom doping on the photocatalytic activity of ZrTiO₄ (111) and the mechanism of CO₂ photoreduction to CH₄ via the formate pathway was determined by calculating the band gap energy, the position of CBM, and VBM of each photocatalyst, as well as the reaction and adsorption energies of each species.

The results of this study showed that doping the non-metal atom S on the ZrTiO₄ photocatalyst can lower the band gap energy value by 0,83 eV, and the CBM value becomes more negative than the CH₄/CO₂ reduction potential (V)/NHE, while the VBM value becomes more positive than the H⁺/H₂ reduction potential (V)/NHE. This enhances the efficiency of the photocatalyst for the photoreduction reaction of CO₂ to CH₄ through the format pathway in the visible light region. Based on the reduction reaction energy, the optimal pathway for the CO₂ reduction reaction to CH₄ catalyzed by ZrTiO₄ was format pathway 1, which is *CO₂ → *OCHO → *HCOOH → *CHO → *CH₂O → *CH₂OH → *CH₂ → *CH₃ → *CH₄, with the formation of *CH₂OH as the PDS. Doping the non-metal atom S can change the PDS to the formation of *CHO and reduce the reaction energy from 0,99 eV to 0,80 eV. Thus, the electronic properties obtained indicate that the doping of non-metal S atoms can enhance the photocatalytic activity of ZrTiO₄.

Keywords: CO₂, photocatalyst, reduction, PDS