UNIVERSITAS
GADJAH MADA
Pengaruh Substitusi MgÂ²? pada Kerangka ZIF-67 terhadap Interaksi CO? dan Aktivitas Katalitik Reaksi
Sikloadisi CO? ke Epoksida: Studi DFT Periodik dan Eksperimental
Muhammad Abdurrohman, Fajar Inggit Pambudi, S.Si., M.Sc., Ph.D.; Prof. Dr. Drs. Suyanta, M.Si.
Universitas Gadjah Mada, 2026 | Diunduh dari http://etd.repository.ugm.ac.id/

PENGARUH SUBSTITUSI Mg^{2+} PADA KERANGKA ZIF-67 TERHADAP INTERAKSI CO_2 DAN AKTIVITAS KATALITIK REAKSI SIKLOADISI CO_2 KE EPOKSIDA: STUDI DFT PERIODIK DAN EKSPERIMENTAL

Muhammad Abdurrohman
23/525653/PPA/06614

INTISARI

Penelitian ini mengevaluasi pengaruh substitusi Mg^{2+} pada kerangka ZIF-67 terhadap sifat elektronik, interaksi CO_2, dan aktivitas katalitik reaksi sikloadisi CO_2 ke epoksida. Pendekatan komputasi dilakukan menggunakan perangkat lunak CP2K untuk optimasi kerangka seri ZIF-67, dilanjutkan dengan *docking* CO_2 menggunakan metode *Automated Interaction Site Screening* (aISS), reoptimasi struktur menggunakan DFT, analisis muatan *Density Derived Electrostatic and Chemical* (DDEC6), pemetaan interaksi antarmolekul berbasis *Independent Gradient Model based on Hirshfeld partition* (IGMH), pemetaan fungsi lokalisasi elektron (*Electron Localization Function*, ELF), dan analisis populasi isomer berdasarkan distribusi Boltzmann. Secara eksperimental, empat sampel dengan penambahan Mg sebesar 0, 16, 30, dan 67% terhadap total logam diberi kode Mg0, Mg16, Mg30, dan Mg67. Karakterisasi material hasil sintesis dilakukan menggunakan XRD, ICP-OES, TEM, TGA, dan SAA, kemudian aktivitas katalitiknya diuji melalui optimasi tekanan dan waktu reaksi.

Substitusi Mg^{2+} meningkatkan karakter ionik ikatan logam–nitrogen, namun efeknya terhadap energi adsorpsi CO_2 tidak berbanding lurus dengan fraksi Mg. Nilai energi adsorpsi relatif konstan (−28,44 hingga −29,08 kJ/mol) di sebagian besar komposisi, kecuali anomali pada komposisi ekstrem Co_3Mg_3 dan Mg_6. Molekul CO_2 berinteraksi dengan atom H-imidazol pada ligan di seluruh seri ZIF-67 bimetalik melalui interaksi van der Walls (fisisorpsi). Difraktigram XRD menunjukkan bahwa seluruh sampel berhasil disintesis dengan topologi sodalit ZIF-67 yang terjaga, konsisten dengan morfologi dodekaderon yang ditunjukkan gambar TEM. Luas permukaan BET relatif stabil antar-sampel, kecuali Mg67 yang menurun signifikan, sejalan dengan laju dekomposisi termal tertinggi dan kristalinitasnya yang turun. Secara kualitatif, penambahan Mg menunjukkan efek sebagai modulator dengan adanya perubahan kristalinitas, kualitas morfolgi partikel, kestabilan termal, dan luas permukaan. Aktivitas katalitik mengikuti urutan Mg30 > Mg0 > Mg16 > Mg67, dengan Mg30 sebagai komposisi optimum (konversi 98,59%). Mengingat rendahnya kandungan Mg aktual berdasarkan hasil ICP-OES, performa katalitik diduga lebih dipengaruhi oleh perbedaan ukuran kristal dan kualitas morfologi partikel. Optimasi kondisi reaksi menghasilkan konversi maksimum 99,36% pada tekanan CO_2 1 bar selama 6 jam.

Kata Kunci: DFT, Mg^{2+}, sikloadisi, substitusi, ZIF-67

UNIVERSITAS
GADJAH MADA
Pengaruh Substitusi MgÂ²? pada Kerangka ZIF-67 terhadap Interaksi CO? dan Aktivitas Katalitik Reaksi
Sikloadisi CO? ke Epoksida: Studi DFT Periodik dan Eksperimental
Muhammad Abdurrohman, Fajar Inggit Pambudi, S.Si., M.Sc., Ph.D.; Prof. Dr. Drs. Suyanta, M.Si.
Universitas Gadjah Mada, 2026 | Diunduh dari http://etd.repository.ugm.ac.id/

EFFECTS OF Mg^{2+} SUBSTITUTION IN THE ZIF-67 FRAMEWORK ON CO_2 INTERACTION AND CATALYTIC ACTIVITY IN THE CYCLOADDITION OF CO_2 TO EPOXIDE: A PERIODIC DFT STUDY AND EXPERIMENTAL

Muhammad Abdurrohman
23/525653/PPA/06614

ABSTRACT

This study investigates the effect of Mg^{2+} substitution in the ZIF-67 framework on the electronic structure, CO_2 interactions, and catalytic performance toward the CO_2 to epoxide in cycloaddition reaction. A computational approach was employed using CP2K software, followed by CO_2 docking with the Automated Interaction Site Screening (aISS) method, DFT reoptimization, and analyses using Density Derived Electrostatic and Chemical (DDEC6), Independent Gradient Model based on Hirshfeld partition (IGMH), Electron Localization Function (ELF), and Boltzmann distribution. Experimentally, four coprecipitation-derived samples with nominal Mg contents of 0, 16, 30, and 67% relative to the total metal content were synthesized and designated as Mg0, Mg16, Mg30, and Mg67, respectively. The samples were characterized by XRD, ICP-OES, TEM, TGA, and surface area analysis (SAA), and their catalytic performance was evaluated by optimizing CO_2 pressure and reaction time.

Mg^{2+} substitution increased the ionic character of the metal–nitrogen bonds, although its effect on CO_2 adsorption energy was not proportional to the Mg content. The adsorption energies remained nearly constant (−28.44 to −29.08 kJ/mol) across most compositions, except for the extreme compositions Co_3Mg_3 and Mg_6. The CO_2 molecule interacted with the imidazolate hydrogen atoms through van der Waals physisorption across all bimetallic ZIF-67 compositions. XRD diffractogram confirmed that all synthesized samples retained the sodalite topology of ZIF-67, consistent with the dodecahedral morphology shown in the TEM images. The BET surface area remained nearly unchanged among the samples, except for Mg67, which exhibited a significant decrease, accompanied by the highest thermal decomposition rate and the lowest crystallinity. Qualitatively, the addition of Mg indicates a modulator effect, as evidenced by changes in the crystal structure, morphology quality, thermal stability, and surface area. The catalytic activity followed the order Mg30 > Mg0 > Mg16 > Mg67, with Mg30 achieving the highest conversion (98.59%). Considering the low actual Mg content determined by ICP-OES, catalytic performance is presumably governed more by crystal size difference and the quality of particle morphology. Under optimized conditions, the maximum conversion reached 99.36% at 1 bar CO_2 after 6 h.

Keywords: cycloaddition, DFT, Mg^{2+}, substitution, ZIF-67