

INTISARI

Kinerja keseluruhan dari *graphene oxide*, sebagai material adsorben potensial untuk adsorpsi CO₂, bergantung pada keberadaan berbagai struktur cacat baik dari internal, seperti struktur berpori dan gugus fungsional, maupun eksternal, contohnya atom asing dan pengotor. Studi ini secara sistematis menyelidiki efek sinergis antara struktur berpori dan gugus fungsional melalui pendekatan komputasi berdasarkan perhitungan *Density Functional Theory* (DFT). Penelitian ini secara struktural mengevaluasi kinerja adsorpsi CO₂ dari berbagai jenis gugus-O, seperti gugus epoksi (Ep), hidroksil (Hy), karbonil (Cn), dan karboksil (Cx), pada *graphene* non-pori dan *graphene* yang mengandung ukuran pori berbeda, berkisar dari 5,74 Å, 7,45 Å, dan 10,31 Å, yang masing-masing ditandai sebagai ukuran kecil (S), sedang (M), dan besar (L). Analisis ini secara komprehensif menilai berbagai konfigurasi CO₂, yaitu paralel, tegak lurus, dan juga vertikal terhadap lapisan *graphene*, serta posisi CO₂ di dekat gugus fungsional dan di pusat struktur berpori, yang masing-masing dilambangkan sebagai situs F dan P.

Hasil dari masing-masing struktur cacat secara jelas mengungkapkan bahwa pori berukuran sedang menunjukkan energi adsorpsi CO₂ tertinggi, sementara untuk *graphene* non-pori, gugus karboksil tipe tepi adalah yang paling efektif, mencapai masing-masing hingga -26,73 dan -23,56 kJ/mol. Temuan inti muncul pada kombinasi dari cacat-cacat ini, yang menunjukkan efek sinergis yang signifikan antara pengekangan geometris dari struktur berpori dan modulasi elektronik dari gugus fungsional. *Graphene* berpori kecil yang terfungsionalisasi secara umum menunjukkan adanya kinerja adsorpsi CO₂ terbaik, mengubah perilaku CO₂ dari donor menjadi akseptor. Perlu dicatat, keberadaan pori-pori kecil mengubah kemajemukan gugus fungsional, mengangkat gugus hidroksil menjadi yang berkinerja terbaik dengan energi adsorpsi CO₂ sebesar -32,54 kJ/mol, hampir dua kali lipat dari nilai awalnya pada *graphene* non-pori. Sebaliknya, efek sinergis ini berkurang seiring dengan meningkatnya ukuran pori, dengan pori berukuran besar menunjukkan interaksi minimal antara struktur berpori dan gugus fungsional.

Sebuah anomali diamati di mana gugus hidroksil mempertahankan energi adsorpsi CO₂ yang sangat tinggi hingga -32,42 kJ/mol pada *graphene* berpori besar, yang mana disebabkan oleh energi celah yang uniknya sangat rendah dari analisis orbital molekuler, menghasilkan lobus orbital di sekitar atom O dari molekul CO₂ dan juga mengkonfirmasi adanya ikatan hidrogen yang menguntungkan. Analisis lebih lanjut berdasarkan kerapatan keadaan dan perbedaan kerapatan muatan mengkonfirmasi bahwa adsorpsi CO₂ utamanya adalah mekanisme fisisorpsi yang sebagian besar didorong oleh gaya-gaya lemah tanpa ikatan kimia, seperti gaya van der Waals serta juga interaksi asam-basa Lewis. Studi ini memberikan wawasan mendasar tentang efek sinergis di balik dua jenis cacat untuk merancang adsorben *graphene oxide* dalam eksperimen, dimana memerlukan prosedur sintesis optimal yang strategis untuk meningkatkan kinerja adsorpsi CO₂-nya.

Kata Kunci: *Graphene Oxide*, Adsorpsi CO₂, Kalkulasi DFT, Struktur Berpori, Gugus Fungsional

ABSTRACT

The overall performance of graphene oxide, as a potential adsorbent material for CO₂ adsorption, depends on the presence of various defect structures from both internal, such as porous structures and functional groups, as well as external, for example, foreign atoms and impurities. This study systematically investigated the synergistic effects between porous structures and functional groups via a computational approach based on Density Functional Theory (DFT) calculations. The research structurally evaluated the CO₂ adsorption performance of various types of O-groups, such as epoxy (Ep), hydroxyl (Hy), carbonyl (Cn), and carboxyl (Cx) groups, on nonporous graphene and graphene containing different pore sizes, ranging from 5.74 Å, 7.45 Å, and 10.31 Å, marked as small (S), medium (M), and large (L) sizes, respectively. The analysis comprehensively assessed different CO₂ configurations, namely parallel, perpendicular, and vertical to the graphene layer, and CO₂ positions near the functional group and center of the porous structure, denoted as F and P sites, respectively.

The results of individual defect structures clearly revealed that medium-sized pores exhibited the highest CO₂ adsorption energy, while for nonporous graphene, the edge-type carboxyl group was the most effective, achieving up to -26.73 and -23.56 kJ/mol, respectively. The core findings emerge from the combination of these defects, which demonstrated significant synergistic effects between geometric confinement from porous structures and electronic modulation from functional groups. Functionalized small-pore graphene generally showed the best CO₂ adsorption performance, transforming CO₂ from donor to acceptor. Notably, the presence of small pores altered the efficacy of functional groups, elevating the hydroxyl group to the top performer with CO₂ adsorption energy of -32.54 kJ/mol, nearly double its initial value on nonporous graphene. Conversely, these synergistic effects diminished as pore size increased, with large pores showing minimal interaction between the porous structures and the functional groups.

The anomaly was observed where the hydroxyl group maintained an exceptionally high CO₂ adsorption energy of up to -32.42 kJ/mol on large-pore graphene, attributed to its uniquely low gap energy from molecular orbital analysis, resulting in orbital lobes around the O atom of the CO₂ molecule and confirming favorable hydrogen bonding. Further analysis of the density of states and charge density difference confirmed that CO₂ adsorption is primarily a physisorption mechanism, mainly driven by weak forces with no chemical bonds, such as van der Waals forces and Lewis acid-base interaction. This study provides fundamental insights into the synergistic effects behind two defect types for designing graphene oxide adsorbents in experimental works, which require a strategic optimal synthesis procedure to enhance their CO₂ adsorption performance.

Keywords: Graphene Oxide, CO₂ Adsorption, DFT Calculation, Porous Structures, Functional Groups