

## Effect of Hidoxyl Substitution on Cobalt Phthalocyanine as Catalyst for Oxygen Reduction Reaction Using DFT Method

Hepi Wulandari , Kasmui

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang  
Gedung D6 Lantai 2, Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang, 50229, Indonesia.

### Info Artikel

Diterima September 2021

Disetujui Oktober 2021

Dipublikasikan November  
2021

#### Keywords:

*Cobalt phthalocyanine*  
*Oxygen reduction reaction*  
*katalis*  
*DFT*

### Abstrak

*Oxygen reduction reaction* (ORR) adalah reaksi penting di katoda dan faktor pembatas utama kinerja *fuel cell*. Proses reduksi dioksigen ( $O_2$ ) tidaklah mudah, karena konfigurasi elektroniknya dan penghalang energi aktivasi yang tinggi, dengan demikian ORR perlu dikatalisis. Saat ini telah banyak dikembangkan katalis seperti logam phthalocyanine. Senyawa CoPc yang dimodifikasi dengan atom hidrogen disubstitusi oleh gugus OH menjadi  $CoPc(OH)_{16}$  untuk meningkatkan aktivitas katalis dan stabilitas struktur molekul katalis ini dalam aplikasi ORR. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menjelaskan jalur reaksi ORR pada molekul  $CoPc(OH)_{16}$ , dilakukan perhitungan DFT menggunakan perangkat lunak Material Studio dengan modul DMol<sup>3</sup>, fungsi korelasi pertukaran PBE dan PW91, serta basis set DNP untuk menentukan optimasi struktur, energi adsorpsi molekul  $O_2$ ,  $H_2O$ , OH,  $H_2O_2$ , dan  $H_2O$  pada permukaan molekul  $CoPc(OH)_{16}$ . Hasil dari optimasi  $CoPc(OH)_{16}$  menyebabkan peningkatan nilai afinitas elektron, menurunkan nilai kekerasan kimia, meningkatkan reaktivitas molekul dan juga meningkatkan energi ikat antar atom. Sedangkan hasil adsorpsi oleh  $CoPc(OH)_{16}$  menguatkan energi adsorpsi  $O_2$  dan energi adsorpsi  $H_2O_2$ , melemahkan energi adsorpsi OH. Melalui hasil optimasi selama proses adsorpsi juga membuktikan katalis  $CoPc(OH)_{16}$  melalui jalur reduksi dua elektron dalam proses ORR. Pada perhitungan menggunakan fungsi PW91 menghasilkan energi adsorpsi lebih rendah dibandingkan fungsi PBE, sehingga perhitungan menggunakan fungsi PW91 lebih baik.

### Abstract

Oxygen Reduction Reaction (ORR) is an important reaction in the cathode and the main limiting factor of performance for fuel cells. The process of dioxygen ( $O_2$ ) reduction is not easy, due to its electronic configuration and high activation energy barrier, thus ORR needs to be catalyzed. Today there have been many developed catalysts such as phthalocyanine metal. CoPc compounds modified with hydrogen atoms are substituted by the OH group into  $CoPc(OH)_{16}$  to increase the activity of catalysts and the stability of the molecular structure of these catalysts in ORR applications. The purpose of the study was to explain the ORR reaction path in  $CoPc(OH)_{16}$  molecule, calculate DFT calculations using Material Studio software with DMol<sup>3</sup> modules, PBE and PW91 exchange-correlation functions, and DNP basis set to determine structure optimization, with adsorption energy of  $O_2$ ,  $H_2O$ , OH,  $H_2O_2$ , and  $H_2O$  molecules on the surface of  $CoPc(OH)_{16}$  molecules. The results of  $CoPc(OH)_{16}$  optimization cause an increase in electron affinity values, decrease chemical hardness values, increase molecular reactivity and also increase binding energy between atoms. While adsorption results by  $CoPc(OH)_{16}$  amplify  $O_2$  adsorption energy and  $H_2O_2$  adsorption energy, weakening OH adsorption energy. Through optimization results during the adsorption process also proves the  $CoPc(OH)_{16}$  catalyst through the two-electron reduction pathway in the ORR process. Calculations using the PW91 function produce lower adsorption energy than the PBE function, so the calculation using the PW91 function is better.

© 2021 Universitas Negeri Semarang

## Pendahuluan

Konsumsi energi saat ini semakin meningkat, ketergantungan pada bahan bakar fosil, diperkirakan bahan bakar fosil seperti minyak dan gas akan habis pada tahun 2042, dan batubara akan habis pada tahun 2112 (Ben *et al.*, 2014). Oleh karena itu, perlu adanya alternatif sumber energi untuk menjaga lingkungan dan pengurangan dalam penggunaan bahan bakar tak terbarukan. Sehingga semakin banyak penelitian dilakukan pada sumber energi alternatif terbarukan. Diantara beberapa sumber energi, *fuel cell* mendapatkan perhatian lebih karena memiliki kemampuan potensial menyediakan energi dan ramah lingkungan.

*Fuel cell* merupakan perangkat konversi energi yang mengubah energi kimia dari reaksi langsung menjadi listrik dengan produk sampingan air dan panas (Huang *et al.*, 2006). *Fuel cell* terdiri dari lapisan elektrolit yang kontak dengan dua elektroda di kedua sisi. Kedua elektroda tersebut adalah elektroda positif (katoda) dan elektroda negatif (anoda) (Kirubakaran *et al.*, 2009).

Salah satu masalah yang paling sering dihadapi dalam *fuel cell* adalah elektroda katoda mengalami kinetika yang lebih lambat jika dibandingkan dengan elektroda anoda. Hal ini disebabkan oleh fakta bahwa aktivasi molekul oksigen di katoda selama *oxygen reduction reaction* (ORR) terlambat daripada reaksi oksidasi hidrogen (HOR) yang terjadi di anoda (Thiruppathiraja *et al.*, 2020).

ORR adalah reaksi penting di katoda dan faktor pembatas utama kinerja untuk *fuel cell* (Ruguang *et al.*, 2016). Proses ORR yang terlibat dalam *fuel cell* dapat melalui jalur empat-elektron atau jalur dua-elektron. Molekul oksigen secara langsung direduksi menjadi H<sub>2</sub>O dalam proses reduksi empat elektron, sedangkan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diproduksi dalam proses reduksi dua elektron (Ruguang *et al.*, 2016). Reduksi O<sub>2</sub> tidaklah mudah, karena konfigurasi elektroniknya dan penghalang energi aktivasi yang tinggi, dengan demikian ORR perlu dikatalisis (Miry *et al.*, 2020).

Selama proses ORR yang berlangsung, untuk mempercepat reaksi yang terjadi dapat ditambahkan katalis seperti *phthalocyanine*. *Phthalocyanine* secara struktural terkait dengan kompleks logam porfirin yang secara kimia tidak aktif di sebagian besar kondisi, dan tidak memungkinkan banyak reaksi terjadi pada senyawa ini. Dengan penambahan atom logam ke cincin *phthalocyanine* (logam *phthalocyanine*), karakter aromatik dari senyawa masih tetap sama dan dengan demikian sifat fisik tidak berubah dengan adanya zat kimia lainnya (Thiruppathiraja *et al.*, 2020).

Sifat katalitik dari senyawa tergantung logam yang digunakan pada struktur *phthalocyanine*. Platinum (Pt), logam *inert* yang tidak berpartisipasi dalam reaksi redoks sering digunakan sebagai katalis dalam *fuel cell*, telah dilaporkan sebagai salah satu elektrokatalis berkinerja terbaik. Meskipun Pt memiliki beberapa keunggulan sebagai katalis, karena biayanya yang mahal, jumlah yang sedikit, dan kinetika yang lebih lambat dalam katoda, ada kebutuhan untuk mengidentifikasi katalis lain dengan tidak menggunakan logam mulia yang lebih cocok dengan biaya yang ekonomis (Zhang *et al.*, 2016).

Telah dilaporkan Chen *et al.*, (2009) bahwa kobalt yang tergabung dalam macrocycle menunjukkan tingkat aktivitas katalitik yang baik untuk ORR melalui perkiraan jalur dua elektron. Dilaporkan Zhang *et al.*, (2016) elektrokatalis ORR dari logam transisi yang ditambahkan pada *phthalocyanine* menggunakan hidroksida atau asetat, memiliki aktivitas yang lebih tinggi pada katalis dengan besi (Fe) dan kobalt (Co), dibandingkan yang didasarkan pada logam transisi lain seperti krom (Cr), mangan (Mn), nikel (Ni) atau vanadium (V).

Ada banyak turunan dari *phthalocyanine* induk, di mana baik atom karbon dari *macrocycle* ditukar dengan atom nitrogen atau atom hidrogen perifer disubstitusi oleh gugus fungsional seperti halogen, hidroksil, karboksil, amina, alkil, aril, tiol, alkoksi dan kelompok nitrosil. Modifikasi ini memungkinkan penyetelan sifat elektrokimia molekul seperti kemampuan adsorpsi, panjang gelombang emisi dan konduktansi (Siles *et al.*, 2016). Menurut Thiruppathiraja *et al.*, (2020), Magnesium *phthalocyanine* (MgPc) dengan substitusi atom hidrogen oleh gugus fungsional hidroksil (OH) dan gugus karboksil (COOH) meningkatkan aktivitas katalitik dengan mengurangi energi bebas pada skala yang cukup besar. Energi adsorpsi dan potensi *reversibel* zat antara dan produk pada *phthalocyanine* menunjukkan bahwa MgPc(OH)<sub>16</sub> adalah katalis yang lebih baik untuk proses ORR.

Metode yang digunakan dalam perhitungan secara komputasi salah satunya adalah *Density Functional Theory* (DFT). DFT adalah pendekatan yang sukses secara fenomenal untuk menemukan penyelesaian persamaan fundamental yang menggambarkan perilaku kuantum atom dan molekul, persamaan Schrödinger, dalam nilai praktis (Sholl *et al.*, 2009). Materials Studio DMol<sup>3</sup> adalah program pemodelan yang menggunakan teori fungsi kepadatan (DFT) untuk menstimulasikan proses kimia dan memprediksi sifat bahan dengan cepat dan akurat (Biovia, 2014).

Hasil yang diperoleh dari DFT sangat bervariasi tergantung dari pemilihan basis set dan fungsionalnya (Sousa *et al.*, 2007). Berdasarkan penelitian sebelumnya menggunakan perangkat lunak Material Studio dengan modul DMol<sup>3</sup>. Dalam menghitung geometri keadaan dasar dari logam *phthalocyanine*

di *running* menggunakan metode DFT, pertukaran korelasi GGA fungsi PBE (Guo *et al.*, 2012; Shen *et al.* 2017). Selain itu digunakan juga fungsi lain PW91 (Chen *et al.* 2009; He *et al.* 2012; Liu *et al.* 2013; Wang *et al.* 2008) dengan *basis set* yang sama DNP.

Meskipun banyak penelitian yang telah dilakukan pada *Cobalt phthalocyanine* (CoPc) sebagai elektrokatalis *fuel cell*, pemahaman yang lebih dalam diperlukan untuk meningkatkan aktivitas katalitik dan stabilitas struktur molekul katalis ini dalam aplikasi ORR. Sehingga dalam penelitian ini akan dilakukan analisis senyawa CoPc yang dimodifikasi dengan atom hidrogen disubstitusi oleh gugus OH. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menjelaskan pengaruh molekul CoPc(OH)<sub>16</sub> selama proses ORR, dilakukan perhitungan DFT menggunakan perangkat lunak Material Studio dengan modul DMol<sup>3</sup>, fungsi korelasi pertukaran PBE dan PW91, serta basis set DNP untuk menentukan optimasi struktur, energi adsorpsi pada molekul O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH, dan H<sub>2</sub>O di permukaan molekul CoPc(OH)<sub>16</sub>.

## Metode

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini untuk perangkat keras yaitu komputer dengan spesifikasi sebagai berikut : Processor Intel Core i5-6400 CPU @2.70 GHz x 4, Random access memory (RAM) 4 GB DDR4, Hard Drive 1 TB, dan Intel HD 530 1024 MB, untuk perangkat lunak yaitu Material Studio yang digunakan untuk pemodelan struktur dan DMol<sup>3</sup> modul dipilih dalam proses optimasi geometri dilakukan berdasarkan perhitungan berbasis mekanika kuantum. Penelitian ini menggunakan metode DFT yang dibantu dengan adanya pertukaran korelasi GGA fungsi PBE dan fungsi PW91, serta basis set DNP. Sampel yang digunakan pada penelitian ini yaitu pemodelan dari struktur CoPc(OH)<sub>16</sub> yang terdiri dari atas 1 atom Co, 8 atom N, 32 atom C, 16 atom O dan 16 atom H yang dibuat secara komputasi. Variabel bebas pada penelitian ini yaitu senyawa CoPc yang dimodifikasi dengan mengganti semua atom H dengan gugus fungsional hidroksil (OH) yang akan digunakan sebagai katalis pada proses ORR. Sedangkan variabel terikat pada penelitian ini yaitu energi HOMO, energi LUMO, dan energi adsorpsi.

Prosedur dalam penelitian ini adalah dengan membuat pemodelan struktur CoPc(OH)<sub>16</sub> menggunakan perangkat lunak Material Studio. Struktur yang sudah dibuat, selanjutnya digunakan untuk pemodelan adsorpsi molekul O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH, dan H<sub>2</sub>O di atas struktur CoPc(OH)<sub>16</sub> (Liu *et al.*, 2013). Masing-masing pemodelan struktur dioptimasi geometri dengan DMol<sup>3</sup> menggunakan parameter yang sudah ditentukan. Struktur CoPc(OH)<sub>16</sub> yang sudah dirunning akan menghasilkan beberapa file output. File output menghasilkan data energi HOMO dan energi LUMO, dimana dapat digunakan untuk menghitung *gap* HOMO-LUMO (E<sub>H-L</sub>), potensi ionisasi (IP), afinitas electron (EA), kekerasan kimia (η) menggunakan persamaan berikut (Thiruppathiraja *et al.*, 2020) :

$$E_{H-L} = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad (1)$$

$$IP = - E_{HOMO} \quad (2)$$

$$EA = - E_{LUMO} \quad (3)$$

$$\eta = (IP - EA) / 2 \quad (4)$$

Sedangkan energi total yang diperoleh selama senyawa CoPc(OH)<sub>16</sub> mengadsorpsi molekul O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH, dan H<sub>2</sub>O dapat digunakan untuk menghitung energi adsorpsi menggunakan persamaan berikut (Mukherjee *et al.*, 2020) :

$$E_{ad \text{ CoPc(OH)}_{16}\text{-O}_2} = E_{\text{CoPc(OH)}_{16}\text{-O}_2} - (E_{\text{CoPc(OH)}_{16}} + E_{\text{O}_2}) \quad (5)$$

$$E_{ad \text{ CoPc(OH)}_{16}\text{-H}_2\text{O}_2} = E_{\text{CoPc(OH)}_{16}\text{-H}_2\text{O}_2} - (E_{\text{CoPc(OH)}_{16}} + E_{\text{H}_2\text{O}_2}) \quad (6)$$

$$E_{ad \text{ CoPc(OH)}_{16}\text{-OH}} = E_{\text{CoPc(OH)}_{16}\text{-OH}} - (E_{\text{CoPc(OH)}_{16}} + E_{\text{OH}}) \quad (7)$$

$$E_{ad \text{ CoPc(OH)}_{16}\text{-H}_2\text{O}} = E_{\text{CoPc(OH)}_{16}\text{-H}_2\text{O}} - (E_{\text{CoPc(OH)}_{16}} + E_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (8)$$

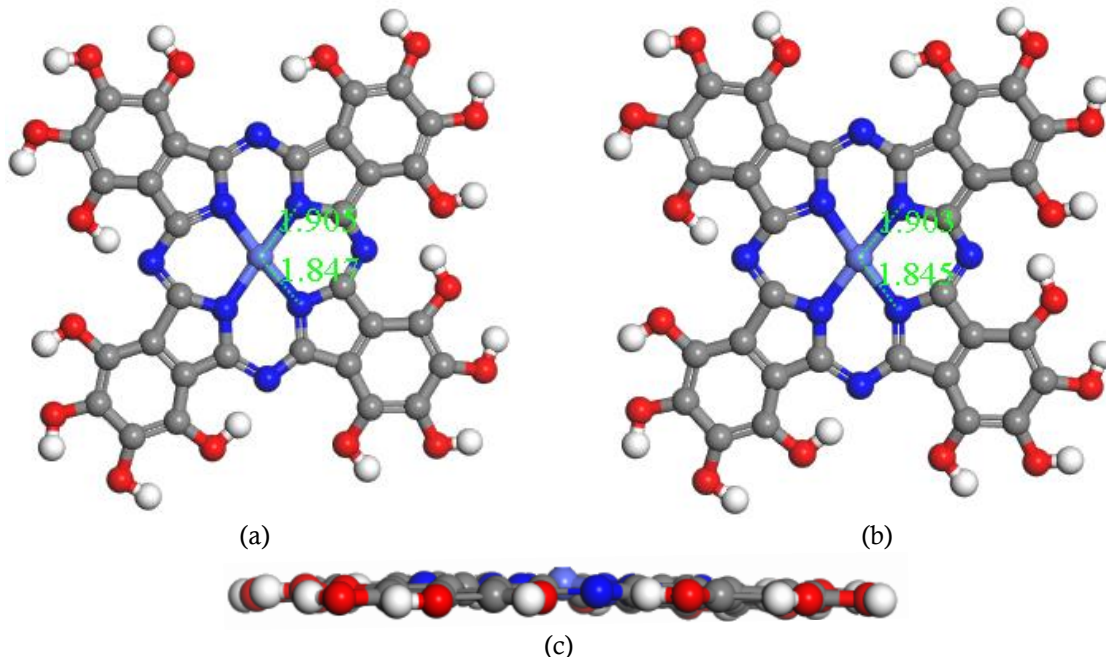
## Hasil dan Pembahasan

Penelitian tentang katalis ORR menggunakan senyawa kobalt *phthalocyanine* (CoPc) yang dimodifikasi dengan mengganti semua atom hidrogen (H) yang melekat pada cincin benzena dengan gugus fungsional hidroksil (OH) sehingga menjadi senyawa CoPc(OH)<sub>16</sub>. Struktur tiga dimensi CoPc(OH)<sub>16</sub> dibuat secara komputasi menggunakan program DMol<sup>3</sup> dari perangkat lunak Material Studio di Laboratorium Kimia Komputasi Jurusan Kimia Universitas Negeri Semarang. Digunakan metode DFT (*Density Functional Theory*), pertukaran korelasi GGA (*Generalized Gradient Approximation*) yang dibandingkan menggunakan dua fungsi yaitu PBE (*Perdew Burke Ernzerhof*) dan PW91 (*Perdew dan Wang*) serta penggunaan *basis set* DNP (*Double Numerical Plus Polarization*).

Hasil menunjukkan bahwa atom *cobalt* berada dipusat dengan dikelilingi oleh empat cincin pirol yang saling terhubung oleh atom nitrogen. Setiap cincin pirol dilekatkan pada cincin benzena, dimana pada cincin benzena melekat gugus fungsional OH. seperti yang dapat dilihat pada gambar 1 (a) dan (b). Serta tampak datar dari samping struktur CoPc(OH)<sub>16</sub> pada Gambar 1 (c). Hasil ini sesuai seperti yang telah

didapatkan oleh He *et al.* (2012) dan Liu *et al.* (2013) dimana digunakan senyawa CoPc, CoPc(F)<sub>16</sub> dan CoPc(Cl)<sub>16</sub>, serta Thiruppathiraja *et al.* (2020) yang menggunakan senyawa MgPc(OH)<sub>16</sub>.

Diketahui dari Gambar 1 (c) dan (d) panjang ikatan *cobalt* (Co) dan nitrogen (N) yang didapat dengan perhitungan PBE sebesar 1,905 Å dan 1,847 Å, sedangkan pada PW91 sebesar 1,904 Å dan 1,845 Å. Perbedaan panjang ikatan N–Co ini disebabkan karena ikatan pertama dengan panjang 1,905 Å dan 1,904 Å menggunakan perhitungan PBE dan PW91 terdapat atom N yang memiliki satu pasangan elektron bebas (PEB). Effendy (2008) menyatakan adanya PEB ada kulit valensi atom menyebabkan sudut ikatan mengecil, maka tolakan antar pasangan-pasangan elektron pada ikatan bertambah besar sehingga panjang ikatan bertambah. Pada ikatan N–Co kedua lebih kecil dengan panjang 1,847 Å dan 1,845 Å menggunakan perhitungan PBE dan PW91 dikarenakan atom N pada ikatan ini tidak memiliki PEB. Ikatan N–Co pada CoPc(OH)<sub>16</sub> juga memiliki nilai lebih kecil dari panjang ikatan N–Co pada CoPc yang didapat (He *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2013) sebesar 1.933 Å. Sehingga diketahui ikatan sedikit lebih kuat antar atomnya daripada CoPc.



Keterangan : ● = Hidrogen ● = Karbon ● = Nitrogen ● = Oksigen ● = Cobalt

**Gambar 1.** Permodelan struktur CoPc(OH)<sub>16</sub> dilihat dari depan (a) dengan perhitungan PBE (b) dengan perhitungan PW91 (c) dilihat dari samping

Hasil dari optimasi struktur senyawa CoPc(OH)<sub>16</sub> didapatkan nilai energi HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dan energi LUMO (*Lowest Occupied Molecular*). Sehingga didapatkan nilai seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Energi HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ), energi LUMO ( $E_{\text{LUMO}}$ ), *gap* HOMO-LUMO ( $E_{\text{H-L}}$ ), potensi ionisasi (IP), afinitas electron (EA), dan kekerasan kimia ( $\eta$ )

	CoPc(OH) <sub>16</sub>		MgPcOH <sub>16</sub> <sup>ref1</sup>	CoPc <sup>ref2</sup>
	PBE	PW91		
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-4,244	-4,216	-4,23	-4,76
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-3,413	-3,325	-2,51	-2,91
$E_{\text{H-L}}$ (eV)	-0,831	-0,891	-1,72	-1,85
IP (eV)	4,244	4,216	4,23	4,76
EA (eV)	3,413	3,325	2,51	2,91
$\eta$ (eV)	0,416	0,446	0,86	0,925

MgPcOH<sub>16</sub> <sup>ref1</sup> : (Thiruppathiraja *et al.*, 2020)

CoPc<sub>ref2</sub> : (Andriinova *et al.*, 2019)

Melalui Tabel 1. dapat diketahui nilai energi LUMO dari CoPc(OH)<sub>16</sub> -3,413 eV dan -3,325 eV lebih rendah dari hasil yang telah didapatkan sebesar -2,51 eV pada MgPcOH<sub>16</sub> dan -2,91 eV pada CoPc, hingga meningkatkan nilai afinitas elektron menjadi 3,413 eV dan 3,325 eV, serta menurunkan nilai kekerasan kimia menjadi 0,416 eV dan 0,446 eV. Substituen penyumbang elektron seperti OH meningkatkan energi orbital 3d pada Co, oleh karena itu interaksi energi antar celah orbital berkurang, hingga energi ikat meningkat (Shi & Zhang, 2007). Menurut Sun *et al* (2018) energi gap HOMO-LUMO yang lebih kecil, juga membuat CoPc(OH)<sub>16</sub> lebih mudah untuk mendapatkan atau kehilangan elektron. Dengan demikian aktivitas katalitik dan selektivitas katalis CoPc(OH)<sub>16</sub> dapat ditingkatkan.

Dalam upaya mendapatkan wawasan tentang mekanisme proses ORR pada molekul katalis dilakukan adsorpsi pada molekul O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH, dan H<sub>2</sub>O pada permukaan molekul CoPc(OH)<sub>16</sub>. Energi adsorpsi dapat didefinisikan sebagai energi yang berkurang saat dua bahan digabungkan dibawah proses adsorpsi dimana atom, ion, atau molekul (adsorbat) melekat pada permukaan padatan (adsorben).

CoPc hanya menyediakan satu situs adsorpsi (atom logam pusat), ini menunjukkan bahwa adsorpsi molekul O<sub>2</sub> (bukan H<sub>2</sub>O) yang akan menjadi langkah pertama ORR (Chen *et al.*, 2009).

**Tabel 2.** Hasil optimasi struktur CoPc(OH)<sub>16</sub>-O<sub>2</sub>

	E <sub>ad</sub> (eV)	D <sub>TM-O1</sub> (Å)	D <sub>O1-O2</sub> (Å)	<O <sub>1</sub> O <sub>2</sub> TM (°)
CoPc(OH) <sub>16</sub> PBE	-0,444	1,896	1,263	118,39
CoPc(OH) <sub>16</sub> PW91	-0,479	1,892	1,260	118,22
CoPc <sub>ref3</sub>	-0,402	1,906	1,267	117,2
CoPcF <sub>16 ref3</sub>	-0,467	1,924	1,263	118,7
CoPcCl <sub>16 ref3</sub>	-0,602	1,918	1,264	117,9
CoPc <sub>ref4</sub>	-0,496	1,912	1,268	117,11

CoPc<sub>ref3</sub>, CoPcF<sub>16 ref3</sub>, CoPcCl<sub>16 ref3</sub> : (He *et al.*, 2012)

CoPc<sub>ref4</sub> : (Wang *et al.*, 2008)

Energi adsorpsi negatif menunjukkan bahwa reaksi adsorpsi secara energetik menguntungkan untuk terjadi. Selain itu, energi adsorpsi yang lebih rendah berarti energi ikatan yang lebih kuat antara katalis dan adsorbat (Zhang *et al.*, 2016). Akibatnya, energi adsorpsi negatif dari molekul O<sub>2</sub> pada permukaan katalis merupakan persyaratan bagi katalis untuk mempromosikan ORR (Chen *et al.*, 2009).

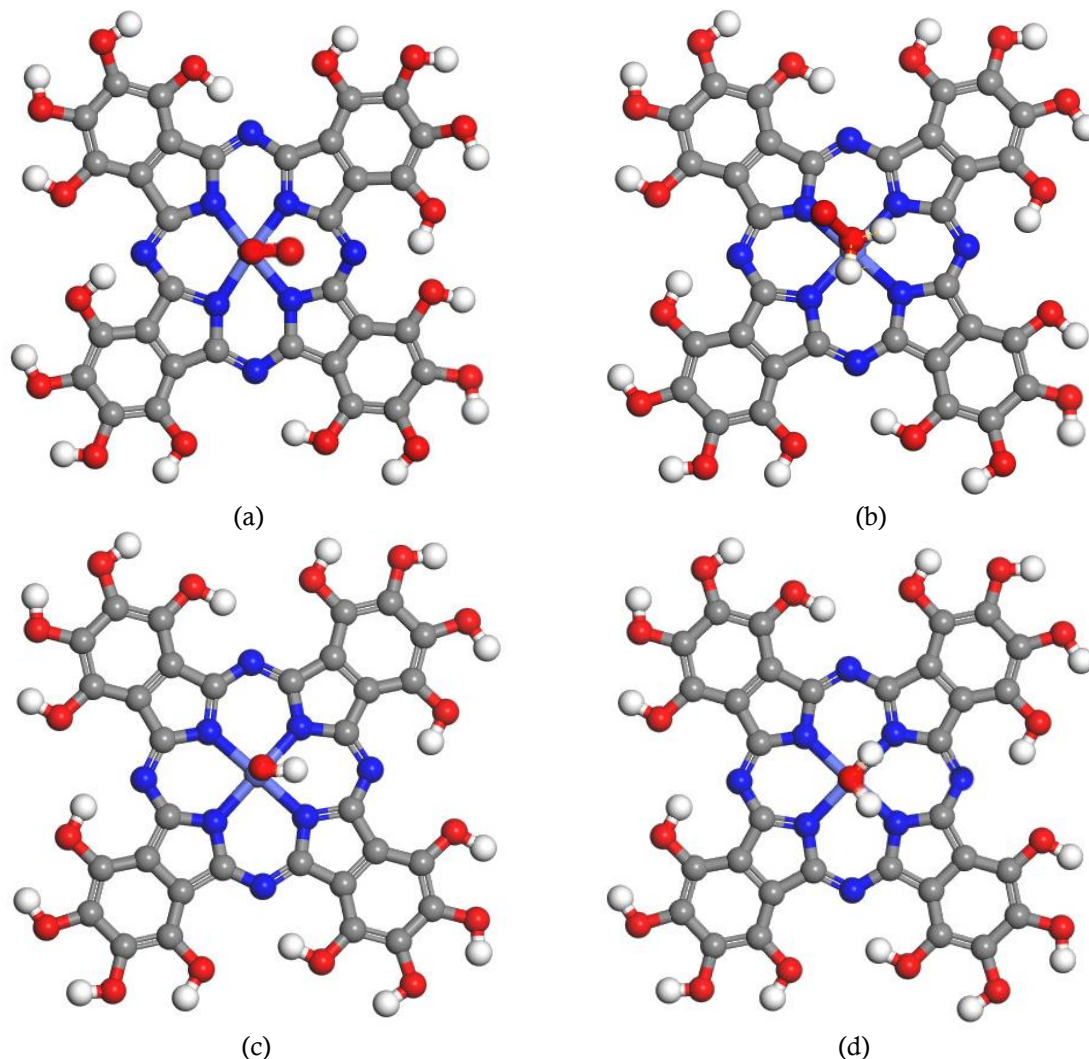
Melalui Tabel 2. diketahui dengan CoPc disubstitusi gugus OH menguatkan energi adsorpsi O<sub>2</sub> yang sebesar -0,496 eV pada CoPc oleh Wang *et al.*, (2008) menjadi sebesar -0,444 eV dan -0,479 eV dengan perhitungan fungsi PBE dan PW91. Hasil ini juga menunjukkan CoPc disubstitusi gugus OH hampir sama dalam adsorpsi O<sub>2</sub> dengan CoPc yang disubstitusi oleh atom flour (F) sebesar -0,467 eV dan lebih lemah dari CoPc yang disubstitusi oleh atom klor (Cl) sebesar -0,602.

Ada dua kemungkinan mode untuk O<sub>2</sub> teradsorpsi pada molekul logam *phthalocyanine* yaitu: konfigurasi *end-on* (model *Pauling*) dan konfigurasi *side-on* (model *Griffiths*). Dalam konfigurasi *end-on*, satu atom oksigen terletak tepat di atas atom logam pusat di atas bidang molekul katalis dan atom oksigen lainnya lebih jauh dari atom logam. Dalam konfigurasi *side-on*, molekul O<sub>2</sub> yang teradsorpsi memanjang sejajar dengan bidang molekul katalis dan kedua atom oksigen berada pada jarak yang sama dari atom logam pusat. Disebutkan juga bahwa proses reduksi dua atau empat elektron tergantung pada konfigurasi adsorpsi oksigen; konfigurasi adsorpsi *side-on* mengarah pada reduksi empat elektron, dan adsorpsi *end-on* mengarah pada reduksi dua elektron (Wang *et al.*, 2008).

Hasil Liu *et al.*, (2013) menunjukkan bahwa molekul O<sub>2</sub> akan lebih memilih untuk mengadopsi *end-on*, di mana dua atom oksigen dan atom TM sentral akan membentuk sudut dekat dengan 120° seperti yang disarankan oleh Pauling, ketika teradsorpsi pada Co kompleks makrosiklik .

Adsorpsi molekul O<sub>2</sub> mengalami konfigurasi *end-on* pada Gambar 2 (a) menunjukkan bahwa atom O<sub>(1)</sub> yang lebih dekat dengan atom Co mendapat lebih sedikit muatan yang ditransfer dari molekul katalis dibandingkan atom O<sub>(2)</sub>. Hal ini memungkinkan atom O<sub>(2)</sub> yang berada jauh dari atom logam transisi bereaksi terlebih dahulu membentuk peroksida melalui jalur reduksi dua elektron. Atom O<sub>(1)</sub> yang diserap pada atom Co akan merenggangkan ikatan O<sub>(1)</sub>-O<sub>(2)</sub> (dan dengan demikian melemahkan ikatan itu). Adsorpsi molekul O<sub>2</sub> mengalami konfigurasi *end-on* menunjukkan CoPc(OH)<sub>16</sub> dapat mengarah pada reduksi dua elektron sebagai katalis dalam ORR.





Keterangan : = Hidrogen = Karbon = Nitrogen = Oksigen = Cobalt

**Gambar 2.** Hasil optimasi struktur (a)  $\text{CoPc(OH)}_{16}\text{-O}_2$  (b)  $\text{CoPc(OH)}_{16}\text{-H}_2\text{O}_2$  (c)  $\text{CoPc(OH)}_{16}\text{-OH}$  (d)  $\text{CoPc(OH)}_{16}\text{-H}_2\text{O}$

Mekanisme katalisis phthalocyanine logam transisi diasumsikan sebagai berikut: molekul oksigen pertama diserap pada atom logam pusat, kemudian elektron akan ditransfer dari atom logam pusat ke  $\text{O}_2$  teradsorpsi, diikuti oleh reaksi reduksi oksigen (ORR) untuk membentuk  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Hidrogen peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) adalah molekul produk dari jalur dua elektron pada ORR dan mungkin merupakan molekul antara dalam jalur empat elektron pada ORR. Molekul  $\text{H}_2\text{O}_2$  memiliki dua isomer:  $\text{HOOH}$  (hidrogen peroksida) dan  $\text{H}_2\text{OO}$  (*oxywater*) (He *et al.*, 2012).

**Tabel 3.** Hasil optimasi struktur  $\text{CoPc(OH)}_{16}\text{-H}_2\text{O}_2$

	$E_{\text{ad}}$ (eV)	$D_{\text{TM-O1}}$ (Å)	$D_{\text{O1-H}}$ (Å)	$D_{\text{O1-O2}}$ (Å)	$\angle\text{HO}_1\text{H}$ (°)	$\angle\text{O}_2\text{O}_1\text{TM}$ (°)
$\text{CoPc(OH)}_{16}$ PBE	-0,490	2,408	0,983	1,522	107,503	136,286
$\text{CoPc(OH)}_{16}$ PW91	-0,497	2,408	0,992	1,523	107,102	137,079
$\text{CoPc}_{\text{ref3}}$	-0,471	2,688	0,98	1,536	106,7	133,9
$\text{CoPcF16}_{\text{ref3}}$	-0,575	2,797	0,979	1,547	106,8	107,5
$\text{CoPcCl16}_{\text{ref3}}$	-0,739	2,782	0,98	1,544	106,9	112,3

Diketahui melalui Tabel 3 dengan CoPc disubstitusi gugus OH menguatkan energi adsorpsi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hanya sebesar -0,490 eV dan -0,497 eV dengan perhitungan fungsi PBE dan PW91, dibandingkan senyawa CoPc yang sebesar -0,471 eV. Hasil ini juga menunjukkan CoPc(OH)<sub>16</sub> membutuhkan energi adsorpsi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lebih besar jika dibandingkan dengan CoPc yang disubstitusi oleh atom F sebanyak 0,85 eV dan 0,78 eV dengan perhitungan fungsi PBE dan PW91. Selain itu dibandingkan CoPc yang disubstitusi oleh atom Cl membutuhkan energi adsorpsi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lebih besar sebanyak 0,249 eV dan 0,242 eV dengan perhitungan fungsi PBE dan PW91.

Molekul HOOH diadsorpsi pada kompleks makrosiklik TM, pada ikatan oksigen dari HOOH dapat mengalami adsorpsi konfigurasi *side-on* di mana ikatan oksigen memanjang secara paralel dengan bidang molekul katalis dan dua atom oksigen berada dalam jarak yang sama dari atom pusat TM atau konfigurasi *end-on* di mana satu atom oksigen terletak tepat di atas dan oksigen yang lain lebih jauh dari atom pusat TM. Sebaliknya, molekul H<sub>2</sub>O hanya dapat mengadsorpsi konfigurasi *end-on* dalam struktur adsorpsi yang dioptimalkan pada molekul katalis, dimana H<sub>2</sub>O menempel pada atom pusat TM dan oksigen yang lain menempel H<sub>2</sub>O lebih jauh dari atom pusat TM. Isomer H<sub>2</sub>O akan menjadi spesies dominan dari intermediet H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> untuk ORR pada katalis kompleks makrosiklik Co (He *et al.*, 2012).

Konfigurasi *end-on* dalam adsorpsi H<sub>2</sub>O dapat dilihat melalui Gambar 2 (b). hingga diketahui bahwa panjang ikatan Co-O<sub>(1)</sub> dan O<sub>(1)</sub>-O<sub>(2)</sub> pada CoPc(OH)<sub>16</sub> lebih pendek daripada ikatan di CoPc, CoPc(F)<sub>16</sub>, dan CoPc(Cl)<sub>16</sub>. Tetapi lebih panjang daripada panjang ikatan saat adsorpsi O<sub>2</sub>. Sehingga menunjukkan ikatan Co-O<sub>(1)</sub> dan O<sub>(1)</sub>-O<sub>(2)</sub> pada saat adsorpsi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lebih lemah daripada saat adsorpsi O<sub>2</sub>. Dengan molekul H<sub>2</sub>O yang mengalami konfigurasi *end-on* menegaskan CoPc(OH)<sub>16</sub> sebagai katalis dalam ORR mengarah pada jalur reduksi dua elektron.

Molekul OH adalah produk ORR terlepas dari jalur reaksi 4e<sup>-</sup> atau 2e<sup>-</sup>, OH yang dihasilkan dapat menempati situs reaksi aktif pada permukaan katalis TMPc selama proses ORR dan dapat mencegah adsorpsi O<sub>2</sub> lebih lanjut (Guo *et al.*, 2012).

**Tabel 4.** Hasil optimasi struktur CoPc(OH)<sub>16</sub>-OH

	E <sub>ad</sub> (eV)	D <sub>TM-O</sub> (Å)	D <sub>O-H</sub> (Å)	<HOTM (°)
CoPc(OH) <sub>16</sub> PBE	-0,267	1,849	0,989	105,014
CoPc(OH) <sub>16</sub> PW91	-0,293	1,845	0,983	104,057
CoPc <sub>ref3</sub>	-2,364	1,843	0,974	104,9
CoPcF16 <sub>ref3</sub>	-2,485	1,838	0,974	106,5
CoPcCl16 <sub>ref3</sub>	-2,486	1,838	0,974	106,5

Substitusi gugus OH pada CoPc melemahkan energi adsorpsi OH secara signifikan yang dapat dilihat dari Tabel 4. Jika dibandingkan CoPc yang sebesar -2,364 eV He *et al.* (2012) nilainya naik menjadi sebesar -0,267 eV dan -0,293 eV masing-masing dengan perhitungan fungsi PBE dan PW91. Sehingga dapat mempertahankan situs aktif secara elektrokimia untuk reduksi O<sub>2</sub> dan dapat melancarkan transportasi OH dari katoda ke anoda selama pengoperasian.

Menurut Zhang *et al.*, (2016), ada dua proses utama yang merusak daya tahan katalitik untuk TMPc. Proses reversibel adalah OH yang dihasilkan menempati lokasi aktif pada permukaan katalis, dan proses yang ireversibel adalah pemindahan atom logam transisi pusat. Diketahui bahwa energi adsorpsi yang dihasilkan CoPc(OH)<sub>16</sub> relatif lemah. Sehingga dapat dikatakan CoPc(OH)<sub>16</sub> mempertahankan daya tahan katalik.

Pada adsorpsi OH struktur yang paling stabil saat atom O terletak tepat di atas atom logam pusat di atas bidang molekul katalis, atom H diperpanjang dari atom O, dan proyeksi sumbu ikatan OH pada bidang molekul katalis berada diantara ikatan atom logam pusat yang berikatan dengan atom N terdekatnya. Seperti yang terlihat pada gambar 2 (c).

Molekul H<sub>2</sub>O adalah produk akhir dari proses ORR yang terjadi melalui jalur empat elektron Melalui Tabel 5. hasil energi adsorpsi H<sub>2</sub>O sebesar -0,880 eV dan -0,904 lebih kuat daripada energi adsorpsi O<sub>2</sub> sebesar -0,444 eV dan -0,479 eV, dimana molekul H<sub>2</sub>O mudah diserap oleh CoPc(OH)<sub>16</sub>. Dikarenakan molekul CoPc(OH)<sub>16</sub> hanya menyediakan satu situs adsorpsi yaitu pada atom logam pusat. Dikhawatirkan hal ini menyebabkan adsorpsi molekul H<sub>2</sub>O bukan O<sub>2</sub> yang akan menjadi langkah pertama ORR pada CoPc(OH)<sub>16</sub>. Dikhawatirkan hal ini menyebabkan adsorpsi molekul H<sub>2</sub>O bukan O<sub>2</sub> yang akan menjadi langkah pertama ORR pada CoPc(OH)<sub>16</sub>.

**Tabel 5.** Hasil optimasi struktur CoPc(OH)<sub>16</sub>-H<sub>2</sub>O

	E <sub>ad</sub> (eV)	D <sub>TM-O</sub> (Å)	D <sub>O-H</sub> (Å)	<HOH (°)	<HOTM (°)
CoPc(OH) <sub>16</sub> PBE	-0,880	2,275	0,983	104,129	101,182
CoPc(OH) <sub>16</sub> PW91	-0,904	2,279	0,974	104,594	98,376

Adsorpsi H<sub>2</sub>O yang paling stabil saat struktur atom O terletak tepat di atas atom logam pusat di atas bidang molekul katalis, molekul H<sub>2</sub>O hampir sejajar dengan bidang molekul katalis, dan proyeksi sudut ikatan H-O-H pada bidang molekul katalis adalah dibelah dua oleh garis penghubung antara atom logam pusat dan salah satu atom N terdekatnya, seperti yang terlihat pada gambar 2 (d).

Diketahui bahwa perhitungan menggunakan fungsi PW91 menghasilkan energi lebih rendah dibandingkan fungsi PBE, sehingga dalam hal ini perhitungan dalam penggunaan katalis pada proses ORR lebih baik menggunakan fungsi PW91.

Katalis CoPc(OH)<sub>16</sub> melalui jalur reduksi dua elektron pada proses ORR. Dimana hasil energi adsorpsi O<sub>2</sub> dan OH yang lemah menghasilkan aktivitas katalik yang rendah namun stabil untuk proses ORR. Sehingga katalis CoPc(OH)<sub>16</sub> masih diminati dalam proses ORR. Sebenarnya lebih diinginkan proses reduksi empat elektron dalam aplikasi sel bahan bakar, karena energi yang lebih tinggi dilepaskan selama proses ORR empat elektron (Wang *et al.*, 2008). Jadi untuk meningkatkan kinerja ORR baik dalam aktivitas katalitik maupun durabilitas dengan meningkatkan energi adsorpsi O<sub>2</sub> pada CoPc(OH)<sub>16</sub> dapat menjadi metode yang lebih baik.

### Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang sudah dilakukan, maka penelitian ini dapat disimpulkan bahwa modifikasi katalis CoPc dengan substitusi atom H oleh gugus fungsional OH menyebabkan modifikasi katalis menjadi CoPc(OH)<sub>16</sub> menyebabkan peningkatan nilai afinitas elektron dan menurunkan nilai kekerasan kimia, kekerasan kimia yang lebih rendah meningkatkan reaktivitas molekul. Menyebabkan peningkatan energi orbital 3d pada Co, oleh karena itu interaksi energi antar celah orbital berkurang, hingga energi ikat meningkat.

Selama proses ORR menggunakan katalis CoPc(OH)<sub>16</sub> menguatkan energi adsorpsi O<sub>2</sub> dan menguatkan energi adsorpsi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tetapi melemahkan energi adsorpsi OH secara signifikan, hingga melancarkan transportasi OH dari katoda ke anoda dan mempertahankan daya tahan katalik. Sedangkan untuk hasil energi saat adsorpsi H<sub>2</sub>O lebih kuat daripada energi adsorpsi O<sub>2</sub>, sehingga katalis CoPc(OH)<sub>16</sub> kurang baik dalam proses ORR. Hasil adsorpsi menunjukkan proses ORR menggunakan katalis CoPc(OH)<sub>16</sub> terjadi melalui jalur reduksi dua elektron. Serta perhitungan menggunakan fungsi PW91 menghasilkan energi lebih rendah jika dibandingkan fungsi PBE, sehingga dalam hal ini perhitungan lebih baik menggunakan fungsi PW91.

### Daftar Referensi

- Ben Liew, K., Daud, W. R. W., Ghasemi, M., Leong, J. X., Su Lim, S., & Ismail, M. 2014. Non-Pt catalyst as oxygen reduction reaction in microbial fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10): 4870–4883.
- Biovia. 2016. Biovia Materials Studio Dmol<sup>3</sup>.
- Chen, R., Li, H., Chu, D., & Wang, G. 2009. Unraveling oxygen reduction reaction mechanisms on carbon-supported Fe-phthalocyanine and Co-phthalocyanine catalysts in alkaline solutions. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(48): 20689–20697.
- Guo, J., He, H., Chu, D., & Chen, R. 2012. OH--Binding Effects on Metallophthalocyanine Catalysts for O<sub>2</sub> Reduction Reaction in Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Electrocatalysis*, 3(3): 252–264.
- He, H., Lei, Y., Xiao, C., Chu, D., Chen, R., & Wang, G. 2012. Molecular and electronic structures of transition-metal macrocyclic complexes as related to catalyzing oxygen reduction reactions: A density functional theory study. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(30): 16038–16046.
- Huang X, Zhang Z, & Jiang J. 2006. Fuel cell technology for distributed generation: an overview. *IEEE Symposium on Industrial Electron*, 8: 1613–1622.
- Effendy. 2008. *Teori VSPER Kepolaran, dan Gaya Antarmolekul*. Malang: Bayumedia Publishing.



- Kirubakaran, A., Jain, S. and Nema, R. K. 2009 A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Elsevier Ltd* 13: 2430–2440.
- Liu, K., Lei, Y., & Wang, G. 2013. Correlation between oxygen adsorption energy and electronic structure of transition metal macrocyclic complexes. *Journal of Chemical Physics*, 139(20).
- Miry, C., Ngameni, E., Gloaguen, F., & L'Her, M. 2020. Why Cobalt macrocyclic complexes are not efficient catalysts for the oxygen reduction reaction, under acidic conditions. *Electrochimica Acta*, 358.
- Mukherjee, M., Das, G. P. and Datta, A. (2020) Cobalt phthalocyanine (CoPc) monolayer : A computational study on oxygen reduction reaction (ORR), *AIP Conference Proceedings* 2265, pp. 1–5.
- Ruguang M., Yun M., Yucheng D. & Jong M. L. 2016 Recent Advances in Heteroatom-Doped Graphene Materials as Efficient Electrocatalysts towards the Oxygen. *Review Article Nano Advance* 1(2): 50-61.
- Shen, K., Narsu, B., Ji, G., Sun, H., Hu, J., Liang, Z., Song, F. 2017. On-surface manipulation of atom substitution between cobalt phthalocyanine and the Cu(111) substrate. *RSC Advances*, 7(23): 13827–13835.
- Sholl, D. S. & J. A. Steckel. 2009. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Canada: A John Wiley & Sons, Inc., Publication.
- Siles, P. F., Hahn, T., Salvan, G., Knupfer, M., Zhu, F., Zahn, D. R. T., & Schmidt, O. G. 2016. Tunable charge transfer properties in metal-phthalocyanine heterojunctions. *Nanoscale*. 8(16): 8607–8617.
- Sousa, F.S., Fernandes, P.A., & Ramos, M. J. 2007. General Performance of Density Functionals. *J. Phys. Chem. A*. 111: 10439-10452.
- Thiruppathiraja, T., Arokiyanathan, A. L., Azaad, B., Silviya, R., & Lakshmipathi, S. 2020. H, OH and COOH functionalized magnesium phthalocyanine as a catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) – A DFT study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(15): 8540–8548.
- Wang, G., Ramesh, N., Hsu, A., Chu, D., & Chen, R. 2008. Density functional theory study of the adsorption of oxygen molecule on iron phthalocyanine and cobalt phthalocyanine, *Molecular Simulation*, 34(10–15): 1051–1056.
- Zhang, Z., Yang, S., Dou, M., Liu, H., Gu, L., & Wang, F. 2016. Systematic study of transition-metal (Fe, Co, Ni, Cu) phthalocyanines as electrocatalysts for oxygen reduction and their evaluation by DFT, *RSC Advances*, 6(71): 67049–67056.