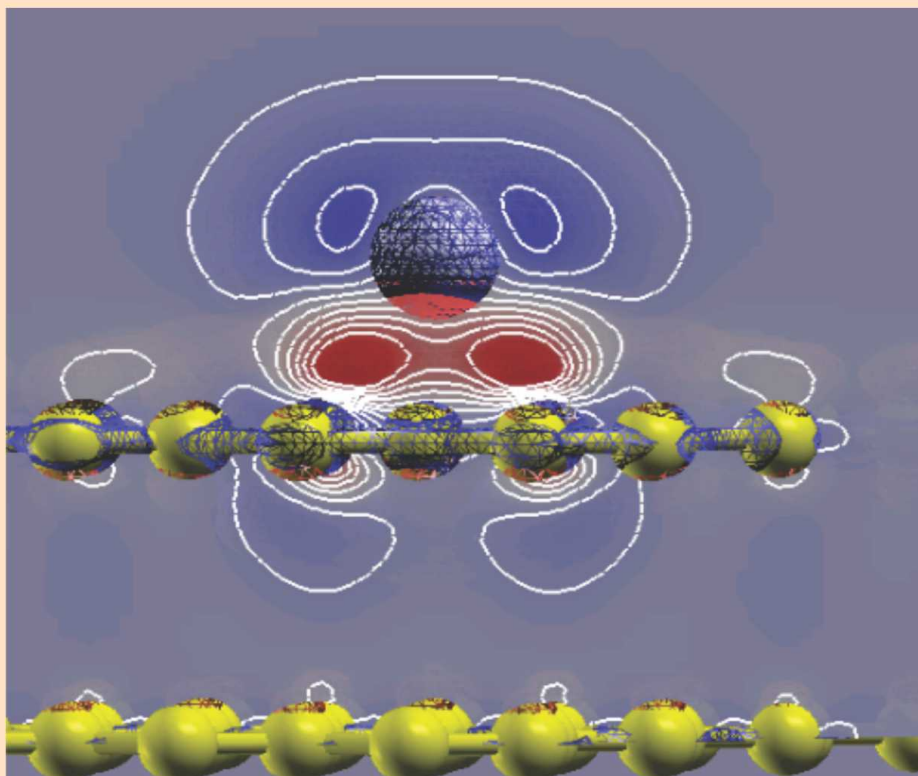


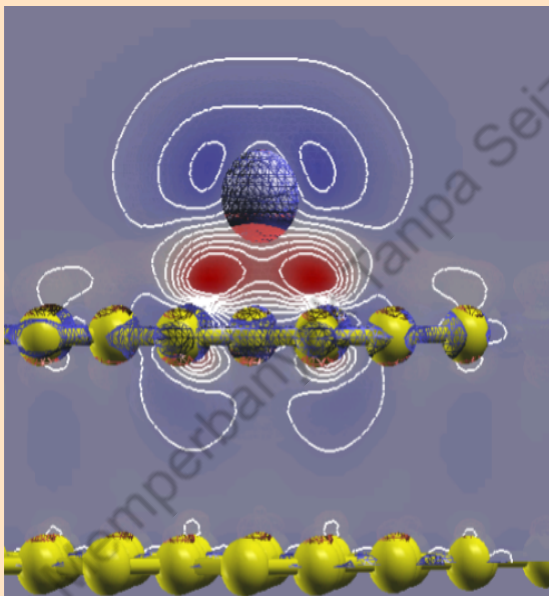
RAHMAT GUNAWAN

GRAFIT PENYIMPAN
HIDROGEN



RAHMAT GUNAWAN

GRAFIT PENYIMPAN HIDROGEN



Dilarang diperjualbelikan tanpa Seizin Mulawarman University Press

UU No 28 tahun 2014 tentang Hak Cipta

Fungsi dan sifat hak cipta Pasal 4

Hak Cipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 3 huruf a merupakan hak eksklusif yang terdiri atas hak moral dan hak ekonomi.

Pembatasan Pelindungan Pasal 26

Ketentuan sebagaimana dimaksud dalam Pasal 23, Pasal 24, dan Pasal 25 tidak berlaku terhadap:

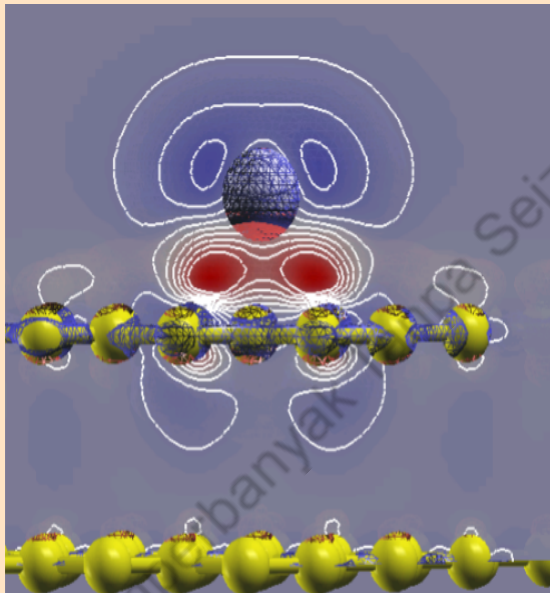
- i. Penggunaan kutipan singkat Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait untuk pelaporan peristiwa aktual yang ditujukan hanya untuk keperluan penyediaan informasi aktual;
- ii. Penggandaan Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait hanya untuk kepentingan penelitian ilmu pengetahuan;
- iii. Penggandaan Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait hanya untuk keperluan pengajaran, kecuali pertunjukan dan Fonogram yang telah dilakukan Pengumuman sebagai bahan ajar; dan
- iv. Penggunaan untuk kepentingan pendidikan dan pengembangan ilmu pengetahuan yang memungkinkan suatu Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait dapat digunakan tanpa izin Pelaku Pertunjukan, Produser Fonogram, atau Lembaga Penyiaran.

Sanksi Pelanggaran Pasal 113

1. Setiap Orang yang dengan tanpa hak melakukan pelanggaran hak ekonomi sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf i untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 1 (satu) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp100.000.000 (seratus juta rupiah).
2. Setiap Orang yang dengan tanpa hak dan/atau tanpa izin Pencipta atau pemegang Hak Cipta melakukan pelanggaran hak ekonomi Pencipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf c, huruf d, huruf f, dan/atau huruf h untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 3 (tiga) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah).

RAHMAT GUNAWAN

GRAFIT PENYIMPAN HIDROGEN



**Mulawarman
University PRESS**

Grafit Penyimpan Hidrogen, Rahmat Gunawan

GRAFIT PENYIMPAN HIDROGEN

Penulis : Rahmat Gunawan
Tata letak : Tim Mulawarman University Press
Cover : Tim Mulawarman University Press

ISBN: 978-623-5262-28-4
©2022 Mulawarman University PRESS

Edisi: November 2022

Hak cipta Dilindungi Undang-Undang
Dilarang memperbanyak atau memindahkan sebagian atau seluruh isi buku ini dalam bentuk apapun tanpa izin tertulis dari penerbit

Isi diluar tanggung jawab percetakan.

Rahmat Gunawan. 2022. Grafit Penyimpan Hidrogen. Mulawarman University PRESS. Samarinda



Penertbit
Mulawarman University PRESS
Gedung LP2M Universitas Mulawarman
Jl. Krayan Kampus Gunung Keluas
Samarinda-Kalimantan Timur-INDONESIA 75123
Telp/Fax (0541)747432, Email: mup.unmul@gmail.com

Dicetak oleh:

PENERBIT DEEPUBLISH

(Grup Penerbitan CV BUDI UTAMA) Anggota IKAPI (076/DIY/2012) Jl.Rajawali, G. Elang
6, No 3, Drono, Sardonoharjo, Ngaglik, Sleman Jl.Kaliurang Km.9,3 – Yogyakarta 55581
Telp/Faks: (0274) 4533427

Website: www.deepublish.co.id / www.penerbitdeepublish.com

E-mail: cs@deepublish.co.id

Kata Pengantar

Puji syukur kehadiran Allah SWT atas limpahan karunianya sehingga Buku tentang grafit sebagai materi penyimpanan gas hidrogen dapat diselesaikan. Buku ini merupakan penjelasan tentang bagaimana perhitungan kimia kuantum pada interaksi materi grafit interkalat atau GICs (*Graphite Intercalated Compounds*) dengan logam alkali (Li, Na, dan K) dengan gas hidrogen dapat terukur dengan baik.

Buku ini disusun sebagai berikut, pada Bab 1 disajikan gambaran singkat tentang Selayang Pandang Grafit Penyimpan Hidrogen. Pada Bab 2 disajikan tentang Studi Komputasi Grafit sebagai Penyimpan Hidrogen dari tinjauan kimia kuantum yaitu teori DFT (*Density Functional Theory*) untuk padatan dan kajian terdahulu tentang materi penyimpanan hidrogen. Perhitungan Komputasi Grafit Penyimpan Hidrogen disajikan dalam Bab 3. Grafit dan Interaksinya dengan Molekul Hidrogen dan Logam Alkali dibahas pada Bab 4. Interaksi Molekul Hidrogen dengan Materi Grafit Interkalat diterangkan pada Bab 5. Bab 6 berisi tentang Keberlanjutan Grafit Penyimpan Hidrogen.

Terimakasih banyak disampaikan kepada Prof. Dr. Cynthia Linaya Radiman (Kimia ITB), Prof. Dr. Muhammad Abdulkadir martoprawiro (Kimia ITB) dan Prof. Dr. Hermawan Kresno Dipojono (Teknik Fisika ITB) serta Prof. Dr. Hediaki Kasai (Applied Physics Osaka University, Jepang) dan Prof. Dr. Melanie Yadao David (Physics De La Salle University, Philipina) yang telah berkontribusi dalam kajian buku ini serta seluruh pihak yang telah ikut membantu dalam penyelesaian buku ini (Lihat pada Gambar 1).

Sangat disadari masih terdapat kekurangan dalam buku ini untuk itu kritik dan saran terhadap penyempurnaan buku ini sangat diharapkan. Semoga buku ini dapat memberi manfaat bagi mahasiswa kimia FMIPA Universitas Mulawarman khususnya dan bagi semua pihak yang membutuhkan.

Samarinda, November 2019
Penulis



Gambar 1: Dari atas: Prof. Dr. Cynthia Linaya Radiman, Prof. Dr. Muhammad Abdulkadir martoprawiro, Prof. Dr. Hermawan Kresno Dipojono, Prof. Dr. Hediaki Kasai, dan Prof. Dr. Melanie Yadao David.

Dilarang Menyerbikan Tanpa Izin Mulawarman University Press

Daftar Isi

1	<i>Selayang Pandang Grafit sebagai Penyimpan Hidrogen</i>	1
1.1	<i>Tinjauan Literasi</i>	1
1.2	<i>Tinjauan Batasan Buku</i>	5
2	<i>Studi Komputasi Grafit sebagai Penyimpan Hidrogen</i>	9
2.1	<i>Grafit</i>	9
2.2	<i>Kimia Komputasi Material Grafit</i>	11
2.2.1	<i>Persamaan Kohn-Sham</i>	11
2.2.2	<i>Fungsi Orbital Kohn-Sham</i>	12
2.2.3	<i>Brillouin Zone</i>	14
2.2.4	<i>Plane Waves Model</i>	14
2.2.5	<i>Energi Kinetik</i>	15
2.2.6	<i>Periodic System</i>	15
2.2.7	<i>Energi Elektrostatik</i>	16
2.2.8	<i>Generalized Gradient Approximation</i>	16
2.2.9	<i>Energi Potensial Eksternal</i>	17
2.2.10	<i>Pseudopotential Model</i>	17
2.2.11	<i>Penyelesaian Persamaan Kohn-Sham</i>	18
2.2.12	<i>Relaksasi Geometri</i>	19
2.2.13	<i>Electronic Band Structure</i>	19
2.2.14	<i>Partial Density of State</i>	20
2.2.15	<i>Charge Density Differences</i>	21
2.2.16	<i>Energi Adsorpsi Kimia Padatan</i>	21
2.3	<i>Grafit sebagai Penyimpan Hidrogen</i>	23
2.4	<i>Interkalasi Logam pada Grafit</i>	25
2.5	<i>Interaksi Molekul Hidrogen-GICs</i>	26
3	<i>Perhitungan Komputasi pada Grafit Penyimpan Hidrogen</i>	29
3.1	<i>Metode Perhitungan Komputasi</i>	29
3.1.1	<i>Penentuan Prinsip Komputasi</i>	29
3.1.2	<i>Perhitungan Penentuan Besaran Penting Komputasi</i>	30

3.2	<i>Perhitungan Sistem Grafit</i>	31
3.2.1	<i>Energi Sistem</i>	31
3.2.2	<i>Sifat Kimia dan Fisika</i>	31
3.2.3	<i>Model Penyimpan Hidrogen</i>	32
3.3	<i>Lokasi Perhitungan</i>	32
3.3.1	<i>Program Quantum Espresso atau PWscf</i>	32
3.3.2	<i>Program VASP Ab initio</i>	32
4	<i>Grafit dan Interaksinya dengan Molekul Hidrogen dan Logam Alkali</i>	33
4.1	<i>Energi dan Struktur Elektronik Grafit</i>	33
4.1.1	<i>Grafit sebagai Padatan</i>	34
4.1.2	<i>Grafit sebagai Permukaan</i>	36
4.1.3	<i>Grafit sebagai Model Penyimpan Suatu Atom/Molekul</i>	38
4.2	<i>Interaksi Hidrogen dengan Grafit</i>	39
4.2.1	<i>Investigasi Permukaan Energi Potensial</i>	40
4.2.2	<i>Relaksasi Geometri Interaksi H₂-Grafit</i>	41
4.2.3	<i>Grafit sebagai Permukaan</i>	42
4.2.4	<i>Grafit sebagai Model Penyimpan Hidrogen</i>	45
4.3	<i>Graphite Intercalated Compounds</i>	46
4.3.1	<i>Investigasi Permukaan Energi Potensial</i>	46
4.3.2	<i>Relaksasi Geometri Sistem GICs</i>	50
4.3.3	<i>GICs sebagai Permukaan</i>	51
4.3.4	<i>Perbandingan Interaksi Alkali pada Lapisan GICs</i>	56
4.3.5	<i>GICs Model Penyimpan Materi H₂</i>	57
5	<i>Interaksi Molekul Hidrogen dengan Materi Grafit Interkalat</i>	65
5.1	<i>GICs Interkalasi Logam Litium</i>	66
5.1.1	<i>Investigasi Permukaan Energi Potensial</i>	66
5.1.2	<i>Relaksasi Geometri Sistem nH₂-Li/Grafit</i>	67
5.1.3	<i>Sifat Elektronik Sistem nH₂-Li/Grafit</i>	70
5.2	<i>GICs Interkalasi Logam Natrium</i>	75
5.2.1	<i>Investigasi Permukaan Energi Potensial</i>	75
5.2.2	<i>Relaksasi Geometri Sistem nH₂-Na/Grafit</i>	77
5.2.3	<i>Sifat Elektronik Sistem nH₂-Na/Grafit</i>	79
5.3	<i>GICs Interkalasi Logam Kalium</i>	85
5.3.1	<i>Investigasi Permukaan Energi Potensial</i>	85
5.3.2	<i>Relaksasi Geometri Sistem nH₂-K/Grafit</i>	87
5.3.3	<i>Sifat Elektronik Sistem nH₂-K/Grafit</i>	89

5.4	<i>GICs Model Penyimpan Hidrogen</i>	95
5.4.1	<i>Investigasi Dinamika Energi Potensial</i>	95
5.4.2	<i>Relaksasi Geometri Sistem H₂-Alkali/Grafit Dua Lapis</i>	98
5.4.3	<i>Sifat Elektronik Sistem H₂-Alkali/Grafit Dua Lapis</i>	99
5.4.4	<i>Perbandingan Interaksi 6H₂ pada Sistem GICs</i>	103
6	<i>Keberlanjutan Grafit Penyimpan Hidrogen</i>	107
6.1	<i>Kekinian Grafit Penyimpan Hidrogen</i>	107
6.2	<i>Kedepan Grafit Penyimpan Hidrogen</i>	108
	<i>Bibliografi</i>	109

Dilarang Menyerbikan Tanpa Izin Mulawarman University Press

Daftar Gambar

- 1 Dari atas: Prof. Dr. Cynthia Linaya Radiman, Prof. Dr. Muhammad Abdulkadir martoprawiro, Prof. Dr. Hermawan Kresno Dipojono, Prof. Dr. Hediaki Kasai, dan Prof. Dr. Melanie Yadao David. iii
- 1.1 Diagram Energi Hidrogen (Zhang dan Book, 2009). 1
- 1.2 Skema impregnasi grafit melalui proses oksidasi (Lee et al. 2018). 2
- 1.3 Skema perbedaan perbandingan kapasitas penyimpanan hidrogen untuk setiap material karbon (Mohan, dkk., 2019). 3
- 1.4 Diagram target pencapaian sintesis material penyimpan hidrogen (Atkinson, dkk., 2001). 4
- 1.5 Skema posisi atom di atas permukaan grafit: T (*top*), B (*bridge*), dan H (*hollow*) (Nigar, dkk., 2017). 5
- 1.6 Skema Graphite Intercalated Compounds (GICs) (Clancy, dkk., 2018). 6
- 1.7 Skema Metode Density Functional Theory (DFT): elektron-elektron dianggap sebagai kerapatan elektron (Ta, dkk., 2016). 7
- 2.1 *Graphene* dan *Graphite* (Neto dkk., 2009). 9
- 2.2 Spektrokopi fotoemisi grafit (1) Pengukuran disertai dengan prediksi penentuan orbital atom, (2) Pengukuran standard dengan resolusi tinggi. BZ: $\Gamma - K - M$ dan BZ: $\Gamma - K' - M'$ (Zhou dkk., 2005). 10
- 2.3 Persamaan Schrödinger dengan pendekatan Kohn-Sham secara umum. 11
- 2.4 Konsep pendekatan Kohn-Sham pada solusi Persamaan Schrödinger (Herrera, dkk., 2017). 12
- 2.5 Konsep Perhitungan Brillouin-Zone pada graphene (Prudkovskiy, 2014). 14
- 2.6 Gambaran skematik dari sistem periodik geometri supersel: (a) padatan (fasa ruah), (b) permukaan (*surface*), dan (c) molekul terisolasi. Batasan-batasan supersel diungkapkan oleh garis terputus-putus (Meyer, 2006). 15
- 2.7 *Pseudopotential* dari fungsi radial atom dalam padatan (Meyer, 2006). 18

- 2.8 Hasil perhitungan rumusan pita energi dan PDOS, (*Kiri*): *Band structure*, (*Kanan*): PDOS (Meyer dkk., 2003). 20
- 2.9 Kurva *physisorption* dan *chemisorption* suatu molekul H₂ pada sebuah permukaan padatan (Hirscher dan Panella, 2005). 22
- 2.10 Potensial *barriers* dan *charge density differences* untuk sistem adsorpsi molekul H₂ pada permukaan grafit (Arellano dkk., 2000). 23
- 2.11 *Charge density differences* dan PDOS (*Partial density of state*) untuk sistem adsorpsi molekul H₂ pada *nanotube* dan C₆₀ (Yoon dkk., 2007). 24
- 2.12 DOS dan *charge density differences* untuk sistem adsorpsi logam Li pada permukaan grafit (3 × 3) (Titantah dkk., 2009). 25
- 2.13 DOS dan *charge density* untuk sistem adsorpsi molekul H₂ pada sistem Al/grafit (Ao dkk., 2009). 26
- 2.14 Relaksasi geometri, Struktur pita energi dan DOS dan *charge density* untuk sistem adsorpsi H₂-Li/karbon *nanotube* (Dag dkk., 2005). 27
- 3.1 Diagram alir perhitungan kimia komputasi grafit terinterkalasi logam alkali sebagai material penyimpanan hidrogen. 29
- 3.2 *Scanning atom/molekul* untuk 117 titik perhitungan *scanning* di permukaan grafit: untuk interaksi H₂ pada permukaan grafit 30
- 3.3 *Scanning atom/molekul* untuk 117 titik perhitungan *scanning* di permukaan grafit: untuk interaksi atom alkali (Li, Na, dan K) pada permukaan grafit dan untuk interaksi H₂ terhadap sistem GICs. 31
- 3.4 Model grafit terinterkalasi logam alkali (Li, Na, dan K) sebagai penyimpanan hidrogen, dengan jumlah ($n= 1, 2, \dots, 6$) molekul H₂. 31
- 3.5 Berbagai posisi setiap atom/molekul pada permukaan grafit: *top*, *bridge* dan *hollow*. 32
- 4.1 (*Kiri*) Struktur pita energi dari grafit fasa ruah dengan dua arah BZ: $\Gamma - K - M'$ untuk warna coklat dan $\Gamma - M - \Gamma$ untuk warna biru. (*Kanan*) Partial DOS pada perhitungan BZ: $\Gamma - K - M'$ dan $\Gamma - M - \Gamma$. 34
- 4.2 (*Kiri*) Struktur pita energi dari grafit pada BZ: $K - M - \Gamma - M - K$, (*Kanan*) Partial DOS grafit untuk elektron valensi s dan p . 35
- 4.3 (Atas) Model permukaan grafit supersel (4 × 4). (Bawah) Struktur pita energi dengan BZ: $\Gamma - K - M - \Gamma$. Energi Fermi pada level 0 eV. 36
- 4.4 (Atas) Bentuk permukaan dan kontur kerapatan elektron pada energi Fermi. (Bawah) PDOS permukaan grafit, dengan dominasi elektron π . Energi Fermi pada level 0 eV. 37

- 4.5 (Atas) Model dua lapis grafit penyimpan materi. (Bawah) Struktur pita energi dengan BZ: $\Gamma - K - M - \Gamma$. Energi Fermi pada level 0 eV (Gunawan dkk., 2010). 38
- 4.6 (Atas) Bentuk kontur vertikal kerapatan elektron model dua lapis grafit pada energi Fermi. (Bawah) PDOS model dua lapis grafit, dengan dominasi elektron π . Energi Fermi pada level 0 eV (Gunawan dkk., 2010). 39
- 4.7 (Atas) Kurva energi potensial molekul hidrogen dengan menarik garis diagonal permukaan energi potensialnya. (Bawah) Profil permukaan energi potensial untuk molekul hidrogen pada permukaan grafit. Molekul hidrogen stabil pada posisi *top*. 40
- 4.8 (Kiri) Sistem H_2 /permukaan grafit. (Kanan) Sistem H_2 /dua lapis grafit. 42
- 4.9 (Atas) Model *isosurface* permukaan grafit. (Bawah) Struktur pita energi dengan BZ: $\Gamma - K - M - \Gamma$. Energi Fermi pada level 0 eV. 42
- 4.10 (Atas) PDOS molekul hidrogen pada model permukaan grafit, yang menunjukkan sifat kebolehpolaran molekul H_2 . (Bawah) Bentuk kontur vertikal kerapatan elektron molekul hidrogen pada model permukaan grafit. 43
- 4.11 (Atas) Model dua lapis grafit penyimpan molekul hidrogen. (Bawah) Struktur pita energi dengan BZ: $\Gamma - K - M - \Gamma$. Energi Fermi pada level 0 eV (Gunawan dkk., 2010). 44
- 4.12 (Atas) Bentuk kontur vertikal kerapatan elektron molekul hidrogen pada model dua lapis grafit. (Bawah) PDOS molekul hidrogen pada model dua lapis grafit, dengan dominasi elektron π di atas energi Fermi (Gunawan dkk., 2010). 45
- 4.13 (Atas) Kurva energi potensial logam Li dengan menarik garis diagonal permukaan energi potensialnya. (Bawah) Investigasi permukaan energi potensial atom Li pada permukaan grafit. 47
- 4.14 (Atas) Kurva energi potensial logam Na dengan menarik garis diagonal permukaan energi potensialnya. (Bawah) Investigasi permukaan energi potensial atom Na pada permukaan grafit. 48
- 4.15 (Atas) Kurva energi potensial logam K dengan menarik garis diagonal permukaan energi potensialnya. (Bawah) Investigasi permukaan energi potensial atom K pada permukaan grafit. 49
- 4.16 Relaksasi geometri untuk sistem : Li/grafit, Na/grafit, dan K/grafit: Model grafit permukaan. 50
- 4.17 Relaksasi geometri untuk sistem : Li/grafit, Na/grafit, dan K/grafit: Model grafit dua lapis penyimpan materi. 51

- 4.18 (Kiri) *Charge density differences*, $\Delta\rho = \rho_{A/grafit} - (\rho_{grafit} + \rho_A)$. Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron. (Kanan) Struktur elektronik pita energi: (a) Li/grafit, (b) Na/grafit, and (c) K/grafit. 52
- 4.19 (Kiri) Kurva PDOS untuk semua sistem interaksi GICs (a, b, dan c), dengan alkali Li, Na, dan K, secara berturut-turut. Titik energi Fermi, (E_F), diposisikan pada nilai nol eV. (Kanan) *Charge density differences*, $\Delta\rho = \rho_{A/grafit} - (\rho_{grafit} + \rho_A)$. Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron. 54
- 4.20 Perbandingan charge density differences untuk ketiga logam alkali pada grafit sebagai GICs (*grafit intercalated compounds*). 56
- 4.21 Kurva E_{rel} terhadap jarak antar lapisan, d , pada GICs (Gunawan dkk., 2010). 58
- 4.22 (Kiri) *Charge density differences*, $\Delta\rho = \rho_{A/grafit2} - (\rho_{grafit2} + \rho_A)$. Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron. (Kanan) Struktur elektronik pita energi untuk sistem grafit dua lapis: (a) Li/grafit, (b) Na/grafit, and (c) K/grafit (Gunawan dkk., 2010). 60
- 4.23 (Kiri) Kurva PDOS untuk semua sistem interaksi dua lapis GICs (a, b, dan c), dengan alkali Li, Na, dan K, secara berturut-turut. Titik energi Fermi, (E_F), diposisikan pada nilai nol eV. (Kanan) *Charge density differences*, $\Delta\rho = \rho_{A/grafit} - (\rho_{grafit} + \rho_A)$. Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron (Gunawan dkk., 2010). 61
- 5.1 Kurva energi interaksi molekul hidrogen untuk *doping* lgam alkali (Li, Na dan K) maupun tanpa *doping*. 65
- 5.2 (Kiri) Kurva Energi potensial molekul hidrogen dengan menarik garis diagonal permukaan energi potensialnya. (Kanan) Investigasi permukaan energi potensial untuk molekul hidrogen pada Li/grafit. 67
- 5.3 Hasil relaksasi geometri pada sistem nH_2 -Li/grafit. 68
- 5.4 Sistem nH_2 -Li/grafit dengan $n = 1, 2, \dots, 6$: (Kiri) *Charge density differences*, (Kanan) Struktur elektronik energi pita. 70
- 5.5 (Kiri) Kurva PDOS pada semua sistem interaksi nH_2 -Li/grafit. Titik energi Fermi, (E_F), diposisikan pada nilai nol eV. (Kanan) *Charge density differences*, $\Delta\rho = \rho_{nH_2-Li/grafit} - (\rho_{Li/grafit} + \rho_{nH_2})$. Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, untuk nH_2 -Li/grafit, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron. 74

- 5.6 (Kiri) Kurva Energi potensial molekul hidrogen dengan menarik garis diagonal permukaan energi potensialnya. (Kanan) Investigasi permukaan energi potensial untuk molekul hidrogen pada Na/grafit. 76
- 5.7 Hasil relaksasi geometri pada sistem $n\text{H}_2\text{-Na/grafit}$. 77
- 5.8 Sistem $n\text{H}_2\text{-Na/grafit}$ dengan $n = 1, 2, \dots, 6$: (Kiri) *Charge density differences*, (Kanan) Struktur elektronik energi pita. 80
- 5.9 (Kiri) Kurva PDOS pada semua sistem interaksi $n\text{H}_2\text{-Na/grafit}$. Titik energi Fermi, (E_F), diposisikan pada nilai nol eV. (Kanan) *Charge density differences*, $\Delta\rho = \rho_{n\text{H}_2\text{-Na/grafit}} - (\rho_{\text{Na/grafit}} + \rho_{n\text{H}_2})$, Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, untuk $n\text{H}_2\text{-Na/grafit}$, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron. 84
- 5.10 (Kiri) Kurva Energi potensial molekul hidrogen dengan menarik garis diagonal permukaan energi potensialnya. (Kanan) Investigasi permukaan energi potensial untuk molekul hidrogen pada K/grafit. 86
- 5.11 Hasil relaksasi geometri pada sistem $n\text{H}_2\text{-K/grafit}$. 87
- 5.12 Sistem $n\text{H}_2\text{-K/grafit}$ dengan $n = 1, 2, \dots, 6$: (Kiri) *Charge density differences*, (Kanan) Struktur elektronik energi pita. 90
- 5.13 (Kiri) Kurva PDOS pada semua sistem interaksi $n\text{H}_2\text{-K/grafit}$. Titik energi Fermi, (E_F), diposisikan pada nilai nol eV. (Kanan) *Charge density differences*, $\Delta\rho = \rho_{n\text{H}_2\text{-K/grafit}} - (\rho_{\text{K/grafit}} + \rho_{n\text{H}_2})$, Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, untuk $n\text{H}_2\text{-K/grafit}$, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron. 92
- 5.14 Perbandingan kurva energi potensial pada dinamika translasi molekul H_2 untuk setiap sistem GICs (Gunawan dkk., 2010). 95
- 5.15 Energi potensial rotasi *Cartwheel* molekul H_2 untuk sistem Li/grafit warna merah; Na/grafit warna hijau; dan K/grafit warna biru (Gunawan dkk., 2010). 96
- 5.16 Energi potensial rotasi *Helicopter* molekul H_2 untuk sistem Li/grafit warna merah; Na/grafit warna hijau; dan K/grafit warna biru (Gunawan dkk., 2010). 97
- 5.17 Hasil relaksasi geometri pada sistem $\text{H}_2\text{-A/grafit}$ dua lapis, dengan A adalah logam Li, Na, dan K. 98
- 5.18 (Kiri) *Charge density differences*, $\Delta\rho = \rho_{\text{A/grafit}2} - (\rho_{\text{grafit}2} + \rho_{\text{A}})$, Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron. (Kanan) Struktur elektronik energi pita untuk sistem interaksi molekul H_2 pada grafit dua lapis: (a) Li/grafit, (b) Na/grafit, and (c) K/grafit (Gunawan dkk., 2010). 100

- 5.19 (Kiri) Kurva PDOS pada semua sistem interaksi dua lapis GICs (a, b, dan c), dengan alkali Li, Na, dan K, secara berturut-turut. Titik energi Fermi, (E_F), diposisikan pada nilai nol eV. (Kanan) *Charge density differences*, $\Delta\rho = \rho_{A/grafit} - (\rho_{grafit} + \rho_A)$, warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron (Gunawan dkk., 2010). 102
- 5.20 Perbandingan charge density differences model isosurface untuk ketiga model 6H₂-alkali/grafit. 104
- 5.21 Perbandingan charge density differences model kontur vertikal dan persepektif arah pandangnya untuk ketiga model 6H₂-alkali/grafit. 105

Daftar Tabel

4.1	Perhitungan Interaksi Molekul Hidrogen pada Permukaan Grafit: Jarak Interaksi d , dan <i>Interaction Energy</i> , E_{int} .	41
4.2	Perhitungan Interaksi Logam Alkali pada Permukaan Grafit: Jarak Interaksi d , dan Energi interaksi E_a .	49
4.3	Total Kontribusi Orbital Atom untuk Interaksi Logam Alkali pada Permukaan Grafit.	53
4.4	Hibridisasi Orbital dari Logam Alkali dengan Permukaan Grafit.	53
4.5	Total Kontribusi Orbital Atom untuk Interaksi Logam Alkali pada Sistem GICs Dua Lapis.	59
4.6	Hibridisasi Orbital Logam Alkali dengan GICs Dua Lapis.	62
5.1	Total Kontribusi Orbital Atom untuk Interaksi nH_2 -Li/grafit.	71
5.2	Hibridisasi Orbital dari sistem nH_2 -Li/Grafit.	73
5.3	Total Kontribusi Orbital Atom untuk Interaksi nH_2 -Na/grafit.	81
5.4	Hibridisasi Orbital sistem nH_2 -Na/Grafit.	83
5.5	Total Kontribusi Orbital Atom untuk Interaksi nH_2 -K/Grafit.	91
5.6	Hibridisasi Orbital sistem nH_2 -K/Grafit.	93
5.7	Total Kontribusi Orbital Atom untuk Interaksi Molekul H_2 dengan Alkali/grafit Dua Lapis.	101
5.8	Hibridisasi Orbital dari Molekul H_2 pada Alkali/Grafit Dua Lapis.	103

Dilarang Menyerbikan Tanpa Izin Mulawarman University Press

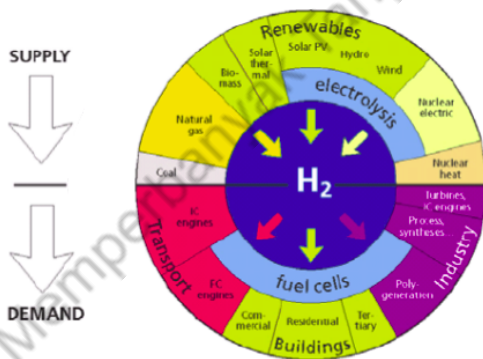
1

Selayang Pandang Grafit sebagai Penyimpan Hidrogen

SALAH SATU tantangan besar untuk pengembangan era baru hemat energi yang berbasis *hydrogen economy* di saat krisis energi adalah pencarian material-material yang memiliki kemampuan sebagai penyimpan hidrogen pada kondisi yang cukup memadai (Nikitin et al. 2005).

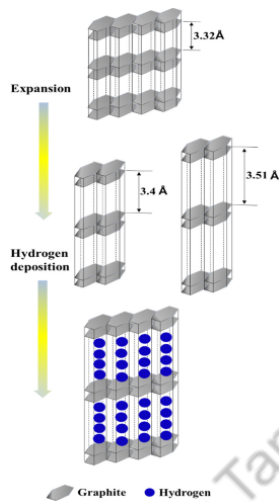
1.1 Tinjauan Literasi

Zhang et al. (2009) menjelaskan masalah kebutuhan, riset, dan kegunaan energi hidrogen ini dengan paparan diagram energi hidrogen pada Gambar 1.1 sebagai berikut:



Gambar 1.1: Diagram Energi Hidrogen (Zhang dan Book, 2009).

(Cheng et al. 2008) mempelajari masalah ini dengan mengusulkan



Gambar 1.2: Skema impregnasi grafit melalui proses oksidasi (Lee et al. 2018).

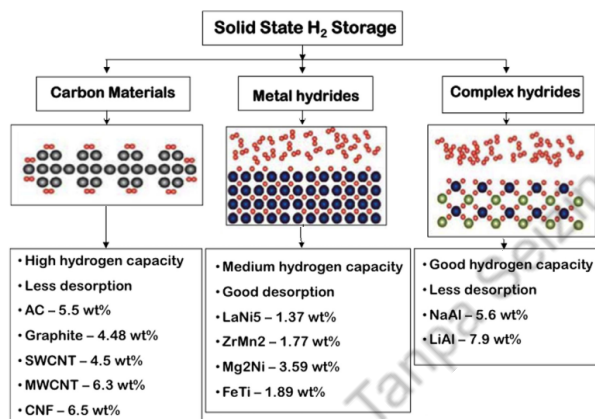
perubahan paradigma dari model penyimpan hidrogen keras (*hard hydrogen storage*), yang menyimpan gas hidrogen dengan tabung ukuran besar, menjadi model penyimpan hidrogen lunak (*soft hydrogen storage*), yang menyimpan molekul hidrogen dengan cara adsorpsi H_2 pada permukaan/antar lapisan media secara molekuler. Konsep penyimpan hidrogen lunak ini memiliki efisiensi penggunaan molekul hidrogen yang jauh lebih tinggi dibandingkan dengan penyimpan hidrogen keras.

Penelitian secara eksperimen tentang peranan dan sintesis grafit sebagai media penyimpan hidrogen dimotori oleh (Chambers et al. 1998) kemudian ditindaklanjuti oleh (Park et al. 1999) yang mengamati proses adsorpsi kimia dari gas hidrogen pada permukaan grafit. (Browning et al. 2002), melaporkan bahwa sintesis karbon nanofiber sangat potensial sebagai media penyimpan hidrogen karena mampu mengadsorpsi hidrogen lebih 4% berat, tetapi belum mendekati target yaitu 6,5% berat (rasio berat hidrogen tersimpan dalam sistem media, dengan kerapatan volume $62 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$). Sedangkan (Lueking et al. 2005) melakukan sintesis grafit sebagai media penyimpan hidrogen dan menjelaskan bahwa pengaruh dari katalis logam di permukaan grafit akan memberi nilai ekspansi jarak antar lapisan grafit, atau memperbesar jarak antar lapisan, terhadap peningkatan kemampuan grafit mengadsorpsi molekul hidrogen.

Penelitian secara eksperimen juga dilakukan oleh (Lee et al. 2018) yang melakukan impregnasi pada grafit pada kondisi tertutup dan pada tekanan 100 bar, hasilnya adalah jarak antar lapisan pada setiap grafit tersebut menjadi membesar dan menjadi efektif untuk berinteraksi dengan hidrogen. Waktu impregnasi dengan proses oksidasi dilakukan pada variasi waktu yaitu 3, 6, 9, dan 12 jam, secara berurutan. Jarak antar lapisan grafit secara bertahap meningkat dan kemudian menurun lagi dengan meningkatnya waktu impregnasi. Kapasitas penyimpanan hidrogen yang tertinggi adalah pada waktu 6 jam, dan sifat adsorpsi hidrogen dari grafit juga sangat meningkat dengan peningkatan jarak antar lapisan dalam grafit, dapat dilihat pada Gambar 1.2.

Hal yang sama juga dilakukan oleh (Kobayashi et al. 2006) menggunakan alat STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) yang menunjukkan bahwa interaksi hidrogen dengan grafit cenderung terpusat pada daerah *top* suatu permukaan grafit. Pengamatan dengan menggunakan alat *Spectroscopy Photoelectron* juga dilakukan oleh (Ruffieux et al. 2002) terhadap interaksi hidrogen di permukaan grafit yang menyimpulkan bahwa adsorpsi kimia atom hidrogen akan mengurangi emisi elektron dari orbital π atom karbon, hal ini karena ikatan sp^2 cenderung berkarakter sp^3 akibat adsorpsi kimia dari atom hidrogen. (Zecho et al. 2002) melakukan uji adsorpsi hidrogen ke grafit pada suhu 2000 K dan uji

desorpsi hidrogen dari grafit pada suhu 450 K dan menyimpulkan bahwa karakter sp^3 lebih lemah dibandingkan dengan karakter sp^2 akibat adsorpsi hidrogen. (Zhao et al. 2006) melakukan pengamatan dengan menggunakan alat TDS (*Temperature Desorption Spectroscopy*) untuk mempelajari interaksi hidrogen dengan permukaan grafit dan melaporkan bahwa kandungan karbon berkarakter sp^3 adalah cukup banyak dalam grafit, walaupun jumlahnya tetap lebih kecil dari karbon berkarakter sp^2 . (Montoya et al. 2000) melakukan penelitian secara eksperimen dan kajian pengaruh kuantum terhadap interaksi atom/molekul hidrogen terhadap lapisan grafit. Kajian teori ini penting untuk menjawab pertanyaan tentang media grafit yang masih belum mencapai target kapasitas sebesar 6,5% berat sebagai penyimpan hidrogen, lihat pada Gambar 1.3.



Gambar 1.3: Skema perbedaan perbandingan kapasitas penyimpanan hidrogen untuk setiap material karbon (Mohan, dkk., 2019).

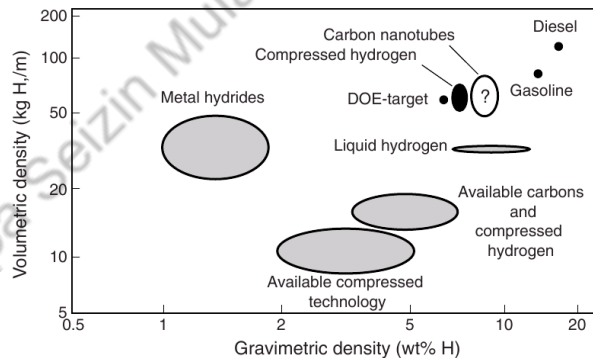
Secara umum, materi penyimpan hidrogen diteliti oleh (Mohan et al. 2019) dengan membandingkan semua materi berbasis karbon secara molekular, dan dengan mengkaji jumlah gas hidrogen yang dapat disimpan dan ditarik kembali secara mudah. Kapasitas penyimpanan hidrogen maksimum yang diukur secara eksperimental dari materi karbon aktif, grafit, nanotube ber dinding tunggal, nanotube ber dinding ganda, dan nanofibers karbon pada suhu kamar adalah 5,5 wt%, 4,48 wt%, 4,5 wt%, 4,5wt%, 6,3 wt%, dan 6,5 wt%, secara berurutan, dimana wt% adalah berat hidrogen per total berat materialnya.

Peningkatan kapasitas grafit dengan interkalasi oleh suatu atom atau molekul, yang disebut GICs (*Graphite Intercalated Compounds*) telah diinvestigasi oleh banyak ilmuwan. Penelitian diawali dengan mempe-

lajari interaksi antara logam *doping* dengan permukaan grafit kemudian oleh peneliti lain dilanjutkan dengan mempelajari kemampuan GICs ini sebagai materi penyimpan hidrogen lunak (Morisset et al. 2003).

Interaksi doping logam litium (Li) terhadap grafit diusulkan pertama kali oleh (Khantha et al. 2004). Penelitian ini memberi informasi tentang interaksi yang cukup kuat antara atom litium terhadap permukaan grafit serta pengaruh interaksi antar atom litium di permukaan grafit. Kajian ini dilanjutkan oleh (Valencia et al. 2006) yang mempelajari pengaruh struktur, energetika, dan kontribusi orbital atom dari atom litium terhadap elektron π pada permukaan grafit. Sedangkan penelitian tentang kemampuan GICs sebagai materi penyimpan hidrogen dipelopori oleh (Chen et al. 1999) secara eksperimen, yang memberi informasi tentang kemampuan GICs pada kondisi suhu dan tekanan moderat, dengan membandingkan interkalasi oleh Li yang lebih stabil dengan interkalasi oleh K, namun didapat dengan hasil yang berlawanan, untuk kemampuan mengabsorpsi H_2 terjadi pada suhu rendah.

Gambar 1.4: Diagram target pencapaian sintesis material penyimpan hidrogen (Atkinson, dkk., 2001).



Para peneliti berusaha mengejar target yaitu membuat model media penyimpan hidrogen lunak dengan kapasitas 6,5% berat pada tahun 2012, salah satunya adalah dengan meningkatkan kemampuan daya tampung (*enhancement of capacity*) melalui *doping* dan atau interkalasi suatu logam agar jarak antar lapisan grafit menjadi lebih lebar (DOE 2005). (Atkinson et al. 2001) menyusun diagram penelitian sebagai diagram target pencapaian sintesis untuk semua material penyimpan hidrogen oleh peneliti di dunia, yang ditunjukkan pada Gambar 1.4 sebagai berikut:

Dari contoh penelitian di atas, masih banyak kajian secara mekanika kuantum yang belum diperoleh, misalnya adalah investigasi permukaan

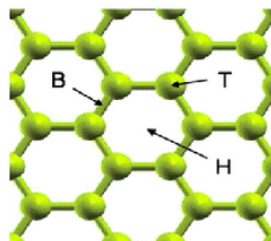
an energi potensial dan kontribusi orbital atom dan distribusi muatan elektron pada sistem GICs serta sistem H₂-GICs.

1.2 Tinjauan Batasan Buku

Topik penelitian dalam bidang penyimpanan hidrogen adalah area penelitian yang masih berkembang dalam dekade terakhir ini. Materi penyimpanan hidrogen adalah bagian penting dari penelitian energi hidrogen yang dianggap menjadi salah satu pemecahan masalah krisis energi di dunia. Salah satu penerapan dari hasil penelitian penyimpanan hidrogen adalah pada sistem sel bahan bakar (*fuel cells*). Banyak materi yang diusulkan para peneliti sebagai materi penyimpanan hidrogen, mulai dari materi tabung atau model penyimpan hidrogen keras, bahan yang pada masa sekarang digunakan, hingga penggunaan materi pengadsorpsi gas hidrogen atau penyimpanan hidrogen lunak, bahan untuk masa depan.

Penelitian penyimpanan hidrogen lunak, berkembang mulai dari pengembangan kajian metode komputasi hingga langsung eksperimen. Penentuan materi penyimpanan hidrogen ini adalah didasarkan pada kemampuan materi yang dapat mengadsorpsi gas hidrogen dalam kapasitas yang tinggi. Salah satu materi penyimpanan hidrogen lunak adalah grafit baik grafit murni (*graphene*) maupun GICs. GICs yang baik ditentukan oleh logam interkalanya yaitu logam yang dapat membuat jarak antar lapisan grafit lebih lebar sehingga dapat mengadsorpsi gas hidrogen dengan kapasitas yang tinggi. Logam tersebut adalah logam alkali yang dianggap lebih baik dari logam yang lain. Berdasarkan kajian yang telah dilakukan oleh peneliti terdahulu, maka pada penelitian ini akan dilakukan beberapa tahap perumusan masalah untuk materi GICs sebagai penyimpan hidrogen. Perumusan masalah ini meliputi:

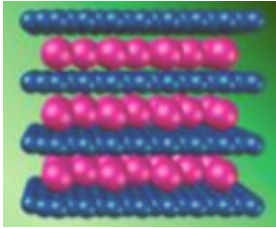
1. Cukup banyak peneliti mempelajari energi interaksi dan kontribusi orbital atom yang terlibat dari adsorpsi logam-logam alkali Li, namun masih belum dibandingkan dengan logam alkali yang lain misal Na dan K sebagai logam interkalat suatu permukaan grafit (Nigar et al. 2017). Hingga sekarang belum dilakukan kajian perbandingan perbedaan energi interaksi dan kontribusi orbital atom dari adsorpsi logam-logam alkali pada permukaan grafit dengan berbagai posisi atom alkali yaitu tiga posisi (*top*, *hollow* dan *bridge*), lihat pada Gambar 1.5. Perbandingan ini sangat penting dalam menentukan logam alkali dan posisi atom yang terbaik pada sistem GICs.
2. Studi adsorpsi molekul hidrogen pada GICs masih terbatas pada satu molekul gas hidrogen, sehingga perlu dilakukan kajian untuk



Gambar 1.5: Skema posisi atom di atas permukaan grafit: T (*top*), B (*bridge*), dan H (*hollow*) (Nigar, dkk., 2017).

mempelajari energi interaksi dan kontribusi orbital atom pada satu atau lebih molekul gas hidrogen pada sistem GICs dengan variasi tiga atom alkali tersebut di atas.

3. Belum cukup banyak investigasi pada perbedaan logam alkali pada materi GICs sebagai penyimpanan hidrogen dengan sistem dua lapis grafit, sehingga lebih mendekati grafit yang sesuai dengan grafit nyata. Untuk itu perlu dirumuskan kajian perbedaan energi interaksi pada jarak dua lapis grafit untuk setiap logam alkali, membandingkan pengaruh gerak translasi gas hidrogen (*vertikal* dan *horizontal*) dan rotasi gas hidrogen (*helicopter* dan *cartwheel*) dan mempelajari kontribusi orbital atom dari interaksi gas hidrogen pada dua lapis grafit terinterkalasi logam alkali melalui studi distribusi kerapatan elektron sistem.



Gambar 1.6: Skema Graphite Intercalated Compounds (GICs) (Clancy, dkk., 2018).

Diharapkan melalui kajian metode kuantum, khususnya dengan menggunakan metode Teori Fungsi Kerapatan atau DFT (*Density Functional Theory*), dapat dilakukan pemodelan GICs sebagai materi penyimpan hidrogen lunak untuk masa depan, lihat pada Gambar 1.6.

Dalam isi buku ini adalah bertujuan mengkaji proses interaksi pada grafit sebagai media penyimpan hidrogen dengan menggunakan metode DFT.

1. Mengkaji bentuk energi potensial interaksi dan permukaan energi potensial atau PES (*Potential Energy Surface*) pada sistem molekul hidrogen pada permukaan grafit, atom alkali (Li, Na, dan K) pada permukaan grafit, dan molekul hidrogen pada sistem alkali (Li, Na, dan K)-GICs (Clancy et al. 2018).
2. Mengkaji perhitungan relaksasi geometri, struktur pita elektronik (*electronic bands structure*), kerapatan keadaan energi (*density of state*), perubahan kerapatan muatan (*charge density differences*), model permukaan kerapatan muatan (*isosurface*), dan kontribusi orbital atom pada sistem grafit sebagai padatan fasa ruah (*bulk*), permukaan (*surface*), dan model penyimpan material, interaksi molekul hidrogen baik pada permukaan grafit maupun pada grafit model penyimpan hidrogen, interaksi logam alkali (Li, Na, dan K) baik pada permukaan grafit maupun pada grafit model penyimpan hidrogen, dan interaksi sejumlah n yaitu ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) molekul hidrogen dengan komponen grafit interkalat alkali (Li, Na, dan K) pada permukaan grafit.
3. Mengkaji interaksi molekul hidrogen pada model GICs terbaik sebagai penyimpanan hidrogen dengan meninjau perhitungan energi potensial interaksi rotasi sejajar grafit dan tegak lurus grafit, dan juga mengkaji relaksasi geometri, *electronic bands structure*, *density of*

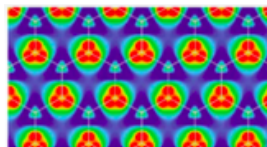
state, *charge density differences*, model *isosurface*, dan kontribusi orbital atom sistem.

Batasan yang diperlukan dalam buku ini adalah tidak menurunkan suatu teori/rumus baru dan juga tidak untuk menentukan metode komputasi yang baru, akan tetapi lebih pada melakukan kajian terapan teori DFT untuk memprediksi sifat-sifat yang penting pada grafit sebagai penyimpan hidrogen, lihat pada Gambar 1.7.

Metode DFT sangat berpotensi sebagai suatu pendekatan alternatif dalam meramalkan sifat-sifat grafit yang akan dijadikan sebagai kandidat material penyimpan hidrogen di masa datang (Ta et al. 2016). Perhitungan kimia komputasi ini menunjukkan bahwa model material penyimpan hidrogen dari grafit sangat penting untuk diwujudkan dan terus diteliti kemampuannya. Model media penyimpan hidrogen dari grafit terinterkalasi oleh logam alkali lebih baik dari pada grafit murninya.

Diharapkan dalam buku ini akan membuka alur baru penelitian di bidang kimia komputasi, khususnya yang bekerja pada kimia padatan dan juga memberi alur baru untuk kajian material penyimpan hidrogen dengan media lain.

Pada penelitian terdahulu umumnya model penyimpan hidrogen dihitung dengan ukuran unit sel yang terbatas serta kajian interkalat pada grafit yang terbatas pula, sedangkan pada buku ini dilakukan dengan ukuran supersel yang lebih realistis dengan eksperimen. Secara kualitatif, telah menunjukkan prediksi peningkatan kapasitas penyimpanan hidrogen dari GICs, dimana untuk setiap satu atom alkali dapat mengadsorpsi minimal enam molekul hidrogen. Kajian interaksi dan sifat kimia antar molekul pada grafit tersebut merupakan salah satu masalah terbuka.



Gambar 1.7: Skema Metode Density Functional Theory (DFT): elektron-elektron dianggap sebagai kerapatan elektron (Ta, dkk., 2016).

Dilarang Menyerbikan Tanpa Izin Mulawarman University Press

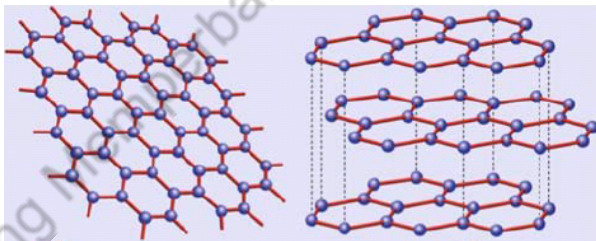
2

Studi Komputasi Grafit sebagai Penyimpan Hidrogen

PENELITIAN tentang senyawa hidrogen, H_2 , sebagai sumber daya energi masa depan, yang bebas dari polusi udara dan efek rumah kaca, telah menarik perhatian besar peneliti pada tahun-tahun sekarang, terutama pada penggunaannya sebagai energi H_2 dan penyimpanannya dalam suatu material (Stojkovic et al. 2003). Pemodelan penyimpan H_2 dalam suatu material berbasis karbon, khususnya grafit dan *nanotube*, masih menjadi tantangan ke depan baik penelitian secara laboratorium maupun pemodelan teori, terutama pada penyimpanan dengan kerapatan H_2 yang tinggi pada tekanan tidak terlalu tinggi dan senyawa H_2 tidak berubah bentuk menjadi fase larutan (Do et al. 2003). Penelitian secara kimia komputasi untuk H_2 dan interaksinya dengan material grafit perlu dilakukan dan hasilnya menjadi gambaran untuk penelitian selanjutnya.

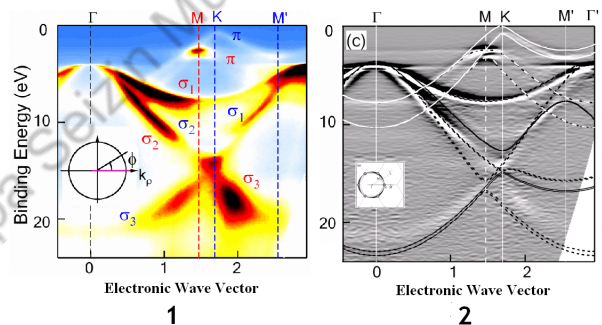
2.1 Grafit

Grafit adalah materi yang terdiri dari atom karbon dengan hibridisasi orbital atom membentuk orbital molekul sp^2 (Diño et al. 2004), yang membentuk model *sandwich* antar lapisannya (Patchkovskii et al. 2005).



Gambar 2.1: *Graphene* dan *Graphite* (Neto dkk., 2009).

Gambar 2.2: Spektrokopi fotoemisi grafit (1) Pengukuran disertai dengan prediksi penentuan orbital atom, (2) Pengukuran standard dengan resolusi tinggi. BZ: $\Gamma - K - M$ dan BZ: $\Gamma - K' - M'$ (Zhou dkk., 2005).



Penentuan besaran di atas secara metode komputasi menjadi sangat tepat bila prediksi awal perhitungan mendekati besaran yang diperoleh secara eksperimen (Deng et al. 2004). Salah satu eksperimen dalam penentuan sifat fisika grafit, khususnya penentuan struktur elektronik pita energi adalah melalui penentuan spektra fotoelektron (*photoelectron spectroscopy*). Penentuan dilakukan pada satuan unit sel terkecil dari grafit, dan Gambar 2.2 merupakan salah satu hasil analisa struktur pita energi grafit melalui spektra fotoemisi presisi tinggi atau *Angle resolved photoelectron spectroscopy*, ARPES, dengan pengukuran pada Brillouin zone (BZ) heksagonal: $\Gamma - M - \Gamma$ dan $\Gamma - K - M'$ (Zhou et al. 2005).

Hasil perhitungan komputasi pada grafit untuk penentuan harga

lattice constant juga harus sebanding dengan harga eksperimen yaitu sebesar $a=b= 2.4615 \text{ \AA}$, dan $c= 6.7312 \text{ \AA}$ (Ooi et al. 2006). Hasil komputasi lain yang juga harus sesuai dengan data eksperimen, adalah sifat konduktivitasnya memiliki celah pita energi yang masih dibawah 4 eV (Itoh et al. 2009).

Data eksperimen di atas adalah sangat penting untuk dibandingkan dengan hasil perhitungan komputasi, sehingga kecocokan data ini dapat menjadi acuan untuk dilanjutkan dengan perhitungan sifat elektronik lainnya yang tidak mungkin diperoleh dari data eksperimen misal perubahan kerapatan muatan, model permukaan kerapatan muatan, dan kontribusi orbital atom pada sistem grafit. Perhitungan komputasi serta pemilihan parameter yang digunakan dalam metode DFT yang terkait dengan sifat grafit menjadi hal yang sangat penting dalam mengkaji perancangan model material penyimpan H_2 .

2.2 Kimia Komputasi Material Grafit

Dalam penjelasan dari para peneliti di atas, terdapat kebutuhan ilmu yang relatif baru berupa kajian komputasi kimia untuk material padatan (Dronskowski. 2005) pada umumnya dan material grafit pada khususnya (Ataca et al. 2008). Seperti halnya dengan kimia larutan atau gas, yang sudah relatif maju dalam pemahamannya, maka pada kimia padatan sangat diperlukan dasar teori kimia kuantum yang memadai, untuk mempelajari prediksi sifat elektronik dan energetika serta sifat interaksi kimianya (Zhang et al. 2006).

Dalam kimia padatan, maka sifat dan struktur energi sangat dipengaruhi elektron-elektron dari ikatan-ikatan kimia dalam jumlah banyak. Namun untuk mempermudah perhitungannya materi padatan dianggap sebagai sistem yang berulang atau sistem periodik (*periodic system*) dari suatu satuan unit selnya (Ma et al. 2005). Pemahaman kimia padatan ini dapat dijelaskan melalui mekanika kimia kuantum *ab initio* dengan metode DFT, di samping Teori Hartree-Fock serta pengembangannya, yang sudah banyak digunakan untuk kimia larutan dan gas (Tada et al. 2003), tersebut di atas.

2.2.1 Persamaan Kohn-Sham

Metode DFT yang diterapkan pada material padatan grafit, menggunakan fungsi gelombang pada persamaan Schrödinger dengan asumsi dari awan elektron atom-atom dari suatu padatan pada energi keadaan dasar atau *ground state* (Lazić et al. 2008), dimana persamaan Schrödinger secara umum diungkapkan dalam Persamaan 2.1, lihat

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r})$$

$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ energi kinetik
 $V_{xc}(\mathbf{r})$ energi potensial
 $V_{ext}(\mathbf{r})$ energi potensial
 $\Psi_i(\mathbf{r})$ fungsi gelombang

Gambar 2.3: Persamaan Schrödinger dengan pendekatan Kohn-Sham secara umum.

pada Gambar 2.3:

$$\hat{H}\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

dengan \hat{H} sebagai operator energi Hamiltonian, $\Psi_i(\mathbf{r})$ sebagai fungsi orbital pada keadaan energi ke i , E_i sebagai energi orbital pada keadaan energi ke i , dan \mathbf{r} sebagai vektor jarak antar elektron.

Operator Hamiltonian pada Persamaan 2.1 merupakan penjumlahan linear dari semua operator potensial yang paling memungkinkan berperan dalam interaksi awan elektron padatan, dan secara umum diungkapkan pada Persamaan 2.2 (Shevlin et al. 2009). Persamaan Schrödinger dengan operator Hamiltonian ini diungkapkan pada Persamaan 2.3 atau dikenal sebagai persamaan Kohn-Sham (Giannozzi et al. 2009):

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right) = \hat{H} \quad (2.2)$$

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

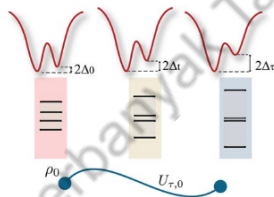
dengan ∇^2 sebagai operator energi kinetik Kohn-Sham, $V_{xc}(\mathbf{r})$ sebagai operator energi interaksi elektron-elektron, $V_{ext}(\mathbf{r})$ sebagai Energi potensial eksternal sebagai fungsi jarak.

Penerapan persamaan Kohn-Sham sangat bergantung pada tujuan, bentuk geometri, simetri satuan unit sel, dan sifat unsur atom-atomnya (Vondele et al. 2006). Blügel & Bihlmayer. (2006) memetakan diagram persamaan Kohn-Sham ini untuk menjelaskan fungsi dan kegunaan setiap penyusun rumus pada sifat-sifat suatu material, dan terpaparkan secara rinci pada Persamaan 2.4.

Keempat bagian pada Persamaan 2.4, memberi informasi penting untuk berbagai perhitungan komputasi material yang dapat diterapkan pada perhitungan bentuk geometri relaksasi dan sifat elektronik untuk sistem interaksi grafit dengan molekul H_2 dan interkalat atom alkali, yang masing-masing dijabarkan pada bagian berikut:

2.2.2 Fungsi Orbital Kohn-Sham

Salah satu bagian utama dari persamaan Kohn-Sham untuk padatan dan dapat digunakan dalam perhitungan sistem grafit adalah fungsi orbital Kohn-Sham yang diungkapkan pada Persamaan 2.5, lihat pada Gambar 2.4 (Herrera et al. 2017). Dovesi et al. (2005) menjelaskan bahwa elektron-elektron valensi dalam atom-atom penyusun padatan sangat ditentukan oleh aturan sistem periodik dari kumpulan atom/ molekul, dan hal ini dapat dijelaskan oleh aturan Bloch (Bloch theorem) dan sistem



Gambar 2.4: Konsep pendekatan Kohn-Sham pada solusi Persamaan Schrödinger (Herrera, dkk., 2017).

keadaan batas periodik (*poriodic boundary conditions*), yang diungkapkan pada Persamaan 2.5.

$$\left(\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \tag{2.4}$$

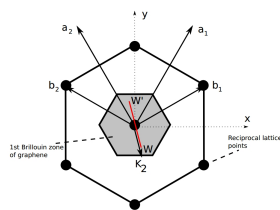
- $\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
 - full-relativistic
 - scalar-relativistic
 - non-relativistic
 - non-periodic
 - periodic
 - symmetrized
 - real-space
- $V_{xc}(\mathbf{r})$
 - local density approximation (LDA)
 - generalized gradient approximation (GGA)
 - non-spinpolarized
 - spinpolarized, vector-spin density
 - LDA+U, OEP
 - hybrid functionals
 - current functionals
- $V_{ext}(\mathbf{r})$
 - all electron, full-potential
 - all electron, spherical potential
 - pseudopotential (valence electrons)
 - jellium approximation (structureless)
- $\Psi_i(\mathbf{r})$
 - real-space grid
 - planewaves (PW)
 - ab initio / Molecular dynamics (MD)
 - linearized methods
 - LAPW:
 - linearized APW
 - ASW
 - LMTO
 - non-linearized methods
 - APW:
 - augmented PW
 - KKR-GF
 - LCAO
 - tight-binding
 - Gauss-O
 - Slater type-O
 - numerical O

(2.4)

Diagram: Penerapan Persamaan Kohn-Sham (Blügel dan Bihlmayer, 2006)

$$\Psi_i(\mathbf{r}) \approx \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{2.5}$$

dengan \mathbf{k} sebagai bilangan kuantum dari vektor Bloch, n sebagai bilangan kuantum tingkat keadaan pita energi, $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sebagai fungsi orbital Kohn-Sham pada \mathbf{k} dan tingkat keadaan pita energi ke n ,



Gambar 2.5: Konsep Perhitungan Brillouin-Zone pada graphene (Prudkovskiy, 2014).

$u_{nk}(\mathbf{r})$ sebagai fungsi orbital periodik Bloch, dan $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ sebagai koefisien ekspansi fungsi orbital periodik Bloch.

Melalui persamaan fungsi orbital sistem periodik ini muncul beberapa pendekatan tentang bentuk fungsi orbital untuk penyelesaian persamaan Kohn-Sham, diantaranya fungsi gelombang dari awan elektron secara individual (*ab initio*), fungsi gelombang klasik (*molecular dynamics*), fungsi orbital yang disederhanakan menjadi fungsi gelombang datar (*plane waves*), linearisasi fungsi orbital elektron (*linearized*), non-linearisasi fungsi orbital elektron (*non-linearized*), dan kombinasi linearisasi fungsi orbital elektron (*linear combination of atomic orbitals*).

2.2.3 Brillouin Zone

Grafrit dengan susunan cincin atom karbon dapat diperhitungkan melalui konsep aturan Bloch sebagai susunan dengan sistem periodik. Pada sisi kiri persamaan 2.5, vektor \mathbf{k} pada aturan Bloch di atas dapat dijelaskan dengan pendekatan sistem periodik kisi-kisi (*lattice*) suatu padatan yaitu Brillouin Zone (BZ) yang diungkapkan sebagai \mathbf{k} -points dalam Persamaan 2.6 (Zeller, 2006).

$$\sum_{nk} |\Psi_{nk}(\mathbf{r})|^2 \approx \frac{1}{N_{\mathbf{k}\text{-points}}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}j} \quad (2.6)$$

dengan \mathbf{k} -points sebagai komponen simetri dari geometri suatu padatan, dan $f_{\mathbf{k}j}$ sebagai jumlah vektor Bloch (\mathbf{k}) pada setiap keadaan elektrik padatan, lihat pada Gambar 2.5 (Prudkovskiy 2014).

2.2.4 Plane Waves Model

Grafrit juga merupakan susunan cincin karbon dengan banyak jumlah elektron π sebagai hamparan datar periodik, sehingga sangat baik bila dalam perhitungan komputasinya menggunakan konsep fungsi gelombang datar. Pada sisi kanan Persamaan 2.5, maka salah satu model fungsi orbital yang dapat diterapkan untuk menjelaskan orbital suatu padatan adalah fungsi orbital/gelombang datar (*plane wave*), hal ini karena keberulangan dari setiap unit sel yang dikondisikan tetap serta berkesesuaian dengan kondisi batas periodik Bloch (Baroni et al. 2001a).

$$u_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.7)$$

dengan \mathbf{G} sebagai vektor kisi-kisi padatan, dan $c_{n\mathbf{k}}$ sebagai koefisien ekspansi fungsi *plane wave*.

2.2.5 Energi Kinetik

Bentuk geometri dari grafit yang khas berupa perulangan cincin karbon, akan sangat menentukan model penentuan konsep energi kinetik yang digunakan. Persamaan 2.8 atau persamaan operator energi kinetik yang merupakan bagian penting dari persamaan Kohn-Sham, menjelaskan peranan konsep geometri dari suatu padatan (*real-space*) dari susunan material padatan dalam suatu perhitungan komputasi (Bihlmayer et al. 2006).

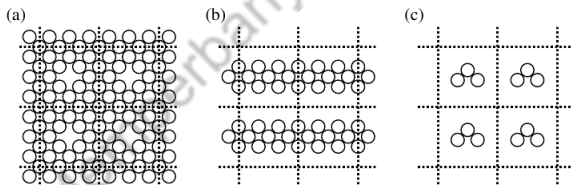
$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) \approx \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_{nk}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n=1}^N \int \Psi_{nk}(\mathbf{r})^* \nabla^2 \Psi_{nk}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.8)$$

Operator kinetik, ∇^2 , ini sangat bergantung pada jenis unsur yang tidak melibatkan elektron-elektron dekat inti atom (*non-relativistic*) dan yang melibatkan elektron-elektron dekat inti atom (*relativistic*). Juga bergantung pada sistem atom/molekul dianggap tidak berinteraksi dengan atom/molekul sekitarnya (*non-periodic*) dan yang berinteraksi dengan atom/molekul sekitarnya secara berulang-ulang (*periodic*).

2.2.6 Periodic System

Susunan cincin karbon dari grafit adalah susunan supersel antar atom selalu berinteraksi dengan atom sekitar secara berulang-ulang, sehingga pada penerapan energi kinetiknya dapat digunakan energi kinetik sistem periodik. Susunan sistem geometri supersel periodik grafit ditentukan berdasarkan kebutuhan perhitungannya, yaitu grafit model fasa ruah sangat berguna untuk menentukan sifat elektronik yang tergambar pada kurva pita energinya, grafit model permukaan sangat berguna dalam mempelajari interaksinya dengan suatu atom atau molekul.

Energi kinetik sistem periodik yang diterapkan dalam perhitungan kimia komputasi ini sangat tepat dengan kondisi batas periodik Bloch, dan dalam Gambar 2.6 dijelaskan model supersel periodik yang sesuai dengan model Bloch (Meyer. 2006).



Gambar 2.6: Gambaran skematik dari sistem periodik geometri supersel: (a) padatan (fasa ruah), (b) permukaan (*surface*), dan (c) molekul terisolasi. Batas-batas supersel diungkapkan oleh garis terputus-putus (Meyer, 2006).

Kondisi batas periodik Bloch ini sangat penting karena bisa di-perhitungkan pada ketiga model skematik di atas, dimana besaran

\mathbf{k} dan \mathbf{r} pada Persamaan 2.5 dan yang dapat diterapkan melalui Persamaan 2.8 akan sangat mempengaruhi hasil perolehan perhitungan komputasinya.

2.2.7 Energi Elektrostatik

Interaksi elektron-elektron dalam padatan sangat ditentukan oleh peranan energi potensial elektrostatik suatu padatan, khususnya dalam sistem grafit, sehingga dalam persamaan Kohn-Sham menghasilkan pemahaman tentang pengaruh energi potensial elektrostatik terhadap fungsi orbital suatu padatan dan tentang kerapatan suatu muatan yang nilai energinya pada keadaan dasar.

Pengaruh energi potensial elektrostatik terhadap fungsi orbital suatu padatan adalah fungsi dari suatu awan/kerapatan elektron yang merupakan kondisi keadaan dasar dari energi orbital padatan tersebut, dan terungkap pada persamaan elektrostatik berikut (Kurth et al. 2006):

$$V_{xc}(\mathbf{r})\Psi_i(\mathbf{r}) \approx V_{xc}(\mathbf{r})\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.9)$$

dengan E_{xc} sebagai energi keadaan dasar dari suatu kerapatan elektron, dan $\rho(\mathbf{r})$ sebagai fungsi kerapatan elektron suatu padatan dalam keadaan energi dasar.

Kerapatan suatu muatan yang nilai energinya pada keadaan dasar adalah kerapatan elektron pada keadaan dasar, yang terungkap pada persamaan fungsi kerapatan berikut (Kurth et al. 2006):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N |\Psi_{nk}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.10)$$

Dari Persamaan 2.9 dan Persamaan 2.10 muncul beberapa pendekatan persamaan elektrostatik dan model kerapatan elektronnya agar persamaan Kohn-Sham dapat diselesaikan dengan mudah. Pendekatan ini ditentukan oleh tiga hal yaitu sistem elektron-elektron yang diperhitungkan secara parsial/lokal (*local density approximation*) yang disingkat dengan LDA, asumsi elektron-elektron sebagai awan kerapatan muatan menjadi fungsi kerapatan muatan (*generalized gradient approximation*) yang disingkat dengan GGA, dan polarisasi spin dari elektron atau awan elektron (*non-spinpolarized, spinpolarized, vector-spin density*).

2.2.8 Generalized Gradient Approximation

Grafit dengan asumsi bahwa elektron-elektron π pada cincin karbon adalah sebagai awan kerapatan muatan maka dalam perhitungan energi elektrostatiknya dibutuhkan pendekatan GGA. Pendekatan GGA ini menggunakan kerapatan lokal dan sekaligus gradien kerapatannya. Koefisien gradien dalam fungsional energi korelasi pertukaran ini dapat

mengoreksi energi total sehingga kerapatan elektron dalam daerah yang ditinjau tidak lagi dianggap kerapatan yang seragam. Pendekatan GGA dinyatakan dalam rumusan Persamaan 2.11. (Jones 2006):

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) E_{xc}(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}, |\nabla\rho_{\alpha}|, |\nabla\rho_{\beta}|, |\nabla^2\rho_{\alpha}|, |\nabla^2\rho_{\beta}|, \dots) d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

dengan ρ_{α} dan ρ_{β} sebagai gradien kerapatan untuk koefisien α dan β .

Potensial korelasi-pertukaran untuk hampiran GGA dirumuskan sebagai berikut:

$$V_{xc-GGA}(\mathbf{r}) = \sum_i \left[E_{xc} + \rho \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho_i} - \nabla \left(\rho \frac{\partial E_{xc}}{\partial \nabla \rho_i} \right) \right]_{\mathbf{r}, i} \quad (2.12)$$

dengan $V_{xc-GGA}(\mathbf{r})$ sebagai potensial korelasi-pertukaran untuk hampiran GGA pada keadaan energi ke i .

2.2.9 Energi Potensial Eksternal

Perhitungan komputasi sebagai upaya untuk menyelesaikan persamaan Kohn-Sham untuk sistem grafit yang jumlah atomnya sangat banyak maka perlu dilakukan menyederhanakan operator energi potensial eksternal. Persamaan dasar operator energi potensial eksternal berupa Persamaan 2.13 dalam perhitungan komputasinya, diungkapkan dengan:

$$V_{ext}(\mathbf{r})\Psi_i(\mathbf{r}) \approx V_{ext}(\mathbf{r})\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = 4\pi \int_0^{r_c} |\psi(r)|^2 r^2 dr + V_i^{ps}(r) \quad (2.13)$$

dengan $\psi(r)$ sebagai fungsi radial atom, r_c sebagai radius *core*, dan $V_{ps}(r)$ sebagai potensial tersamarkan atau *pseudopotential* dari $r_c \rightarrow \infty$

Melalui Persamaan 2.13 muncul beberapa ide atau pendekatan model potensial elektron yang dapat menjelaskan kondisi periodik dari padatan baik perhitungan seluruh elektron (*fill-electron*), elektron yang disederhanakan atau 'potensial yang dipalsukan' atau *pseudopotential*, maupun tanpa memperhitungkan energi potensial elektron (*structureless*).

2.2.10 Pseudopotential Model

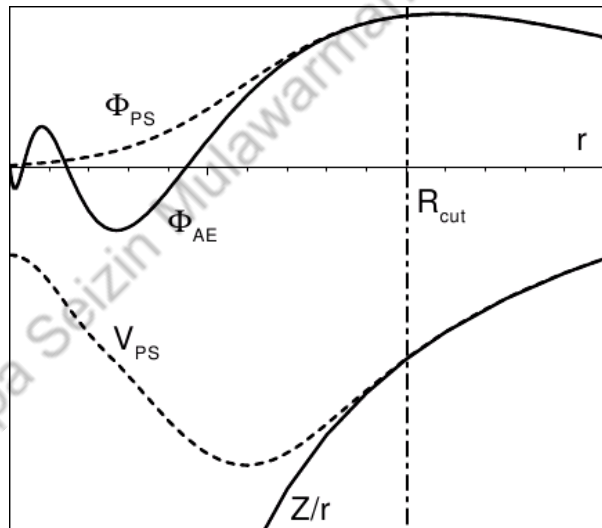
Penyederhanaan operator energi potensial eksternal sebagai fungsi jarak ini menggunakan potensial samaran atau potensial palsu (*pseudopotential*) pada potensial interaksi elektron-elektron dekat intinya. Potensial eksternal dalam Persamaan 2.13 adalah jumlah dari potensial radial elektron *core* dan potensial samar atau *pseudopotential* elektron valensi, yang diungkapkan pada ilustrasi Gambar 2.7 (Meyer. 2006). Hasil dari penggunaan *pseudopotential* ini adalah perhitungan komputasi hanya memperhitungkan potensial elektron valensi terluarnya saja dari suatu atom.

Perhitungan komputasi pada interaksi orbital π dari cincin karbon suatu grafit dengan atom atau molekul, melalui konsep *pseudopotential* ini menjadi lebih mudah dilakukan. Konsep *pseudopotential* yang penting dalam penyelesaian persamaan Kohn-Sham untuk padatan grafit diungkapkan oleh Persamaan 2.14 sebagai berikut (Meyer, 2006):

$$V_l^{ps}(r) = V_{local}(r) + \sum_l V_l(r) \hat{P}_l \quad (2.14)$$

dengan $V_{local}(r)$ sebagai *pseudopotential* lokal elektron valensi, $V_l(r)$ sebagai *pseudopotential* untuk setiap bilangan kuantum sudut, l , dan \hat{P}_l sebagai operator proyeksi untuk setiap bilangan kuantum sudut, l .

Gambar 2.7: *Pseudopotential* dari fungsi radial atom dalam padatan (Meyer, 2006).



Parameter-parameter metode DFT yang terpilih pada empat bagian Persamaan Kohn-Sham di atas dapat menghasilkan penyelesaian yang berguna untuk kajian pada grafit dan interaksinya dengan suatu atom/molekul (Lanzani et al. 2007).

2.2.11 Penyelesaian Persamaan Kohn-Sham

Persamaan Kohn-Sham yang dipaparkan pada keempat bagian penting dan parameter-parameter terpilih pada penjelasan di atas, memiliki kemampuan untuk menyelesaikan perhitungan sifat kimia dan fisika grafit dan interaksinya dengan atom atau molekul (Vuilleumier, 2006).

Penyelesaian persamaan Kohn-Sham melalui berbagai pendekatan inilah yang menjadi dasar semua perhitungan dalam kimia komputasi khususnya untuk mempelajari sifat kimia dan fisika dari material padatan grafit, melalui suatu program perhitungan komputasi (Sun et al. 2009).

Hasil penyelesaian persamaan Kohn-Sham adalah berupa minimisasi energi dan fungsi gelombang dari sistem yang paling terbaik. Energi minimal diungkapkan dalam bentuk relaksasi atau optimisasi bentuk geometri dalam satuan unit sel, sedangkan bentuk fusi gelombang diungkapkan dalam kurva *electronic band structure*, kurva *density of state*, dan bentuk *charge density differences* (Bonini et al. 2005). Keempat parameter ini dapat digunakan untuk menjelaskan sifat kimia dan fisika dari suatu material grafit atau interaksi antara permukaan grafit dengan suatu atom/molekul, yaitu adsorpsi (*physisorption* maupun *chemisorption*), konduktifitas, dan kontribusi orbital atom/molekul terhadap permukaan grafit (Braun et al. 2008).

2.2.12 Relaksasi Geometri

Hasil relaksasi geometri dari grafit memiliki bentuk yang identik dengan data eksperimen, khususnya besaran *lattice constant* grafit. Relaksasi geometri padatan (*geometry relaxation*) adalah kondisi dimana konfigurasi elektronik, yaitu posisi atom dan kerapatan elektronnya, dari atom-atom penyusun padatan memiliki energi minimum dan kondisi ini disebut juga sebagai optimisasi struktur padatan (*structure optimization*), dengan ungkapan energi total minimum adalah:

$$E_{total}(\mathbf{R}_i) = E_a(\mathbf{R}_i) + E_b(\mathbf{R}_i) \quad (2.15)$$

dengan $E_{total}(\mathbf{R}_i)$ sebagai energi total dari persamaan Kohn-Sham, $E_a(\mathbf{R}_i)$ sebagai energi elektronik atom-atom padatan, $E_b(\mathbf{R}_i)$, dan \mathbf{R}_i sebagai posisi atom untuk jumlah atom i dengan $i = 1, 2, 3, \dots, N$.

Hasil relaksasi untuk sistem interaksi antara grafit dengan molekul H_2 dan interkalat atom alkali akan sangat menentukan dalam menentukan model grafit sebagai materi penyimpan H_2 .

2.2.13 Electronic Band Structure

Keberhasilan dari penyelesaian persamaan Kohn-Sham untuk sistem grafit sangat ditentukan oleh hasil kurva *electronic band structure* suatu grafit yang mana hasil ini harus identik dengan hasil spektra fotoelektron grafit dari data eksperimen. Kurva *electronic band structure* adalah gambaran energi atom-atom penyusun padatan dengan tingkat-tingkat elektronik valensi, energi elektronik Fermi dan elektronik konduksi,

yang diungkapkan sebagai (Meyer et al. 2003):

$$E_{lm}(k) = \begin{cases} \alpha_l + \beta_{lm} \cdot \cos(a \cdot k), & \text{bonding} \\ \alpha_l - \beta_{lm} \cdot \cos(a \cdot k), & \text{anti-bonding} \end{cases} \quad (2.16)$$

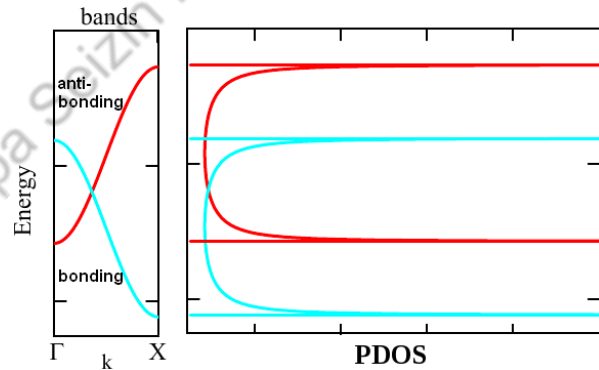
dengan $E_{lm}(k)$ sebagai pita energi pada orbital (l) dan sub orbital (m), α_l sebagai nilai integral Coulomb pada orbital (l), β_{lm} sebagai nilai integral resonansi pada orbital (l) dan sub orbital (m), dan $\cos(a \cdot k)$ sebagai fungsi gelombang untuk setiap nilai a dan k -point.

Kurva *electronic band structure* selanjutnya dapat diperspektifkan atau diinterpretasikan dalam bentuk kurva PDOS (*Partial Density of State*), sehingga dapat diketahui orbital apa saja yang berkontribusi dalam sistem grafit dan interaksinya dengan atom/molekul tersebut.

2.2.14 Partial Density of State

Penentuan kontribusi orbital yang terlibat dalam interaksi grafit tersebut dapat dipelajari dengan konsep *Partial Density of State* (PDOS). Kurva PDOS yang dihasilkan dari penyelesaian Persamaan Kohn-Sham ini menjelaskan tingkat energi dan kerapatan orbital dari semua atom-atom yang terlibat dalam perhitungan komputasinya.

Gambar 2.8: Hasil perhitungan rumusan pita energi dan PDOS, (Kiri): *Band structure*, (Kanan): PDOS (Meyer dkk., 2003).



Dalam sistem grafit dan interaksinya dengan molekul H_2 dan interkalat atom alkali, dapat dengan baik menjelaskan peranan orbital s , p dan kebolejadian pembentukan orbital molekul σ dan π dari atom karbon, orbital s dan kebolejadian pembentukan orbital molekul σ dari molekul H_2 , dan orbital s dan kebolejadian keterlibatan orbital p dari atom-atom alkali.

PDOS didefinisikan sebagai jumlah keadaan tingkat pita energi tiap satuan energi yang terdapat dalam setiap satuan volume tertentu.

tu. Gambar 2.8 menjelaskan secara umum kurva pita energi yang ditransformasikan dalam kurva PDOS, yang secara matematik dapat dituliskan sebagai berikut (Meyer et al. 2003):

$$\rho_i(\varepsilon) = \sum_n \langle \Psi_n | i \rangle \langle i | \Psi_n \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \quad (2.17)$$

dengan $\rho_i(\varepsilon)$ sebagai kerapatan keadaan energi untuk masing-masing orbital ke i pada tingkat energinya.

Analisa kurva PDOS pada sistem grafit tersebut dapat dijabarkan lebih jauh dengan hasil penyelesaian Persamaan Kohn-Sham yang lainnya yaitu model distribusi kerapatan muatan atau *charge density differences* dari semua interaksi yang terlibat.

2.2.15 Charge Density Differences

Kontribusi orbital atom-atom yang berinteraksi dalam sistem interaksi grafit dengan atom/molekulnya pada setiap tingkatan energi dapat dijelaskan melalui konsep *charge density differences*. Nilai secara kuantitatif dari model *charge density differences* ini dapat menentukan pola kontribusi dan besaran distribusi kerapatan elektronnya. Konsep *charge density differences* yang diungkapkan pada Persamaan 2.18 (Kokalj et al. 2003).

$$\Delta\rho_{a-b} = \rho_{a-b} - (\rho_a + \rho_b) \quad (2.18)$$

dengan $\Delta\rho_{a-b}$ sebagai *charge density differences* untuk interaksi atom a dan atom b dalam padatan, ρ_{a-b} sebagai *charge density* untuk interaksi atom a dan atom b dalam padatan, ρ_a sebagai *charge density* untuk individual atom a , ρ_b sebagai *charge density* untuk individual atom b .

Konsep *charge density differences* ini adalah konsep analisis kontribusi orbital atom yang terjadi antara interaksi komponen a dengan b dalam sistem $a-b$. Kontribusi orbital atom yang terjadi diungkapkan dengan hasil kontur *charge density differences* (kontur datar, vertikal atau horizontal) dan juga melalui model *isosurface*. Kedua konsep *charge density differences* ini ditandai dengan warna merah sebagai kelebihan muatan dan warna biru sebagai kekosongan muatan.

Analisa kontribusi orbital atom melalui konsep *charge density differences* pada sistem grafit ini sangat berpengaruh pada pemilihan model terbaik dari materi penyimpanan H_2 yang terbaik.

2.2.16 Energi Adsorpsi Kimia Padatan

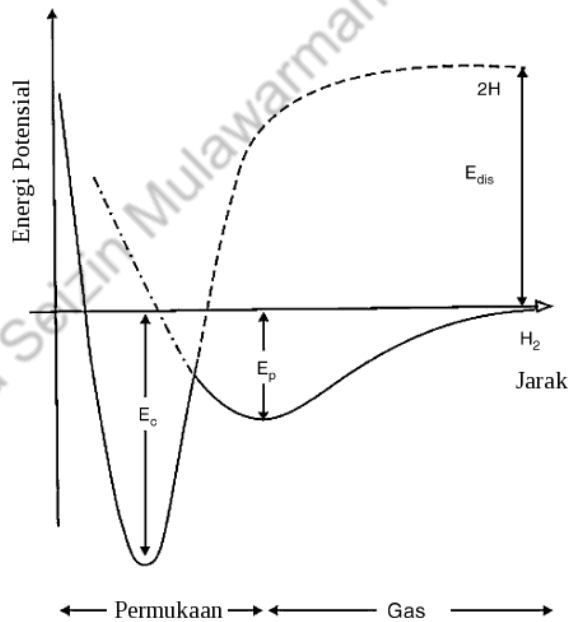
Salah satu hasil terpenting dari penyelesaian persamaan Kohn-Sham adalah perolehan energi sistem padatan yang diteliti. Untuk sistem adsorpsi atom/molekul pada sistem grafit, perolehan energi tersebut

dapat diungkapkan dengan pendekatan konsep energi ikatan (*Binding energy*) yang merupakan harga energi adsorpsi itu sendiri. Energi adsorpsi lazimnya secara umum diungkapkan pada Persamaan 2.19.

$$E_{int(molekul/padatan)} = E_{molekul/padatan} - (E_{molekul} + E_{padatan}) \quad (2.19)$$

dengan $E_{int(molekul/padatan)}$ sebagai energi interaksi sistem molekul dengan padatan, $E_{molekul/padatan}$ sebagai energi total hasil perhitungan kimia kuantum pada sistem molekul dengan padatan, $E_{molekul}$ sebagai energi molekul secara tunggal, dan $E_{padatan}$ sebagai energi padatan.

Gambar 2.9: Kurva *physisorption* dan *chemisorption* suatu molekul H_2 pada sebuah permukaan padatan (Hirscher dan Panella, 2005).

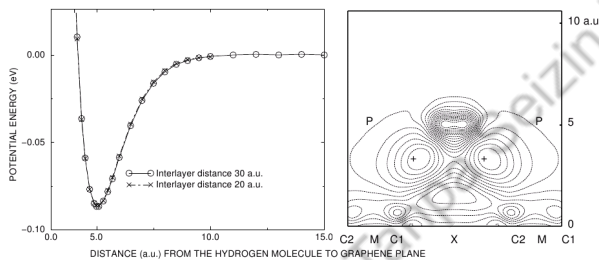


Hasil energi ini digunakan untuk menentukan banyak sifat kimia dan fisika, salah satunya adalah sifat adsorpsi baik adsorpsi fisika (*physisorption*) maupun adsorpsi kimia (*chemisorption*), seperti yang diungkapkan pada Gambar 2.9. Konsep adsorpsi untuk sistem padatan dapat dikembangkan melalui konsep kurva energi potensial dua dimensi (2D) maupun investigasi penelusuran tiga dimensi (3D) permukaan energi potensial (PES, *Potential Energy Surface*) (Hirscher 2005).

Investigasi PES untuk suatu interaksi molekul H_2 atau suatu interkalat atom alkali pada permukaan grafit sangat menentukan titik-titik kestabilan suatu interaksinya. Penentuan permukaan global energi pada titik yang paling minimum dan yang paling maksimal energi interaksinya ini sangat berguna untuk menjelaskan model interaksi yang terbaik dari semua perhitungan komputasi.

2.3 Grafit sebagai Penyimpan Hidrogen

Melalui penjelasan di atas, maka jelas grafit merupakan materi yang memiliki rongga atau ruang yang kemungkinan dapat diisi dengan atom atau molekul, khususnya molekul H_2 (Lueking et al. 2006). Hal yang penting untuk mempelajari materi grafit sebagai penyimpan H_2 (*hydrogen storage*) adalah melalui konsep perhitungan energi total struktur dan sifat energetika dari proses adsorpsi kimia (*chemisorption*) dan adsorpsi fisika (*physisorption*) suatu molekul H_2 dalam permukaan grafit (Koga et al. 2006).



Gambar 2.10: Potensial barriers dan charge density differences untuk sistem adsorpsi molekul H_2 pada permukaan grafit (Arellano dkk., 2000).

Hidrogen dalam bentuk atom H dapat mengalami adsorpsi kimia secara langsung pada permukaan grafit, dengan menghasilkan energi ikat sekitar 5 eV, sedangkan bila dalam bentuk molekul H_2 , maka setiap atom H_2 akan menghasilkan energi ikat sekitar 3,9 eV, ini menunjukkan adanya reaksi yang eksotermis dan membutuhkan energi aktivasi yang cukup kecil (Do et al. 2004). Dalam kelimpahannya, grafit lebih memungkinkan berinteraksi dengan molekul H_2 tanpa adanya reaksi antara atom karbon dari grafit dengan atom H dari molekul H_2 . Namun untuk beberapa keadaan reaksi ini dapat dimungkinkan terjadi reaksi antara molekul H_2 dengan permukaan grafit melalui reaksi model Eley-Rideal (Sha et al. 2002).

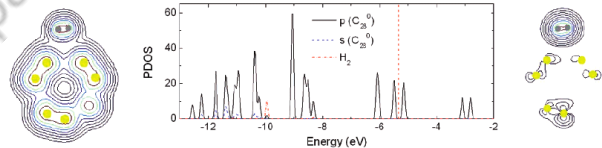
Terkait grafit sebagai materi penyimpan H_2 , maka reaksi tersebut adalah tidak diharapkan. Hal ini karena molekul H_2 diharapkan hanya

menghasilkan adsorpsi kimia dengan permukaan atau antar lapisan grafit. Konsep ini penting karena molekul H_2 menjadi lebih mudah terdesorpsi keluar dari grafit untuk dimanfaatkan energinya berupa elektron dan proton dalam sel bahan bakar (*fuel cells*) (Boukhalov et al. 2008). Diño et al. (2004), melalui metode komputasi, mempelajari proses disosiasi molekul H_2 dari grafit, dan menghasilkan konsep bahwa molekul H_2 stabil pada posisi vertikal di antara dua lapis grafitnya. Proses disosiasi molekul H_2 adalah proses yang paling kritis, dimana bentuk ujung lapisan grafit, baik dalam bentuk *zig-zag* maupun *armchair* sangat mempengaruhi disosiasi ini.

Arellano et al. (2000) juga melakukan kajian teori pada interaksi molekul H_2 dengan permukaan grafit, namun hal yang berbeda didapat pada penelitian ini bahwa H_2 lebih stabil pada posisi horizontal. Selain itu diteliti potensial *barriers* difusi molekul H_2 sepanjang permukaan grafit. Ungkapan *charge density differences* untuk sistem ini dapat dilihat pada Gambar 2.10.

Bentuk kurva energi potensial pada Gambar 2.10 (Kiri) menjelaskan bahwa jarak antar lapisan grafit yang berbeda memberikan bentuk kurva energi potensial adsorpsi molekul H_2 terhadap permukaan grafit adalah relatif sama. Sedangkan bentuk kontur pada Gambar 2.10 (Kanan) menjelaskan terjadi proses kontribusi orbital atom dari permukaan grafit ke molekul H_2 , dalam posisi horizontal, dengan tanda positif sebagai daerah kelebihan muatan interaksinya. Hal ini mengakibatkan terjadinya kekosongan muatan, yang ditandai dengan bentuk kontur yang rapat di daerah atas molekul H_2 .

Gambar 2.11: *Charge density differences* dan PDOS (*Partial density of state*) untuk sistem adsorpsi molekul H_2 pada *nanotube* dan C_{60} (Yoon dkk., 2007).

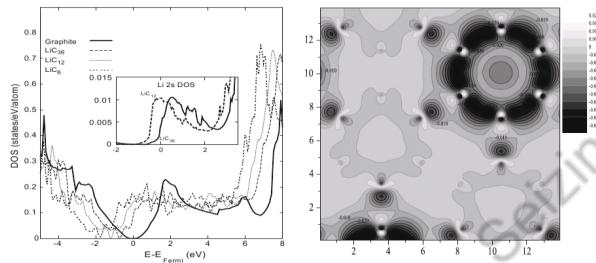


Material karbon lain yaitu karbon *nanotube* dan C_{60} juga banyak diteliti sebagai kandidat materi penyimpan H_2 masa depan, walaupun biaya penelitian yang lebih tinggi. Karbon *nanotube* dan C_{60} memiliki rongga dan ruang yang besar serta memiliki sifat semi-konduktor, maka keduanya dapat menyimpan banyak molekul H_2 . Yoon et al. (2007) mempelajari sifat *nanotube* dan C_{60} ini melalui Gambar 2.11 yaitu parameter kontribusi orbital atom melalui konsep *charge density differences* dimana posisi molekul H_2 yang sejajar dengan garis *nanotube* adalah lebih stabil bila dibandingkan posisi tegak lurus. Sedangkan interaksi antar orbital atom melalui energi *density of state* (DOS), menghasilkan

hibridisasi antara orbital π dari karbon dengan σ dari molekul H_2 .

2.4 Interkalasi Logam pada Grafit

Untuk meningkatkan kemampuan materi grafit sebagai penyimpan H_2 , beberapa ilmuwan melakukan kajian interkalasi atau *doping* dari beberapa jenis logam pada grafit sehingga jarak antar lapisan grafit menjadi bertambah besar dari grafit murninya (Kganyago 2003). Perlakuan interkalasi logam ini juga tidak hanya meningkatkan kemampuan kapasitas penyimpanan H_2 tetapi juga meningkatkan sifat logam dari grafit yang bersifat semi-logam menjadi lebih bersifat logam. Sifat rongga dan terjadinya metalisasi grafit ini sangat penting untuk proses adsorpsi atom atau molekul pada permukaan grafit (Chen et al. 2008).



Gambar 2.12: DOS dan charge density differences untuk sistem adsorpsi logam Li pada permukaan grafit (3×3) (Titantah dkk., 2009).

Titantah et al. (2009) melakukan kajian interaksi logam Li dengan permukaan grafit dengan unit sel (3×3), melalui metode ELNES (*energy-loss near-edge structure*) dan juga dipelajari DOS dari sistem ini. Pada Gambar 2.12, terdapat gambaran interaksi antara orbital $2s$ -Li dengan $2s$ dan $2p$ dari karbon, yang cukup berpengaruh. Pada temuan ini dihasilkan konsep pembesaran ruang lapisan grafit melalui ujung grafit yang terbuka, yang bisa memperbesar kapasitas grafit interkalat logam Li ini. Namun kajian ini tidak dapat melihat sisi lain dari orbital $2p$ -Li yang mungkin bisa dilihat pada interaksi yang lebih besar akibat kuatnya pengaruh resonansi cincin karbon dari grafit. Kemungkinan lain yang belum dikaji adalah peranan keterlibatan orbital hibridisasi sp^2 yaitu orbital π dan σ dari permukaan grafit terhadap orbital $2s$ -Li dan orbital $2p$ -Li.

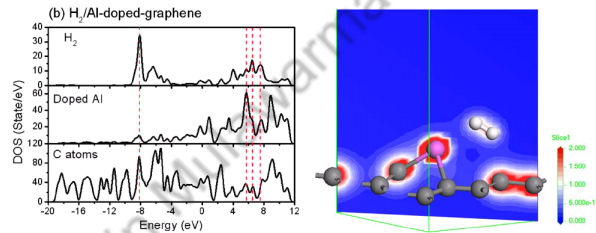
Pada beberapa langkah, peneliti biasanya memodelkan grafit ini dengan model molekul, misalnya senyawa sejenis *graphene*, yaitu senyawa hidrokarbon aromatik polisiklik. Pada model molekul ini dihitung interaksinya dengan logam Li kemudian diteliti penentuan konfigurasi

energi elektroniknya. Hal ini penting karena pada tingkat energi yang paling mungkin, kita dapat mengetahui terjadinya proses terinterkalasi suatu grafit (Brancolini et al. 2004).

2.5 Interaksi Molekul Hidrogen-GICs

GICs atau *graphite intercalated compounds* adalah material grafit interkalat logam yang memiliki kemampuan adsorpsi suatu molekul dan dapat digunakan untuk berbagai keperluan teknologi, salah satunya adalah pembesaran kapasitas adsorpsi molekul H_2 (Samanta et al. 2006).

Gambar 2.13: DOS dan *charge density* untuk sistem adsorpsi molekul H_2 pada sistem Al/grafit (Ao dkk., 2009).

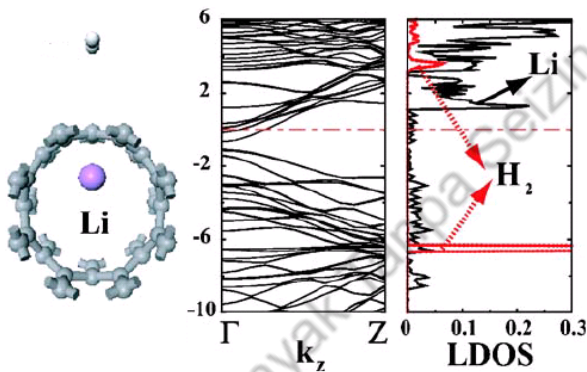


Investigasi pita energi dispersi suatu logam ke dalam lapisan-lapisan grafit dan mempelajari pengaruhnya terhadap kandungan H_2 dalam grafit, menjadi hal yang sangat penting dalam perhitungan kuantum model materi penyimpanan H_2 . Logam alkali dan alkali tanah memiliki kemampuan sebagai peningkat kapasitas H_2 dari grafit tersebut. Sebagai contoh, logam Be dan Mg menghasilkan energi ikat dari molekul H_2 antara 0,2-0,7 eV yang mana nilai ini cukup untuk dapat diaplikasikan secara laboratorium. Namun untuk logam alkali dan logam transisi, belum dapat diukur kemampuan efektivitasnya sebagai peningkat kapasitas grafit sebagai penyimpan H_2 (Cobian et al. 2008).

Logam tertentu juga dapat digunakan sebagai logam interkalat suatu senyawa karbon, salah satunya adalah interkalasi logam Al terhadap grafit. Ao et al. (2009) mempelajari interaksi molekul H_2 pada sistem Al/grafit melalui kajian sifat elektroniknya, baik melalui struktur elektronik pita energi maupun DOS serta kontribusi orbital atomnya. Secara parsial pada Gambar 2.13, maka dari kurva DOS sistem H_2 -Al/grafit ini dapat dengan jelas dibedakan bentuk Partial-DOS dari setiap komponen yang berinteraksi yaitu H_2 , logam Al, dan permukaan grafit. Perbedaan bentuk PDOS ini dapat dilihat pada Gambar 2.13 (Kiri), dimana dari ketiganya dapat proyeksikan puncak-puncak interaksi yang terjadi pada beberapa titik tingkat energinya. Dalam

penelitian ini belum dijelaskan model orbital serta model kontribusi orbital atom yang berinteraksi, sehingga menjadi tantangan untuk secara rinci menjelaskan model interaksi dan kontribusi orbital atom suatu interaksi molekul pada permukaan padatan.

Selain grafit, senyawa interkalat karbon lain juga diteliti kemanfaatannya sebagai materi penyimpan H_2 , misal interkalat pada *nanotube*. Dag et al. (2005) meneliti secara detail proses interaksi yang terjadi antara molekul H_2 dengan *nanotube* interkalat logam Li. Gambar 2.14 memperlihatkan perhitungan tingkat tinggi untuk penentuan konfigurasi struktur elektronik pita energi dan DOS pada interaksi H_2 pada Li/*nanotube*. Namun penjelasan analisis PDOS pada sistem ini masih belum menyentuh konsep hibridisasi orbital antar molekul penyusunnya. Konsep hibridisasi pada material padatan sangat diperlukan untuk menjelaskan, secara parsial dari DOS hasil perhitungan, interaksi dan kontribusi orbital atom yang terjadi (Valencia et al. 2006). Konsep PDOS menjelaskan secara detail proses hibridisasi orbital dari penyusunnya pada tiga bagian utama, yaitu daerah energi valensi, titik energi Fermi, dan daerah energi konduksi (Ataca et al. 2009).



Gambar 2.14: Relaksasi geometri, Struktur pita energi dan DOS dan *charge density* untuk sistem adsorpsi H_2 -Li/karbon *nanotube* (Dag dkk., 2005).

Perhitungan relaksasi geometri pada Gambar 2.14 (Kiri) menghasilkan struktur energi sistem H_2 -Li-nanotube yang cenderung bersifat semikonduktor yang ditandai dengan adanya celah pita pada point Z sumbu k-points, yang dapat dilihat pada Gambar 2.14 (Tengah). Sedang model PDOS pada Gambar 2.14 (Kanan) menjelaskan adanya proses metalisasi oleh kehadiran logam Li yang ditandai dengan munculnya puncak pada daerah di atas energi fermi.

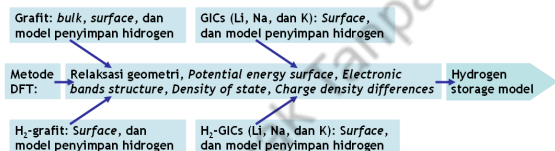
Dilarang Menyerbikan Tanpa Izin Mulawarman University Press

3

Perhitungan Komputasi pada Grafit Penyimpanan Hidrogen

PERHITUNGAN kimia komputasi yang digunakan dalam mengkaji proses interaksi pada grafit sebagai media penyimpanan hidrogen dengan menggunakan metode teori fungsi kerapatan ini dilakukan dengan tahap-tahap perhitungan sebagai berikut:

Pemahaman dari data perhitungan disusun melalui tahapan mulai dari model permukaan grafit, interaksi gas hidrogen dengan permukaan grafit, interaksi permukaan grafit terinterkalasi logam alkali, dan interaksi permukaan grafit terinterkalasi logam alkali dengan gas hidrogen, yang dirangkum melalui diagram pada Gambar 3.1 berikut ini:



Gambar 3.1: Diagram alir perhitungan kimia komputasi grafit terinterkalasi logam alkali sebagai material penyimpanan hidrogen.

3.1 Metode Perhitungan Komputasi

3.1.1 Penentuan Prinsip Komputasi

Penentuan struktur elektron dan energi interaksi dihitung melalui Program VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) package berbasis UNIX (Hafner 2008), yang merupakan program komersial, dan juga melalui Program PWScf *Quantum Espresso package* berbasis UNIX (Baroni et al.

2001), yang merupakan program *free* dan *open source*. Visualisasi kedua program perhitungan tersebut dilakukan melalui Program XCrystDen berbasis UNIX (Kokalj, 1999), yang juga merupakan program *free* dan *open source*.

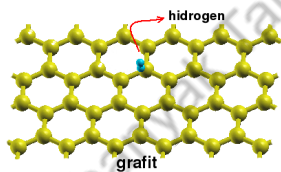
Dalam mengkaji sifat interaksi sistem padatan, maka pada kedua program di atas, sangat memerlukan beberapa pendekatan, diantaranya adalah penentuan fungsi energi potensial *exchange-correlation*, dilakukan berdasarkan pendekatan metode *generalized-gradient-corrected* PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) (Perdew et al. 1996). Pemilihan pendekatan GGA-PBE ini adalah karena lebih akurat untuk sistem interaksi atom/molekul terhadap suatu permukaan padatan grafit, bila dibandingkan dengan pendekatan lain.

Pendekatan lain yang sangat penting dalam menjalankan perhitungan ini adalah pemilihan persamaan orbital Kohn-Sham. Persamaan orbital Kohn-Sham ditentukan dengan ekspansi orbital basis set *plane wave* untuk setiap atom-atom yang terlibat (Kresse et al. 1996). Pemilihan konsep *plane wave* ini penting karena berkesesuaian dengan model fase ruah dan permukaan grafit. Dalam menentukan energi potensial untuk perhitungan ini, maka interaksi antara elektron valensi atom, ditentukan dengan pendekatan kurva Vanderbilt *ultrasoft pseudopotential* (Vanderbilt, 1990). Sifat struktur dari sistem periodik grafit ditentukan dengan model grafit supersel (4×4) untuk semua interaksinya dengan semua atom/molekul yang terlibat dalam perhitungannya (Leenaerts et al. 2008). Hal ini karena model supersel ini dianggap lebih realistis dengan model eksperimen.

3.1.2 Perhitungan Penentuan Besaran Penting Komputasi

Untuk menjalankan perhitungan melalui kedua program di atas, sangat dibutuhkan besaran penting agar menghasilkan output numerik yang terbaik dalam mempelajari sifat interaksi grafit. Besaran tersebut adalah penentuan potensial eksternal dilakukan melalui konversi 400 eV *cutoff* (Roman et al. 2007).

Harga konversi ini merupakan hasil terbaik setelah dilakukan variasi harga *cutoff* mulai harga 100 eV hingga 600 eV, dimana pada nilai terbaik tersebut tercapai titik konvergen energinya. Besaran lain adalah perhitungan sifat energetika sistem periodik dilakukan dengan memakai 90 *k-points* spesial (Valencia et al. 2006). Tingginya *k-points* ini adalah untuk tercapainya bentuk *bands structure* yang lebih teliti, mengingat model supersel grafit yang cukup besar. Untuk melengkapi data di atas, maka diperlukan parameter Brillouin Zone (BZ) sampling ($8 \times 8 \times 8$) Monkhorst-Pack mesh untuk model grafit fase ruah dan BZ sampling ($8 \times 8 \times 2$) Monkhorst-Pack mesh (Monkhorst et al 1976) untuk model permukaan grafit. BZ sampling ini adalah hasil terbaik dari beberapa



Gambar 3.2: Scanning atom/molekul untuk 117 titik perhitungan *scanning* di permukaan grafit: untuk interaksi H_2 pada permukaan grafit

BZ sampling kecil ($2 \times 2 \times 2$) hingga terbesar ($16 \times 16 \times 4$).

Besaran penting lainnya adalah parameter unit sel kristal, yang harus berkesuaian dengan data eksperimen. Unit sel grafit ini dioptimisasi dengan parameter *lattice constant*, $a = b = 2.46 \text{ \AA}$, $c = 6.73 \text{ \AA}$, (Cheng et al. 2001). Harga teapan *lattice* ini adalah hasil terbaik dari perhitungan komputasi untuk semua model grafit. Sedang untuk model permukaan diperlukan konsep vacuum antar lapisan sedemikian rupa sehingga tidak lagi ada pengaruh interaksi antar lapisan grafit. Jarak vacuum antar lapisan terbaik untuk perhitungan sistem permukaan ini adalah 16 \AA , (Roman et al. 2007a). Pada titik ini harga energi sistem telah mencapai titik konvergen, sehingga lebih sari 16 \AA sudah tidak penting untuk perhitungan.

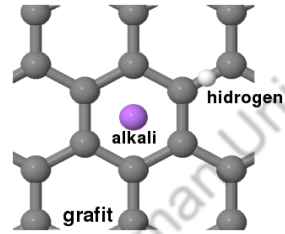
3.2 Perhitungan Sistem Grafit

3.2.1 Energi Sistem

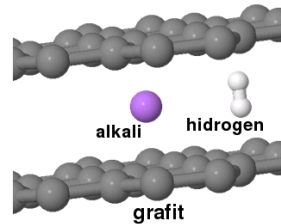
Melalui Program VASP, perhitungan relaksasi geometri dilakukan untuk memperoleh bentuk permukaan energi potensial (*potential energy surface*) melalui penelusuran (*scan*) energi secara horizontal pada semua titik molekul/atom pada permukaan grafit (Gambar 3.2 dan Gambar 3.3), maupun bentuk optimisasi geometri terbaik (kedua Gambar 3.4 dan Gambar 3.5), yang meliputi: molekul hidrogen pada permukaan grafit, atom alkali (Li, Na, dan K) pada permukaan grafit, dan molekul hidrogen dengan jumlah $n = 1, 2, \dots, 6$, pada sistem alkali (Li, Na, dan K)-GICs.

3.2.2 Sifat Kimia dan Fisika

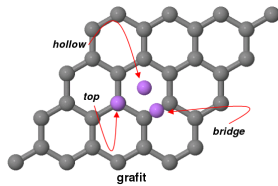
Melalui Program Quantum Espresso, sifat kimia dan fisika ditentukan melalui hasil perhitungan struktur pita elektronik (*electronic bands structure*), kerapatan keadaan energi (*density of state*), perubahan kerapatan muatan (*charge density differences*), dan kontribusi orbital atom pada sistem: Grafit sebagai padatan (fasa ruah), grafit permukaan (*surface*), dan grafit dua lapis model penyimpanan material, yang diperhitungkan berdasarkan bentuk grafit hasil relaksasi geometri sistem alkali/grafit; Interaksi molekul hidrogen baik pada permukaan grafit maupun pada grafit dua lapis model penyimpanan hidrogen; Interaksi logam alkali (Li, Na, dan K) baik pada permukaan grafit maupun pada grafit dua lapis model penyimpanan hidrogen; Interaksi sejumlah n yaitu ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) molekul hidrogen dengan komponen grafit interkalat alkali (Li, Na, dan K) pada permukaan grafit (Gambar 3.4 dan Gambar 3.5).



Gambar 3.3: *Scanning* atom/molekul untuk 117 titik perhitungan *scanning* di permukaan grafit: untuk interaksi atom alkali (Li, Na, dan K) pada permukaan grafit dan untuk interaksi H_2 terhadap sistem GICs.



Gambar 3.4: Model grafit terinterkalasi logam alkali (Li, Na, dan K) sebagai penyimpan hidrogen, dengan jumlah ($n = 1, 2, \dots, 6$) molekul H_2 .



Gambar 3.5: Berbagai posisi setiap atom/molekul pada permukaan grafit: *top*, *bridge* dan *hollow*.

3.2.3 Model Penyimpanan Hidrogen

Mengkaji interaksi molekul hidrogen pada model GICs terbaik sebagai penyimpan hidrogen dengan meninjau perhitungan: Potensial energi interaksi rotasi sejajar grafit dan tegak lurus grafit; Relaksasi geometri, struktur pita elektronik (*electronic bands structure*), kerapatan keadaan energi (*density of state*), perubahan kerapatan muatan (*charge density differences*), dan kontribusi orbital atom sistem.

3.3 Lokasi Perhitungan

3.3.1 Program Quantum Espresso atau PWscf

Untuk proses perhitungan dengan menggunakan *Quantum Espresso package*, dikerjakan di Laboratorium Kimia Teori dan Komputasi, FMI-PA Institut Teknologi Bandung (ITB) dan Lab. Computational Material Design, Teknik Fisika ITB, dengan arahan dengan arahan ibu Prof. Dr. Cynthia Linaya Radiman, dan bapak Prof. Dr. Muhammad Abdulkadir martoprawiro, dan Prof. Dr. Hermawan Kresno Dipojono.

Sistem komputer yang digunakan melalui sistem *single computer* dan *cluster computer* dibawah sistem operasi Unix: Linux versi MandrivaLinux 2008. *Cluster computer* yang akan digunakan adalah terdiri dari 3 (tiga) komputer *Processor Intel Xeon 3.0 GHz*. Perhitungan dilakukan melalui 2 model: Komputer tunggal dengan *dual processor*, dan komputer kluster dengan *clustering software: Warewulf (switching hub standard)*.

3.3.2 Program VASP *Ab initio*

Perhitungan dengan menggunakan *VASP package* dilakukan di Kasai Laboratory, milik Department of Precision Science and Technology and Applied Physics, Graduate School of Engineering, University of Osaka, Japan, dibawah arahan Professor Hideaki Kasai dan Prof. Dr. Melanie Yadao David. Perhitungan ini memanfaatkan 2 dari 4 *supercomputer* yang tersedia, yaitu: Muscat System: 64 *nodes*, dan Sakura System: 128 *nodes*.

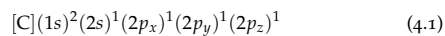
4

Grafrit dan Interaksinya dengan Molekul Hidrogen dan Logam Alkali

GRAFIT adalah material kimia yang tersusun atas atom-atom karbon, yang unik dan melimpah di alam, khususnya grafit model AB, yang secara eksperimen hasil spektra fotoelektron memberikan gambaran tentang bentuk struktur pita energi elektroniknya yang khas. Perhitungan secara kimia komputasi haruslah sesuai dengan data eksperimen tersebut. Hasil kajian eksperimen komputasi yang bersesuaian dengan data eksperimen adalah langkah awal menuju perhitungan yang benar untuk tahap perhitungan berikutnya.

4.1 Energi dan Struktur Elektronik Grafrit

Dalam mempelajari sifat energi dan struktur elektronik grafrit, maka diperlukan pendekatan model dari bentuk grafrit sesuai kebutuhan. Grafrit dengan pendekatan padatan fasa ruah atau model grafrit AB, adalah model yang sesuai untuk menjelaskan sifat-sifat padatannya, grafrit dengan pendekatan permukaan (*surface*) adalah model yang sesuai untuk kajian sifat interaksinya dengan atom/molekul, dan grafrit sebagai model lapisan (*slab*) adalah model yang sesuai untuk kajian sifat kapasitas penyimpanan atom/molekul. Susunan konfigurasi elektron setiap atom karbon pada lapisan grafrit adalah konfigurasi elektron hasil pengisian rapat elektron pada tingkat energi HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dan LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) akibat berikatan dengan tiga atom karbon lainnya, dan diungkapkan pada Persamaan 4.1 sebagai berikut:

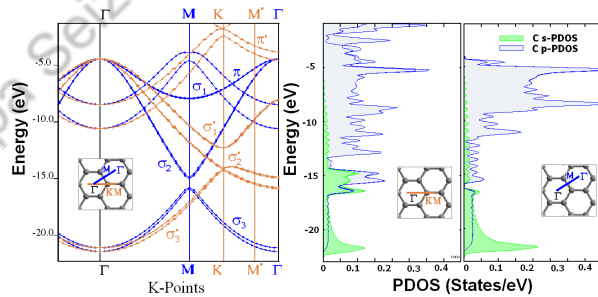


Setiap atom karbon dalam lapisan grafit memenuhi konfigurasi elektron di atas dan dengan proses hibridisasi sp^2 yang menghasilkan ikatan σ (Orbital molekul yang terbentuk oleh tiga orbital atom s, p_x, p_y) antar atom karbon dan ikatan π sebagai awan elektron pada cincin-cincin karbon lapisan grafit. Sedang tingkat-tingkat energi dari elektron s dan p tersebut dapat tersusun pada kurva PDOS grafit seperti yang terungkap pada Gambar 4.1.

4.1.1 Grafit sebagai Padatan

Tahapan yang paling penting dalam perhitungan awal untuk semua perhitungan berikutnya adalah melakukan perhitungan struktur pita grafit fasa ruah dilakukan secara eksperimen spektra fotoelektronik, salah satunya pada pengujian sifat logam (*metallic*) dan semi-logam (*semi-metallic*) grafit pada perbedaan arah BZ yang dilakukan oleh Zhou et al. (2005), yang sudah dipaparkan pada bab sebelumnya. Gambar 4.1 adalah hasil perhitungan untuk elektron valensi grafit pada BZ: $\Gamma - M - \Gamma$ dan $\Gamma - K - M'$, dan menghasilkan akurasi perhitungan yang sama dengan eksperimen di atas. Pada tahap ini dilakukan juga perhitungan DOS secara parsial atau PDOS (*Partial Density of state*), yang memisahkan hasil untuk orbital s dan p dari setiap atom karbon pada grafit fasa ruah.

Gambar 4.1: (Kiri) Struktur pita energi dari grafit fasa ruah dengan dua arah BZ: $\Gamma - K - M'$ untuk warna coklat dan $\Gamma - M - \Gamma$ untuk warna biru. (Kanan) Partial DOS pada perhitungan BZ: $\Gamma - K - M'$ dan $\Gamma - M - \Gamma$.

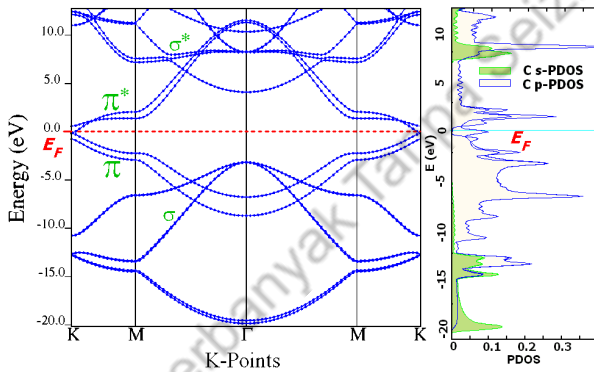


Perbedaan bentuk pita energi pada Gambar 4.1 (Kiri) menerangkan sifat logam yang dominan pada BZ: $\Gamma - K - M'$ yang ditandai dengan tidak adanya celah pita (*band gap*) pada mesh point K dengan tingkat energi pada tingkat energi -15 eV. Pada sisi lain sifat semi-logam terjadi pada perhitungan BZ: $\Gamma - M - \Gamma$ yang ditandai dengan adanya celah pita pada mesh point M dengan tingkat energi yang lebih rendah dari -15 eV dengan nilai celah pita sebesar $3,5-4,0$ eV.

PDOS yang ditunjukkan pada Gambar 4.1 (Kanan) menunjukkan bahwa sifat logam ini disebabkan adanya interaksi ikatan kimia σ yang

kuat melalui hibridisasi orbital sp^2 pada daerah elektron valensi -15 eV untuk BZ: $\Gamma - K - M'$. Kurva PDOS dengan arah BZ: $\Gamma - M - \Gamma$ terjadi distribusi elektron hingga elektron π menjadi lebih dominan di daerah -10 eV sampai -5 eV. Kehadiran elektron π pada daerah ini menyebabkan penurunan energi yang cukup signifikan hingga memunculkan celah pita, dan ini merupakan sifat khas dari grafit yang bersifat semi-logam. Sifat khas semi-logam ini menjadi dasar bagi ilmuwan membuat celah pita melalui interkalasi suatu logam atau doping suatu molekul (Ataca et al. 2009).

Untuk memberi gambaran kurva pita energi dispersi (*band structure dispersion energy*) secara lebih lengkap dari sifat grafit fasa ruah maka perlu dilakukan perhitungan hingga ke tingkat daerah energi Fermi dan tingkat elektron konduksi, misalkan dengan arah BZ: $K - M - \Gamma - M - K$, seperti pada Gambar 4.2. Secara umum perhitungan dari grafit sesuai dengan standar eksperimen, maka pada energi Fermi (*Fermi energy*) haruslah sama dengan 0 eV (Roldán et al. 2008). Hal ini juga menerangkan tentang konsep, untuk padatan, bahwa pada energi Fermi terdapat tingkat energi valensi tertinggi, atau HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) untuk elektron *bonding* dan tingkat energi konduksi terendah, atau LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) untuk elektron *anti-bonding*.



Gambar 4.2: (Kiri) Struktur pita energi dari grafit pada BZ: $K - M - \Gamma - M - K$, (Kanan) Partial DOS grafit untuk elektron valensi s dan p.

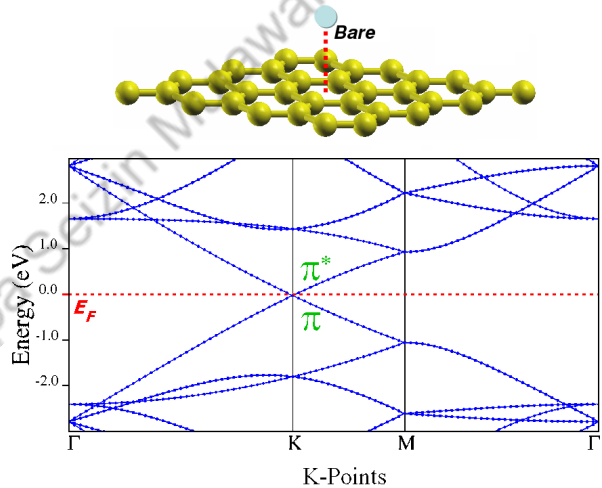
Bentuk pita energi pada Gambar 4.2 (Kiri) menjelaskan bahwa grafit secara umum adalah bersifat semi-logam dengan didominasi oleh limpahan elektron π pada daerah energi Fermi. Kelimpahan elektron π ini menunjukkan bahwa sifat logam berpeluang menjadi bersifat logam, dengan suatu perlakuan tertentu atau proses metalisasi. Gambaran ini menunjukkan bahwa perhitungan teori sama dengan hasil

eksperimen, sehingga perhitungan berikutnya dapat digunakan untuk memprediksi sifat-sifat kimia fisiknya. Untuk kurva PDOS pada Gambar 4.2 (Kanan), daerah energi Fermi memiliki kerapatan elektron π yang relatif kecil. Hal ini sesuai dengan prediksi awal bahwa grafit memiliki kecenderungan bersifat semi-logam.

4.1.2 Grafit sebagai Permukaan

Dalam mempelajari interaksi suatu atom/molekul dengan grafit, diperlukan ruang yang cukup, sekitar 10-18 Å, di antara dua lapisan grafit. Model ini dikenal dengan model permukaan grafit (*surface*). Pada tahap ini, informasi tentang sifat kimia dan fisika permukaan grafit menjadi faktor yang menunjang untuk mempelajari proses interaksi grafit dengan atom/molekul.

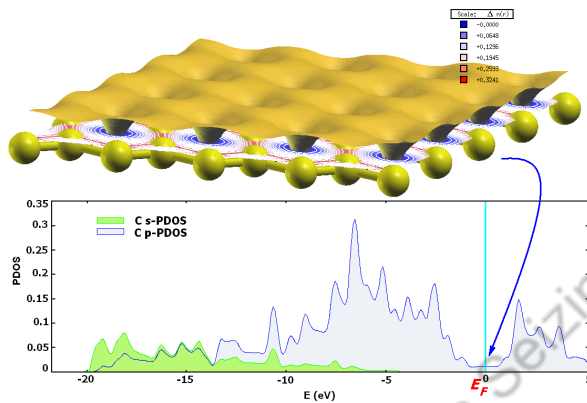
Gambar 4.3: (Atas) Model permukaan grafit supersel (4×4). (Bawah) Struktur pita energi dengan BZ: $\Gamma - K - M - \Gamma$. Energi Fermi pada level 0 eV.



Pada Gambar 4.3 (Bawah) terlihat bahwa adanya perubahan pita energi pada kondisi grafit yang belum terinterkalasi, dimana pita energi pada keadaan elektron tertinggi HOMO dan LUMO, untuk atom karbon dari grafit, adalah tepat pada tingkat energi Fermi (E_F). Hal ini memberi informasi, pada tingkat di bawah dan di atas energi Fermi, adanya kontribusi orbital π -bonding menuju ke tingkat energi yang lebih rendah, dan π^* -anti-bonding menuju ke tingkat energi yang lebih tinggi. Sifat semi-logam ini, memungkinkan model permukaan grafit adalah sangat baik untuk perlakuan interkalasi atau doping oleh suatu

atom/molekul.

Awan elektron pada permukaan grafit adalah berasal dari resonansi elektron π pada tingkat energi Fermi, yang model kerapatannya diungkapkan pada Gambar 4.4 (Atas). Pada model ini, kerapatan elektron melimpah pada semua atom karbon dan ikatan C-C yang ditandai dengan warna merah pada *charge density differences* berupa kontur kerapatan elektron, sebesar $0.324 \text{ e}/\text{\AA}$. Pada posisi tengah cincin karbon, warna biru menunjukkan bahwa terjadi kekosongan kerapatan elektron dengan bentuk permukaan berlubang.



Gambar 4.4: (Atas) Bentuk permukaan dan kontur kerapatan elektron pada energi Fermi. (Bawah) PDOS permukaan grafit, dengan dominasi elektron π . Energi Fermi pada level 0 eV.

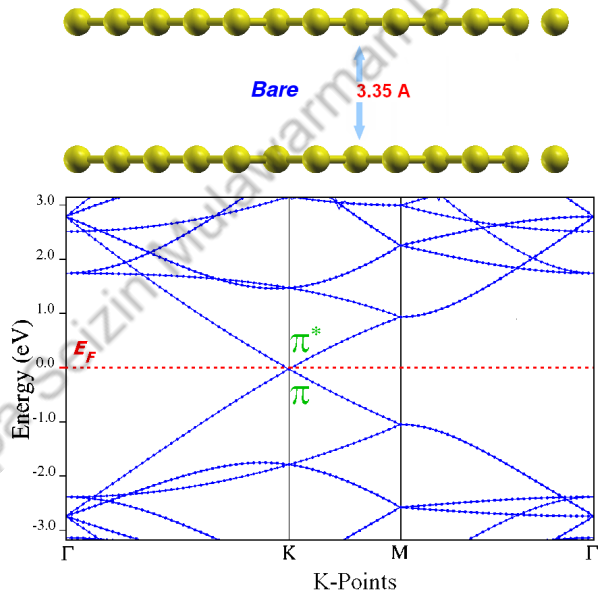
Sedangkan pada Gambar 4.4 (Bawah), terdapat daerah dengan kerapatan energi elektron π yang rendah di sekitar energi Fermi, yang menunjukkan karakter khas dari grafit semi-logam. Semua bentuk PDOS baik untuk elektron s dan p atom karbon adalah seragam pada semua tingkat energinya. Keadaan PDOS ini, pada titik energi Fermi, E_F , menunjukkan sifat konduktor dari grafit. Pada keadaan ini, ikatan σ terbentuk pada daerah valensi dan orbital delokalisasi elektron π yang juga pada daerah valensi dan sedangkan pada daerah konduksi tersedia kekosongan elektron π^* .

Ketiga keadaan daerah valensi, titik energi Fermi, dan daerah konduksi merupakan daerah penting dalam mempelajari interaksinya dengan suatu atom/molekul khususnya kajian energi optimisasi/relaksasi geometri, bentuk *isosurface*, *density of state* dan kontribusi orbital atomnya.

4.1.3 Grafit sebagai Model Penyimpan Suatu Atom/Molekul

Dalam mempelajari material grafit sebagai penyimpan hidrogen, maka diperlukan sifat kimia dan fisika dari model lapisan grafit yang sesuai dengan data eksperimen. Grafit ini dimodelkan dengan dua lapisan grafit dan jarak antar lapisan grafit ini sebesar $3,35 \text{ \AA}$, yang merupakan hasil dari bentuk geometri relaksasi geometri sistem GICs dua lapis dan sistem H_2 -GICs dua lapis yaitu berupa model grafit AA. Pemilihan grafit AA ini penting untuk mengenal lebih jauh perbedaan sifat elektroniknya dan dapat dilihat pada Gambar 4.5 (Atas).

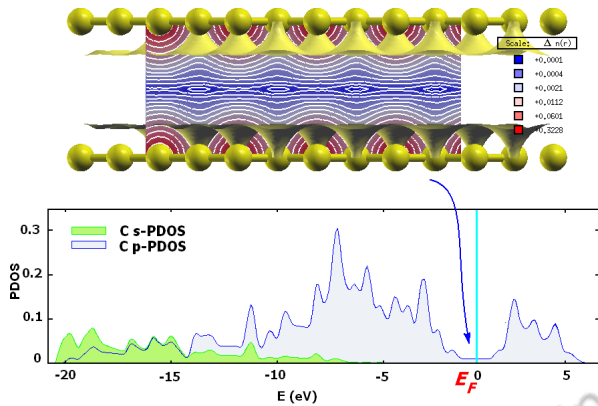
Gambar 4.5: (Atas) Model dua lapis grafit penyimpan materi. (Bawah) Struktur pita energi dengan BZ: $\Gamma - K - M - \Gamma$. Energi Fermi pada level 0 eV (Gunawan dkk., 2010).



Gambar 4.5 (Bawah) menjelaskan bentuk pita energi yang berbeda dengan bentuk pita energi untuk model permukaan grafit, yaitu bertambahnya dominasi elektron π pada daerah energi Fermi, akibat bertambahnya atom karbon dari lapisan grafit. Hal ini akan menyebabkan proses interkalasi oleh suatu atom atau molekul pada dua lapisan grafit membutuhkan energi yang lebih besar dari pada model permukaan grafit.

Charge density differences berupa *plane* kontur vertikal pada Gambar 4.6 (Atas) menjelaskan jenis kerapatan elektron di antara lapisan grafit. Warna merah, sebagai tanda kelebihan kerapatan elektron, mendomi-

nasi pada daerah permukaan dan warna biru, sebagai tanda kerapatan elektron minimal, mendominasi pada daerah tengah di antara dua lapisan grafit. PDOS untuk model dua lapis grafit pada Gambar 4.6 (Bawah) menjelaskan adanya celah yang lebih kecil pada daerah energi Fermi.



Gambar 4.6: (Atas) Bentuk kontur vertikal kerapatan elektron model dua lapis grafit pada energi Fermi. (Bawah) PDOS model dua lapis grafit, dengan dominasi elektron π . Energi Fermi pada level 0 eV (Gunawan dkk., 2010).

Bertambahnya penyempitan celah energi ini dapat diperlebar dengan cara interkalasi suatu atom atau molekul di antara dua lapis grafit (Gunawan et al. 2010).

4.2 Interaksi Hidrogen dengan Grafit

Molekul H_2 tersusun oleh dua atom H yang masing-masing memiliki konfigurasi elektron yang diungkapkan pada Persamaan 4.2 sebagai berikut:

$$[H](1s)^1 \tag{4.2}$$

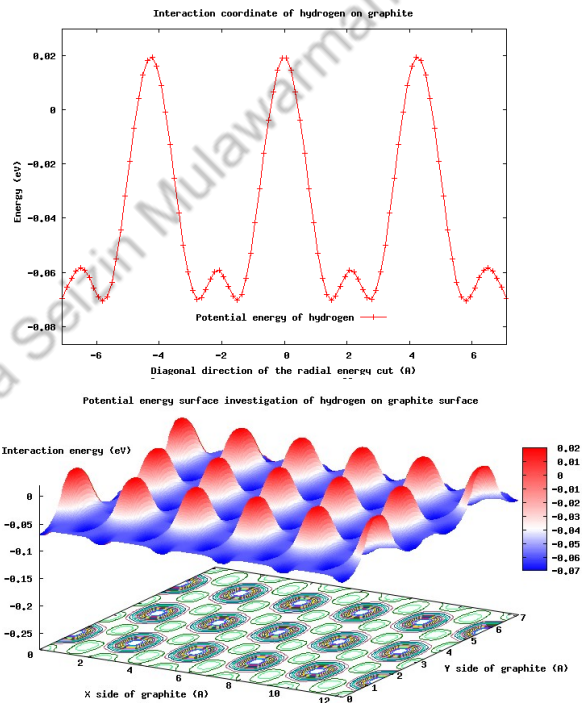
Hasil hibridisasi kedua atom H ini menghasilkan orbital molekul σ (*bonding*) yang berasal dari masing-masing orbital atom $1s$ pada tingkat energi HOMO dan orbital molekul σ^* (*anti-bonding*) yang kosong pada tingkat energi LUMO. Keadaan energi orbital kosong tersebut menjadi keadaan energi yang penting dalam mempelajari interaksinya dengan suatu permukaan grafit atau suatu atom alkali.

Dilarang disebarluaskan Tanpa Izin Mulawarman University Press

4.2.1 Investigasi Permukaan Energi Potensial

Penerapan konsep PES (*potential energy surface*) pada penelitian ini adalah sangat penting dalam mempelajari suatu interaksi antara permukaan grafit dengan molekul H_2 . Investigasi PES untuk sistem interaksi molekul hidrogen dengan permukaan grafit dilakukan melalui penelusuran (*scanning*) secara menyeluruh pada banyak titik permukaan grafit (dibatasi hanya 117 titik), yang hasilnya dapat dilihat pada Gambar 4.7. Hubungan energi interaksi dari molekul hidrogen terhadap permukaan grafit tersebut, ditinjau dari semua titik termasuk titik utama yaitu *top*, *bridge* atau *hollow* suatu permukaan grafit.

Gambar 4.7: (Atas) Kurva energi potensial molekul hidrogen dengan menarik garis diagonal permukaan energi potensialnya. (Bawah) Profil permukaan energi potensial untuk molekul hidrogen pada permukaan grafit. Molekul hidrogen stabil pada posisi *top*.



Hasil ini didasarkan pada perhitungan energi hasil perhitungan kimia kuantum melalui Persamaan 4.3 berikut:

$$E_{int(H_2/grafit)} = E_{H_2/grafit} - (E_{H_2} + E_{grafit}) \quad (4.3)$$

dengan $E_{int(H_2/grafit)}$ sebagai energi interaksi sistem H₂-grafit, $E_{H_2/grafit}$ sebagai energi total hasil perhitungan kimia kuantum pada sistem H₂-grafit, E_{H_2} sebagai energi molekul H₂ secara tunggal, dan E_{grafit} sebagai energi grafit secara tunggal.

Dari hasil yang didapat pada Tabel 4.1, molekul hidrogen akan menghasilkan energi interaksi yang terendah atau energi yang paling stabil pada posisi *top* suatu permukaan grafit. Secara berturut-turut Energi interaksi molekul hidrogen pada permukaan grafit adalah sebagai berikut:

$$E_{(H_2/grafit)-top} < E_{(H_2/grafit)-bridge} < E_{(H_2/grafit)-hollow} \quad (4.4)$$

dengan $E_{(H_2/grafit)-top}$ sebagai energi interaksi molekul H₂ di atas atom karbon grafit, $E_{(H_2/grafit)-bridge}$ sebagai energi interaksi molekul H₂ di atas ikatan dua atom karbon grafit, dan $E_{(H_2/grafit)-hollow}$ sebagai energi interaksi molekul H₂ di atas cincin grafit.

Sistem	d (Å)			E_{bind} (eV)		
	<i>Top</i>	<i>Bridge</i>	<i>Hollow</i>	<i>Top</i>	<i>Bridge</i>	<i>Hollow</i>
Bare	-	-	-	-	-	-
H ₂	1.5	1.52	1.53	-0.0696	-0.0591	0.0198

Tabel 4.1: Perhitungan Interaksi Molekul Hidrogen pada Permukaan Grafit: Jarak Interaksi d , dan Interaction Energy, E_{int} .

Pertidaksamaan 4.4 menunjukkan perbedaan kestabilan molekul hidrogen dari ketiga posisi, yaitu posisi *top* lebih tinggi dibandingkan kedua posisi lainnya, *bridge* dan *hollow*, berturut-turut. Kestabilan posisi molekul H₂ ini disebabkan adanya pengaruh kontribusi orbital π permukaan grafit yang lebih besar terhadap keadaan orbital σ dan tetapi tidak teramati pengaruhnya kepada keadaan orbital σ^* dari molekul hidrogen. Hal ini diperjelas oleh jarak yang lebih pendek bila molekul H₂ berada pada posisi *top* bila dibandingkan dengan posisi *hollow* dan *bridge* terhadap atom karbon menyebabkan kontribusi elektron dari orbital π terhadap orbital σ lebih mudah terjadi.

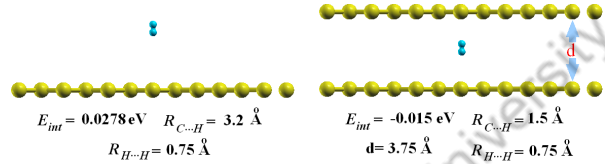
4.2.2 Relaksasi Geometri Interaksi H₂-Grafit

Relaksasi atau optimisasi geometri dari sistem interaksi H₂-grafit ini akan menghasilkan data yang penting untuk menentukan sifat struktur elektronik pita energi, *density of state* dan *charge density differences* interaksi H₂-grafit.

Pada Gambar 4.8 dijelaskan perbedaan antara interaksi H₂ pada permukaan grafit dan dua lapis grafit. Pada interaksi dengan permukaan grafit, molekul H₂ lebih bebas bergerak sehingga jarak interaksinya dengan grafit adalah lebih jauh dari pada di antara dua lapis grafit. Hal ini menyebabkan ada beberapa perbedaan sifat dari kedua sistem

ini khususnya pada struktur elektron dan kerapatan muatannya, untuk tahap perhitungan berikutnya.

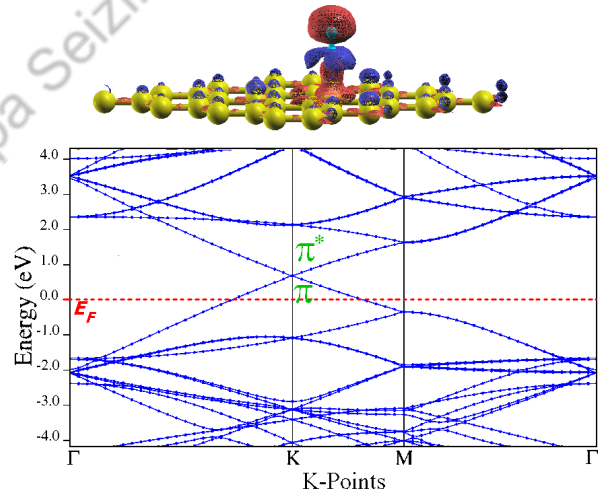
Gambar 4.8: (Kiri) Sistem H₂/permukaan grafit. (Kanan) Sistem H₂/dua lapis grafit.



4.2.3 Grafit sebagai Permukaan

Hasil relaksasi geometri untuk sistem molekul H₂ pada permukaan grafit, yaitu pada Gambar 4.9 (Atas), memunculkan sifat kebolehpolaran molekul H₂ dan diungkapkan dengan model *charge density differences* berupa *isosurface*. Sifat ini ditandai dengan warna merah pada ujung atas molekul H₂ yang menunjukkan pertambahan kerapatan elektron, dan terjadi pengurangan kerapatan elektron atau bersifat positif pada ujung bawah molekul hidrogen.

Gambar 4.9: (Atas) Model *isosurface* permukaan grafit. (Bawah) Struktur pita energi dengan BZ: $\Gamma - K - M - \Gamma$. Energi Fermi pada level 0 eV.



Sifat kebolehpolaran molekul H₂ sebagai akibat dari kontribusi elektron permukaan grafit terhadap ikatan H-H ini bukanlah merupakan

proses hibridisasi antara orbital π grafit terhadap ikatan σ molekul H_2 . Kerapatan elektron π dari permukaan grafit yang tampak menonjol tepat di ujung bawah molekul H_2 yang bersifat positif ini menghasilkan proses adsorpsi fisik yang cukup kuat pada ujung bawah molekul H_2 dengan permukaan grafit.

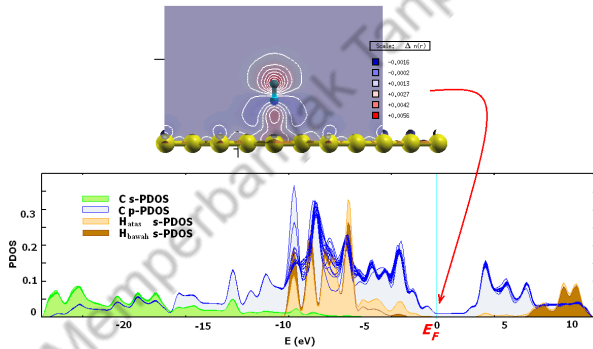
Pada sistem interaksi H_2 dengan permukaan grafit, distribusi muatan ini diungkapkan dengan Persamaan 4.5.

$$\Delta\rho_{H_2/grafit} = \rho_{H_2/grafit} - (\rho_{H_2} + \rho_{grafit}) \quad (4.5)$$

dengan $\Delta\rho_{H_2/grafit}$ sebagai distribusi muatan kerapatan elektron total dari sistem interaksi $H_2/grafit$, $\rho_{H_2/grafit}$ sebagai muatan kerapatan elektron sistem interaksi $H_2/grafit$, ρ_{H_2} sebagai muatan kerapatan elektron H_2 , dan ρ_{grafit} sebagai muatan kerapatan elektron grafit.

Charge density differences baik dalam bentuk *isosurface* maupun kontur, adalah selisih dari distribusi kerapatan elektron untuk interaksi sistem interaksi molekul H_2 terhadap permukaan grafit.

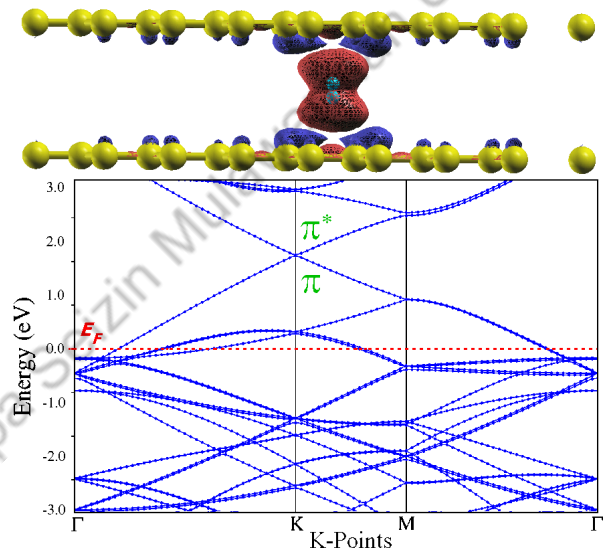
Bentuk struktur elektronik pita energi untuk sistem ini yang sangat dipengaruhi oleh menurunnya energi Fermi akibat kehadiran molekul H_2 , dan dapat dilihat pada Gambar 4.9 (Bawah). Penurunan energi Fermi ini mengakibatkan tingkat energi HOMO dan LUMO mengalami kenaikan hingga melampaui harga energi Fermi, sebesar 0.78 eV. Kondisi pita energi ini juga menunjukkan sifat permukaan grafit yang berkarakter positif akibat terjadinya kontribusi orbital π dari permukaan grafit ke ujung bawah molekul H_2 di daerah energi valensi. Interaksi ini menghasilkan adsorpsi kimia yang cukup kuat dan stabil.



Gambar 4.10: (Atas) PDOS molekul hidrogen pada model permukaan grafit, yang menunjukkan sifat kebolehpolaran molekul H_2 . (Bawah) Bentuk kontur vertikal kerapatan elektron molekul hidrogen pada model permukaan grafit.

Gambaran bentuk *isosurface* dan kurva pita energi di atas, didukung dengan bentuk PDOS yang menunjukkan bergeser ke arah bawah

Gambar 4.11: (Atas) Model dua lapis grafit penyimpan molekul hidrogen. (Bawah) Struktur pita energi dengan BZ: $\Gamma - K - M - \Gamma$. Energi Fermi pada level 0 eV (Gunawan dkk., 2010).



energi Fermi dan tingkat-tingkat energi semua orbital yang terlibat. Pada Gambar 4.10 (Atas) menunjukkan proses sifat kebolehpolaran molekul H₂ tersebut terjadi pada daerah energi valensi yaitu pada daerah -7 eV hingga -5 eV. Kehadiran elektron σ molekul H₂ pada sistem ini juga mengakibatkan orbital π cincin karbon menjadi tidak seragam, baik kerapatan maupun energinya. Pada tingkat energi konduksi tampak ada kerapatan elektron dari molekul H₂, namun bentuk PDOS ini tidak saling *overlap* dengan orbital π^* dari grafit. Keadaan ini menunjukkan bahwa tidak terjadi pengisian kerapatan elektron oleh orbital π^* , sehingga dari bentuk PDOS ini bukanlah bentuk hibridisasi.

Pada Gambar 4.10 (Bawah) menunjukkan gambaran tentang *charge density differences* berupa kontur vertikal kerapatan elektron, yang menjelaskan model *isosurface* dengan nilai kualitatif kerapatan elektronnya. Model kontur kerapatan elektron ini menjelaskan terjadi kehilangan muatan elektron pada ikatan H-H dengan bentuk mengarah ke permukaan grafit dengan tanda warna biru sebesar $-0.16 \text{ e}/\text{\AA}$. Ujung bawah dari molekul H₂ ini menjadi bersifat positif, yang berinteraksi dengan kerapatan orbital π dari pada posisi *top* grafit yang bersifat negatif. Orbital σ pada ikatan H-H menjadi lemah dengan ditandai dengan warna merah sebesar $0.56 \text{ e}/\text{\AA}$, menuju ujung atas molekul H₂.

4.2.4 Grafit sebagai Model Penyimpanan Hidrogen

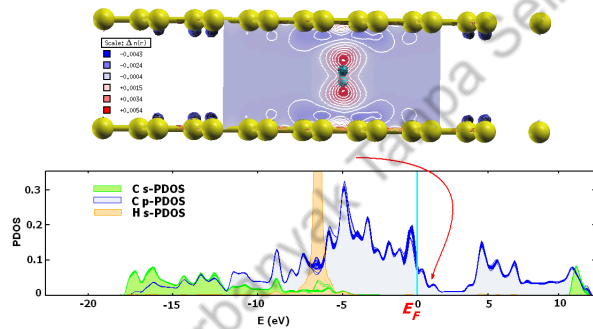
Bila kita lihat Gambar 4.11, maka hasil yang berbeda dengan grafit model permukaan, maka perhitungan hasil relaksasi geometri untuk sistem molekul H_2 pada dua lapis grafit menghasilkan bentuk yang simetris dan tidak memunculkan sifat kebolehpolaran molekul H_2 . Hasil ini diungkapkan dengan model *charge density differences* berupa *isosurface*, yang dapat diungkapkan pada Gambar 4.11 (Atas).

Sifat non-polar dari molekul H_2 ini ditandai dengan warna merah pada terpusat pada ikatan molekul H_2 yang menunjukkan pertambahan kerapatan elektron, dan warna biru di sekitar luar molekul H_2 pada kedua lapisan grafit. Distribusi muatan ini diungkapkan dengan Persamaan 4.6.

$$\Delta\rho_{H_2/grafit2} = \rho_{H_2/grafit2} - (\rho_{H_2} + \rho_{grafit2}) \quad (4.6)$$

dengan $\Delta\rho_{H_2/grafit2}$ sebagai distribusi muatan kerapatan elektron total dari sistem interaksi $H_2/grafit$ dua lapis, $\rho_{H_2/grafit2}$ sebagai muatan kerapatan elektron sistem interaksi $H_2/grafit$ dua lapis, dan $\rho_{grafit2}$ sebagai muatan kerapatan elektron grafit dua lapis.

Bentuk struktur elektronik pita energi untuk sistem ini juga menghasilkan penurunan energi Fermi sebesar 1.67 eV, dimana nilai ini lebih besar dari pada sistem interaksi molekul H_2 pada permukaan grafit.



Gambar 4.12: (Atas) Bentuk kontur vertikal kerapatan elektron molekul hidrogen pada model dua lapis grafit. (Bawah) PDOS molekul hidrogen pada model dua lapis grafit, dengan dominasi elektron π di atas energi Fermi (Gunawan dkk., 2010).

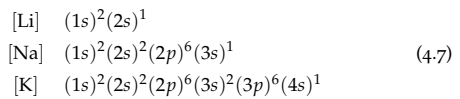
Kenaikan tingkat energi HOMO dan LUMO juga mengalami kenaikan hingga melampaui harga energi Fermi, yang menunjukkan adanya kontribusi kerapatan elektron dari kedua lapis grafit, dapat dilihat pada Gambar 4.11 (Bawah). Harga ini lebih tinggi bila dibandingkan dengan sistem interaksi molekul H_2 dengan permukaan grafit. Kontribusi orbital π dari permukaan grafit ke molekul hidrogen, tidak merubah sifat pada ikatan σ , namun terpengaruh oleh kontribusi orbital π dari dua

sisi permukaan grafit. Kerapatan yang dimetris pada kedua ujung atas dan ujung bawah molekul H₂ ini menghasilkan keadaan molekul H₂ yang bersifat netral (Gunawan et al. 2010).

Charge density differences berupa kontur vertikal kerapatan elektron, pada Gambar 4.12 (Atas), menunjukkan kehilangan muatan elektron yang merupakan kontribusi orbital atom karbon dari kedua permukaan grafit kepada molekul H₂ pada warna biru sebesar -0.43 e/Å, dan kelebihan elektron pada molekul H₂ akibat kontribusi orbital atom ini berupa warna merah sebesar 0.54 e/Å. Fakta ini, didukung dengan bentuk PDOS yang bergeser ke arah bawah energi Fermi, yaitu akibat terjadinya dua proses *charge density differences* yang seragam pada daerah valensi yaitu -7 eV hingga -5 eV, dapat dilihat pada Gambar 4.12 (Bawah). Kehadiran elektron σ molekul H₂ pada sistem ini juga mengakibatkan orbital π cincin karbon menjadi tidak seragam, baik kerapatan maupun energinya (Gunawan et al. 2010).

4.3 Graphite Intercalated Compounds

Graphite Intercalated Compounds (GICs) adalah grafit yang terinterkalat oleh logam, misalnya logam alkali (Li, Na, dan K), dimana yang menjadi interkalat pada permukaan dan lapisan grafit masing-masing memiliki konfigurasi elektron yang diungkapkan pada Persamaan 4.7 sebagai berikut:



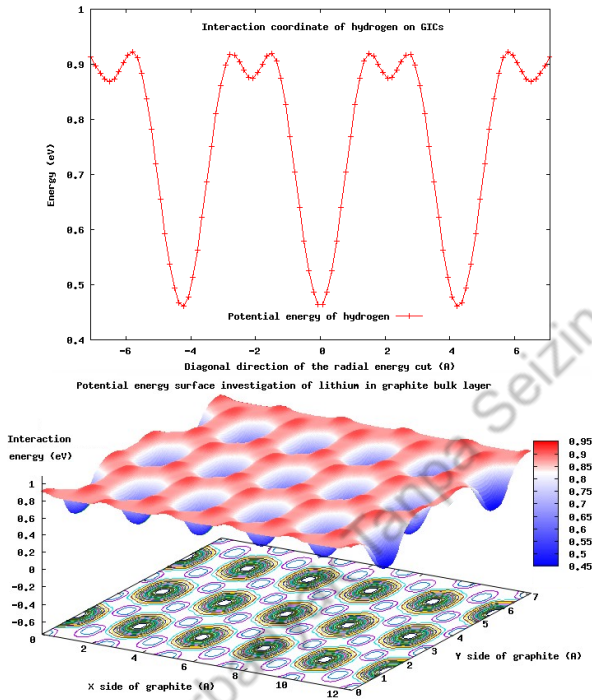
Ketiga konfigurasi dari setiap atom alkali ini sangat mempengaruhi proses interaksi dengan permukaan grafit khususnya pada elektron valensi pada tingkat energi HOMO dan tingkat energi LUMO masing-masing. Interaksi antara atom alkali dengan grafit juga sangat dipengaruhi sifat keelektronegatifan atom alkali dan sifat resonansi cincin karbon pada grafit.

4.3.1 Investigasi Permukaan Energi Potensial

Untuk meningkatkan kapasitas grafit sebagai penyimpan hidrogen, maka dilakukan perhitungan pada grafit yang diinterkalasi oleh logam yang memiliki kemampuan sebagai logam interkalat, yang kemudian dikenal sebagai sistem GICs. Hal ini adalah karena *doping* atau metalisasi grafit akan menambah jarak antar lapisan dan akan meningkatkan kestabilan molekul hidrogen dalam media grafit.

Pada tahap ini sekaligus akan dibandingkan kemampuan tiga jenis logam alkali yaitu logam litium (Li), sodium (Na) dan potassium (K) sebagai GICs terbaik. Hasil perhitungan komputasi berupa relaksasi geometri untuk ketiga sistem GICs, akan digunakan dalam investigasi permukaan energi potensial.

Seperti halnya dengan investigasi PES untuk sistem H₂-grafit, maka investigasi PES untuk sistem interaksi yang lebih kompleks dari sistem H₂-grafit di atas.



Gambar 4.13: (Atas) Kurva energi potensial logam Li dengan menarik garis diagonal permukaan energi potensialnya. (Bawah) Investigasi permukaan energi potensial atom Li pada permukaan grafit.

Investigasi PES untuk sistem interaksi logam alkali dengan permukaan grafit juga dilakukan melalui penelusuran (*scanning*) secara menyeluruh pada banyak titik permukaan grafit (dibatasi hanya 117 titik), yang hasilnya dapat dilihat pada Gambar 4.13, Gambar 4.14, dan Gambar 4.15, berturut-turut. Investigasi ini sangat diperlukan untuk meninjau pada posisi apa ketiga logam alkali tersebut stabil di permukaan grafit. Berikut adalah metode perhitungan untuk memperoleh

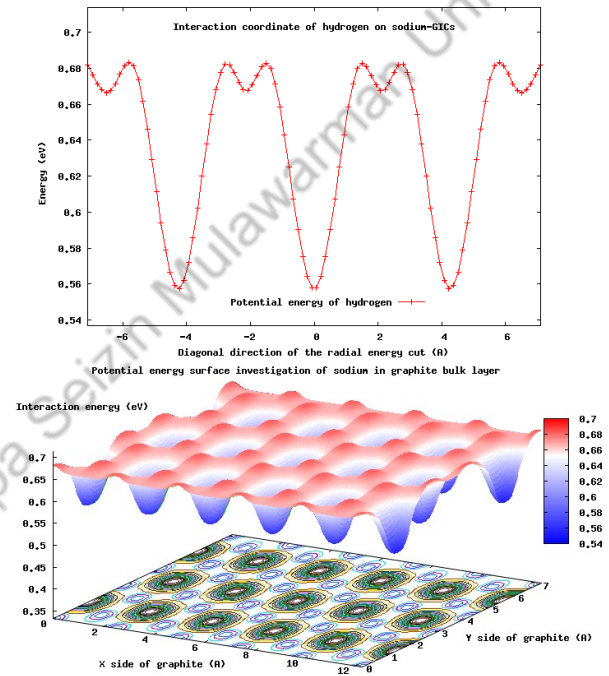
bentuk potensialnya:

$$E_{int(A/grafit)} = E_{A/grafit} - (E_A + E_{grafit}) \quad (4.8)$$

$A = \text{Li, Na, dan K}$

dengan $E_{int(A/grafit)}$ sebagai energi interaksi sistem alkali-grafit, $E_{A/grafit}$ sebagai energi total hasil perhitungan kimia kuantum pada sistem alkali-grafit, dan E_A sebagai energi atom alkali secara tunggal.

Gambar 4.14: (Atas) Kurva energi potensial logam Na dengan menarik garis diagonal permukaan energi potensialnya. (Bawah) Investigasi permukaan energi potensial atom Na pada permukaan grafit.



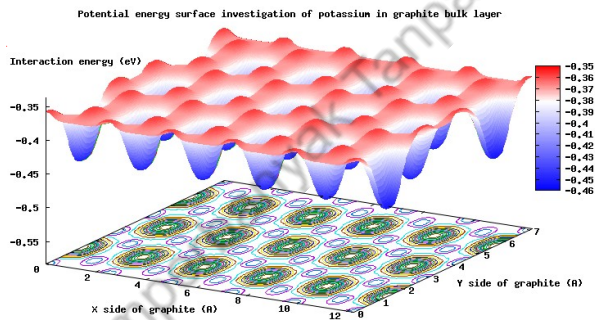
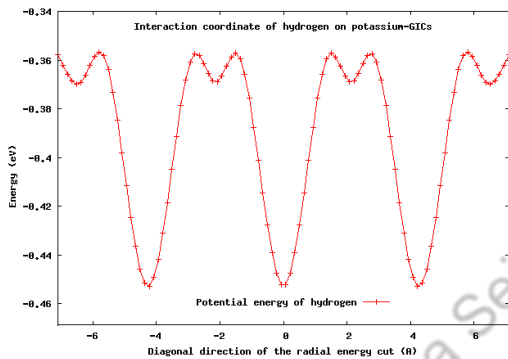
Hasil perhitungan melalui Persamaan 4.8 dihasilkan bentuk investigasi bentuk permukaan energi potensial (PES) untuk setiap logam alkali, lihat Gambar 4.13, Gambar 4.14, dan Gambar 4.15, berturut-turut.

Pada Tabel 4.2, investigasi untuk semua posisi dalam luasan bidang permukaan grafit menghasilkan posisi *hollow* adalah paling rendah energi interaksinya, bila dibandingkan dengan posisi *bridge* maupun *top* yang memiliki harga jarak lebih besar dan energi interaksi lebih besar. Pola kurva yang diperoleh menunjukkan bahwa untuk semua

logam alkali memiliki pola kurva yang sama.

Alkali	d (Å)			E_a (eV)		
	Top	Bridge	Hollow	Top	Bridge	Hollow
Li	2.0	2.0	1.7	0.92	0.87	0.46
Na	2.4	2.4	2.3	0.68	0.665	0.555
K	2.75	2.6	2.6	-0.36	-0.37	-0.455

Pola lembah dan bukit dari ketiga permukaan energi potensial pada Gambar 4.13 (Bawah), Gambar 4.14 (Bawah), dan Gambar 4.15 (Bawah) yang identik menunjukkan bahwa untuk posisi yang sama akan menghasilkan pola energi yang juga identik.



Tabel 4.2: Perhitungan Interaksi Logam Alkali pada Permukaan Grafit: Jarak Interaksi d , dan Energi interaksi E_a .

Gambar 4.15: (Atas) Kurva energi potensial logam K dengan menarik garis diagonal permukaan energi potensialnya. (Bawah) Investigasi permukaan energi potensial atom K pada permukaan grafit.

Energi interaksi logam alkali pada permukaan grafit, secara berturut-turut diungkapkan pada Persamaan 4.9.

$$E_{(A/grafit)-top} > E_{(A/grafit)-bridge} > E_{(A/grafit)-hollow} \quad (4.9)$$

dengan $E_{(A/grafit)-top}$ sebagai energi interaksi atom alkali di atas atom karbon grafit, $E_{(A/grafit)-bridge}$ sebagai energi interaksi atom alkali di atas ikatan dua atom karbon, dan $E_{(A/grafit)-hollow}$ sebagai energi interaksi atom alkali di atas cincin grafit.

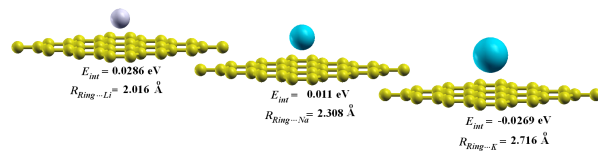
Hasil ini berbeda dengan hasil dari interaksi molekul hidrogen di permukaan grafit, yaitu pada semua interaksi atom alkali menghasilkan posisi *hollow* sebagai posisi stabil pada permukaan grafit, sedang interaksi molekul hidrogen menghasilkan posisi *top* sebagai posisi stabil pada permukaan grafit. Perbedaan jari-jari dan sifat elektronegatifan dari molekul H_2 , dan ketiga atom alkali ini menghasilkan perbedaan posisi stabil pada tiap permukaan grafit. Kontribusi orbital π dari atom karbon permukaan grafit terhadap ujung bawah molekul H_2 lebih stabil bila dibandingkan dengan kontribusi orbital π yang berasal dari cincin karbonnya. Hal ini karena ukuran atom hidrogen yang lebih kecil akan dengan mudah berada di atas awan elektron π atom karbon. Kontribusi orbital atom alkali terhadap permukaan grafit lebih stabil di daerah awan elektron π cincin karbon bila dibandingkan dengan di atas atom karbonnya. Hal ini karena resonansi awan elektron π cincin karbon juga memberi kestabilan dan kontribusi orbital π pada interaksi dan kontribusi orbital atom alkali tersebut.

Penjelasan yang lebih mendalam terutama penjelasan kontribusi orbital atom dari sistem interaksi alkali dengan grafit, akan disampaikan pada bagian selanjutnya dengan melihat hasil perhitungan kurva pita energi dan PDOS sistem tersebut.

4.3.2 Relaksasi Geometri Sistem GICs

Relaksasi atau optimisasi geometri dari sistem interaksi GICs untuk masing-masing interkalat logam alkali (Li, Na, dan K) ini menghasilkan data yang penting untuk menentukan sifat struktur elektronik pita energi, *density of state* dan *charge density differences* interaksi GICs. Ketiga interkalat ini menghasilkan pola posisi interaksi yang sama yaitu stabil pada posisi *hollow* di atas cincin *ring* grafit, untuk model grafit permukaan.

Gambar 4.16: Relaksasi geometri untuk sistem : Li/grafit, Na/grafit, dan K/grafit: Model grafit permukaan.



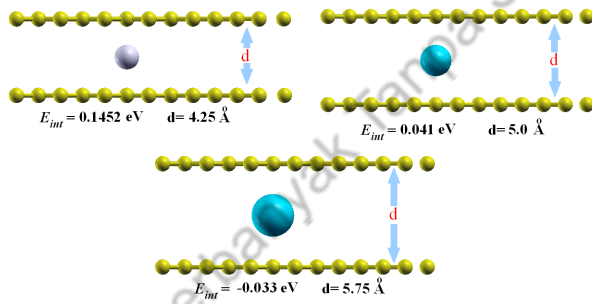
Untuk model dua lapis, hasil relaksasi geometrinya menghasilkan perubahan bentuk dari model grafit AB menjadi model grafit AA. Peru-

bahan bentuk ini adalah karena energi interaksi ketiga atom alkali yang stabil pada posisi *hollow* baik untuk cincin karbon grafit permukaan bawah maupun permukaan atasnya.

Pada Gambar 4.16 (Atas) menunjukkan perbedaan antara interaksi dari ketiga logam interkalat pada permukaan grafit. Perbedaan jari-jari logam alkali menyebabkan perbedaan jarak interaksinya dengan permukaan grafit. Jarak interaksi yang dihasilkan yaitu $R_{ring-alkali}$ sebesar 2.016 Å, 2.308 Å, dan 2.716 Å, untuk logam interkalat Li, Na, dan K, secara berturut-turut. Energi interaksi pada relaksasi geometri ketiga sistem ini adalah sebesar 0.0286 eV, 0.011 eV, dan -0.0269 eV untuk interkalat logam Li, Na, dan K, secara berturut-turut.

Pada Gambar 4.17 (Bawah) menunjukkan perbedaan antara interaksi dari ketiga logam interkalat pada model grafit dua lapis. Jarak interaksi yang dihasilkan yaitu $R_{ring-alkali}$ sebesar 2.125 Å, 2.50 Å, dan 2.875 Å, untuk logam interkalat Li, Na, dan K, secara berturut-turut. Energi interaksi pada relaksasi geometri ketiga sistem ini adalah sebesar 0.1452 eV, 0.041 eV, dan -0.033 eV untuk interkalat logam Li, Na, dan K, secara berturut-turut.

Hasil ini menunjukkan bahwa semakin besar sistem suatu perhitungan maka semakin rendah energi interaksinya sehingga semakin stabil geometrinya. Perhitungan relaksasi ini menjadi dasar bagi beberapa perbedaan sifat dari kedua sistem ini khususnya pada struktur elektron dan kerapatan muatannya, untuk tahap perhitungan berikutnya.

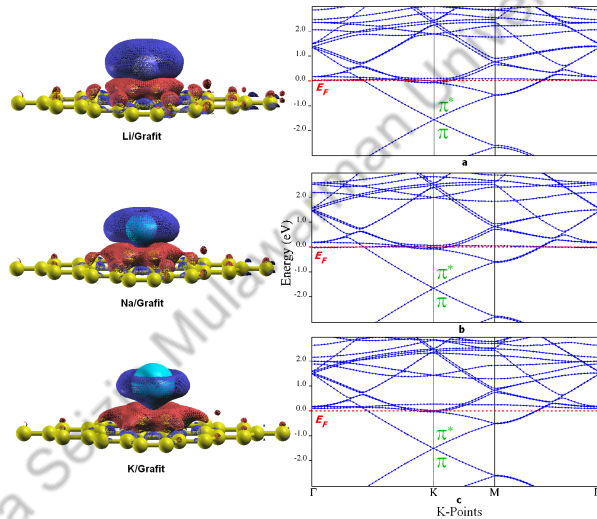


Gambar 4.17: Relaksasi geometri untuk sistem : Li/grafit, Na/grafit, dan K/grafit: Model grafit dua lapis penyimpan materi.

4.3.3 GICs sebagai Permukaan

Pemahaman GICs sebagai permukaan adalah untuk menunjang pemahaman model grafit sebagai materi penyimpan hidrogen, khususnya untuk menjelaskan proses interaksi antara logam alkali atau molekul

Gambar 4.18: (Kiri) *Charge density differences*, $\Delta\rho = \rho_{A/grafit} - (\rho_{grafit} + \rho_A)$, Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron. (Kanan) Struktur elektronik pita energi: (a) Li/grafit, (b) Na/grafit, and (c) K/grafit.



Perhitungan distribusi muatan elektron dengan konsep *charge density differences* pada sistem GICs ini dituangkan dalam Persamaan 4.10.

$$\Delta\rho_{A/grafit} = \rho_{A/grafit} - (\rho_A + \rho_{grafit}) \quad (4.10)$$

dengan $\Delta\rho_{A/grafit}$ sebagai distribusi muatan kerapatan elektron total dari sistem interaksi alkali/grafit, $\rho_{A/grafit}$ sebagai muatan kerapatan elektron sistem interaksi alkali/grafit, dan ρ_A sebagai muatan kerapatan elektron alkali.

Dari gambaran bentuk *isosurface* seperti tampak pada Gambar 4.18 (Kiri), maka dapat dibandingkan perubahan dari model *charge density differences* untuk sistem interaksi antara atom alkali (Li, Na, dan K) pada permukaan grafit, dengan meninjau perubahan warnanya.

Perbandingan besar sifat ionisasi dari ketiga atom alkali yang sudah difahami dengan baik menunjukkan bahwa atom K lebih mudah memberi kontribusinya pada permukaan grafit bila dibandingkan dengan atom Na dan selanjutnya dengan atom Li. Namun dari data

charge density differences diperoleh bahwa interaksi Li-grafit menghasilkan kontrobusi orbital atom yang lebih besar bila dibandingkan dengan interaksi pada Na-grafit dan selanjutnya pada interaksi K-grafit. Fakta ini menjelaskan adanya pengaruh kontribusi orbital resonansi cincin karbon permukaan grafit pada terhadap atom Li yang lebih besar dari pada terhadap atom Na, lihat pada Tabel 4.3. Pengaruh kontribusi orbital resonansi cincin karbon permukaan grafit pada terhadap atom K tidak terjadi. Kekosongan rapat muatan, yang ditunjukkan dengan warna biru, pada interaksi Li-grafit juga menghasilkan nilai yang lebih besar bila dibandingkan dengan interaksi Na-grafit dan K-grafit.

Pola Kontribusi	Peningkatan E_F	Kontribusi Orbital Atom (Merah)/(Biru)	Metalisasi Grafit
Li-grafit	1.558	0.48/-0.31	tinggi
Na-grafit	1.567	0.38/-0.21	tinggi
K-grafit	1.542	0.31/-0.14	rendah

Tabel 4.3: Total Kontribusi Orbital Atom untuk Interaksi Logam Alkali pada Permukaan Grafit.

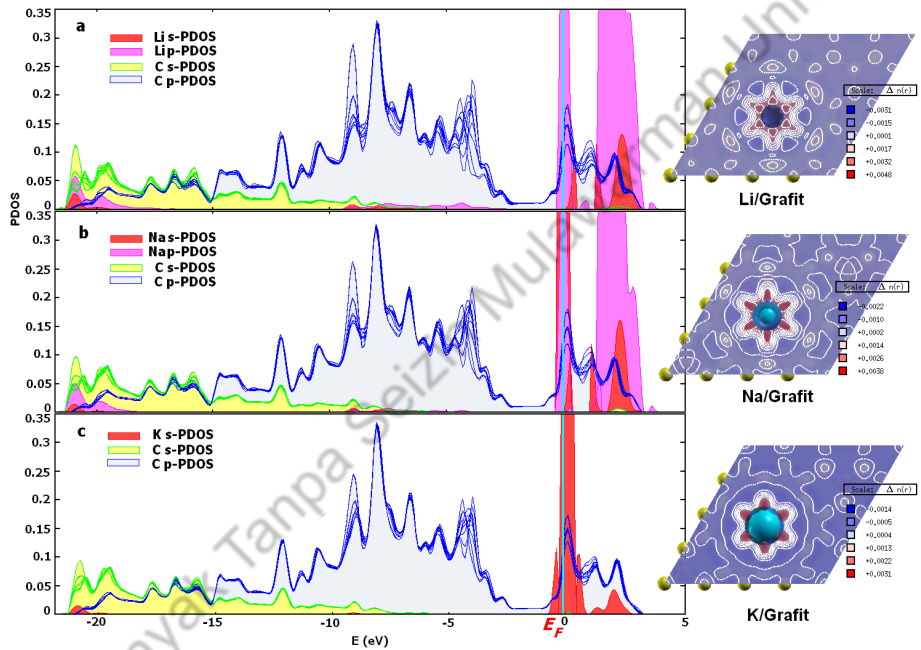
Pada Gambar 4.18 (Kanan), secara umum, ketiga bentuk pita energi akibat kehadiran atom alkali menghasilkan penurunan energi HOMO dan LUMO dengan nilai peningkatan yang relatif sama terhadap titik energi Fermi (E_F). Bentuk pita energi ini akan menghasilkan sifat materi interkalat ini berupa peningkatan proses semi-logam grafit. Hal ini menunjukkan sifat grafit sebagai material konduktor akibat mudahnya elektron mengalir antar atom karbon melalui interaksi tingkat energi elektron dari orbital $\pi - \pi^*$ pada titik bersimetri tinggi K .

Pada Gambar 4.19 (Kiri), kurva PDOS untuk ketiga interaksi logam menjelaskan peranan masing-masing orbital yang terlibat dalam kontribusi orbital atom berbeda antara satu logam dengan yang lainnya. Untuk masing-masing interaksi logam alkali pada permukaan grafit dapat dilihat pada Tabel 4.4.

Alkali	Interaksi Orbital Atom	Hibridisasi		
		Daerah Valensi	Titik Energi Fermi	Daerah Konduksi
Li	$\sigma\text{-C} \cdots 2s\text{-Li}$	$2s - \sigma$	-	-
	$2p\text{-Li}$	$2p - \sigma$	-	-
	$\pi\text{-C} \cdots 2s\text{-Li}$	-	-	$2s - \pi^*$
	$2p\text{-Li}$	-	$2p - \pi^*$	$2p - \pi^*$
Na	$\sigma\text{-C} \cdots 3s\text{-Na}$	$3s - \sigma$	-	-
	$3p\text{-Na}$	$3p - \sigma$	-	-
	$\pi\text{-C} \cdots 3s\text{-Na}$	-	$3s - \pi^*$	$3s - \pi^*$
	$3p\text{-Na}$	-	$3p - \pi^*$	$3p - \pi^*$
K	$\sigma\text{-C} \cdots 4s\text{-K}$	$4s - \sigma$	-	-
	$\pi\text{-C} \cdots 4s\text{-K}$	-	$4s - \pi^*$	$4s - \pi^*$

Tabel 4.4: Hibridisasi Orbital dari Logam Alkali dengan Permukaan Grafit.

Pada kurva PDOS dapat diperhatikan perbedaan interaksi pembentukan hibridisasi antara ketiga atom alkali terhadap permukaan grafit yang dengan rinci menjelaskan perbedaan bentuk *charge density differences* di atas. Analisa kurva PDOS ini menunjukkan adanya peranan orbital *p* untuk konfigurasi atom Li dan Na, dimana peranan orbital *p* ini sangat penting dalam peningkatan nilai *charge density differences* sistemnya dibandingkan dengan tidak ada peranan orbital *p* dari atom K.



Gambar 4.19: (Kiri) Kurva PDOS untuk semua sistem interaksi GICs (a, b, dan c), dengan alkali Li, Na, dan K, secara berturut-turut. Titik energi Fermi, (E_F), diposisikan pada nilai nol eV. (Kanan) *Charge density differences*, $\Delta\rho = \rho_{A/grafit} - (\rho_{grafit} + \rho_A)$. Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron.

Pembagian daerah energi kurva PDOS sangat membantu memahami semua perbedaan sistem interaksi alkali-grafit, dimana ketiga daerah energi itu terdiri dari daerah energi valensi, titik energi Fermi dan daerah energi konduksi.

Daerah energi valensi pada ketiga sistem interaksi alkali-grafit menghasilkan bentuk yang identik dimana terdapat dominasi kerapatan muatan yang sangat kuat untuk kontribusi orbital π dan σ dari permukaan grafit serta terdapat nilai kerapatan elektron yang kecil pada pemben-

tukkan hibridisasi $2s - \sigma$ dan $2p - \sigma$, $3s - \sigma$ dan $3p - \sigma$, serta $4s - \sigma$ hasil kontribusi orbital bersama antara atom Li, Na, dan K dengan permukaan grafit, secara berturut-turut. Pembentukan hibridisasi pada daerah ini tidak memberi nilai yang signifikan terhadap nilai *charge density differences* sistem masing-masing.

Pada titik energi Fermi untuk ketiga sistem interaksi alkali-grafit sama-sama menghasilkan pembentukan hibridisasi yang cukup signifikan, dan memberi nilai *charge density differences* untuk sistem masing-masing. Pembentukan hibridisasi $2p - \pi^*$, $3s - \pi^*$ dan $3p - \pi^*$, serta $4s - \pi^*$ hasil kontribusi orbital bersama antara atom Li, Na, dan K dengan permukaan grafit, secara berturut-turut. Dominasi hibridisasi di daerah ini, menyebabkan energi Fermi menjadi lebih tinggi sehingga tingkat energi HOMO dan LUMO menjadi lebih rendah, dari sistem tanpa kehadiran atom alkali pada perhitungan sebelumnya. Kondisi ini memberi peluang untuk terjadinya interaksi suatu molekul hidrogen menjadi lebih mudah. Kondisi ini juga mengakibatkan terisinya kekosongan elektron pada struktur elektron pita energi grafit dan menyebabkan metalisasi sifat semi-logam dari grafit.

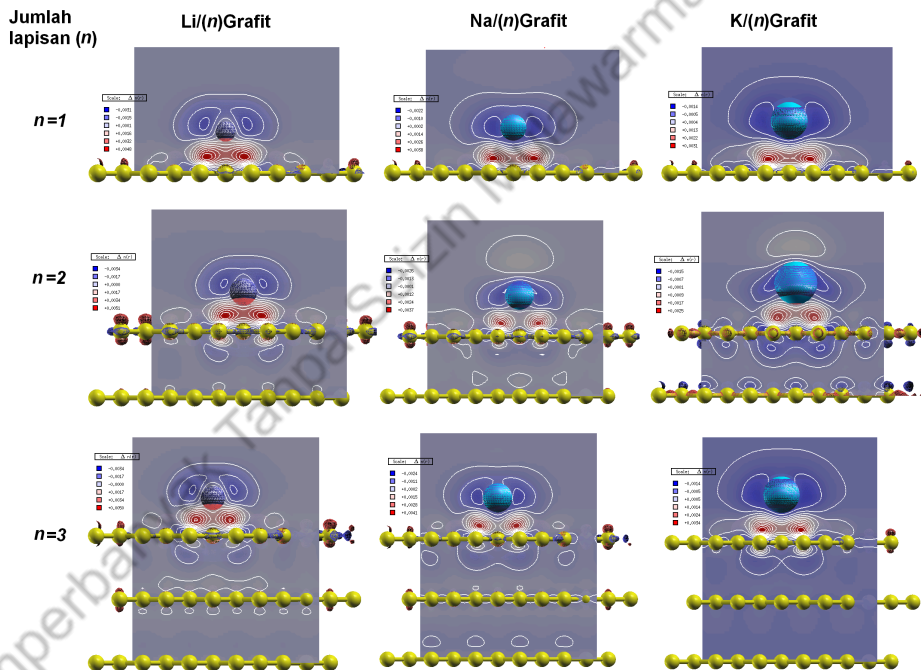
Daerah energi yang sangat penting lainnya adalah daerah energi konduksi, dimana pada daerah ini proses hibridisasi yang terjadi memberi nilai *charge density differences* yang sangat signifikan. Dominasi kuat pada pembentukan hibridisasi $2s - \pi^*$ dan $2p - \pi^*$, $3s - \pi^*$ dan $3p - \pi^*$, dari hasil kontribusi orbital bersama antara atom Li dan Na dengan permukaan grafit. Namun untuk hibridisasi $4s - \pi^*$ dari hasil kontribusi orbital bersama antara atom K dengan permukaan grafit memberi nilai kerapatan elektron yang kecil. Secara umum, kontribusi orbital atom bersama ini menyebabkan logam alkali lebih bersifat kation dari kondisi sebelumnya.

Dari gambaran bentuk kontur *charge density differences* seperti tampak pada Gambar 4.19 (Kanan), maka dapat ditentukan harga perubahan dari model *charge density differences* untuk sistem interaksi antara atom alkali (Li, Na, dan K) pada permukaan grafit. Pengaruh interaksi berupa kontribusi orbital bersama atom Li dan orbital π dan π^* resonansi cincin karbon permukaan grafit adalah sebesar $0.48 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $0.38 \text{ e}/\text{\AA}^3$ dan $0.31 \text{ e}/\text{\AA}^3$ untuk sistem Li-grafit, Na-grafit, dan K-grafit, yang ditandai dengan warna merah, secara berturut-turut. Fakta ini didukung dengan data warna biru yang menunjukkan kekosongan kerapatan muatan elektron sebesar $-0.31 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $-0.21 \text{ e}/\text{\AA}^3$, dan $-0.14 \text{ e}/\text{\AA}^3$, untuk interaksi Li-grafit, Na-grafit, dan K-grafit, secara berturut-turut. Nilai kekosongan rapat muatan yang lebih besar menunjukkan adanya peran kontribusi orbital atom yang lebih besar sehingga kebolehdjian terjadinya pengisian rapat muatan pada tingkat energi HOMO dan LUMO dari konfigurasi elektron tiap atom alkali semakin besar, yang ditunjukkan pada Tabel 4.4.

Nilai kontribusi orbital atom yang terjadi untuk setiap kehadiran logam alkali terhadap permukaan grafit yang menghasilkan pola menurun untuk Li, Na, dan K, secara berturut-turut, dapat teramati dari pola semakin lemahnya kontribusi orbital atomnya. Hal ini juga ditunjukkan dengan semakin besarnya energi interaksi untuk setiap atom Li, Na, dan K, secara berturut-turut.

4.3.4 Perbandingan Interaksi Alkali pada Lapisan GICs

Untuk lebih memahami pengaruh interaksi logam alkali pada permukaan grafit maka diperlukan perbandingan sistem ini untuk berbagai lapisan permukaan grafit.



Gambar 4.20: Perbandingan charge density differences untuk ketiga logam alkali pada grafit sebagai GICs (*grafit intercalated compounds*).

Perhitungan hasil relaksasi geometri untuk sistem lapis grafit dua dan tiga untuk setia logam alkali interkalat sangat berpengaruh pada sifat elektroniknya. Hal yang sama seperti pada sistem permukaan satu

lapis grafit di atas, maka ketiga interkalat ini menghasilkan pola posisi interaksi yang sama yaitu stabil pada posisi *hollow* di atas cincin *ring* grafit dan dengan jarak inateraksi yang sama yaitu $R_{ring...alkali}$ sebesar 2.016 Å, 2.308 Å, dan 2.716 Å, untuk logam interkalat Li, Na, dan K, secara berturut-turut.

Energi interaksi pada relaksasi geometri untuk dua dan tiga lapisan grafit adalah berbeda kestabilan geometri satu dengan yang lainnya. Untuk sistem dua lapis grafit energi interaksi kestabilan sebesar 0.0189 eV, 0.0005 eV, dan -0.0351 eV sedangkan untuk sistem tiga lapisan grafit diperoleh energi interaksi sebesar 0.0169 eV, -0.0015 eV, dan -0.0306 eV, untuk interkalat logam Li, Na, dan K, secara berturut-turut.

Gambar 4.20 menunjukkan perbedaan bentuk *charge density differences* untuk masing-masing pengaruh interaksi dari ketiga logam alkali untuk setiap jumlah lapisan grafit. Pola kontribusi orbital atom yang sama terjadi untuk setiap jumlah lapisan grafit yang sama, dimana kontribusi orbital atom cenderung menurun untuk interkalat logam Li bila dibandingkan dengan Na dan K, dengan kontribusi orbital atom yang ditandai warna merah dan warna biru. Untuk sistem dua lapis grafit, kontribusi orbital atom sebesar $0.51 e/\text{Å}^3$, $0.37 e/\text{Å}^3$ dan $0.25 e/\text{Å}^3$, dan kekosongan rapat elektron sebesar $-0.34 e/\text{Å}^3$, $-0.26 e/\text{Å}^3$, dan $-0.15 e/\text{Å}^3$, untuk interaksi logam Li, Na, dan K, secara berturut-turut. Untuk sistem tiga lapis grafit, kontribusi orbital atom sebesar $0.50 e/\text{Å}^3$, $0.41 e/\text{Å}^3$ dan $0.34 e/\text{Å}^3$, dan kekosongan rapat elektron sebesar $-0.34 e/\text{Å}^3$, $-0.24 e/\text{Å}^3$, dan $-0.14 e/\text{Å}^3$, untuk interaksi logam Li, Na, dan K, secara berturut-turut.

Dari data di atas, maka pengaruh jumlah lapisan grafit pada sistem GICs menjadi hal yang penting diteliti. Jumlah tiga lapisan grafit yang berinteraksi dengan logam alkali, secara perhitungan komputasi, adalah cukup penting dalam mempelajari kontribusi orbital atom dari logam ke grafit. Keterlibatan lapisan ke-4 dan seterusnya pada perhitungan tidak diperlukan, karena pengaruh Li, Na, maupun K pada lapisan ke-3 sudah sangat kecil, apalagi pada lapis-lapis berikutnya.

4.3.5 GICs Model Penyimpan Materi H_2

Hasil perhitungan dari sistem GICs sebagai permukaan di atas menjadi dasar yang penting bagi perhitungan sifat kimia dan fisika untuk sistem GICs model penyimpanan hidrogen. Perhitungan relaksasi geometri sistem GICs ini berbeda untuk beberapa hal dibandingkan dengan sistem GICs permukaan.

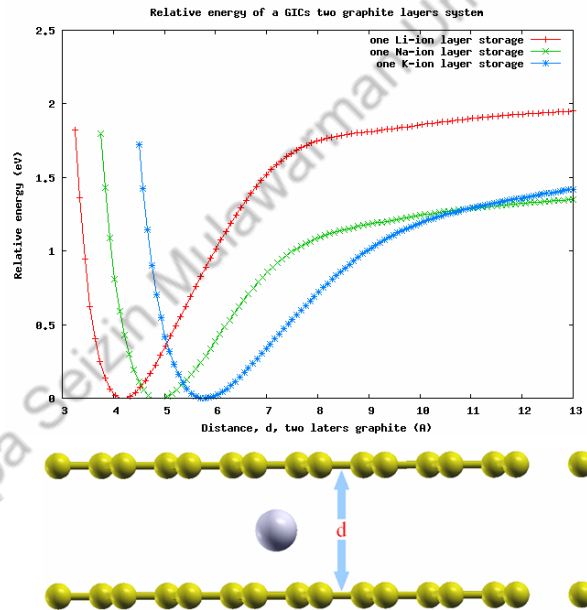
Interkalasi pada lapisan grafit oleh logam alkali, akan memperpanjang jarak antar lapisan grafit, dan tergantung pada jenis interkalatnya. Perbandingan ini dapat dilihat dari hasil perhitungan penelusuran (*scanning*) besaran energi interaksi secara vertikal untuk menentukan

energi relatif terbaik, E_{rel} , dan jarak terbaik, d (Jarak antar dua lapisan grafit), pada masing-masing logam alkali dengan menggunakan Persamaan 4.11 berikut:

$$E_{rel} = E_d - E_0 \quad (4.11)$$

dengan E_{rel} sebagai energi relatif untuk jarak antar lapisan grafit, d , E_d sebagai total energi elektronik pada jarak, d , E_0 sebagai nilai minimum untuk setiap E_d .

Gambar 4.21: Kurva E_{rel} terhadap jarak antar lapisan, d , pada GICs (Gunawan dkk., 2010).



Hasil perhitungan melalui Persamaan 4.11, menunjukkan secara jelas bahwa pengaruh jari-jari setiap logam alkali akan menghasilkan jarak antar lapisan, d , terbaik dengan energi relatif, E_{rel} , yang juga terbaik. Hal ini penting karena nilai E_{rel} terbaik yang diperoleh merupakan nilai energi yang paling rendah sehingga nilai jarak antar lapisan, d , juga adalah jarak terbaik, untuk setiap sistem Li, Na, dan K, secara berturut-turut. Hasil perhitungan di atas menjadi dasar perhitungan selanjutnya terutama perhitungan relaksasi geometri dan struktur elektron sistem GICs model dua lapis. Perbedaan harga E_{rel} , dan d ini dapat ditunjukkan melalui Gambar 4.21.

Perhitungan distribusi muatan elektron (*charge density differences*) pada sistem GICs ini diungkapkan dalam Persamaan 4.12 berikut:

$$\Delta\rho_{A/grafit2} = \rho_{A/grafit2} - (\rho_A + \rho_{grafit2}) \quad (4.12)$$

dengan $\Delta\rho_{A/grafit2}$ sebagai distribusi muatan kerapatan elektron total dari sistem interaksi alkali-grafit dua lapis, dan $\rho_{A/grafit2}$ sebagai muatan kerapatan elektron sistem interaksi alkali-grafit dua lapis. *Charge density differences* dalam bentuk *isosurface* untuk sistem ini tampak pada Gambar 4.22 (Kiri), yang mana perbandingan kontribusi orbital atom bersama untuk setiap interaksi atom alkali pada kedua lapisan grafit, secara umum, memiliki pola kontribusi orbital atom yang sama.

Pengaruh interaksi berupa kontribusi orbital atom Li dan kontribusi orbital resonansi cincin karbon grafit dua lapis adalah sebesar $0.51 \text{ e}/\text{\AA}^3$, yang ditandai dengan warna merah, lebih besar dibandingkan sistem Na-grafit dua lapis, yang kontribusi orbital atom Na dan kontribusi orbital resonansi cincin karbon grafit dua lapis ini adalah sebesar $0.28 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Hasil analisa *isosurface* sistem Li-grafit dua lapis ini juga menunjukkan nilai kontribusi orbital atom yang lebih besar dibandingkan sistem K-grafit dua lapis, dimana kontribusi orbital atom K dan kontribusi orbital resonansi cincin karbon grafit dua lapis adalah sebesar $0.14 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Kontribusi orbital atom yang berinteraksi pada sistem-sistem di atas juga didukung dengan data warna biru yang menunjukkan kerapatan muatan elektron yang kosong, yang nilai kekosongan rapat elektron sebesar $-0.56 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $-0.30 \text{ e}/\text{\AA}^3$, dan $-0.20 \text{ e}/\text{\AA}^3$, untuk interaksi Li, Na, dan K pada grafit dua lapis, secara berturut-turut (Gunawan et al. 2010).

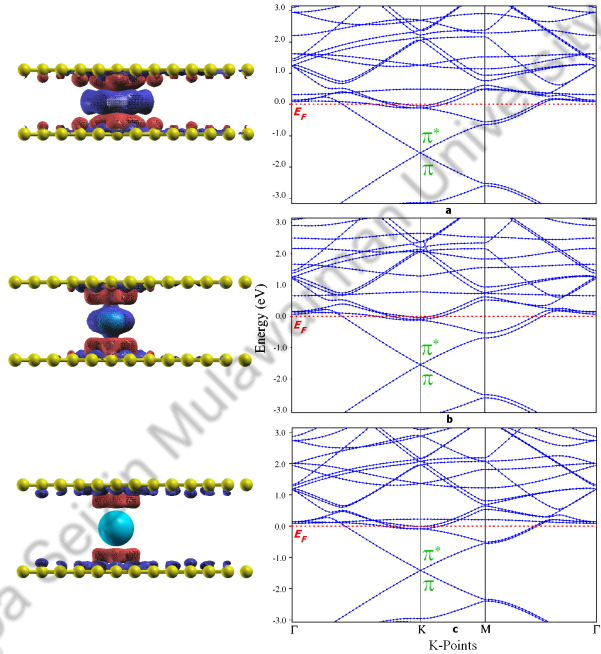
Perbedaan sifat kimia dan fisika serta pola kontribusi orbital atom, dari hasil perhitungan komputasi, yang cukup signifikan pada sistem GICs model dua lapis terhadap interaksi logam Li, Na, dan K ini dapat dilihat pada Tabel 4.5.

Pola Kontribusi	d	Peningkatan E_F	Kontribusi Orbital Atom (Merah)/(Biru)
grafit-Li-grafit	4.25	1.658	0.51/-0.56
grafit-Na-grafit	5.00	1.667	0.28/-0.30
grafit-K-grafit	5.75	1.642	0.14/-0.20

Tabel 4.5: Total Kontribusi Orbital Atom untuk Interaksi Logam Alkali pada Sistem GICs Dua Lapis.

Pada Gambar 4.22 (Kanan), titik energi Fermi (E_F) lebih tinggi dari pada tingkat energi HOMO dan LUMO, dengan penurunan energi yang lebih besar dari pada sistem GICs model permukaan. Hal ini menunjukkan semakin banyak pengaruh resonansi cincin karbon grafit maka semakin besar tingkat penurunan energi HOMO-LUMO pada kurva energi pitanya. Akibat semakin banyak resonansi cincin karbon grafit ini juga menghasilkan pelebaran pita energi untuk masing-masing

Gambar 4.22: (Kiri) Charge density differences, $\Delta\rho = \rho_{A/grafit2} - (\rho_{grafit2} + \rho_A)$, Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron. (Kanan) Struktur elektronik pita energi untuk sistem grafit dua lapis: (a) Li/grafit, (b) Na/grafit, and (c) K/grafit (Gunawan dkk., 2010).

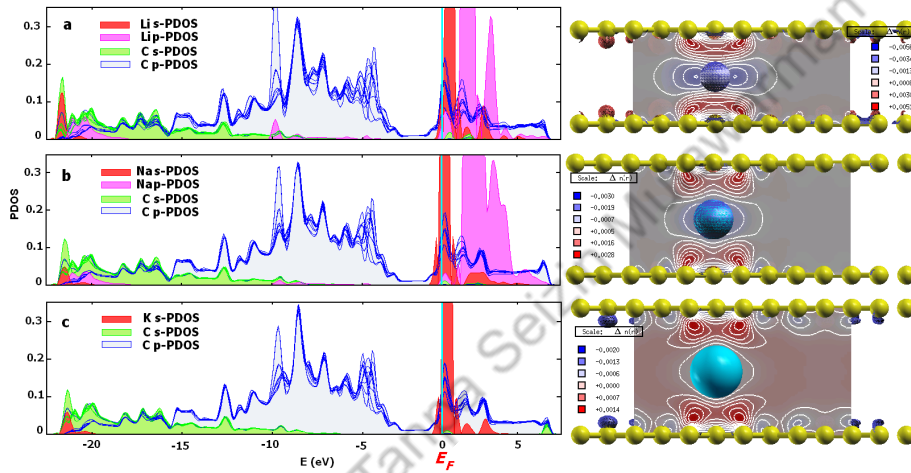


dimana pita-pita energi semakin rapat baik di atas maupun di bawah titik simetri.

Titik orbital $\pi - \pi^*$ ini lebih rendah dibandingkan dengan sistem GICs model permukaan, sehingga model GICs dua lapis lebih bersifat semi-logam. Perbedaan sifat semi-logam antara grafit model permukaan dengan model dua lapis ini sangat mempengaruhi sifat interaksi GICs dengan molekul H_2 , sebagai materi penyimpanan hidrogen (Gunawan et al. 2010).

Kurva PDOS untuk interaksi pada sistem alkali-grafit model dua lapis ditunjukkan pada Gambar 4.23 (Kiri), yang menjelaskan proses kontribusi orbital atom bersama baik dari setiap atom alkali maupun resonansi cincin karbon grafit dua lapis yang terlibat. Sama halnya dengan interaksi atom alkali dengan grafit model permukaan, maka

pada model grafit dua lapis ini juga menghasilkan perubahan pada konfigurasi elektron atom Li dan atom Na, dimana terjadi pengisian rapat orbital $2s$ -Li; $2p$ -Li dan $3s$ -Na; $3p$ -Na pada tingkat energi HOMO dan LUMO masing-masing. Demikian juga dengan pengaruh peranan resonansi cincin karbon dari grafit dua lapis tidak menghasilkan perubahan pada konfigurasi elektron atom K, sehingga kontribusi orbital atom adalah hanya dari orbital $4s$ -K tanpa orbital $4p$ -K untuk semua tingkat keadaan energinya. Perbedaan kurva PDOS untuk masing-masing interaksi logam alkali pada model grafit dua lapis, dapat dilihat pada Tabel 4.6.



Gambar 4.23: (Kiri) Kurva PDOS untuk semua sistem interaksi dua lapis GICs (a, b, dan c), dengan alkali Li, Na, dan K, secara berturut-turut. Titik energi Fermi, (E_F), diposisikan pada nilai nol eV. (Kanan) Charge density differences, $\Delta\rho = \rho_{A/grafit} - (\rho_{grafit} + \rho_A)$. Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron (Gunawan dkk., 2010).

Proses hibridisasi di daerah konduksi untuk interkalasi logam alkali pada sistem GICs dua lapis merupakan proses terjadinya kontribusi orbital bersama antara orbital atom alkali dengan resonansi cincin karbon grafit dua lapis dan menghasilkan orbital hibridisasi $2s - \pi^*$ dan $2p - \pi^*$, $3s - \pi^*$ dan $3p - \pi^*$, dan $4s - \pi^*$, untuk sistem Li-grafit dua lapis, Na-grafit dua lapis, dan K-grafit dua lapis, secara berturut-turut. Semua pembentukan hibridisasi ini memberi nilai *charge density differences* yang sangat signifikan. Pembentukan hibridisasi ini mengalami pelebaran daerah energinya, hal ini disebabkan oleh kuatnya kontribusi orbital π^* dua arah lapisan grafit, kecuali pada sistem K-grafit dua lapis. Hal ini terjadi karena pada sistem K-grafit dua lapis tidak melibatkan orbital $4p$.

Pelebaran kerapatan ini sangat mempengaruhi nilai *charge density*

differences pada sistem interaksinya. Secara umum, akibatnya logam alkali lebih bersifat kation dari kondisi sistem GICs model permukaan.

Tabel 4.6: Hibridisasi Orbital Logam Alkali dengan GICs Dua Lapis.

Alkali	Interaksi Orbital Atom	Hibridisasi		
		Daerah Valensi	Titik Energi Fermi	Daerah Konduksi
Li	$\sigma\text{-C}\cdots 2s\text{-Li}$	$2s - \sigma$	-	-
	$2p\text{-Li}$	$2p - \sigma$	-	-
	$\pi\text{-C}\cdots 2s\text{-Li}$	-	-	$2s - \pi^*$
	$2p\text{-Li}$	-	-	$2p - \pi^*$
Na	$\sigma\text{-C}\cdots 3s\text{-Na}$	$3s - \sigma$	-	-
	$3p\text{-Na}$	$3p - \sigma$	-	-
	$\pi\text{-C}\cdots 3s\text{-Na}$	-	$3s - \pi^*$	$3s - \pi^*$
	$3p\text{-Na}$	-	-	$3p - \pi^*$
K	$\sigma\text{-C}\cdots 4s\text{-K}$	$4s - \sigma$	-	-
	$\pi\text{-C}\cdots 4s\text{-K}$	-	-	$4s - \pi^*$

Proses hibridisasi di daerah Fermi ini tidak terjadi secara signifikan karena kerapatan elektron sangat rendah untuk sistem Li-grafit dua lapis dan K-grafit dua lapis. Pada daerah ini hanya menghasilkan pembentukan hibridisasi $3s - \pi^*$ yang berasal dari kontribusi orbital bersama antara atom Na dengan resonansi cincin karbon grafit dua lapis, dengan harga *charge density differences* yang cukup signifikan. Dari kondisi di atas, baik yang menghasilkan pembentukan hibridisasi maupun yang tidak menghasilkan pembentukan hibridisasi, sama-sama menyebabkan energi Fermi menjadi lebih tinggi dan tingkat energi HOMO dan LUMO menjadi lebih rendah. Dengan turunnya tingkat energi $\pi - \pi^*$, maka sistem ini merupakan kondisi dimana peluang untuk terjadinya interaksi suatu molekul H_2 menjadi lebih mudah. Pada keadaan ini, juga mengakibatkan terisinya kekosongan elektron pada struktur elektron pita energi grafit dan menyebabkan metalisasi sifat semi-logam dari grafit.

Pada daerah valensi, terjadi proses hibridisasi namun dengan kerapatan energi yang cukup rendah, yaitu menghasilkan orbital hibridisasi $2s - \sigma$ dan $2p - \sigma$, $3s - \sigma$ dan $3p - \sigma$, dan $4s - \sigma$, yang berasal dari kontribusi orbital bersama antara resonansi cincin karbon grafit dua lapis dengan atom Li, Na, dan K, secara berturut-turut. Sama halnya dengan sistem GICs model permukaan, interaksi di daerah valensi ini relatif tidak mempengaruhi proses interaksi logam Li dengan permukaan grafit.

Hasil perhitungan-perhitungan di atas, menunjukkan adanya perbedaan nilai kontribusi orbital atom bersama dari logam alkali dan dari kedua lapisan grafit. Perhitungan analisa *charge density differences* untuk sistem grafit dua lapis, menghasilkan kontribusi orbital atom bersama

pada sitem Li-grafit dua lapis yang lebih besar dibandingkan pada model grafit permukaannya. Kontribusi orbital atom bersama pada sitem Na-grafit dua lapis dan K-grafit dua lapis lebih kecil dibandingkan pada model grafit permukaannya. Perbedaan nilai kontribusi orbital atom bersama di atas adalah disebabkan karena pada sistem Li-grafit dua lapis mengalami pelebaran daerah energi konduksinya baik dari orbital $2s$ maupun $2p$. Untuk sistem Na-grafit dua lapis, pelebaran energi dari orbital $3s$ terjadi pada energi yang lebih rendah yaitu pada energi Fermi, walaupun pelebaran energi dari orbital $3p$ tetap terjadi pada energi konduksi. Pada sistem K-grafit dua lapis tidak terjadi pelebaran energi orbital $2s$, sehingga nilai *charge density differences* sistem ini lebih kecil dari Na dan Li-grafit dua lapis.

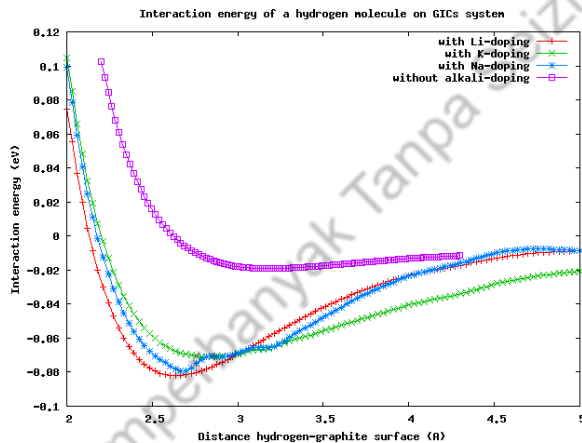
Dilarang Menyerbanyak Tanpa Seizin Mulawarman University Press

Dilarang Menyerbikan Tanpa Izin Mulawarman University Press

5

Interaksi Molekul Hidrogen dengan Materi Grafit Interkalat

MATERI GRAFIT interkalat oleh logam alkali (Li, Na, dan K) adalah pengembangan dari materi grafit murni yang digunakan sebagai materi penyimpan hidrogen, yang telah dibahas pada bab sebelumnya. Hasil kajian eksperimen komputasi menunjukkan adanya pengaruh interkalat logam alkali pada sistem interaksi molekul hidrogen dengan permukaan grafit menyebabkan kestabilan energi potensial molekul hidrogennya.



Gambar 5.1: Kurva energi interaksi molekul hidrogen untuk *doping* logam alkali (Li, Na dan K) maupun tanpa *doping*.

Pengaruh interkalat logam alkali pada model grafit dua lapis menyebabkan jarak antar lapisan menjadi lebih besar, sehingga dapat dimanfaatkan untuk peningkatan kapasitas materi penyimpan hidrogen. Dari Gambar 5.1 dijelaskan bentuk kurva energi potensial interaksi

molekul hidrogen baik tanpa maupun dengan pengaruh interkalat logam alkali. Kurva energi potensial tersebut didapat dengan cara penelusuran (*scanning*) arah vertikal molekul hidrogen pada sistem.

Bentuk Kurva perbandingan energi potensial molekul H₂ pada sistem GICs tersebut adalah hasil dari perhitungan melalui Persamaan 4.3 untuk interaksi tanpa alkali, dan melalui Persamaan 5.1 berikut:

$$E_{int(H_2/GICs)} = E_{H_2/GICs} - (E_{H_2} + E_{GICs}) \quad (5.1)$$

dengan $E_{int(H_2/GICs)}$ sebagai energi interaksi sistem H₂-GICs, $E_{H_2/GICs}$ sebagai energi total hasil perhitungan kimia kuantum pada sistem H₂-GICs, dan E_{GICs} sebagai energi GICs untuk setiap logam alkali.

Secara umum, dari Gambar 5.1 dapat dijelaskan perbedaan potensial energi molekul hidrogen baik dengan ataupun tanpa kehadiran doping logam alkali pada permukaan grafit. Secara detail, setiap *doping* alkali-grafit dan pengaruhnya terhadap molekul hidrogen, akan disajikan pada penjelasan berikutnya.

5.1 GICs Interkalasi Logam Litium

5.1.1 Investigasi Permukaan Energi Potensial

Investigasi untuk mendapatkan bentuk PES untuk sistem interaksi molekul H₂-Li/grafit dilakukan melalui penelusuran (*scanning*) energi interaksi secara menyeluruh pada banyak titik permukaan grafit dengan 117 titik, dimana titik-titik ini yang diperoleh dari investigasi PES sebelumnya yaitu dari sistem H₂-grafit dan sistem alkali-grafit.

Hasil investigasi PES ini dapat dilihat pada Gambar 5.2 dan menghasilkan hubungan antara nilai energi interaksi dari molekul H₂-Li/grafit tersebut dengan bentuk permukaan energinya, yang ditinjau dari semua titik.

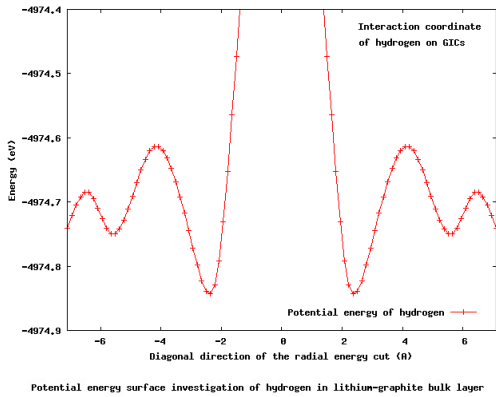
Sedangkan perhitungan kimia kuantum, melalui Persamaan 5.2, menjadi dasar model permukaan energi potensial sistem H₂-Li/grafit.

$$E_{int(H_2-Li/grafit)} = E_{H_2-Li/grafit} - (E_{H_2} + E_{Li/grafit}) \quad (5.2)$$

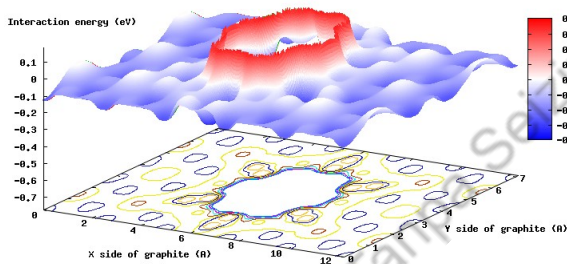
dengan $E_{int(H_2-Li/grafit)}$ sebagai energi interaksi sistem H₂-Li/grafit, $E_{H_2-Li/grafit}$ sebagai energi total hasil perhitungan kimia kuantum pada sistem H₂-Li/grafit, dan $E_{Li/grafit}$ sebagai energi dari sistem Li/grafit.

Penelusuran permukaan energi potensial molekul H₂ ini menghasilkan energi interaksi yang terendah atau energi yang paling stabil pada enam posisi *bridge* dari sekeliling logam Li dengan jarak sebesar 2.1269Å. Dari pola kurva permukaan energi potensial dan kontur horizontal seperti pada Gambar 5.2, maka masih terdapat permukaan potensial dengan energi yang rendah, yang mengelilingi logam

Li. Bentuk PES untuk sistem ini menjelaskan adanya peluang untuk menyimpan molekul dengan jumlah lebih dari enam molekul H₂.



Gambar 5.2: (Kiri) Kurva Energi potensial molekul hidrogen dengan menarik garis diagonal permukaan energi potensialnya. (Kanan) Investigasi permukaan energi potensial untuk molekul hidrogen pada Li/grafit.



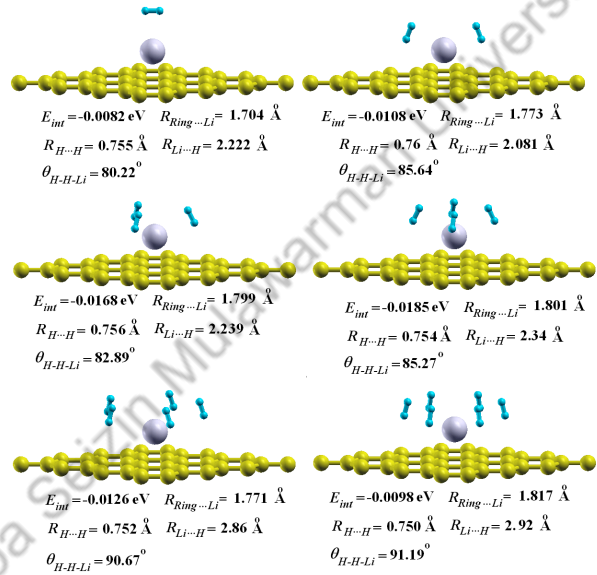
5.1.2 Relaksasi Geometri Sistem nH₂-Li/Grafrit

Perhitungan relaksasi geometri dari interaksi untuk $n=1,2,3,4,5$, dan 6 molekul H₂ pada sistem Li/grafit ini menghasilkan data penting yang dapat mempengaruhi sifat struktur elektronik pita energi, *density of state* dan *charge density differences* dan kontribusi orbital atom penyusunnya. Pada Gambar 5.3 dapat menjelaskan perbedaan antara interaksi n molekul H₂ pada sistem Li/grafit. Penjelasan untuk setiap jumlah n molekul H₂ disampaikan sebagai berikut:

Jarak antara logam Li terhadap permukaan grafit relatif berbeda yaitu 1.704 Å, 1.773 Å, 1.799 Å, 1.801 Å, 1.771 Å, dan 1.817 Å, untuk $n=1, 2, 3, 4, 5$, dan 6, secara berturut-turut. Perbedaan ini sangat

dipengaruhi oleh posisi dan sifat sterik dari setiap molekul H_2 yang mengelilingi logam Li. Posisi molekul H_2 di atas atom Li untuk sistem $1H_2-Li$ /grafit menyebabkan atom Li dan permukaan grafit lebih mudah saling tarik menarik sehingga jarak atom Li pada sistem ini adalah yang paling kecil.

Gambar 5.3: Hasil relaksasi geometri pada sistem nH_2-Li /grafit.



Pola kenaikan jarak antar atom Li terhadap permukaan grafit semakin naik dari $n=2$ hingga $n=6$, kecuali untuk $n=5$. Hal ini disebabkan karena semua interaksi antara n molekul H_2 membentuk pola seperti payung (*umbrella-like*), sedangkan untuk $n=5$ berhasil membentuk pola seperti payung, tetapi kurang sempurna. Pola sterik seperti payung ini adalah pola relaksasi geometri dengan energi interaksi yang paling kecil, sehingga pola bentuk seperti payung ini adalah yang paling stabil.

Sedangkan nilai dari energi interaksi untuk masing-masing sistem berbeda. Energi interaksi untuk masing-masing jumlah n melalui Persamaan 5.3 diperoleh dari hasil relaksasi geometri pada sistem ini.

$$E_{int(nH_2-Li/grafit)} = E_{nH_2-Li/grafit} - (nE_{H_2} + E_{Li/grafit}) \quad (5.3)$$

dengan $E_{int(nH_2-Li/grafit)}$ sebagai energi interaksi sistem nH_2-Li /grafit,

dan $E_{n\text{H}_2-\text{Li}/\text{grafit}}$ sebagai energi total hasil perhitungan pada sistem $n\text{H}_2\text{-Li}/\text{grafit}$.

Dari Persamaan 5.3 dan dari Gambar 5.3 diperoleh pola perbandingan energi interaksi yang unik yaitu dengan harga -0.0082 eV, -0.0108 eV, -0.0168 eV, -0.0185 eV, -0.0126 eV, dan -0.0098 eV, untuk sistem jumlah molekul H_2 dengan $n=1, 2, 3, 4, 5$, dan 6 , secara berturut-turut. Energi interaksi tersebut menunjukkan bahwa untuk sistem molekul H_2 dengan $n=4$, adalah sistem dengan energi interaksi yang paling rendah dan hal ini menunjukkan sistem yang paling stabil. Bila $E_{\text{int}(n\text{H}_2-\text{Li}/\text{grafit})}$ disederhanakan menjadi $E_{n\text{H}_2}$ maka diperoleh Persamaan 5.4 sebagai pola urutan energi sistem ini.

$$E_{1\text{H}_2} > E_{6\text{H}_2} > E_{2\text{H}_2} > E_{5\text{H}_2} > E_{3\text{H}_2} > E_{4\text{H}_2} \quad (5.4)$$

Untuk posisi molekul H_2 , secara umum, berada di atas samping logam Li, hanya pada sistem satu molekul H_2 posisinya berada di atas logam Li, dengan sudut (H-H-Li) sebesar 80.22° . Hasil yang berbeda untuk posisi molekul H_2 yaitu bentuk mengelilingi logam Li dengan sudut (H-H-Li) sebesar 85.64° , 82.89° , 85.27° , 90.67° , 91.19° , harga sudut untuk $n=2, 3, 4, 5$, dan 6 , secara berturut-turut. Pola geometri *umbrella-like* yang unik ini, dapat disusun perbedaan sudutnya melalui Persamaan 5.5, dapat diketahui perbandingan sifat sudut untuk sistem n molekul H_2 . Setiap sudut sistem dilambangkan dengan $\theta_{\text{H-H-Li}(n\text{H}_2)}$ yang disingkat menjadi $\theta(n\text{H}_2)$.

$$\theta(1\text{H}_2) < \theta(3\text{H}_2) < \theta(4\text{H}_2) < \theta(2\text{H}_2) < \theta(5\text{H}_2) < \theta(6\text{H}_2) \quad (5.5)$$

Hasil relaksasi geometri tersebut juga menghasilkan proses pemanjangan (*elongation*) ikatan molekul H_2 yang berbeda-beda tergantung pada jarak antara logam Li dengan masing-masing molekul H_2 . Perbandingan untuk setiap jumlah n molekul H_2 dapat diurutkan sebagai berikut: 0.67% , 1.0% , 0.8% , 0.53% , 0.267% , dan 0% dengan jarak antara logam Li terhadap molekul H_2 sebesar 2.22 \AA , 2.081 \AA , 2.329 \AA , 2.34 \AA , 2.86 \AA , dan 2.92 \AA , untuk $n=1, 2, 3, 4, 5$, dan 6 secara berturut-turut. Hasil ini menunjukkan ada keterkaitan antara jarak interaksi atom Li dengan molekul H_2 terhadap besaran *elongation* molekul H_2 , dimana semakin dekat jaraknya maka akan semakin besar pemanjangan molekulnya. Bila pemanjangan untuk setiap n molekul H_2 ini dilambangkan dengan $R_e(n\text{H}_2)$, maka diperoleh Persamaan 5.6 sebagai perbandingan pola *elongation* ikatan molekul H_2 yang unik.

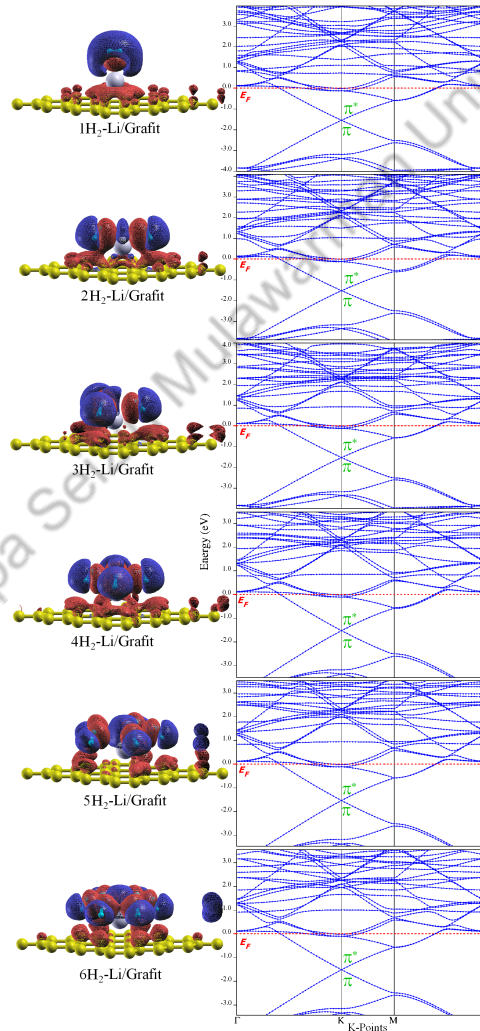
$$R_e(6\text{H}_2) < R_e(5\text{H}_2) < R_e(4\text{H}_2) < R_e(1\text{H}_2) < R_e(3\text{H}_2) < R_e(2\text{H}_2) \quad (5.6)$$

Hasil perhitungan relaksasi geometri di atas akan menyebabkan ada beberapa perbedaan sifat dari kedua sistem ini khususnya pada struktur elektron dan kerapatan muatannya, untuk tahap perhitungan berikutnya.

5.1.3 Sifat Elektronik Sistem $n\text{H}_2\text{-Li/Grafit}$

Penentuan sifat elektronik untuk setiap jumlah n sistem $\text{H}_2\text{-Li/grafit}$ sangat bergantung pada hasil perhitungan relaksasi geometri sistem.

Gambar 5.4: Sistem $n\text{H}_2\text{-Li/grafit}$ dengan $n = 1, 2, \dots, 6$: (Kiri) *Charge density differences*, (Kanan) Struktur elektronik energi pita.



Kontribusi orbital atom dari Li/grafit dalam pembentukan hibridisasi sistem sangat bergantung pada kekuatan kontribusi orbital molekul H₂, sehingga pada proses ini menghasilkan tiga kemungkinan. Kemungkinan pertama adalah terjadi kontribusi orbital bersama antara ikatan σ dan σ^* dari molekul H₂ dengan sistem Li/grafit. Kemungkinan kedua adalah kontribusi orbital yang lemah pada ikatan H-H, sehingga terjadi pengisian kerapatan elektron pada σ^* sehingga mengakibatkan pemutusan ikatan σ dari molekul H₂. Kemungkinan ketiga adalah tidak terjadi kontribusi orbital bersama antara Li/grafit dengan ikatan H-H atau dengan kata lain tidak terjadi pembentukan hibridisasi sistem. Persamaan 5.7 menjelaskan proses perhitungan distribusi muatan elektron (*charge density differences*) pada sistem ini.

<i>n</i>	Peningkatan E_F	Kontribusi Orbital Atom (Merah/Biru)	Pola Kontribusi	Metalisasi Grafit
1	1.480	0.68/-0.45	Li/grafit \rightarrow 1H ₂	tinggi
2	1.485	0.75/-0.67	H ₂ \leftarrow Li/grafit \rightarrow H ₂	tinggi
3	1.487	0.63/-0.62	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \uparrow \\ \text{Li/grafit} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$	tinggi
4	1.490	0.54/-0.53	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \uparrow \\ \text{H}_2 \leftarrow \text{Li/grafit} \rightarrow \text{H}_2 \\ \downarrow \\ \text{H}_2 \\ \uparrow \\ \text{H}_2 \leftarrow \text{Li/grafit} \rightarrow \text{H}_2 \end{array}$	tinggi
5	1.494	0.33/-0.39	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \swarrow \quad \uparrow \quad \searrow \\ \text{Li/grafit} \\ \swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$	rendah
6	1.498	0.32/-0.32	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \uparrow \\ \text{Li/grafit} \\ \downarrow \\ \text{H}_2 \end{array}$	rendah

Tabel 5.1: Total Kontribusi Orbital Atom untuk Interaksi *n*H₂-Li/grafit.

$$\Delta\rho_{n\text{H}_2-\text{Li/grafit}} = \rho_{n\text{H}_2-\text{Li/grafit}} - (\rho_{n\text{H}_2} + \rho_{\text{Li/grafit}}) \quad (5.7)$$

$$n = 1, 2, \dots, 6$$

dengan $\Delta n\rho_{\text{H}_2-\text{Li/grafit}}$ sebagai distribusi muatan kerapatan elek-

tron total dari sistem interaksi $n\text{H}_2\text{-Li/grafit}$, $\rho_{n\text{H}_2\text{-Li/grafit}}$ sebagai muatan kerapatan elektron sistem interaksi $n\text{H}_2\text{-Li/grafit}$, dan $\rho_{\text{Li/grafit}}$ sebagai muatan kerapatan elektron Li/grafit.

Bentuk (*isosurface*) seperti pada Gambar 5.4 (Kiri), yang didapat dari hasil relaksasi geometri ini dapat dipelajari dengan membandingkan perubahan dari perbedaan kerapatan muatan (*charge density differences*) untuk sistem interaksi $n\text{H}_2\text{-Li/grafit}$. Dari Tabel 5.1, dapat dilihat adanya pengaruh interaksi berupa kontribusi orbital bersamaan antara molekul Li/grafit dengan ikatan σ dan σ^* dari molekul H_2 sebesar $0.68 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $0.75 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $0.63 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $0.54 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $0.33 \text{ e}/\text{\AA}^3$, dan $0.32 \text{ e}/\text{\AA}^3$, yang ditandai dengan warna merah dan nilai kekosongan rapat elektron sebesar $-0.45 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $-0.67 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $-0.62 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $-0.53 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $-0.39 \text{ e}/\text{\AA}^3$, dan $-0.32 \text{ e}/\text{\AA}^3$, yang ditandai dengan warna biru, untuk jumlah molekul $n= 1, 2, 3, 4, 5$, dan 6 , secara berturut-turut. Hasil ini menunjukkan bahwa pada sistem jumlah molekul H_2 $n= 2$, terjadi kontribusi orbital atom yang paling signifikan dibandingkan dengan sistem lainnya. Hal ini disebabkan pada sistem $n= 2$, terjadi aliran kontribusi orbital dari permukaan grafit yang paling tinggi dibandingkan dengan yang lainnya.

Bila besaran *charge density differences* untuk setiap sistem, $\Delta\rho_{n\text{H}_2\text{-Li/grafit}}$, ini disederhanakan menjadi $\Delta\rho(n\text{H}_2)$, maka melalui Persamaan 5.8 dapat dilihat perbedaan besar kontribusi orbital atom dari Li/grafit ke molekul H_2 dengan jumlah n .

$$\Delta\rho(2\text{H}_2) > \Delta\rho(1\text{H}_2) > \Delta\rho(3\text{H}_2) > \Delta\rho(4\text{H}_2) > \Delta\rho(5\text{H}_2) > \Delta\rho(6\text{H}_2) \quad (5.8)$$

Pola kontribusi orbital atom bersama antara sistem ini adalah beragam yaitu kerapatan elektron terdistribusi merata kepada semua molekul H_2 yang mengelilingi Li/grafit, dapat dilihat pada Tabel 5.1. Bentuk geometri yang dihasilkan dari perhitungan untuk semua sistem $n\text{H}_2\text{-Li/grafit}$ ini adalah sangat diharapkan dalam pemodelan materi penyimpan hidrogen, dimana tidak terjadi ikatan antara Li dengan grafit juga antara molekul H_2 dengan logam Li, juga antara grafit dengan molekul H_2 . Hal ini penting karena sifat interaksi yang diharapkan pada materi penyimpan hidrogen lunak adalah interaksi adsorpsi kimia atau *chemisorption*. Sifat *chemisorption* pada sistem $n\text{H}_2\text{-Li/grafit}$ ini sangat penting dalam proses penyaluran molekul H_2 melalui konsep *hydrogen delivery* pada sistem penggunaan energi hidrogen.

Pada Gambar 5.4 (Kanan), secara umum, keenam bentuk struktur elektronik energi pita akibat kehadiran molekul $n \text{H}_2$ atom pada sistem Li/grafit menghasilkan penurunan energi HOMO dan LUMO dan peningkatan yang relatif sama terhadap titik energi Fermi (E_F). Bentuk pita energi ini akan menghasilkan sifat materi dari sistem ini berupa peningkatan proses metalisasi grafit. Besar penurunan tingkat energi

ini pada setiap interaksi Li/grafit adalah 1.480 eV, 1.485 eV, 1.487 eV, 1.490 eV, 1.494 eV, dan 1.498 eV, untuk molekul H₂ dengan n= 1, 2, 3, 4, 5, dan 6, secara berturut-turut. Penurunan tingkat energi HOMO dan LUMO ini tidak terlalu besar dengan semakin banyaknya molekul H₂ dibandingkan pada sistem tanpa kehadiran molekul H₂, hal ini disebabkan adanya kontribusi orbital atom bersama dari Li/grafit dan molekul H₂ menghasilkan pembentukan hibridisasi yang identik. Hal ini menunjukkan bahwa kontribusi orbital atom bersama oleh molekul H₂ dan permukaan grafir akan meningkatkan energi pita elektroniknya.

Pada Gambar 5.5, kurva PDOS dan charge density differences berupa kontur horizontal untuk keenam interaksi n molekul H₂ dengan Li/grafit menjelaskan peranan masing-masing orbital hibridisasi yang terlibat dalam kontribusi orbital atom bersama dalam pembentukan hibridisasinya. Tabel 5.2 dapat menjelaskan proses hibridisasi tersebut.

n	Interaksi Orbital Hibrid Li/grafit	Hibridisasi			Kerapatan Energi (state/eV)
		Daerah Valensi	Titik Fermi	Daerah Konduksi	
1	$\sigma\text{-H}\cdots 2s - \sigma$	$\sigma\text{-}2s - \sigma$	-	-	>0.4
	$2p - \sigma$	$\sigma\text{-}2p - \sigma$	-	-	>0.4
	$2s - \pi^*$	-	-	$\sigma^*\text{-}2s - \pi^*$	0.394
2	$\sigma\text{-H}\cdots 2s - \sigma$	$\sigma\text{-}2s - \sigma$	-	-	>0.4
	$2p - \sigma$	$\sigma\text{-}2p - \sigma$	-	-	>0.4
	$2s - \pi^*$	-	-	$\sigma^*\text{-}2s - \pi^*$	0.21
3	$\sigma\text{-H}\cdots 2s - \sigma$	$\sigma\text{-}2s - \sigma$	-	-	>0.4
	$2p - \sigma$	$\sigma\text{-}2p - \sigma$	-	-	>0.4
	$2s - \pi^*$	-	-	$\sigma^*\text{-}2s - \pi^*$	0.287
4	$\sigma\text{-H}\cdots 2p - \sigma$	$\sigma\text{-}2p - \sigma$	-	-	>0.4
	$2s - \pi^*$	-	-	$\sigma^*\text{-}2s - \pi^*$	0.278
5	$\sigma\text{-H}\cdots 2p - \sigma$	$\sigma\text{-}2p - \sigma$	-	-	>0.4
	$2p - \pi^*$	-	-	$\sigma^*\text{-}2p - \pi^*$	0.15
6	$\sigma\text{-H}\cdots 2p - \sigma$	$\sigma\text{-}2p - \sigma$	-	-	>0.4
	$2p - \pi^*$	-	-	$\sigma^*\text{-}2p - \pi^*$	0.165

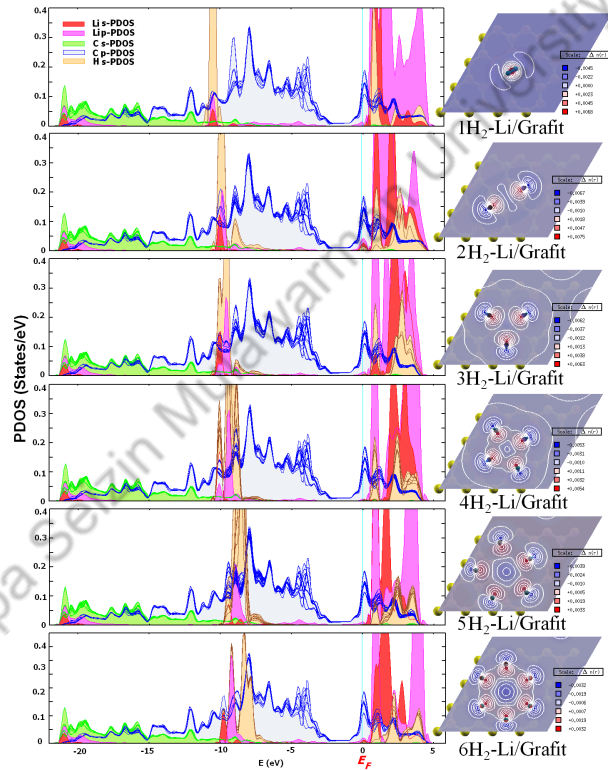
Tabel 5.2: Hibridisasi Orbital dari sistem nH₂-Li/Grafit.

Proses hibridisasi yang terjadi untuk interaksi sistem nH₂-Li/grafit adalah proses terjadinya kontribusi orbital atom antara sejumlah n orbital $\sigma\text{-H}_2$ dan $\sigma^*\text{-H}_2$ dengan keempat tipe orbital hibridisasi dari Li/grafit yaitu $2s - \sigma$, $2p - \sigma$, $2s - \pi^*$, dan $2p - \pi^*$. Pada Gambar 5.5 (Kiri), kurva PDOS menjelaskan dengan lengkap proses hibridisasi orbital sistem nH₂-Li/grafit di atas, baik pada daerah energi valensi, energi Fermi, maupun daerah energi konduksi.

Secara umum, maka dari kurva PDOS, di daerah energi Fermi tidak terjadi proses hibridisasi, hal ini adalah akibat adanya kontribusi orbital atom dari orbital hibridisasi Li/grafit atas kehadiran orbital σ dan σ^*

Dilarang disebarluaskan tanpa seizin Mulawarman University Press

Gambar 5.5: (Kiri) Kurva PDOS pada semua sistem interaksi $n\text{H}_2\text{-Li/grafit}$. Titik energi Fermi, (E_F), diposisikan pada nilai nol eV. (Kanan) *Charge density differences*, $\Delta\rho = \rho_{n\text{H}_2\text{-Li/grafit}} - (\rho_{\text{Li/grafit}} + \rho_{n\text{H}_2})$. Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, untuk $n\text{H}_2\text{-Li/grafit}$, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron.



Pada daerah energi valensi dari keenam kurva PDOS ini, kontribusi orbital σ molekul H_2 menunjukkan pengaruh yang sangat besar bila dibandingkan orbital σ^* molekul H_2 pada daerah konduksinya. Interaksi orbital σ dari molekul H_2 terhadap orbital hibridisasi $2s - \sigma$ dari Li/grafit membentuk orbital hibridisasi $\sigma - 2s - \sigma$ untuk sistem $n = 1, 2$, dan 3 , serta terhadap orbital hibridisasi $2p - \sigma$ membentuk orbital hibridisasi $\sigma - 2p - \sigma$ untuk sistem $n = 1, 2, 3, 4, 5$, dan 6 , secara berturut-turut terjadi pada daerah tingkat energi -11.2 eV, -10.4 eV, -9.3 eV, -8.5 eV, -7.6 eV, dan -6.1 eV.

Pola kenaikan tingkat energi proses hibridisasi pada daerah energi valensi dengan kenaikan jumlah n molekul H_2 ini adalah akibat semakin banyaknya dominasi kontribusi orbital atom bersama dari Li/grafit dibandingkan kontribusi orbital σ molekul H_2 .

Pada daerah energi konduksi dari keenam kurva PDOS ini, terjadi proses metalisasi grafit yang cukup signifikan, yaitu terisinya kekosongan elektron pada daerah konduksi oleh interaksi antara orbital σ^* dari molekul H_2 dengan orbital hibridisasi $2s - \pi^*$ dan $2p - \pi^*$ dari Li/grafit. Daerah energi konduksi ini terjadi pada 0.3 eV hingga 4.85 eV, yaitu pembentukan hibridisasi $\sigma^* - 2s - \pi^*$ untuk sistem dengan $n = 1, 2, 3$, dan 4, serta pembentukan hibridisasi $\sigma^* - 2p - \pi^*$ untuk sistem dengan $n = 5$ dan 6, secara berturut-turut.

Proses metalisasi grafit akibat interaksinya dengan logam Li dan beberapa molekul H_2 ini dapat dilihat dari proses kontribusi orbital atom seperti pada kontur horizontal *charge density differences* pada Gambar 5.5 (Kanan) yang menunjukkan pola besar metalisasi, pada daerah konduksi, yang berbeda untuk keenam sistem tersebut. Persamaan 5.9 menjelaskan pola urutan metalisasi tersebut.

$$\rho(2H_2) > \rho(1H_2) > \rho(3H_2) > \rho(4H_2) > \rho(5H_2) > \rho(6H_2) \quad (5.9)$$

Hasil ini menunjukkan secara kualitatif, adanya peningkatan kapasitas penyimpanan hidrogen dari sistem Li/grafit, dimana untuk setiap satu atom Li dapat mengadsorpsi minimal enam molekul hidrogen. Hasil-hasil di atas juga dapat memprediksikan sifat-sifat penting yang diperlukan dalam memahami model grafit dengan interkalat logam Li sebagai materi penyimpan hidrogen.

5.2 GICs Interkalasi Logam Natrium

5.2.1 Investigasi Permukaan Energi Potensial

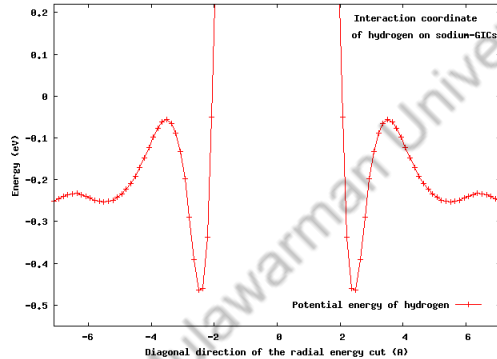
Seperti pada investigasi PES untuk sistem interaksi molekul hidrogen dengan Li/grafit, maka pada interaksinya dengan Na/grafit, penentuan bentuk PES dilakukan melalui *scanning* secara menyeluruh pada banyak titik permukaan grafit yang sudah ditetapkan pada perhitungan terdahulu. Hasil investigasi PES ini dapat dilihat pada Gambar 5.6, dimana terdapat permukaan dengan energi yang sangat tinggi yaitu didaerah atom Na dan juga terdapat permukaan dengan energi interaksi dari molekul hidrogen yang paling rendah.

Hasil ini didasarkan pada perhitungan energi hasil perhitungan kimia kuantum melalui Persamaan 5.10 berikut:

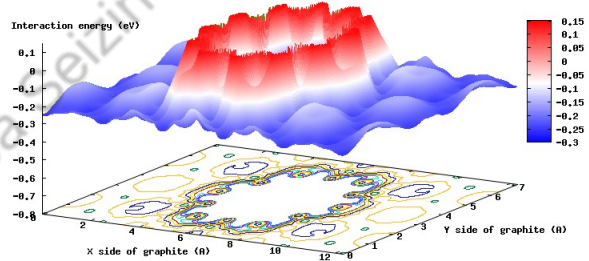
$$E_{int(H_2-Na/grafit)} = E_{H_2-Na/grafit} - (E_{H_2} + E_{Na/grafit}) \quad (5.10)$$

dengan $E_{int(H_2-Na/grafit)}$ sebagai energi interaksi sistem $H_2-Na/grafit$, $E_{H_2-Na/grafit}$ sebagai energi total hasil perhitungan kimia kuantum pada sistem $H_2-Na/grafit$, dan $E_{Na/grafit}$ sebagai energi dari sistem $Na/grafit$.

Gambar 5.6: (Kiri) Kurva Energi potensial molekul hidrogen dengan menarik garis diagonal permukaan energi potensialnya. (Kanan) Investigasi permukaan energi potensial untuk molekul hidrogen pada $Na/grafit$.



Potential energy surface investigation of hydrogen in sodium-graphite bulk layer

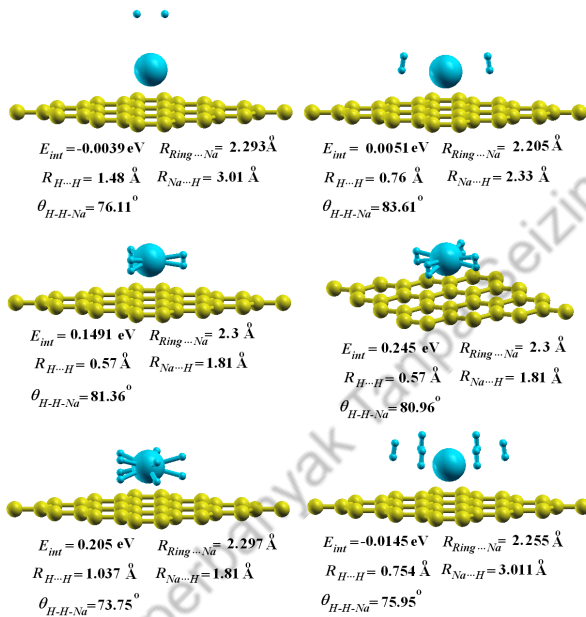


Energi potensial molekul hidrogen pada permukaan energi akan menghasilkan interaksi yang dengan harga energi terendah atau energi yang paling stabil pada enam posisi *bridge* dari sekeliling logam Na dengan jarak sebesar 2.8359\AA . Jarak ini lebih jauh dibandingkan dengan sistem $H_2-Li/grafit$. Dari pola kurva permukaan energi potensial dan kontur horizontal seperti pada Gambar 5.6, maka masih terdapat permukaan potensial dengan energi yang rendah, yang mengelilingi logam Na . Namun energi yang rendah tersebut tidak cukup rendah nilainya sebagai peluang untuk menyimpan molekul hidrogen bisa lebih dari enam molekul. Hal ini karena pengaruh sifat elektronik dari sistem $Na/grafit$ menghasilkan kontribusi orbital yang lebih kecil dari

sistem Li/grafit.

5.2.2 Relaksasi Geometri Sistem nH_2 -Na/Grafit

Relaksasi geometri dari interaksi untuk setiap nH_2 -Na/grafit ini menghasilkan data penting yang cukup berbeda dengan sistem nH_2 -Li/grafit, dimana didapat beberapa pemutusan ikatan molekul H_2 , pembentukan ikatan kovalen antara atom Na dengan molekul H_2 . Hasil relaksasi geometri tersebut dapat menentukan sifat struktur elektronik pita energi, *density of state* dan *charge density differences*, yang sangat berbeda dengan sistem sebelumnya. Perbedaan antara interaksi n molekul H_2 pada sistem Na/grafit dan penjelasan untuk setiap jumlah n molekul H_2 disampaikan melalui Gambar 5.7:



Gambar 5.7: Hasil relaksasi geometri pada sistem nH_2 -Na/grafit.

Hasil relaksasi geometri menunjukkan jarak logam Na terhadap permukaan grafit relatif berbeda yaitu 2.293 Å, 2.205 Å, 2.30 Å, 2.30 Å, 2.297 Å, dan 2.255 Å, untuk $n = 1, 2, 3, 4, 5,$ dan 6 , secara berturut-turut. Jarak terbaik pada sistem ini didapat untuk $n = 2$ dan 6 , hal ini karena keduanya menghasilkan pola *umbrella-like*, walaupun tidak sebaik

polanya pada sistem $n\text{H}_2\text{-Li/grafit}$. Pola geometri yang disukai ini menghasilkan jarak antara atom Na dengan permukaan grafit menjadi lebih kecil. Geometri yang tidak disukai, yaitu geometri yang menghasilkan ikatan antara molekul H_2 dengan atom Na, maka jarak antara atom Na dengan permukaan grafit cenderung lebih besar dibandingkan dengan yang lainnya.

Dari hasil relaksasi geometri ini maka disusun rumusan energi interaksi untuk masing-masing jumlah n melalui Persamaan 5.11.

$$E_{int(n\text{H}_2\text{-Na/grafit})} = E_{n\text{H}_2\text{-Na/grafit}} - (nE_{\text{H}_2} + E_{\text{Na/grafit}}) \quad (5.11)$$

dengan $E_{int(n\text{H}_2\text{-Na/grafit})}$ sebagai energi interaksi sistem $n\text{H}_2\text{-Na/grafit}$, dan $E_{n\text{H}_2\text{-Na/grafit}}$ sebagai energi total hasil perhitungan pada sistem $n\text{H}_2\text{-Na/grafit}$.

Bentuk geometri relaksasi dari hasil perhitungan dan diurutkan melalui Persamaan 5.11 dan melalui Gambar 5.7 menghasilkan perbandingan energi interaksi yang unik yaitu dengan harga -0.0039 eV, -0.0051 eV, 0.1491 eV, 0.245 eV, 0.205 eV, dan -0.0145 eV, untuk sistem dengan jumlah molekul H_2 $n=1, 2, 3, 4, 5$, dan 6 , secara berturut-turut. Dari energi interaksi tersebut menunjukkan bahwa untuk sistem dengan molekul H_2 $n=6$, adalah sistem dengan energi interaksi yang paling rendah dan hal ini menunjukkan sistem yang paling stabil. Hal ini didukung oleh fakta perhitungan bahwa hasil geometri yang menghasilkan pola *umbrella-like* yang merupakan bentuk paling disukai dan paling stabil, untuk $n=2$ dan 6 . Bila $E_{int(n\text{H}_2\text{-Na/grafit})}$ disederhanakan menjadi $E_{n\text{H}_2}$ maka diperoleh pola urutan seperti pada Persamaan 5.12.

$$E_{4\text{H}_2} > E_{5\text{H}_2} > E_{3\text{H}_2} > E_{1\text{H}_2} > E_{2\text{H}_2} > E_{6\text{H}_2} \quad (5.12)$$

Untuk posisi molekul H_2 , secara umum, berada di atas samping logam Na, hanya pada sistem satu molekul H_2 posisinya berada di atas logam Na, dengan sudut (H-H-Na) sebesar 76.11° . Pada sistem $n=1$, ini molekul H_2 mengalami pemanjangan yang sangat tinggi yaitu dengan harga *elongation* sebesar 97.33% . Hal ini menunjukkan terjadi pemutusan ikatan kimia H_2 akibat jarak dengan logam Na yang besar yaitu sebesar 3.01 \AA . Secara geometri, hasil ini sangat tidak diharapkan karena dalam prinsip energi hidrogen, elektron yang digunakan harus berasal dari molekul H_2 , bukan dari atom H.

Hasil yang berbeda untuk posisi molekul H_2 yaitu bentuk mengelilingi logam Na dengan sudut (H-H-Na) yang menghasilkan pola geometri *umbrella-like* yang terjadi pada $n=2$ dan 6 , dengan sudut sebesar 83.61° , dan 75.95° . Pada sistem ini juga menghasilkan proses pemanjangan (*elongation*) ikatan molekul H_2 dengan besar pemanjangan masing-masing 1.33% , dan 0.533% dan dengan jarak antara logam

Na terhadap molekul H₂ sebesar 2.33 Å, dan 3.011 Å. Hasil relaksasi untuk kedua sistem ini adalah bentuk geometri yang diharapkan pada model materi penyimpan hidrogen. Karena yang terjadi adalah proses *chemisorption* antara H₂ dengan permukaan Na/grafit.

Sedangkan untuk sistem dengan jumlah molekul H₂ $n = 3, 4,$ dan $5,$ hasil relaksasi menghasilkan bentuk geometri yang tidak diharapkan. Relaksasi yang terjadi tidak berhasil membentuk pola geometri *umbrella-like*, yang ditandai dengan sudut yang landai yaitu $81.36^0,$ $80.96^0,$ $73.75^0,$ secara berturut-turut. Jarak yang terlalu dekat antara logam Na dengan molekul H₂, yaitu sebesar 1.81 Å, mengakibatkan terjadinya ikatan kimia antara logam Na dengan atom H, masing-masing. Proses *elongation* untuk ketiga sistem ini juga menghasilkan molekul H₂ yang tidak diharapkan, yaitu terjadi *de-elongation* sebesar -24.0% untuk $n = 3$ dan $4,$ secara berturut-turut, dan terjadi pemutusan ikatan molekul H₂ atau *elongation* sebesar 38.27% untuk sistem $n = 5.$

Perbandingan sudut untuk setiap sistem n molekul H₂ dilambangkan dengan $\theta_{H-H-Na}(nH_2)$ yang disingkat menjadi $\theta(nH_2),$ dan bila pemanjangan untuk setiap n molekul H₂ ini dilambangkan dengan $R_e(nH_2),$ maka diperoleh pola *elongation* ikatan molekul H₂ yang unik, yang masing-masing diungkapkan pada Persamaan 5.13 dan Persamaan 5.14.

$$\theta(5H_2) < \theta(6H_2) < \theta(1H_2) < \theta(4H_2) < \theta(3H_2) < \theta(2H_2). \quad (5.13)$$

$$R_e(3H_2) < R_e(4H_2) < R_e(6H_2) < R_e(2H_2) < R_e(5H_2) < R_e(1H_2) \quad (5.14)$$

Hasil perhitungan relaksasi geometri di atas juga akan menyebabkan ada beberapa perbedaan sifat dari kedua sistem ini khususnya pada struktur elektron dan kerapatan muatannya, untuk tahap perhitungan berikutnya.

5.2.3 Sifat Elektronik Sistem nH_2 -Na/Grafrit

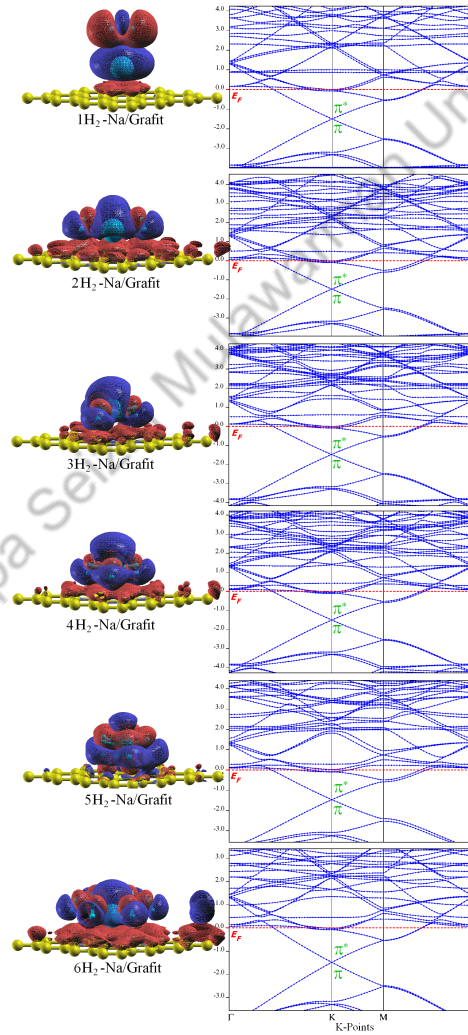
Perhitungan relaksasi geometri sistem GICs menghasilkan bentuk geometri yang paling stabil dan perbedaan sifat elektronik sistem H₂-Na/grafit untuk setiap jumlah n molekul H₂. Kontribusi orbital atom dari Na/grafit yang besar sangat mempengaruhi kerapatan muatan pada konfigurasi elektron dari orbital molekul H₂, yaitu terjadinya pengisian rapat muatan pada tingkat energi σ dan $\sigma^*.$

Persamaan 5.15 menjelaskan proses perhitungan distribusi muatan elektron (*charge density differences*) pada sistem ini.

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{nH_2-Na/grafit} &= \rho_{nH_2-Na/grafit} - (\rho_{nH_2} + \rho_{Na/grafit}) \quad (5.15) \\ n &= 1, 2, \dots, 6 \end{aligned}$$

dengan $\Delta n\rho_{\text{H}_2-\text{Na}/\text{grafit}}$ sebagai distribusi muatan kerapatan elektron total dari sistem interaksi $n\text{H}_2-\text{Na}/\text{grafit}$, dan $\rho_{n\text{H}_2-\text{Na}/\text{grafit}}$ sebagai muatan kerapatan elektron sistem interaksi $n\text{H}_2-\text{Na}/\text{grafit}$,

Gambar 5.8: Sistem $n\text{H}_2-\text{Na}/\text{grafit}$ dengan $n = 1, 2, \dots, 6$: (Kiri) *Charge density differences*, (Kanan) Struktur elektronik energi pita.



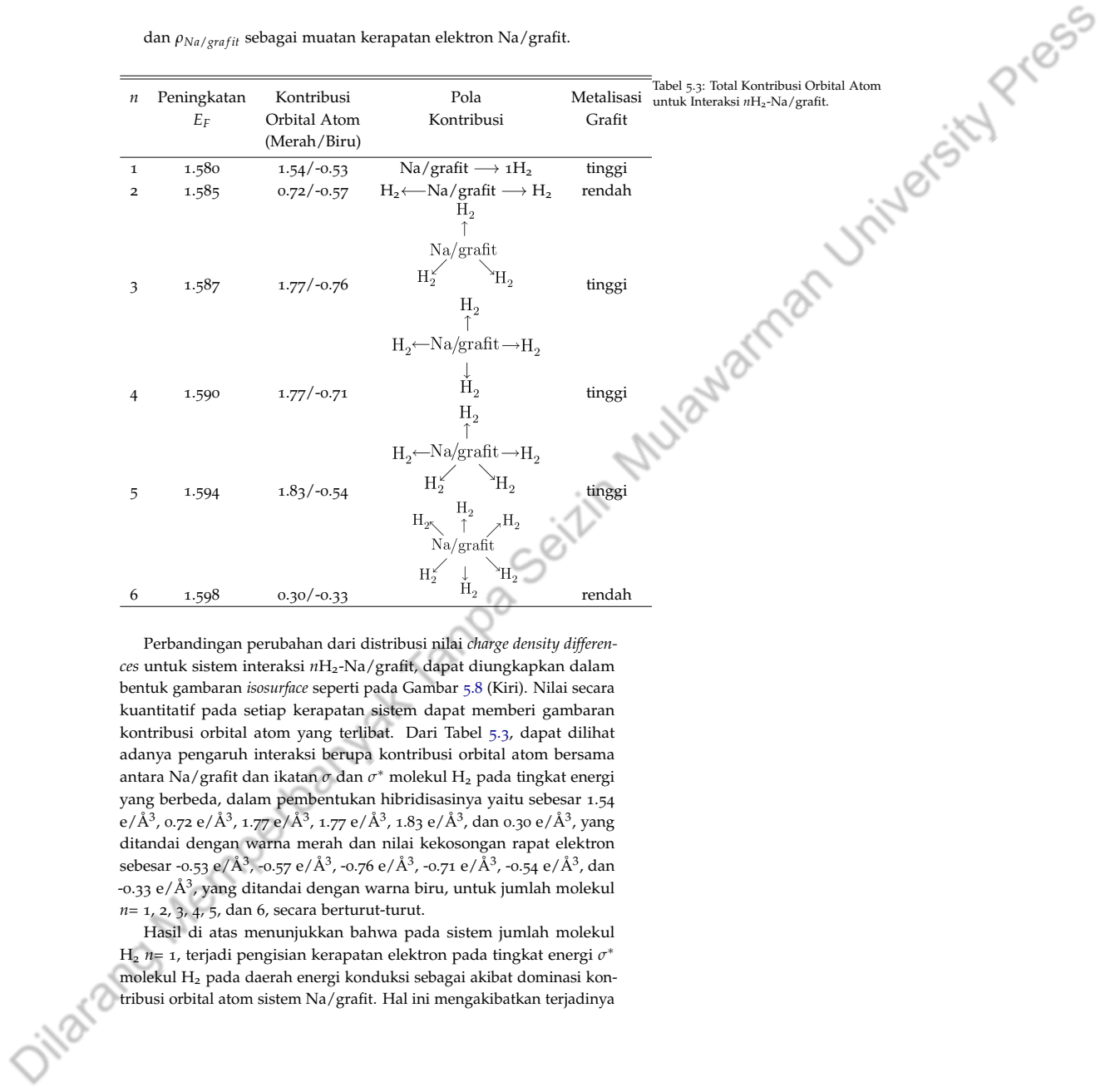
dan $\rho_{Na/grafit}$ sebagai muatan kerapatan elektron Na/grafit.

n	Peningkatan E_F	Kontribusi Orbital Atom (Merah/Biru)	Pola Kontribusi	Metalisasi Grafit
1	1.580	1.54/-0.53	Na/grafit \rightarrow 1H ₂	tinggi
2	1.585	0.72/-0.57	H ₂ \leftarrow Na/grafit \rightarrow H ₂	rendah
3	1.587	1.77/-0.76	$\begin{array}{c} \text{Na/grafit} \\ \uparrow \\ \text{H}_2 \end{array}$	tinggi
4	1.590	1.77/-0.71	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \uparrow \\ \text{H}_2 \leftarrow \text{Na/grafit} \rightarrow \text{H}_2 \\ \downarrow \\ \text{H}_2 \end{array}$	tinggi
5	1.594	1.83/-0.54	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \uparrow \\ \text{H}_2 \leftarrow \text{Na/grafit} \rightarrow \text{H}_2 \\ \downarrow \\ \text{H}_2 \end{array}$	tinggi
6	1.598	0.30/-0.33	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \uparrow \\ \text{H}_2 \leftarrow \text{Na/grafit} \rightarrow \text{H}_2 \\ \downarrow \\ \text{H}_2 \end{array}$	rendah

Tabel 5.3: Total Kontribusi Orbital Atom untuk Interaksi nH_2 -Na/grafit.

Perbandingan perubahan dari distribusi nilai *charge density differences* untuk sistem interaksi nH_2 -Na/grafit, dapat diungkapkan dalam bentuk gambaran *isosurface* seperti pada Gambar 5.8 (Kiri). Nilai secara kuantitatif pada setiap kerapatan sistem dapat memberi gambaran kontribusi orbital atom yang terlibat. Dari Tabel 5.3, dapat dilihat adanya pengaruh interaksi berupa kontribusi orbital atom bersama antara Na/grafit dan ikatan σ dan σ^* molekul H₂ pada tingkat energi yang berbeda, dalam pembentukan hibridisasinya yaitu sebesar 1.54 e/Å³, 0.72 e/Å³, 1.77 e/Å³, 1.77 e/Å³, 1.83 e/Å³, dan 0.30 e/Å³, yang ditandai dengan warna merah dan nilai kekosongan rapat elektron sebesar -0.53 e/Å³, -0.57 e/Å³, -0.76 e/Å³, -0.71 e/Å³, -0.54 e/Å³, dan -0.33 e/Å³, yang ditandai dengan warna biru, untuk jumlah molekul $n= 1, 2, 3, 4, 5$, dan 6, secara berturut-turut.

Hasil di atas menunjukkan bahwa pada sistem jumlah molekul H₂ $n= 1$, terjadi pengisian kerapatan elektron pada tingkat energi σ^* molekul H₂ pada daerah energi konduksi sebagai akibat dominasi kontribusi orbital atom sistem Na/grafit. Hal ini mengakibatkan terjadinya



pelamahan pada σ hingga terjadi pemutusan ikatan molekul H_2 . Untuk jumlah molekul H_2 $n=3$ dan 4 , terjadi kontribusi orbital atom dari sistem Na/grafit yang dominan kepada orbital σ molekul H_2 pada daerah valensi. Hal ini mengakibatkan terjadinya ikatan kimia antara logam Na dengan molekul H_2 melalui proses hibridisasi pembentukan ikatan $\sigma-3s-\pi$ dan $\sigma-3p-\pi$ yang cukup kuat.

Hasil lain dari perhitungan geometri ini adalah pada $n=5$, dimana terjadi pemutusan ikatan H-H dan sekaligus terjadi pembentukan ikatan Na-H pada permukaan grafit. Hal ini disebabkan adanya domonasi yang sangat kuat dari kontribusi orbital atom sistem Na/grafit terhadap ikatan σ molekul H_2 pada daerah valensi serta terhadap σ^* molekul H_2 pada daerah konduksinya. Sistem jumlah molekul H_2 $n=2$ dan 6 , terjadi kontribusi orbital atom bersama antara sistem Na/grafit dengan resonansi cincin karbon permukaan grafit, melalui pembentukan hibridisasi $\sigma-3s-\pi$ dan $\sigma-3p-\pi^*$.

Bila besaran *charge density differences* untuk setiap sistem, $\Delta\rho_{nH_2-Na/grafit}$, ini disederhanakan menjadi $\Delta\rho(nH_2)$, maka perbedaan besar kontribusi orbital atom dari Na/grafit ke molekul H_2 dengan jumlah n , menghasilkan Persamaan 5.16.

$$\Delta\rho(5H_2) > \Delta\rho(4H_2) = \Delta\rho(3H_2) > \Delta\rho(1H_2) > \Delta\rho(2H_2) > \Delta\rho(6H_2) \quad (5.16)$$

Pola kontribusi orbital atom untuk semua sistem n molekul H_2 adalah tidak seragam yaitu semua elektron terdistribusi tidak merata kepada semua molekul H_2 yang mengelilingi Na/grafit, dapat dilihat pada Tabel 5.3. Bentuk geometri dari semua sistem nH_2 -Na/grafit yang diharapkan dalam pemodelan materi penyimpan hidrogen adalah hanya untuk sistem $n=2$ dan 6 , dimana tidak terjadi ikatan antara Na dengan grafit juga antara molekul H_2 dengan logam Na, juga antara grafit dengan molekul H_2 .

Keenam bentuk struktur elektronik energi pita akibat kehadiran molekul n H_2 atom pada sistem Na/grafit menghasilkan penurunan energi HOMO dan LUMO dan peningkatan yang relatif sama terhadap titik energi Fermi (E_F), dapat dilihat pada Gambar 5.8 (Kanan). Bentuk pita energi ini akan menghasilkan sifat materi dari sistem ini berupa peningkatan proses metalisasi grafit. Besar penurunan tingkat energi ini pada setiap interaksi Na/grafit adalah 1.582 eV, 1.584 eV, 1.586 eV, 1.593 eV, 1.592 eV, dan 1.597 eV, untuk molekul H_2 dengan $n=1, 2, 3, 4, 5$, dan 6 , secara berturut-turut. Penurunan tingkat energi HOMO dan LUMO ini tidak terlalu besar dengan semakin banyaknya molekul H_2 dibandingkan pada sistem tanpa kehadiran molekul H_2 , hal ini disebabkan adanya kontribusi kontribusi orbital atom bersama antara Na/grafit dan molekul H_2 , walaupun dengan dominasi kontribusi orbital yang berbeda untuk setiap jumlah n molekul H_2 .

Pada Gambar 5.9, kurva PDOS dan *charge density differences* berupa kontur horizontal untuk keenam interaksi n molekul H_2 dengan Na/grafit menjelaskan peranan masing-masing orbital hibridisasi yang terlibat dalam kontribusi orbital atom berbeda antara satu sistem dengan yang lainnya. Dan dapat juga dilihat pada Tabel 5.4.

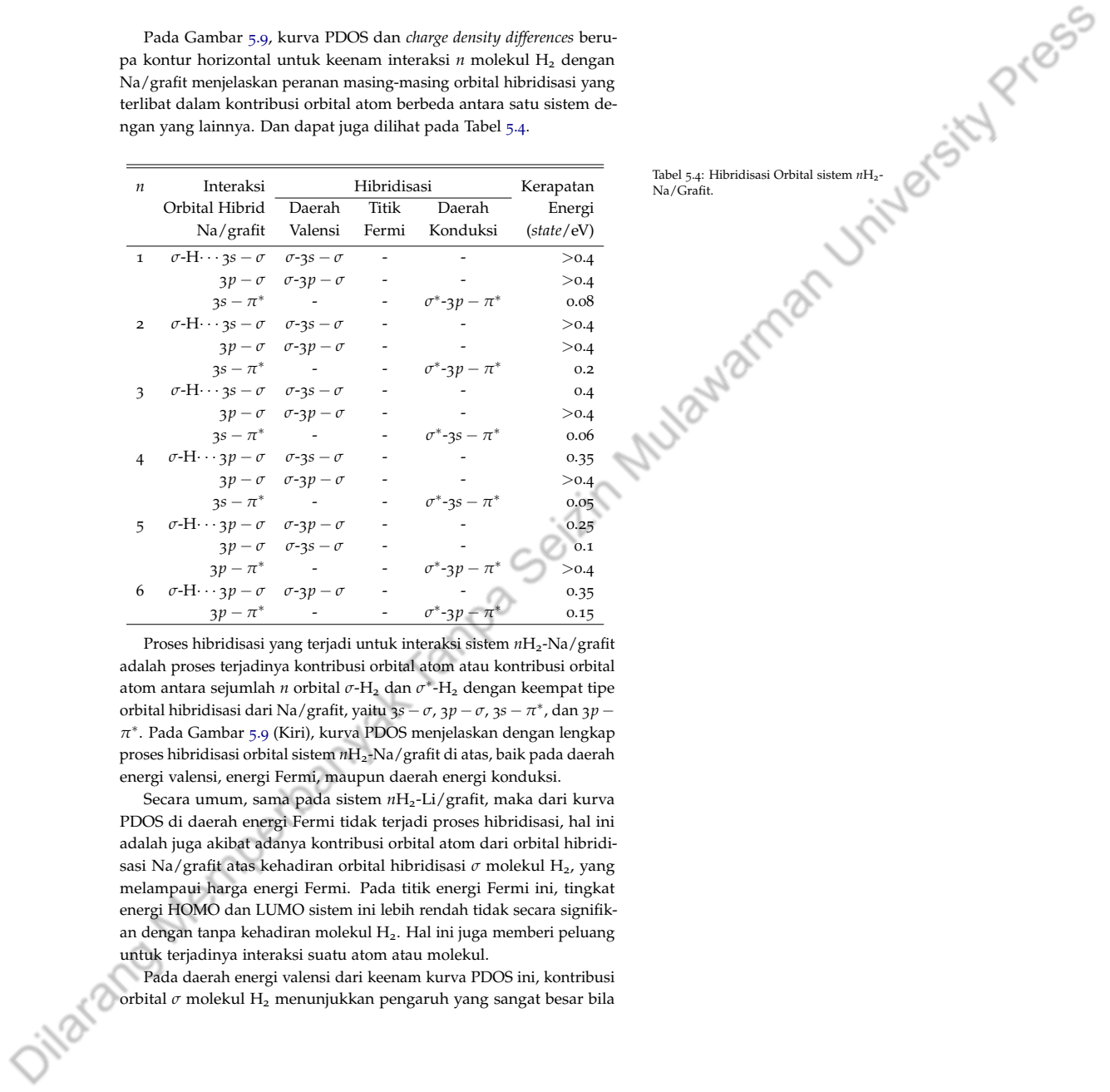
n	Interaksi Orbital Hibrid Na/grafit	Hibridisasi			Kerapatan Energi (state/eV)
		Daerah Valensi	Titik Fermi	Daerah Konduksi	
1	$\sigma-H \cdots 3s - \sigma$	$\sigma-3s - \sigma$	-	-	>0.4
	$3p - \sigma$	$\sigma-3p - \sigma$	-	-	>0.4
	$3s - \pi^*$	-	-	$\sigma^*-3p - \pi^*$	0.08
2	$\sigma-H \cdots 3s - \sigma$	$\sigma-3s - \sigma$	-	-	>0.4
	$3p - \sigma$	$\sigma-3p - \sigma$	-	-	>0.4
	$3s - \pi^*$	-	-	$\sigma^*-3p - \pi^*$	0.2
3	$\sigma-H \cdots 3s - \sigma$	$\sigma-3s - \sigma$	-	-	0.4
	$3p - \sigma$	$\sigma-3p - \sigma$	-	-	>0.4
	$3s - \pi^*$	-	-	$\sigma^*-3s - \pi^*$	0.06
4	$\sigma-H \cdots 3p - \sigma$	$\sigma-3s - \sigma$	-	-	0.35
	$3p - \sigma$	$\sigma-3p - \sigma$	-	-	>0.4
	$3s - \pi^*$	-	-	$\sigma^*-3s - \pi^*$	0.05
5	$\sigma-H \cdots 3p - \sigma$	$\sigma-3p - \sigma$	-	-	0.25
	$3p - \sigma$	$\sigma-3s - \sigma$	-	-	0.1
	$3p - \pi^*$	-	-	$\sigma^*-3p - \pi^*$	>0.4
6	$\sigma-H \cdots 3p - \sigma$	$\sigma-3p - \sigma$	-	-	0.35
	$3p - \pi^*$	-	-	$\sigma^*-3p - \pi^*$	0.15

Tabel 5.4: Hibridisasi Orbital sistem nH_2 -Na/Gravit.

Proses hibridisasi yang terjadi untuk interaksi sistem nH_2 -Na/grafit adalah proses terjadinya kontribusi orbital atom atau kontribusi orbital atom antara sejumlah n orbital $\sigma-H_2$ dan σ^*-H_2 dengan keempat tipe orbital hibridisasi dari Na/grafit, yaitu $3s - \sigma$, $3p - \sigma$, $3s - \pi^*$, dan $3p - \pi^*$. Pada Gambar 5.9 (Kiri), kurva PDOS menjelaskan dengan lengkap proses hibridisasi orbital sistem nH_2 -Na/grafit di atas, baik pada daerah energi valensi, energi Fermi, maupun daerah energi konduksi.

Secara umum, sama pada sistem nH_2 -Li/grafit, maka dari kurva PDOS di daerah energi Fermi tidak terjadi proses hibridisasi, hal ini adalah juga akibat adanya kontribusi orbital atom dari orbital hibridisasi Na/grafit atas kehadiran orbital hibridisasi σ molekul H_2 , yang melampaui harga energi Fermi. Pada titik energi Fermi ini, tingkat energi HOMO dan LUMO sistem ini lebih rendah tidak secara signifikan dengan tanpa kehadiran molekul H_2 . Hal ini juga memberi peluang untuk terjadinya interaksi suatu atom atau molekul.

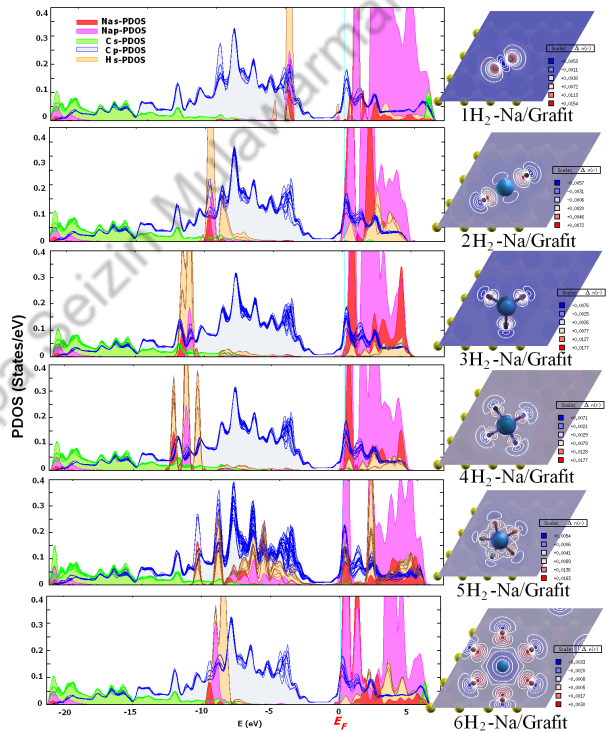
Pada daerah energi valensi dari keenam kurva PDOS ini, kontribusi orbital σ molekul H_2 menunjukkan pengaruh yang sangat besar bila



dibandingkan orbital σ^* molekul H_2 pada daerah konduksinya. Pola kenaikan tingkat energi proses hibridisasi pada daerah energi valensi dengan kenaikan jumlah n molekul H_2 ini tidak terjadi secara teratur seperti dalam sistem nH_2 -Li/grafit sebelumnya.

Kontribusi orbital atom yang sangat signifikan kepada molekul H_2 dari Na/grafit untuk $n=1$ dan 5, sehingga terjadi pemutusan ikatan molekul H_2 yaitu pada daerah tingkat energi yang cukup tinggi yaitu -4.2 eV dan -5.6 eV, yang mendekati tingkat energi Fermi. Interaksi hibridisasi yang terjadi adalah orbital σ dari molekul H_2 terhadap orbital hibridisasi $3s-\sigma$; $3p-\sigma$ dari Na/grafit membentuk ikatan kimia hibridisasi $\sigma-3s-\sigma$; $\sigma-3p-\sigma$.

Gambar 5.9: (Kiri) Kurva PDOS pada semua sistem interaksi nH_2 -Na/grafit. Titik energi Fermi, (E_F), diposisikan pada nilai nol eV. (Kanan) Charge density differences, $\Delta\rho = \rho_{nH_2-Na/grafit} - (\rho_{Na/grafit} + \rho_{nH_2})$, Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, untuk nH_2 -Na/grafit, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron.



Pada proses pembentukan ikatan H_2 dengan atom Na, terjadi juga untuk $n=5$ dan untuk $n=3$ dan 4. Interaksi orbital σ dari molekul H_2 terhadap orbital hibridisasi $3s-\sigma$ dan $3p-\sigma$ dari Na/grafit memben-

tuk orbital hibridisasi σ - $3s - \sigma$ dan σ - $3p - \sigma$ terjadi pada daerah energi -11.3 eV dan -12.5 eV. Rendahnya nilai energi ini menghasilkan proses *de-elongation* molekul H_2 pada interaksinya dengan Na/grafit.

Interaksi yang cukup diharapkan adalah pada sisa sistem yang ada, interaksi orbital σ dari molekul H_2 terhadap orbital hibridisasi $3s - \sigma$ dari Na/grafit membentuk orbital hibridisasi σ - $3s - \sigma$ untuk $n=2$ dan 6, dan terhadap orbital hibridisasi $3p - \sigma$ membentuk orbital hibridisasi σ - $3p - \sigma$ hanya untuk $n=2$, terjadi pada daerah energi -10.4 eV dan -8.1 eV. Nilai energi ini menghasilkan proses *elongation* molekul H_2 pada interaksinya dengan Na/grafit, yang cukup baik.

Pada daerah energi konduksi dari keenam kurva PDOS ini, terjadi proses metalisasi grafit yang cukup signifikan, yaitu terisinya kekosongan elektron pada daerah konduksi oleh interaksi antara orbital σ^* dari molekul H_2 dengan orbital hibridisasi $3s - \pi^*$ dan $3p - \pi^*$ dari Na/grafit. Daerah energi konduksi ini terjadi pada 0.03 eV hingga 6.43 eV, yaitu pembentukan hibridisasi $\sigma^* - 3s - \pi^*$ untuk sistem dengan $n=3$ dan 4, serta pembentukan hibridisasi $\sigma^* - 3p - \pi^*$ untuk sistem dengan $n=1, 2, 5$, dan 6, secara berturut-turut.

Proses metalisasi grafit akibat interaksinya dengan logam Na dan beberapa molekul H_2 ini dapat dilihat dari proses kontribusi orbital atom seperti pada kontur horizontal *charge density differences* pada Gambar 5.9 (Kanan) yang menunjukkan pola besar metalisasi, pada daerah konduksi, yang berbeda untuk keenam sistem tersebut. Adapun pola urutan metalisasi ini diungkapkan pada Persamaan 5.17.

$$\rho(5H_2) > \rho(4H_2) = \rho(3H_2) > \rho(1H_2) > \rho(2H_2) > \rho(6H_2) \quad (5.17)$$

Hasil ini menunjukkan secara kualitatif, adanya peningkatan kapasitas penyimpanan hidrogen dari sistem Na/grafit, dimana untuk setiap satu atom Na dapat mengadsorpsi enam molekul hidrogen.

5.3 GICs Interkalasi Logam Kalium

5.3.1 Investigasi Permukaan Energi Potensial

Investigasi PES untuk sistem interaksi molekul hidrogen dengan K/grafit dilakukan melalui penelusuran (*scanning*) secara menyeluruh pada banyak titik permukaan grafit (dibatasi hanya 117 titik), yang hasilnya dapat dilihat pada Gambar 5.10. Hubungan energi interaksi dari molekul hidrogen terhadap Na/grafit tersebut, ditinjau dari semua titik.

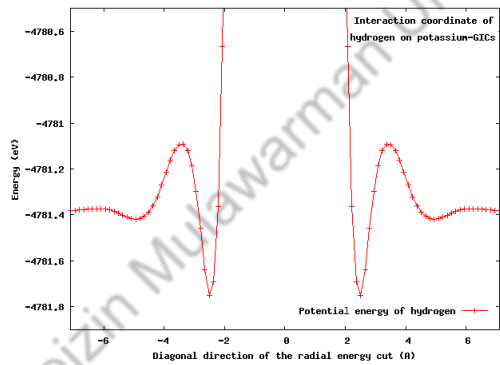
Hasil ini didasarkan pada perhitungan energi hasil perhitungan kimia kuantum melalui Persamaan 5.18 berikut:

$$E_{int(H_2-K/grafit)} = E_{H_2-K/grafit} - (E_{H_2} + E_{K/grafit}) \quad (5.18)$$

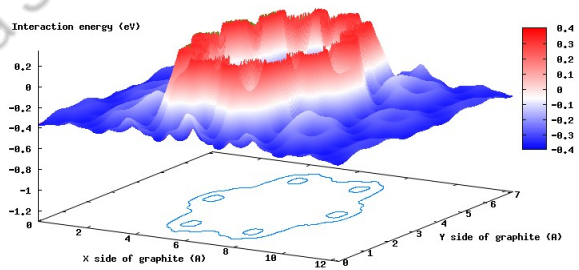
dengan $E_{int(H_2-K/grafit)}$ sebagai energi interaksi sistem H₂-K/grafit, $E_{H_2-K/grafit}$ sebagai energi total hasil perhitungan kimia kuantum pada sistem H₂-K/grafit, dan $E_{K/grafit}$ sebagai energi dari sistem K/grafit.

Dari hasil yang didapat, energi potensial molekul hidrogen akan menghasilkan energi interaksi yang terendah atau energi yang paling stabil pada enam posisi *bridge* dari sekeliling logam K dengan jarak sebesar 2.840 Å. Jarak ini lebih jauh dibandingkan dengan sistem H₂-Na/grafit dan H₂-Li/grafit.

Gambar 5.10: (Kiri) Kurva Energi potensial molekul hidrogen dengan menarik garis diagonal permukaan energi potensialnya. (Kanan) Investigasi permukaan energi potensial untuk molekul hidrogen pada K/grafit.



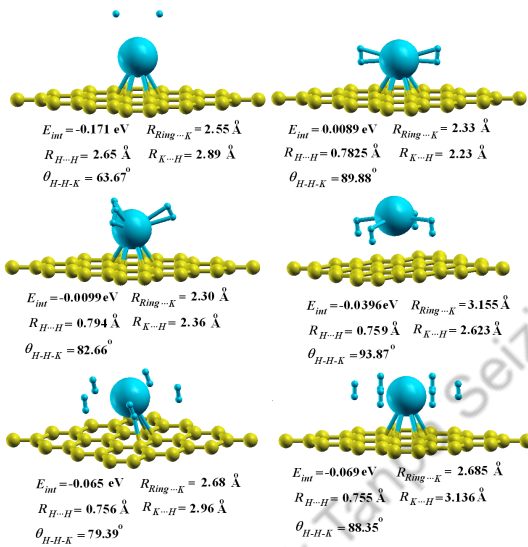
Potential energy surface investigation of hydrogen in potassium-graphite bulk layer



Dari pola kurva permukaan energi potensial dan kontur horizontal seperti pada Gambar 5.10, maka tidak terdapat permukaan potensial dengan energi yang rendah, yang mengelilingi logam K. Pada sistem ini peluang untuk menyimpan molekul hidrogen maksimal hanya enam molekul.

5.3.2 Relaksasi Geometri Sistem nH_2 -K/Grafit

Relaksasi geometri dari interaksi untuk setiap n molekul H_2 pada sistem K/grafit ini menghasilkan data penting yang dapat menentukan sifat struktur elektronik pita energi, *density of state* dan *charge density differences*. Pada Gambar 5.11 dijelaskan perbedaan antara interaksi n molekul H_2 pada sistem K/grafit. Penjelasan untuk setiap jumlah n molekul H_2 disampaikan sebagai berikut:



Gambar 5.11: Hasil relaksasi geometri pada sistem nH_2 -K/grafit.

Hasil relaksasi geometri menunjukkan jarak logam K terhadap permukaan grafit relatif berbeda yaitu 2.55 Å, 2.33 Å, 2.30 Å, 3.155 Å, 2.68 Å, dan 2.685 Å, untuk $n= 1, 2, 3, 4, 5,$ dan 6 , secara berturut-turut. Dari hasil relaksasi geometri ini maka disusun rumusan energi interaksi untuk masing-masing jumlah n melalui Persamaan 5.19.

$$E_{int(nH_2-K/grafit)} = E_{nH_2-K/grafit} - (nE_{H_2} + E_{K/grafit}) \quad (5.19)$$

dengan $E_{int(nH_2-K/grafit)}$ sebagai energi interaksi sistem nH_2 -K/grafit, dan $E_{nH_2-K/grafit}$ sebagai energi total hasil perhitungan pada sistem nH_2 -K/grafit.

Dari Persamaan 5.19 dan dari Gambar 5.11 diperoleh pola perbandingan energi interaksi yang unik yaitu dengan harga -0.171 eV, 0.0089 eV, -0.0099 eV, -0.0396 eV, -0.065 eV, dan -0.069 eV, untuk sistem dengan jumlah molekul H_2 $n = 1, 2, 3, 4, 5,$ dan 6 , secara berturut-turut. Dari energi interaksi tersebut menunjukkan bahwa untuk sistem dengan molekul H_2 $n = 6$, adalah sistem dengan energi interaksi yang paling rendah dan hal ini menunjukkan sistem yang paling stabil. Bila $E_{int(nH_2-K/grafit)}$ disederhanakan menjadi E_{nH_2} maka diperoleh pola urutan seperti pada Persamaan 5.20.

$$E_{4H_2} > E_{5H_2} > E_{3H_2} > E_{1H_2} > E_{2H_2} > E_{6H_2} \quad (5.20)$$

Untuk posisi molekul H_2 , secara umum, berada di atas samping logam K, hanya pada sistem satu molekul H_2 posisinya berada di atas logam K, dengan sudut (H-H-K) sebesar 63.67° . Pada sistem $n = 1$, ini molekul H_2 mengalami pemanjangan yang sangat tinggi yaitu dengan harga *elongation* sebesar 253.33% . Hal ini menunjukkan terjadi pemutusan ikatan kimia H_2 yang sangat besar akibat jarak dengan logam Na yang besar yaitu sebesar 2.89 \AA . Secara geometri, hasil ini juga sangat tidak diharapkan karena dalam prinsip energi hidrogen, elektron yang digunakan harus berasal dari molekul H_2 , bukan dari atom H.

Hasil yang berbeda untuk posisi molekul H_2 yaitu bentuk mengelilingi logam Na dengan sudut (H-H-K) yang menghasilkan pola geometri *umbrella-like* yang terjadi pada $n = 3, 5,$ dan 6 , dengan sudut sebesar $82.66^\circ, 79.39^\circ,$ dan 88.35° . Pada sistem ini juga menghasilkan proses pemanjangan (*elongation*) ikatan molekul H_2 dengan besar pemanjangan masing-masing $5.87\%, 0.8\%$ dan 0.67% dan dengan jarak antara logam Na terhadap molekul H_2 sebesar $2.36 \text{ \AA}, 2.96 \text{ \AA},$ dan 3.011 \AA . Karena pada $n = 3, 5,$ dan 6 , proses *chemisorption* antara logam K dengan permukaan grafit menghasilkan ikatan kimia dan pada sistem $n = 3$, terdapat juga ikatan kimia antara logam K dengan ketiga molekul H_2 nya. maka hasil relaksasi untuk ketiga sistem ini adalah bentuk geometri yang masih belum diharapkan sebagai model materi penyimpan hidrogen.

Untuk sistem dengan jumlah molekul H_2 $n = 2$ dan 4 , hasil relaksasi menghasilkan bentuk geometri yang juga tidak diharapkan. Relaksasi yang terjadi tidak berhasil membentuk pola geometri *umbrella-like*, yang ditandai dengan sudut yang landai yaitu $89.88^\circ,$ dan 93.87° , secara berturut-turut. Jarak yang terlalu dekat antara logam Na dengan molekul H_2 , yaitu sebesar 2.23 \AA dan 2.623 \AA , mengakibatkan terjadinya ikatan kimia antara logam K dengan atom H, masing-masing. Proses *elongation* untuk ketiga sistem ini sebesar 4.33% dan 1.2% .

Perbandingan sudut untuk setiap sistem n molekul H_2 dilambangkan dengan $\theta_{H-H-K}(nH_2)$ yang disingkat menjadi $\theta(nH_2)$, dan bila pemanjangan untuk setiap n molekul H_2 ini dilambangkan dengan

$R_e(nH_2)$, maka diperoleh pola *elongation* ikatan molekul H_2 yang unik, yang masing-masing diungkapkan pada Persamaan 5.21 dan Persamaan 5.22.

$$\theta(1H_2) < \theta(5H_2) < \theta(3H_2) < \theta(6H_2) < \theta(2H_2) < \theta(4H_2) \quad (5.21)$$

$$R_e(6H_2) < R_e(5H_2) < R_e(4H_2) < R_e(2H_2) < R_e(3H_2) < R_e(1H_2) \quad (5.22)$$

Hasil perhitungan relaksasi geometri di atas juga akan menyebabkan ada beberapa perbedaan sifat dari kedua sistem ini khususnya pada struktur elektron dan kerapatan muatannya, untuk tahap perhitungan berikutnya.

5.3.3 Sifat Elektronik Sistem nH_2 -K/Grafit

Perhitungan relaksasi geometri sistem GICs menghasilkan bentuk geometri yang paling stabil dan perbedaan sifat elektronik sistem H_2 -K/grafit untuk setiap jumlah n molekul H_2 . Kontribusi orbital atom dari Na/grafit yang besar sangat mempengaruhi kerapatan muatan pada konfigurasi elektron dari orbital molekul H_2 , yaitu terjadinya pengisian rapat muatan pada tingkat energi σ dan σ^* . Persamaan 5.23 menjelaskan proses perhitungan distribusi muatan elektron (*charge density differences*) pada sistem ini.

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{nH_2-K/grafit} &= \rho_{nH_2-K/grafit} - (\rho_{nH_2} + \rho_{K/grafit}) \quad (5.23) \\ n &= 1, 2, \dots, 6 \end{aligned}$$

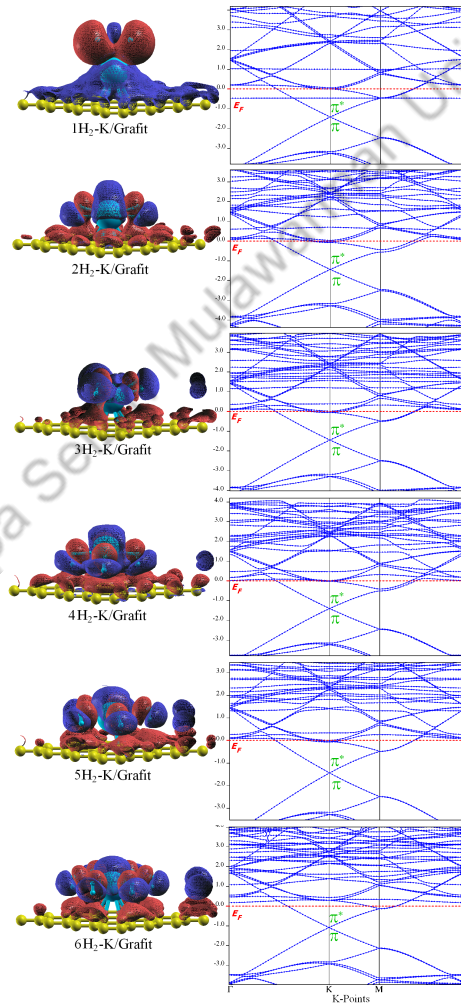
dengan $\Delta\rho_{nH_2-K/grafit}$ sebagai distribusi muatan kerapatan elektron total dari sistem interaksi nH_2 -K/grafit, $\rho_{nH_2-K/grafit}$ sebagai muatan kerapatan elektron sistem interaksi nH_2 -K/grafit, dan $\rho_{K/grafit}$ sebagai muatan kerapatan elektron K/grafit.

Dari gambaran bentuk (*isosurface*) seperti pada Gambar 5.12 (Kiri), maka dapat dibandingkan perubahan dari perbedaan kerapatan muatan (*charge density differences*) untuk sistem interaksi nH_2 -K/grafit. Pada Tabel 5.5, dapat dilihat adanya pengaruh interaksi berupa kontribusi orbital atom K/grafit kepada ikatan molekul H_2 sebesar $2.12 e/\text{\AA}^3$, $0.83 e/\text{\AA}^3$, $0.62 e/\text{\AA}^3$, $0.81 e/\text{\AA}^3$, $0.38 e/\text{\AA}^3$, dan $0.28 e/\text{\AA}^3$, yang ditandai dengan warna merah dan nilai kekosongan rapat elektron sebesar $-0.15 e/\text{\AA}^3$, $-0.52 e/\text{\AA}^3$, $-0.44 e/\text{\AA}^3$, $-0.69 e/\text{\AA}^3$, $-0.49 e/\text{\AA}^3$, dan $-0.40 e/\text{\AA}^3$, yang ditandai dengan warna biru, untuk jumlah molekul $n= 1, 2, 3, 4, 5,$ dan 6 , secara berturut-turut.

Hasil di atas menunjukkan bahwa pada sistem jumlah molekul H_2 $n= 1$, terjadi kontribusi orbital atom yang dominan sehingga terjadi

pengisian kerapatan elektron pada σ^* dari molekul H_2 ini mengakibatkan terjadinya pelunakan pada σ hingga terjadi pemutusan ikatan molekul H_2 . Untuk sistem jumlah molekul H_2 $n=2, 3$, dan 4 , terjadi kontribusi orbital atom yang paling signifikan dibandingkan dengan sistem lainnya.

Gambar 5.12: Sistem nH_2 -K/grafit dengan $n = 1, 2, \dots, 6$: (Kiri) *Charge density differences*, (Kanan) Struktur elektronik energi pita.



Kontribusi orbital atom yang dominan kepada orbital σ molekul H_2 ini mengakibatkan terjadinya ikatan kimia antara logam K dengan molekul H_2 melalui proses hibridisasi pembentukan ikatan σ - $4s$ - π . Proses hibridisasi pembentukan ikatan $4s$ - π antara logam K dengan permukaan grafit juga terjadi karena kontribusi orbital atom yang cukup kuat terjadi di daerah ring karbon grafit.

n	Peningkatan E_F	Kontribusi Orbital Atom (Merah/Biru)	Pola Kontribusi	Metalisasi Grafit
1	1.681	2.12/-0.15	K/grafit \rightarrow $1H_2$	tinggi
2	1.682	0.83/-0.52	$H_2 \leftarrow$ K/grafit $\rightarrow H_2$	tinggi
3	1.683	0.62/-0.44	H_2 \uparrow K/grafit \downarrow H_2	tinggi
4	1.691	0.81/-0.69	H_2 \uparrow $H_2 \leftarrow$ K/grafit $\rightarrow H_2$ \downarrow H_2	tinggi
5	1.692	0.38/-0.49	H_2 \uparrow $H_2 \leftarrow$ K/grafit $\rightarrow H_2$ \downarrow H_2 \uparrow H_2 \downarrow H_2	rendah
6	1.693	0.28/-0.40	H_2 \uparrow $H_2 \leftarrow$ K/grafit $\rightarrow H_2$ \downarrow H_2 \uparrow H_2 \downarrow H_2 \uparrow H_2	rendah

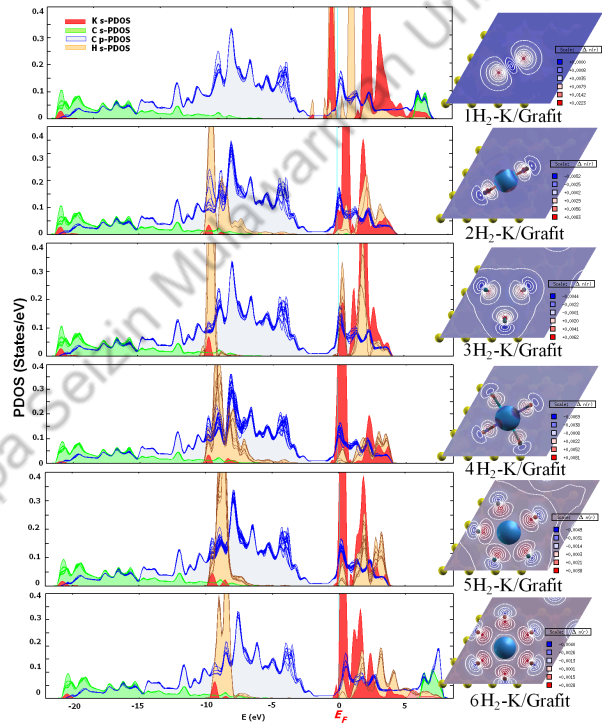
Tabel 5.5: Total Kontribusi Orbital Atom untuk Interaksi nH_2 -K/Grafit.

Bila besaran *charge density differences* untuk setiap sistem, $\Delta\rho_{nH_2-K/grafit}$, ini disederhanakan menjadi $\Delta\rho(nH_2)$, maka perbedaan besar kontribusi orbital atom dari K/grafit ke molekul H_2 dengan jumlah n , menghasilkan Persamaan 5.24.

$$\Delta\rho(1H_2) > \Delta\rho(2H_2) = \Delta\rho(4H_2) > \Delta\rho(3H_2) > \Delta\rho(5H_2) > \Delta\rho(6H_2) \tag{5.24}$$

Pola kontribusi orbital atom untuk semua sistem n molekul H_2 adalah tidak seragam yaitu semua elektron terdistribusi tidak merata kepada semua molekul H_2 yang mengelilingi K/grafit, dapat dilihat pada Tabel 5.5. Bentuk geometri dari semua sistem nH_2 -K/grafit yang diharapkan dalam pemodelan materi penyimpan hidrogen adalah ti-

Gambar 5.13: (Kiri) Kurva PDOS pada semua sistem interaksi $n\text{H}_2\text{-K/grafit}$. Titik energi Fermi, (E_F), diposisikan pada nilai nol eV. (Kanan) Charge density differences, $\Delta\rho = \rho_{n\text{H}_2\text{-K/grafit}} - (\rho_{\text{K/grafit}} + \rho_{n\text{H}_2})$, Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, untuk $n\text{H}_2\text{-K/grafit}$, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron.



Pada Gambar 5.12 (Kanan), secara umum, keenam bentuk struktur elektronik energi pita akibat kehadiran molekul $n\text{H}_2$ atom pada sistem K/grafit menghasilkan penurunan energi HOMO dan LUMO dan peningkatan yang relatif sama terhadap titik energi Fermi (E_F). Bentuk pita energi ini akan menghasilkan sifat materi dari sistem ini berupa peningkatan proses metalisasi grafit. Besar penurunan tingkat energi

dak terdapat pada semua sistem $n=1$, hingga 6, dimana terjadi ikatan antara K dengan grafit pada sistem $n=2, 3, 5$, dan 6, juga antara molekul H_2 dengan logam K pada sistem $n=2, 3$, dan 4, juga terjadi memutuskan ikatan molekul H_2 untuk sistem $n=1$. Setiap model ini penting diketahui karena sifat interaksi yang diharapkan adalah interaksi adsorpsi berupa *chemisorption* dan sangat penting dalam proses penyaluran molekul H_2 atau *hydrogen delivery* pada sistem penggunaan energi hidrogen.

ini pada setiap interaksi Na/grafit adalah 1.681 eV, 1.682 eV, 1.683 eV, 1.691 eV, 1.692 eV, dan 1.693 eV, untuk molekul H₂ dengan $n= 1, 2, 3, 4, 5,$ dan 6, secara berturut-turut. Penurunan tingkat energi HOMO dan LUMO ini tidak terlalu besar dengan semakin banyaknya molekul H₂ dibandingkan pada sistem tanpa kehadiran molekul H₂, hal ini disebabkan adanya kontribusi kontribusi orbital atom dari K/grafit kepada molekul H₂. Hal ini menunjukkan bahwa kontribusi orbital atom kepada molekul dari suatu permukaan akan meningkatkan energi pita elektroniknya.

n	Interaksi Orbital Hibrid K/grafit	Hibridisasi			Kerapatan Energi (state/eV)
		Daerah Valensi	Titik Fermi	Daerah Konduksi	
1	$\sigma\text{-H} \cdot \cdot \cdot 4s - \sigma$	-	-	-	-
	$4s - \pi^*$	-	-	$\sigma^* - 4s - \pi^*$	>0.4
2	$\sigma\text{-H} \cdot \cdot \cdot 4s - \sigma$	$\sigma - 4s - \sigma$	-	-	>0.4
	$4s - \pi^*$	-	-	$\sigma^* - 4s - \pi^*$	0.26
3	$\sigma\text{-H} \cdot \cdot \cdot 4s - \sigma$	$\sigma - 4s - \sigma$	-	-	>0.4
	$4s - \pi^*$	-	-	$\sigma^* - 4s - \pi^*$	0.395
4	$\sigma\text{-H} \cdot \cdot \cdot 4s - \sigma$	$\sigma - 2s - \sigma$	-	-	>0.4
	$4s - \pi^*$	-	-	$\sigma^* - 4s - \pi^*$	0.12
5	$\sigma\text{-H} \cdot \cdot \cdot 4s - \sigma$	$\sigma - 4s - \sigma$	-	-	>0.4
	$4p - \pi^*$	-	-	$\sigma^* - 4s - \pi^*$	0.23
6	$\sigma\text{-H} \cdot \cdot \cdot 4s - \sigma$	$\sigma - 4s - \sigma$	-	-	>0.4
	$4p - \pi^*$	-	-	$\sigma^* - 4s - \pi^*$	0.154

Tabel 5.6: Hibridisasi Orbital sistem $n\text{H}_2\text{-K/Gravit}$.

Pada Gambar 5.13, kurva PDOS dan *charge density differences* berupa kontur horizontal untuk keenam interaksi n molekul H₂ dengan K/grafit menjelaskan peranan masing-masing orbital hibridisasi yang terlibat dalam kontribusi orbital atom berbeda antara satu sistem dengan yang lainnya. Dan dapat juga dilihat pada Tabel 5.6.

Proses hibridisasi yang terjadi untuk interaksi sistem $n\text{H}_2\text{-K/Gravit}$ adalah proses terjadinya kontribusi orbital atom atau kontribusi orbital atom antara sejumlah n orbital hibridisasi $\sigma\text{-H}_2$ dengan kedua tipe orbital hibridisasi dari K/grafit yaitu $4s - \sigma$, dan $4s - \pi^*$. Pada Gambar 5.13 (Kiri), kurva PDOS ini menjelaskan dengan lengkap proses hibridisasi orbital sistem $n\text{H}_2\text{-K/Gravit}$ di atas, baik pada daerah energi valensi, energi Fermi, maupun daerah energi konduksi.

Lain halnya dengan sistem $n\text{H}_2\text{-Li/gravit}$ dan sistem $n\text{H}_2\text{-Na/gravit}$ di atas, maka dari kurva PDOS di daerah energi Fermi terjadi proses hibridisasi untuk beberapa sistem. sistem $n= 2, 4, 5,$ dan 6. Hal ini adalah juga akibat adanya kontribusi orbital atom dari orbital hibridisasi K/grafit atas kehadiran orbital hibridisasi σ molekul H₂, yang melampaui harga energi Fermi. Interaksi yang terjadi pada kondisi ini



adalah proses hibridisasi orbital σ molekul H_2 dengan orbital hibridisasi $4s - \sigma$ dari K/grafit, dengan harga kerapatan energi sebesar 0.08 state/eV, 0.35 state/eV, 0.35 state/eV, dan 0.2 state/eV, untuk sistem $n = 2, 4, 5,$ dan $6,$ secara berturut-turut. Pada titik energi Fermi ini, tingkat energi HOMO dan LUMO sistem ini lebih rendah tidak secara signifikan dengan tanpa kehadiran molekul H_2 . Hal ini juga memberi peluang untuk terjadinya interaksi suatu atom atau molekul.

Pada daerah energi valensi dari keenam kurva PDOS ini, dominasi orbital σ molekul H_2 menunjukkan pengaruh yang sangat besar bila dibandingkan orbital σ^* molekul H_2 pada daerah konduksinya. Pola kenaikan tingkat energi proses hibridisasi pada daerah energi valensi dengan kenaikan jumlah n molekul H_2 ini terjadi secara teratur seperti dalam sistem nH_2 -Li/grafit sebelumnya, kecuali untuk sistem $n = 1$. Interaksi hibridisasi yang terjadi adalah orbital σ dari molekul H_2 terhadap orbital hibridisasi $4s - \sigma$ dari K/grafit membentuk orbital hibridisasi $\sigma-4s - \sigma$ terjadi pada daerah energi -9.4 eV, -9.3 eV, -8.5 eV, -9.6 eV, dan -9.1 eV untuk sistem $n = 2, 3, 4, 5,$ dan $6,$ secara berturut-turut. Untuk sistem $n = 1,$ kontribusi orbital atom yang sangat signifikan kepada molekul H_2 dari Na/grafit dalam membentuk hibridisasi $\sigma-4s - \sigma,$ yang sangat kecil sehingga terjadi pemutusan ikatan molekul H_2 yaitu pada daerah tingkat energi -0.048 eV, mendekati tingkat energi Fermi.

Pada daerah energi konduksi dari keenam kurva PDOS ini, terjadi proses metalisasi grafit yang cukup signifikan, yaitu terisinya kekosongan elektron pada daerah konduksi oleh interaksi antara orbital hibridisasi σ^* dari molekul H_2 dengan orbital hibridisasi $4s - \pi^*$ dari K/grafit. Daerah energi konduksi ini terjadi pada 0.02 eV hingga 8.73 eV, yaitu pembentukan hibridisasi $\sigma^*-4s - \pi^*$ untuk sistem dengan $n = 1, 2, 3, 4, 5,$ dan $6,$ secara berturut-turut.

Proses metalisasi grafit akibat interaksinya dengan logam K dan beberapa molekul H_2 ini dapat dilihat dari proses kontribusi orbital atom seperti pada kontur horizontal *charge density differences* pada Gambar 5.13 (Kanan) yang menunjukkan pola besar metalisasi, pada daerah konduksi, yang berbeda untuk keenam sistem tersebut. Adapun pola urutan metalisasi ini diungkapkan pada Persamaan 5.25.

$$\rho(1H_2) > \rho(2H_2) = \rho(4H_2) > \rho(3H_2) > \rho(5H_2) > \rho(6H_2) \quad (5.25)$$

Hasil ini menunjukkan secara kualitatif, adanya peningkatan kapasitas penyimpanan hidrogen dari sistem K/grafit, tetapi untuk setiap satu atom K dapat mengadsorpsi maksimal hanya enam molekul hidrogen.

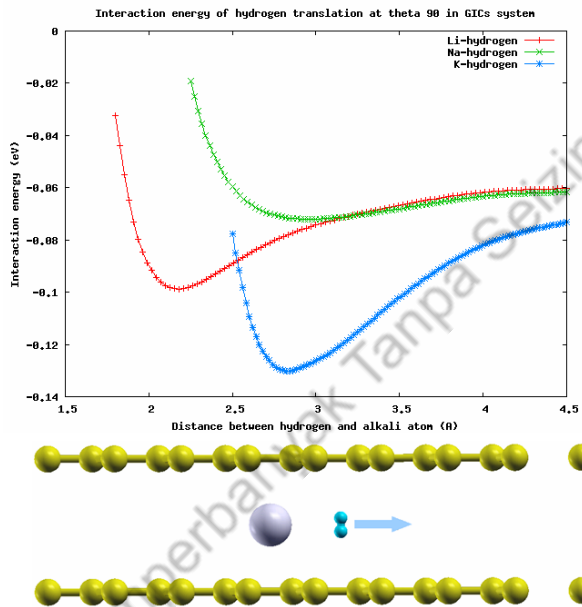
Dari penjelasan di atas, maka dapat mengetahui perbandingan dari sistem interaksi nH_2 -A/grafit, dengan A= Li, Na, dan K, baik meninjau relaksasi geometri, struktur energi pita, *density of state* dan *charge density differences* maupun penentuan model permukaan grafit yang terbaik.

Penjelasan ini juga akan membantu prediksi untuk sistem grafit dengan model penyimpanan hidrogen, yang akan dijelaskan pada bagian berikut.

5.4 GICs Model Penyimpanan Hidrogen

5.4.1 Investigasi Dinamika Energi Potensial

Hasil perhitungan dari sistem interaksi $n\text{H}_2\text{-A}$ /grafit sebagai permukaan di atas menjadi dasar yang penting bagi perhitungan sifat kimia dan fisika untuk sistem interaksi $n\text{H}_2\text{-A}$ /grafit model penyimpanan hidrogen. Perhitungan relaksasi geometri sistem interaksi $n\text{H}_2\text{-A}$ /grafit ini berbeda untuk beberapa hal dibandingkan dengan sistem GICs permukaan.



Gambar 5.14: Perbandingan kurva energi potensial pada dinamika translasi molekul H_2 untuk setiap sistem GICs (Gunawan dkk., 2010).

Dalam penentuan model sistem interaksi $n\text{H}_2\text{-A}$ /grafit sebagai penyimpan hidrogen, diperlukan kajian tentang proses dinamika molekul H_2 bila berada dalam sistem A/grafit dua lapis. Kajian dinamika molekul H_2 ini dipelajari dengan meninjau energi potensial translasi

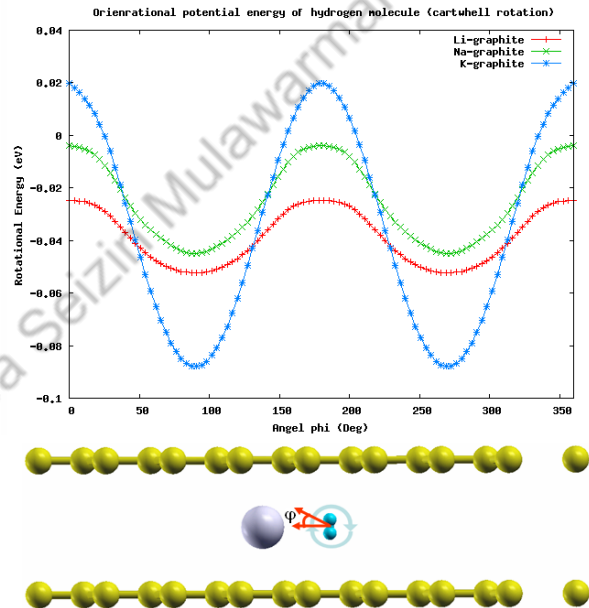
maupun rotasinya. Penentuan energi potensial untuk ketiga model dinamika tersebut adalah dengan menggunakan Persamaan 5.26.

$$E_{int(H_2-A/grafit2)} = E_{H_2-A/grafit2} - (E_{H_2} + E_{A/grafit2}) \quad (5.26)$$

$$A = \text{Li, Na, dan K}$$

dengan $E_{int(H_2-A/grafit2)}$ sebagai energi interaksi sistem H_2 pada alkali-grafit dua lapis, $E_{H_2-A/grafit2}$ sebagai energi total hasil perhitungan untuk interaksi sistem H_2 pada alkali-grafit dua lapis, dan $E_{A/grafit2}$ sebagai energi total hasil perhitungan kimia kuantum pada sistem alkali-grafit dua lapis.

Gambar 5.15: Energi potensial rotasi *Cartwheel* molekul H_2 untuk sistem Li/grafit warna merah; Na/grafit warna hijau; dan K/grafit warna biru (Gunawan dkk., 2010).

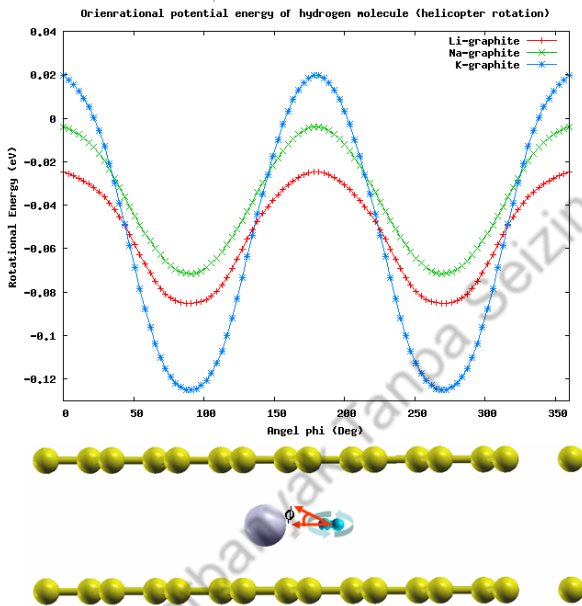


Energi potensial untuk dinamika translasi molekul H_2 sepanjang lapisan grafit, dilakukan dengan membuat *scanning* sepanjang jarak menjauh dari logam alkali. Hasil kurva energi potensial pada sistem ini untuk ketiga logam alkali ditunjukkan pada Gambar 5.14.

Dari Gambar 5.14 diperoleh energi potensial interaksi molekul H_2 sebesar -0.0986 eV, -0.0719 eV, dan -0.130 eV, dengan jarak molekul H_2 sejauh 2.20 Å, 3.0 Å, dan 2.8 Å, dengan logam Li, Na, dan K,

secara berturut-turut. Dari data ini dapat dijelaskan bahwa molekul H_2 sangat stabil pada interaksinya dengan sistem K/grafit dua lapis bila dibandingkan dengan kedua yang lainnya.

Kestabilan molekul h_2 pada sistem K/grafit memiliki harga energi potensial yang hampir mendekati harga energi potensial untuk ikatan, kondisi ini adalah tidak diharapkan untuk model materi penyimpanan hidrogen. Energi potensial untuk molekul H_2 pada sistem Na/grafit masih terlalu besar dan memiliki bentuk kurva energi potensial yang tidak stabil. Kondisi yang cukup baik adalah kurva energi potensial molekul H_2 pada sistem Li/grafit, dimana molekul H_2 akan mudah teradsorpsi secara kimia namun juga lebih mudah terdesorpsi secara kimia.



Gambar 5.16: Energi potensial rotasi *Helicopter* molekul H_2 untuk sistem Li/grafit warna merah; Na/grafit warna hijau; dan K/grafit warna biru (Gunawan dkk., 2010).

Model dinamika molekul lain yang dipelajari adalah dinamika rotasi molekul H_2 dalam lapisan grafit interkalat logam alkali. Ada dua jenis rotasi yang dimungkinkan terjadi dalam model materi grafit penyimpanan hidrogen, yaitu rotasi *cartwheel* dan *helicopter*, rotasi molekul H_2 yang tegak lurus dan sejajar dengan lapisan grafit. Energi potensial untuk dinamika kedua rotasi molekul H_2 ini adalah dilakukan dengan

Dilarang dipublikasikan tanpa izin Mulawarman University Press

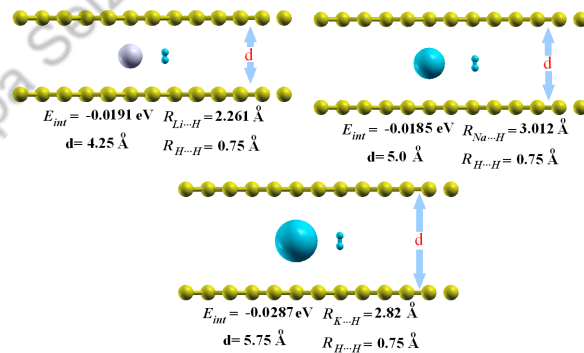
membuat *scanning* sudut istimewa (0° , 30° , 45° , 60° , 90° , 120° , 135° , 150° , dan 180° , dan seterusnya hingga 360°) pada jarak 2.261 Å, 3.012 Å, dan 2.82 Å, dari logam Li, Na, dan K, secara berturut-turut. Hasil kurva energi potensial rotasi *cartwheel* dan *helicopter* pada sistem ini untuk ketiga logam alkali diungkapkan pada Gambar 5.15 dan Gambar 5.16.

Dari Gambar 5.15 dan Gambar 5.16, diperoleh nilai energi potensial rotasi *helicopter* lebih rendah dari rotasi *cartwheel* dan terdapat pola energi potensial molekul H_2 pada rotasi *cartwheel* dan *helicopter* yang sama. Untuk semua sudut rotasi, sistem H_2 -K/grafit dua lapis memiliki harga energi potensial rotasi yang lebih rendah dari H_2 -Li/grafit dan yang paling tinggi adalah sistem H_2 -Na/grafit.

Bila ditinjau dari nilai sudut rotasinya maka untuk sudut dengan jarak terdekat pada logam alkali yaitu 0° dan 180° menghasilkan energi potensial rotasi yang paling besar dan 90° menghasilkan energi potensial rotasi yang paling kecil, untuk masing-masing φ dan ϕ pada rotasi *cartwheel* dan *helicopter*, secara berturut-turut. Hasil ini menunjukkan bahwa rotasi yang terjadi tidak berupa rotasi putaran penuh, namun hanya rotasi tidak penuh.

Dengan demikian, dapat diprediksikan bahwa molekul H_2 akan masuk dan keluar sistem lapisan grafit dengan posisi vertikal atau tegak lurus dengan lapisan grafit.

Gambar 5.17: Hasil relaksasi geometri pada sistem H_2 -A/grafit dua lapis, dengan A adalah logam Li, Na, dan K.



5.4.2 Relaksasi Geometri Sistem H_2 -Alkali/Grafit Dua Lapis

Relaksasi geometri dari interaksi untuk molekul H_2 pada sistem alkali/grafit dua lapis ini menghasilkan data penting yang dapat menentukan sifat struktur elektronik pita energi, *density of state* dan *charge density*

differences. Pada Gambar 5.17 dijelaskan perbedaan antara interaksi molekul H₂ pada sistem ini. Sama halnya dengan sistem GICs, hasil relaksasi geometri sistem H₂-GICs juga menghasilkan perubahan bentuk dari model grafit AB menjadi model grafit AA. Kehadiran molekul H₂ tetap memberikan kestabilan alkali pada posisi *hollow* baik untuk cincin karbon grafit permukaan bawah maupun permukaan atasnya.

Hasil relaksasi geometri menunjukkan harga energi interaksi sebesar -0.0191 eV, -0.0185, dan -0.0287 eV, dengan jarak logam alkali terhadap permukaan grafit relatif berbeda yaitu 2.125 Å, 2.5 Å, dan 2.825 Å, serta jarak logam alkali terhadap molekul H₂ sebesar 2.261 Å, 3.012 Å, dan 2.82 Å, untuk logam Li, Na, dan K secara berturut-turut. Proses relaksasi geometri sistem ini menunjukkan keunikan interaksi molekul H₂ pada Li/grafit dua lapis yang lebih baik bila dibandingkan dengan kedua sistem yang lain.

Hasil relaksasi geometri ini juga menunjukkan bahwa pada molekul H₂ tidak terjadi *elongation* secara signifikan, yaitu tetap sebesar 0.75 Å. Tidak adanya pemanjangan molekul H₂ ini disebabkan adanya pengaruh kontribusi orbital atom yang sama dari lapisan atas dan bawah grafit.

5.4.3 Sifat Elektronik Sistem H₂-Alkali/Grafit Dua Lapis

Hasil perhitungan di atas menjadi dasar perhitungan selanjutnya terutama perhitungan relaksasi geometri dan struktur elektron sistem H₂/GICs model lapisan ini. Hasil perhitungan ini, secara umum, menunjukkan adanya peningkatan kontribusi orbital atom dari logam alkali/grafit kepada molekul H₂. kontribusi orbital atom yang terjadi lebih kuat dibandingkan pada GICs tanpa kehadiran molekul H₂. Perhitungan distribusi muatan elektron (*charge density differences*) pada sistem GICs ini diungkapkan dalam Persamaan 5.27 berikut:

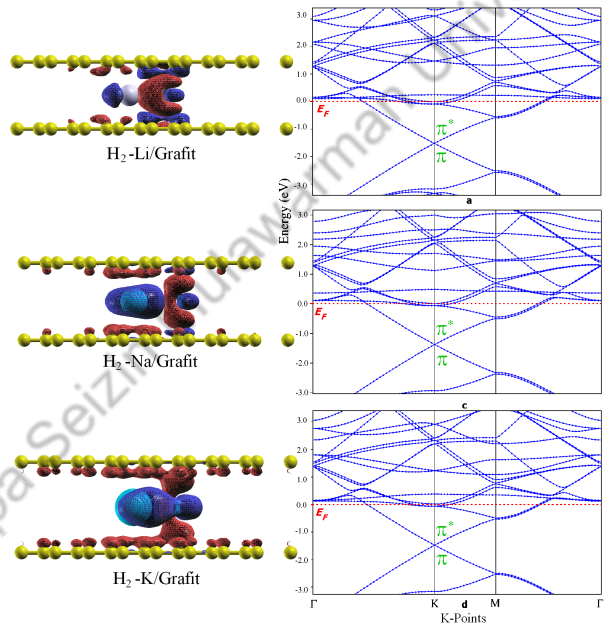
$$\Delta\rho_{\text{H}_2-\text{A/grafit}2} = \rho_{\text{H}_2-\text{A/grafit}2} - (\rho_{\text{H}_2} + \rho_{\text{A/grafit}2}) \quad (5.27)$$

dengan $\Delta\rho_{\text{H}_2-\text{A/grafit}2}$ sebagai distribusi muatan kerapatan elektron total dari sistem interaksi alkali-grafit dua lapis, dan $\rho_{\text{H}_2-\text{A/grafit}2}$ sebagai muatan kerapatan elektron sistem interaksi alkali-grafit dua lapis.

Charge density differences dalam bentuk *isosurface* untuk sistem ini tampak pada Gambar 5.18 (Kiri), yang mana perbandingan kontribusi orbital atom untuk setiap interaksi molekul H₂ dengan setiap GICs dua lapisan grafit, secara umum, memiliki pola kontribusi orbital atom yang sama. Pengaruh interaksi berupa kontribusi orbital atom atom Li/grafit dua lapis sebesar 0.68 e/Å³ kepada molekul H₂ adalah lebih besar dibandingkan dengan sistem Na/grafit dan K/grafit dua lapis,

yaitu dengan kontribusi orbital atom sebesar $0.26 \text{ e}/\text{\AA}^3$ dan $0.18 \text{ e}/\text{\AA}^3$, yang ditandai dengan warna merah secara berturut-turut. Semakin berwarna biru semakin menunjukkan muatan elektron kosong, yang nilai kekosongan rapat elektron sebesar $-0.47 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $-0.40 \text{ e}/\text{\AA}^3$, dan $-0.73 \text{ e}/\text{\AA}^3$, untuk interaksi interaksi molekul H_2 dengan logam Li/grafit, Na/grafit, dan K/grafit dua lapis, secara berturut-turut, dapat dilihat pada Tabel 5.7.

Gambar 5.18: (Kiri) Charge density differences, $\Delta\rho = \rho_{A/grafit2} - (\rho_{grafit2} + \rho_A)$. Warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron. (Kanan) Struktur elektronik energi pita untuk sistem interaksi molekul H_2 pada grafit dua lapis: (a) Li/grafit, (b) Na/grafit, and (c) K/grafit (Gunawan dkk., 2010).



Pada Gambar 5.18 (Kanan), titik energi Fermi (E_F) lebih tinggi dari pada tingkat energi HOMO dan LUMO akibat kehadiran molekul H_2 , dengan penurunan energi yang lebih besar dari pada sistem GICs tanpa kehadiran molekul H_2 . Hal ini karena pada sistem H_2 -Alkali/grafit dua lapis juga terjadi pengisian rapat muatan pada tingkat energi σ dan σ^* dari molekul H_2 . Kontribusi orbital atom dari setiap GICs terhadap sistem H_2 -Alkali/grafit dua lapis, khususnya orbital s dan p dari setiap atom alkali, di tingkat energi konduksi memperbesar penurunan tingkat energi orbital $\pi - \pi^*$ pada pita energi yang terjadi. Sifat grafit interkalat ini diperlihatkan oleh bentuk energi pita dimana interaksi tingkat energi elektron dari orbital $\pi - \pi^*$ terjadi pada titik

bersimetri tinggi Γ , Γ . Titik orbital ini lebih rendah dibandingkan dengan sistem GICs tanpa kehadiran molekul H_2 , sehingga model H_2 /GICs dua lapis lebih bersifat semi-logam. Pemahaman tentang perbedaan sifat fisika dan kimia ini menjadi landasan penting dalam memahami model grafit sebagai materi penyimpan hidrogen.

GICs	d	Peningkatan E_F	Kontribusi Orbital Atom (Merah)/(Biru)	Pola Kontribusi
Li/grafit	4.25	1.681	0.68/-0.47	Li/grafit $\rightarrow H_2$
Na/grafit	5.00	1.672	0.26/-0.40	Na/grafit $\rightarrow H_2$
K/grafit	5.75	1.652	0.18/-0.73	K/grafit $\rightarrow H_2$

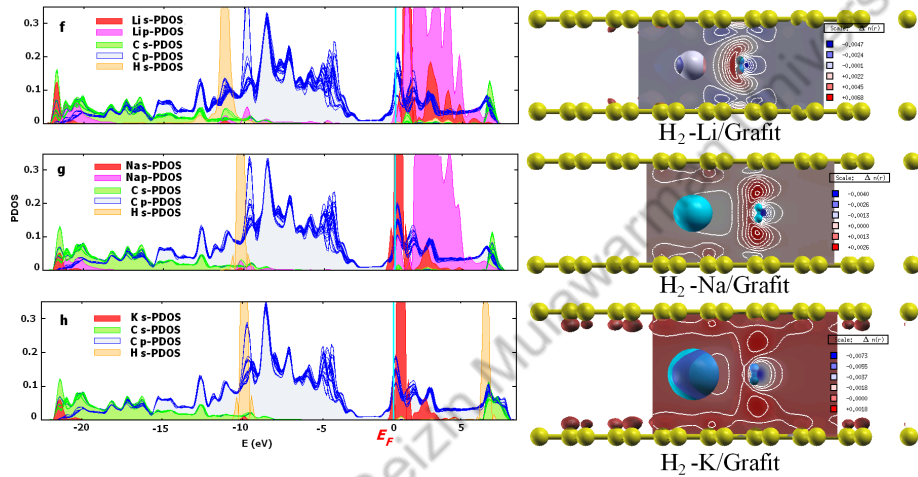
Tabel 5.7: Total Kontribusi Orbital Atom untuk Interaksi Molekul H_2 dengan Alkali/grafit Dua Lapis.

Kurva PDOS pada Gambar 5.19 (Kiri), menjelaskan proses kontribusi orbital atom dari setiap orbital pada sistem H_2 -GICs model dua lapis. Perbedaan yang cukup signifikan dengan sistem GICs model permukaan hanya pada interaksi molekul H_2 dengan sistem Li/grafit dan Na/grafit, sedangkan interaksi sistem K/grafit tidak berubah. Untuk masing-masing interaksi sistem ini dapat dilihat pada Tabel 5.8.

Proses hibridisasi di daerah konduksi untuk interaksi molekul H_2 dengan sistem Li/grafit pada sistem GICs dua lapis merupakan proses terjadinya kontribusi orbital atom yaitu orbital $2s - \pi^*$ dan $2p - \pi^*$ pada orbital σ^* dari molekul H_2 dan menghasilkan orbital hibridisasi $\sigma^*2s - \pi^*$ dan hibridisasi $\sigma^*2p - \pi^*$. Namun intensitas atau kerapatan energi untuk hibridisasi ini adalah sangat kecil, sehingga orbital hibridisasi ini tidak memiliki pengaruh yang kuat terhadap interaksinya. Hibridisasi pada daerah konduksi ini, mengalami pelebaran daerah energi konduksinya, hal ini disebabkan kontribusi orbital atom tersebut terjadi dari dua arah lapisan grafit. Proses hibridisasi oleh molekul H_2 di daerah Fermi ini tidak terjadi secara signifikan karena kerapatan elektron sangat rendah. Dari kedua kondisi di atas, menyebabkan energi Fermi menjadi lebih tinggi dan tingkat energi HOMO dan LUMO menjadi lebih rendah. Dengan turunnya tingkat energi $\pi - \pi^*$, maka sistem ini merupakan kondisi dimana peluang untuk menambah terjadinya interaksi molekul dalam jumlah banyak. Pada keadaan ini, juga mengakibatkan terisinya kekosongan elektron pada struktur elektron pita energi grafit dan menyebabkan metalisasi sifat semi-logam dari grafit.

Pada daerah valensi, terjadi proses hibridisasi yang cukup signifikan oleh kehadiran orbital σ dari molekul H_2 dengan $2s - \sigma$ dan $2p - \sigma$ dengan kerapatan energi yang cukup tinggi, dan menghasilkan orbital hibridisasi $\sigma2s - \sigma$ dan $\sigma2p - \sigma$. Interaksi di daerah valensi ini relatif mempengaruhi proses interaksi sistem H_2 -Li/grafit dua lapis.

Pada daerah konduksi tidak terjadi proses hibridisasi interaksi molekul H_2 dengan sistem Na/grafit pada sistem GICs dua lapis, sehingga tidak menghasilkan proses kontribusi orbital atom yaitu orbital $3s - \pi^*$ dan $3p - \pi^*$ pada orbital σ^* dari molekul H_2 sehingga tidak menghasilkan orbital hibridisasi $\sigma^*-3s - \pi^*$ dan hibridisasi $\sigma^*-3p - \pi^*$.



Gambar 5.19: (Kiri) Kurva PDOS pada semua sistem interaksi dua lapis GICs (a, b, dan c), dengan alkali Li, Na, dan K, secara berturut-turut. Titik energi Fermi, (E_F), diposisikan pada nilai nol eV. (Kanan) *Charge density differences*, $\Delta\rho = \rho_{A/grafit} - (\rho_{grafit} + \rho_A)$, warna merah menunjukkan peningkatan muatan elektron, sedangkan warna biru menunjukkan kehilangan muatan elektron (Gunawan dkk., 2010).

Hal ini karena intensitas atau kerapatan energi untuk hibridisasi ini adalah hampir mendekati 0 state/eV. Proses hibridisasi oleh molekul H_2 di daerah Fermi ini tidak terjadi secara signifikan karena kerapatan energi Fermi menjadi lebih tinggi dan tingkat energi HOMO dan LUMO menjadi lebih rendah. Dengan turunnya tingkat energi $\pi - \pi^*$, maka sistem ini merupakan kondisi dimana peluang untuk menambah terjadinya interaksi molekul dalam jumlah banyak. Pada keadaan ini, juga mengakibatkan terisinya kekosongan elektron pada struktur elektron pita energi grafit dan menyebabkan metalisasi sifat semi-logam dari grafit. Pada daerah valensi, terjadi proses hibridisasi yang cukup signifikan oleh kehadiran orbital σ dari molekul H_2 dengan $3s - \sigma$ dan $3p - \sigma$ dengan kerapatan energi yang cukup tinggi, dan menghasilkan orbital hibridisasi $\sigma-3s - \sigma$ dan $\sigma-3p - \sigma$. Interaksi di daerah valensi ini relatif mempengaruhi proses interaksi sistem H_2 -Na/grafit dua lapis.

Pada daerah konduksi terjadi proses hibridisasi interaksi molekul H_2 dengan sistem K/grafit pada sistem GICs dua lapis, sehingga

menghasilkan proses kontribusi orbital atom yaitu orbital $4s - \pi^*$ pada orbital σ^* dari molekul H_2 sehingga menghasilkan orbital hibridisasi $\sigma^* - 4s - \pi^*$. Hal ini karena intensitas atau kerapatan energi untuk hibridisasi adalah sangat signifikan lebih 0.4 state/eV. Proses hibridisasi oleh molekul H_2 di daerah Fermi ini tidak terjadi secara signifikan karena kerapatan elektron sangat rendah. Dari kedua kondisi di atas, menyebabkan energi Fermi menjadi lebih tinggi dan tingkat energi HOMO dan LUMO menjadi lebih rendah. Dengan turunnya tingkat energi $\pi - \pi^*$, maka sistem ini merupakan kondisi dimana peluang untuk menambah terjadinya interaksi molekul dalam jumlah banyak. Pada keadaan ini, juga mengakibatkan terisinya kekosongan elektron pada struktur elektron pita energi grafit dan menyebabkan metalisasi sifat semi-logam dari grafit. Pada daerah valensi, terjadi proses hibridisasi yang cukup signifikan oleh kehadiran orbital σ dari molekul H_2 dengan $4s - \sigma$ dengan kerapatan energi yang cukup tinggi, dan menghasilkan orbital hibridisasi $\sigma - 4s - \sigma$. Interaksi di daerah valensi ini relatif mempengaruhi proses interaksi sistem H_2 -K/grafit dua lapis.

GICs	Interaksi Orbital Atom	Hibridisasi			Kerapatan Energi (state/eV)
		Daerah Valensi	Energi Fermi	Daerah Konduksi	
Li/grafit	$\sigma-H \cdots 2s - \sigma$	$\sigma-2s - \sigma$	-	-	>0.4
	$2p - \sigma$	$\sigma-2p - \sigma$	-	-	>0.4
Na/grafit	$\sigma-H \cdots 3s - \sigma$	$\sigma-3s - \sigma$	-	-	>0.4
	$3p - \sigma$	$\sigma-3p - \sigma$	-	-	>0.4
K/grafit	$\sigma-H \cdots 4s - \sigma$	$\sigma-4s - \sigma$	-	$\sigma^* - 4s - \pi^*$	>0.4

Tabel 5.8: Hibridisasi Orbital dari Molekul H_2 pada Alkali/Grafit Dua Lapis.

Perbedaan dari ketiga sistem di atas terjadi pada daerah konduksi. Untuk sistem $1H_2$ -Li/grafit dan $1H_2$ -Na/grafit tidak menghasilkan kontribusi orbital atom pada tingkat energi σ^* molekul H_2 . Sistem $1H_2$ -K/grafit menghasilkan kontribusi orbital atom pada tingkat energi σ^* molekul H_2 yaitu dengan terbentuknya hibridisasi $\sigma^* - 4s - \pi^*$.

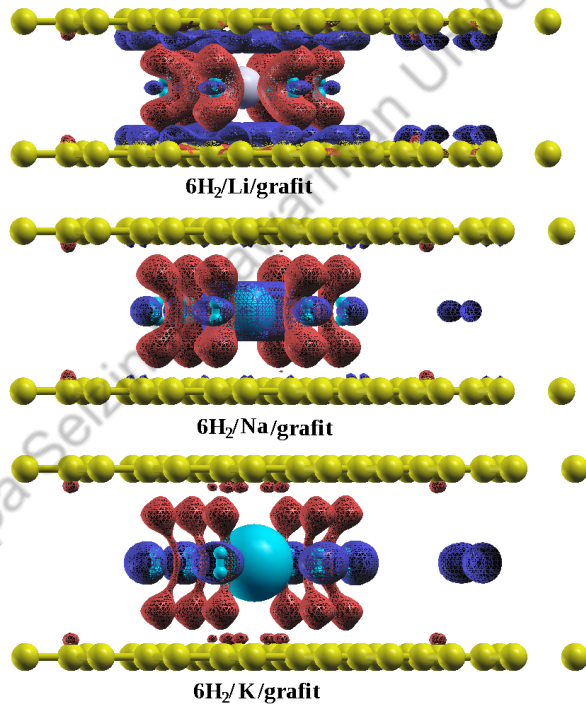
5.4.4 Perbandingan Interaksi $6H_2$ pada Sistem GICs

Untuk lebih memahami pengaruh interaksi molekul 2 pada permukaan GICs maka diperlukan perbandingan sistem ini dengan meninjau model kontribusi orbital atomnya.

Charge density differences dalam bentuk *isosurface* untuk sistem ini tampak pada Gambar 5.20, yang mana perbandingan kontribusi orbital atom untuk setiap interaksi molekul H_2 dengan setiap GICs dua lapisan grafit, secara umum, memiliki pola kontribusi orbital atom yang sama dengan posisi keenam molekul hidrogen saling mengelilingi tegak vertikal terhadap atom alkali masing-masing. Pengaruh interaksi

berupa kontribusi orbital atom atom Li/grafit dua lapis sebesar $0.52 \text{ e}/\text{\AA}^3$ kepada molekul H_2 adalah lebih besar yang ditandai dengan warna merah yang paling tebal dibandingkan dengan sistem Na/grafit dan K/grafit dua lapis, yaitu dengan kontribusi orbital atom sebesar $0.27 \text{ e}/\text{\AA}^3$ dan $0.19 \text{ e}/\text{\AA}^3$, yang ditandai dengan warna merah yang semakin menyusut, secara berturut-turut.

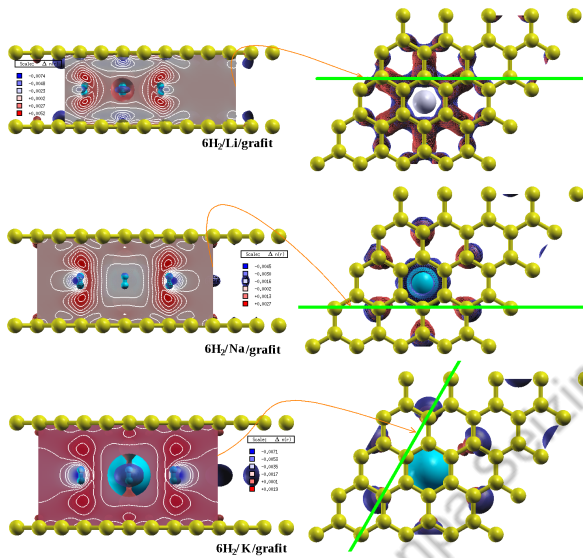
Gambar 5.20: Perbandingan charge density differences model isosurface untuk ketiga model 6H_2 -alkali/grafit.



Penjelasan tentang kontribusi orbital atom di atas dilengkapi dengan gambar berwarna biru yang semakin menyusut menunjukkan muatan elektron kosong yang semakin menghilang. Artinya terdapat perbedaan kontribusi orbital atom yang semakin kecil, dengan nilai kekosongan rapat elektron sebesar $-0.74 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $-0.45 \text{ e}/\text{\AA}^3$, dan $-0.71 \text{ e}/\text{\AA}^3$, ditunjukkan untuk interaksi interaksi molekul H_2 dengan logam Li/grafit, Na/grafit, dan K/grafit dua lapis, secara berturut-turut.

Gambar 5.21 menunjukkan perbedaan bentuk *charge density differen-*

ces untuk masing-masing pengaruh interaksi dari ketiga logam alkali. Pola kontribusi orbital atom yang sama terjadi untuk alkali, dimana kontribusi orbital atom terhadap molekul H₂ cenderung menurun untuk sistem Li/grafit bila dibandingkan dengan Na/grafit dan K/grafit, dengan kontribusi orbital atom yang ditandai warna merah dan warna biru.



Gambar 5.21: Perbandingan charge density differences model kontur vertikal dan persepektif arah pandangnya untuk ketiga model 6H₂-alkali/grafit.

Perhitungan geometri relaksasi dan penentuan permukaan energi potensial untuk interaksi enam molekul H₂ pada permukaan GICs dengan interkalat logam alkali (Li, Na, dan K) menghasilkan pola tegak vertikal dimana setiap molekul H₂ akan mendekati dan mengelilingi di sekitar logam alkali. Bentuk terbaik dari ketiga interkalat adalah logam Li, dimana pada sistem H₂-Li/grafit menghasilkan bentuk pola yang diharapkan. Analisis energi pita elektron, *density of state*, dan kerapatan elektron, menunjukkan adanya peningkatan kontribusi orbital atom dari permukaan grafit terhadap enam molekul hidrogen, dengan membentuk hibridisasi orbital σ -2s - σ ; σ -2p - σ dan σ -3s - σ ; σ -3p - σ pada daerah energi valensi dan σ^* -2s - π^* ; σ^* -2s - π^* dan σ^* -3s - π^* ; σ^* -3s - π^* pada daerah energi konduksi untuk interkalat logam Li dan Na, secara berturut-turut. Interkalat logam K tetap tidak melibatkan orbital p, sehingga hanya menghasilkan hibridisasi σ -4s - σ

Dilarang disebarluaskan tanpa izin Mulawarman University Press

dan $\sigma^*-4s - \pi^*$ pada daerah energi valensi dan konduksinya.

Dari data di atas, maka pengaruh jumlah molekul H_2 sistem GICs menjadi hal yang penting diteliti. Hasil ini menunjukkan secara kualitatif, adanya peningkatan kapasitas penyimpanan hidrogen dari GICs, dimana untuk setiap satu atom alkali dapat mengadsorpsi enam molekul hidrogen untuk sistem sistem nH_2 -Alkali/grafit. Nilai kontribusi orbital atom sangat mempengaruhi kemampuan sistem dimana semakin besar harga kontribusi orbital atomnya maka semakin besar kemampuan sistem untuk mengadsorpsi molekul H_2 , serta kemungkinan mengadsorpsi lebih dari enam molekul H_2 menjadi lebih besar. Model sistem GICs dengan kemampuan mengadsorpsi sejumlah n molekul H_2 dapat diungkapkan pada Persamaan 5.28 berikut:

$$nH_2\text{-Li/grafit} > nH_2\text{-Na/grafit} > nH_2\text{-K/grafit} \quad (5.28)$$

Model sistem GICs sebagai materi penyimpan hidrogen yang dihasilkan dari penelitian ini telah memberikan pengertian tentang interaksi dan kontribusi orbital atom dari sejumlah molekul H_2 pada sistem GICs, dengan perbedaan atom alkali sebagai interkalatnya. Eksperimen komputasi yang dilakukan dengan hasil model grafit penyimpan hidrogen pada penelitian ini diharapkan menjadi bahan pertimbangan untuk dilakukan prediksi pembuatan model grafit penyimpan hidrogen secara eksperimen laboratorium.

6

Keberlanjutan Grafit Penyimpan Hidrogen

6.1 Kekinian Grafit Penyimpan Hidrogen

Studi interaksi grafit melalui kajian eksperimen komputasi untuk mempelajari interaksi komponen grafit sebagai materi penyimpanan hidrogen (*hydrogen storage*) dapat dengan sangat baik dilakukan menggunakan metode teori fungsi kerapatan atau DFT (*Density Functional Theory*). Dari perhitungan relaksasi geometri dan penentuan permukaan energi potensial yang dihitung melalui penelusuran molekul hidrogen di atas permukaan grafit, diperoleh $R_{H...C} = 3.2$ pada posisi *top* sebagai posisi terbaik dengan energi minimum sebesar -0.019eV .

Analisis energi pita elektron, *density of state*, dan kerapatan muatan elektron, menunjukkan adanya peningkatan kontribusi orbital atom dari permukaan grafit ke molekul hidrogen, dan memunculkan sifat kebolehpolaran molekul H_2 untuk model permukaan grafit dan tidak memunculkan sifat kebolehpolaran molekul H_2 untuk model grafit dua lapis. Investigasi untuk interaksi atom alkali pada permukaan grafit memberikan hasil yang identik untuk setiap atom alkali yaitu stabil pada posisi *hollow* dari permukaan grafit sebesar 1.7 \AA , 2.3 \AA , 2.6 \AA , dengan energi interaksi -1.37 eV , -0.66 eV , -0.96 eV , untuk logam Li, Na and K, secara berturut-turut. Interaksi dan kontribusi orbital atom membentuk hibridisasi $2s - \sigma$; $2p - \sigma$ dan $3s - \sigma$; $3p - \sigma$ pada daerah energi valensi dan hibridisasi $2s - \pi^*$; $2p - \pi^*$ dan $3s - \pi^*$; $3p - \pi^*$ pada daerah konduksi untuk logam Li dan Na, secara berturut-turut. Pada logam K tidak melibatkan orbital p , sehingga hanya menghasilkan hibridisasi $4s - \sigma$ dan $4s - \pi^*$ pada daerah energi valensi dan

konduksinya.

Perhitungan geometri relaksasi dan penentuan permukaan energi potensial untuk interaksi molekul H_2 pada permukaan GICs dengan interkalat logam alkali (Li, Na, dan K) menghasilkan pola *umbrella-like*, dimana setiap molekul H_2 akan mendekati dan mengelilingi di sekitar logam alkali. Bentuk terbaik dari ketiga interkalat adalah logam Li, dimana pada sistem H_2/Li /grafit menghasilkan bentuk pola yang diharapkan dan pola dinamika energi potensial rotasi dan translasi molekul H_2 yang terbaik. Analisis energi pita elektron, *density of state*, dan kerapatan elektron, menunjukkan adanya peningkatan kontribusi orbital atom dari permukaan grafit ke molekul hidrogen, dengan membentuk hibridisasi orbital $\sigma-2s - \sigma$; $\sigma-2p - \sigma$ dan $\sigma-3s - \sigma$; $\sigma-3p - \sigma$ pada daerah energi valensi dan $\sigma^*-2s - \pi^*$; $\sigma^*-2s - \pi^*$ dan $\sigma^*-3s - \pi^*$; $\sigma^*-3s - \pi^*$ pada daerah energi konduksi untuk interkalat logam Li dan Na, secara berturut-turut. Interkalat logam K tetap tidak melibatkan orbital p , sehingga hanya menghasilkan hibridisasi $\sigma-4s - \sigma$ dan $\sigma^*-4s - \pi^*$ pada daerah energi valensi dan konduksinya.

Kajian eksperimen komputasi juga menunjukkan bahwa kehadiran atom Li memberikan peningkatan kapasitas hidrogen yang lebih baik dari pada kehadiran atom Na dan atom K. Hasil ini menunjukkan secara kualitatif, adanya peningkatan kapasitas penyimpanan hidrogen dari GICs, dimana untuk setiap satu atom alkali dapat mengadsorpsi minimal enam molekul hidrogen.

6.2 Kedepan Grafit Penyimpan Hidrogen

Perlunya dilakukan perhitungan lebih lanjut untuk memahami kemungkinan adanya reaksi yang terjadi pada permukaan grafit dari sistem yang diteliti seperti di atas. Masalah kemungkinan terjadinya reaksi tersebut adalah sebagai masalah terbuka untuk kajian perhitungan berikutnya.

Bibliografi

Ao, Z. M., Jiang, Q., Zhang, R. Q., Tan, T. T. & Li, S. (2009), 'Al doped graphene: A promising material for hydrogen storage at room temperature', *J. App Phys.* **105**, 074307 (1–6).

Arellano, J. S., Molina, L. M., Rubio, A. & Alonso, J. A. (2000), 'Density functional study of adsorption of molecular hydrogen on graphene layers', *J. Chem. Phys.* **112**, 8114(1–6).

Ataca, C., Aktürk, E., & Ciraci, S. (2009), 'Hydrogen storage of calcium atoms adsorbed on graphene: First-principles plane wave calculations', *Phys. Rev. B.* **79**, 041406(1–4).

Ataca, C., Aktürk, E., Ciraci, S., & Ustunel, H. (2008), 'High-capacity hydrogen storage by metallized graphene', *App. Phys. Lett.* **93**, 043123(1–3).

Atkinson, K., Roth, S., Hirscher, M. & Grünwald, W. (2001), 'Carbon nanostructures: An efficient hydrogen storage medium for fuel cells?', *Fuel Cells Bulletin* **38**, 9–12.

Baroni, S., Corso, A. D., de Gironcoli, S., Giannozzi, P., Cavazzoni, C., Ballabio, G., Scandolo, S., Chiarotti, G., Focher, P., Pasquarello, A., Laasonen, K., Trave, A., Car, R. & Kokalj, N. M. A. (2001), 'http://www.pwscf.org/'.

Baroni, S., Gironcoli, S. D., Corso, A. D. & Giannozzi, P. (2001a), 'Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory', *Rev. Mod. Phys.* **73**(2), 515–562.

Bihlmayer, G. (2006), *Non-Collinear Magnetism: Exchange Parameter and Critical Temperatures*, Vol. 31 (pages: 447–467) of *John von Neumann Institute for Computing*, Computational Nanoscience, <http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume31>.

Blügel, S. & Bihlmayer, G. (2006), *Full-Potential Linearized Augmented Plane-wave Method*, Vol. 31 (pages: 85–129) of *John von Neumann Institute for Computing*, Computational Nanoscience, <http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume31>.

Bonini, N., Corso, A. D., Kokalj, A., de Gironcoli, S. & Baroni, S. (2005), 'On-surface and sub-surface oxygen adsorption on ag(210): Vibrational properties', *Surface Science* **587**, 50–54.

Boukhalov, D. W., Katsnelson, M. I. & Lichtenstein, A. I. (2008), 'Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations', *Phys. Rev. B* **77**, 035427(1–7).

Brancolini, G. & Negri, F. (2004), 'Quantum chemical modeling of infrared and raman activities in lithium-doped amorphous carbon nanostructures: Hexa-peri-hexabenzocoronene as a model for hydrogen-rich', *Carbon* **42**, 1001–1005.

Braun, K. F. & Hla, S. W. (2008), 'Charge transfer in the tcnq-sexithiophene complex', *J. Chem. Phys.* **129**, 064707(1–7).

Browning, D. J., Gerrard, M. L., Lakeman, J. B., Mellor, I. M., Mortimer, R. J. & Turpin, M. C. (2002), 'Studies into the storage of hydrogen in carbon nanofibers: Proposal of a possible reaction mechanism', *Nano Lett.* **2**(3), 201–205.

Chambers, A., Park, C., Baker, R. T. K. & Rodriguez, N. M. (1998), 'Hydrogen storage in graphite nanofibers', *J. Phys. Chem. B.* **102**, 4253–4256.

Chen, L., Zhang, Y., Koratkar, N., Jena, P. & Nayak, S. K. (2008), 'First-principles study of interaction of molecular hydrogen with li-doped carbon nanotube peapod structures', *Phys. Rev. B.* **77**, 033405 (1–4).

Chen, P., Wu, X., Lin, J. & Tan, K. L. (1999), 'High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures', *Science* **285**, 91–93.

Cheng, H., Chen, L., Cooper, A. C., Shaa, X. & Pez, G. P. (2008), 'Hydrogen spillover in the context of hydrogen storage using solid-state materials', *Energy Environ. Sci.* **1**, 338–354.

Cheng, H., Pez, G., Kern, G., Kresse, G. & Hafner, J. (2001), 'Hydrogen adsorption in potassium-intercalated graphite of second stage: An ab initio molecular dynamics study', *J. Phys. Chem. B.* **105**, 736–742.

Cobian, M. & Iniguez, J. (2008), 'Theoretical investigation of hydrogen storage in metal-intercalated graphitic materials', *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 285212(11pp).

Dag, S., Ozturk, Y., Ciraci, S. & Yildirim, T. (2005), 'Adsorption and dissociation of hydrogen molecules on bare and functionalized carbon nanotubes', *Phys. Rev. B.* **72**, 155404 (1–8).

Deng, W. Q., Xu, X. & Goddard, W. A. (2004), 'New alkali doped pillared carbon materials designed to achieve practical reversible hydrogen storage for transportation', *Phys. Rev. Lett.* **92**(16), 166103(1-4).

Diño, W. A., Nakanishi, H., Kasai, H., Sugimoto, T. & Kondo, T. (2004), 'H₂ dissociative adsorption at the zigzag edges of graphite', *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **2**, 77-80.

Do, D. D., Do, H. D. & Ustinov, E. (2003), 'Adsorption of supercritical fluids on graphitised thermal carbon black: Molecular layer structure theory versus grand canonical monte carlo simulation', *Langmuir* **19**, 2215-2225.

Do, D. D., Do, H. D. & Ustinov, E. (2004), 'The location of adsorbed hydrogen in graphite nanostructures', *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13095-13099.

Clancy, A. J., Bayazit, M. K., Hodge, S. A., Skipper, N. T., Howard, C. A. & Shaffer, M. S. P. (2018), 'Charged carbon nanomaterials: Redox chemistries of fullerenes, carbon nanotubes, and graphenes', *Chemical Reviews* **118**, 7363-7408.

DOE (2005), *Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program*, Vol. Chapter 3.3, Revision 1. of *Multiyear Research, Development and Demonstration Plan*, Planned program activities for 2003-2010, <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/storage.pdf>.

Dovesi, R., Civalleri, B., Orlando, R., Roetti, C. & Saunders, V. R. (2005), 'Ab initio quantum simulation in solid state chemistry', **21**.

Dronskowski, R. (2005), *Computational Chemistry of Solid State Materials*, Vol. 1 of *Material Sciences*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., DalCorso, A., Fabris, S., Fratesi, G., de Gironcoli, S., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Samos, L. M., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A. P., Smogunov, A., Umari, P. & Wentzcovitch, R. M. (2009), 'Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials', *Cond. Mat. Mtrl. Sci.* **2**, 1-36.

Gunawan, R., David, M., Kasai, H., Martoprawiro, M. A., Radiman, C. L. & Dipojono, H. K. (2010), 'A study of hydrogen molecule adsorption on alkali-graphite intercalates by dft calculations', *International Journal of Pure and Applied Physics* *in press*.

H. I. Lee, W. J. Kim, Y. J. H. Y. R. S. & Park, S. J. (2018), 'Control of interlayer spacing of expanded graphite for improved hydrogen storage capacity', *Carbon Letters* **27**, 117–120.

Hafner, J. (2008), 'Ab-initio simulations of materials using vasp: Density-functional theory and beyond', *J. Comput. Chem.* **29**, 2044–2078.

Herrera, M., Serra, R. M. & DÁmico, I. (2017), 'Dft-inspired methods for quantum thermodynamics', *Scientific Reports* **7**, 4655.

Hirscher, M. & Panella, B. (2005), 'Nanostructures with high surface area for hydrogen storage', *Journal of Alloys and Compounds* **404**(406), 399–401.

Itoh, M., Kotani, M., Naito, H., Sunada, T., Kawazoe, Y. & Adschiri, T. (2009), 'New metallic carbon crystal', *Phys. Rev. Lett.* **102**, 055703(1–4).

Jones, R. O. (2006), *Introduction to Density Functional Theory and Exchange-Correlation Energy Functionals*, Vol. 31 (pages: 45–70) of *John von Neumann Institute for Computing*, Computational Nanoscience, <http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume31>.

Kganyago, K. R. & Ngoepe, P. E. (2003), 'Structural and electronic properties of lithium intercalated graphite LiC_6 ', *Phys. Rev. B.* **68**, 205111(1–16).

Khantha, M., Cordero, N. A., Molina, L. M., Alonso, J. A. & Girifalco, L. A. (2004), 'Interaction of lithium with graphene: An ab initio study', *Phys. Rev. B.* **70**, 125422(1–8).

Kobayashi, Y., Fukui, K. & Enoki, T. (2006), 'Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy', *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, R453.

Koga, T. & Tanaka, M. (2006), 'First-principles molecular dynamics studies of plasma-surface interaction', *J. Korean Phys. Soc.* **49**, 52–55.

Kokalj, A. (1999), 'Xcrysden: a new program for displaying crystalline structures and electron densities', *J. Mol. Graph. Mod.* **17**, 176–179.

Kokalj, A., Corso, A. D., Gironcoli, S. D. & Baroni, S. (2003), 'Co-adsorption of ethylene and oxygen on the $\text{ag}(001)$ surface', *Surface Science* **532**(535), 191–197.

Kowalczyk, P., Tanaka, H., Holyst, R., Kaneko, K., Ohmori, T. & Miyamoto, J. (2005), 'Storage of hydrogen at 303 k in graphite slitlike pores from grand canonical monte carlo simulation', *J. Phys. Chem. B.* **109**, 17174–17183.

Kresse, G. & Furthmüller, J. (1996), 'Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set', *Computational Materials Science* **6**, 15–50.

Kurth, S. & Pittalis, S. (2006), *The Optimized Effective Potential Method and LDA + U*, Vol. 31 (pages: 299–334) of *John von Neumann Institute for Computing*, Computational Nanoscience, <http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume31>.

Lanzani, G., Martinazzo, R., Materzanini, G., Pino, I. & Tantardini, G. F. (2007), 'Chemistry at surfaces: from ab initio structures to quantum dynamics', *Theor. Chem. Acc.* **117**, 805–825.

Lazić, P., Atodiresei, N., Alaei, M., Caciuc, V., Blügel, S. & Brako, R. (2008), 'Junolo-jülich non local code for parallel calculation of vdw-df nonlocal density functional theory', *cond. Mat. Mtrl. Sci.* **1**, 1–16.

Leenaerts, O., Partoens, B. & Peeters, F. M. (2008), 'Paramagnetic adsorbates on graphene: a charge transfer analysis', *cond. Mat. Mtrl. Sci.* **2**, 1–4.

Lueking, A. D., Gutierrez, H. R., Fonseca, D. A., Narayanan, D. L., Es-sendelft, D. V., Jain, P. & Clifford, C. E. B. (2006), 'Combined hydrogen production and storage with subsequent carbon crystallization', *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7758–7760.

Lueking, A. D., Pan, L., Narayanan, D. L. & Clifford, C. E. B. (2005), 'Effect of expanded graphite lattice in exfoliated graphite nanofibers on hydrogen storage', *J. Phys. Chem. B.* **109**, 12710–12717.

Ma, Y., Foster, A. S., Krasheninnikov, A. V. & Nieminen, R. M. (2005), 'Nitrogen in graphite and carbon nanotubes: Magnetism and mobility', *Phys. Rev. B.* **72**, 205416(1–6).

Meyer, B. (2006), *The Pseudopotential Plane Wave Approach*, Vol. 31 (pages: 71–83) of *John von Neumann Institute for Computing*, Computational Nanoscience, <http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume31>.

Meyer, M., Glaus, S. & Calzaferri, G. (2003), *Introduction to basic terms of band structures*, Vol. 31 (pages: 1–84) of *Division of Chemical Education Inc.*, American Chemical Society, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Switzerland.

Mohan, M., Sharma, V. K., Kumar, E. A. & Gayathri, V. (2019), 'Hydrogen storage in carbon materials. a review', *Energy Storage* **1**(35), 1–26.

Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. (1976), 'Special points for brillouin-zones integrations', *Phys. Rev. B.* **13**, 5188.

- Montoya, A., Troung, T. N. & Sarofim, A. F. (2000), 'Spin contamination in hartree-fock and density functional theory wavefunctions in modeling of adsorption on graphite', *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6108–6110.
- Morisset, S., Aguillon, F., Sizun, M. & Sidis, V. (2003), 'The dynamics of H₂ formation on a graphite surface at low temperature', *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 506–513.
- Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. (2009), 'The electronic properties of graphene', *Rev. of Modern Phys.* **81**, 109–162.
- Nigar, S., Zhou, Z., Wang, H. & Muhammad, I. (2017), 'Modulating the electronic and magnetic properties of graphene', *Royal Society Advances* **7**, 151546–151580.
- Nikitin, A., Ogasawara, H., Mann, D., Denecke, R., Zhang, Z., Dai, H., Cho, K., & Nilsson, A. (2005), 'Hydrogenation of single-walled carbon nanotubes', *Phys. Rev. Lett.* **95**, 225507(1–4).
- Ooi, N., Rairkar, A. & Adams, J. B. (2006), 'Density functional study of graphite bulk and surface properties', *Carbon* **44**, 231–242.
- Park, C., Anderson, P. E., Chambers, A., Tan, C. D., Hidalgo, R. & Rodriguez, N. M. (1999), 'Further studies of the interaction of hydrogen with graphite nanofibers', *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10572–10581.
- Patchkovskii, S., Tse, J. S., Yurchenko, S. N., Zhechkov, L., Heine, T. & Seifert, G. (2005), 'Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen', *Prod. Nalt. Acad. Sci.* **102**(30), 10439–10447.
- Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996), 'Generalized gradient approximation made simple', *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865.
- Roldán, R., López-Sancho, M. P. & Guinea, F. (2008), 'Effect of electron-electron interaction on the fermi surface topology of doped graphene', *Phys. Rev. B*, **77**, 115410(1–9).
- Roman, T., Diño, W. A., Nakanishi, H., Kasai, H., Nobuhara, K., Sugimoto, T. & Tange, K. (2007a), 'Identifying hydrogen atoms on graphite', *J. Phys. Soc. Japan* **76**, 114703(1–4).
- Roman, T., Diño, W. A., Nakanishi, H., Kasai, H., Sugimoto, T. & Tange, K. (2007), 'Hydrogen pairing on graphene', *Carbon* **45**, 203–228.
- Ruffieux, P., Gröning, O., Biemann, M., Mauron, P., Schlapbach, L. & Gröning, P. (2002), 'Hydrogen adsorption on sp²-bonded carbon: Influence of the local curvature', *Phys. Rev. B*, **66**(24), 5416(1–8).

Prudkovskiy, V. (2014), *Electronic properties of quasi-one-dimensional systems (C60@SWCNTs and InAs nanowires) studied by electronic transport under high magnetic field*, Vol. INSA-Toulouse of Dissertation, Université Toulouse, Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses.

Samanta, A., Furuta, T. & Lia, J. (2006), 'Theoretical assessment of the elastic constants and hydrogen storage capacity of some metal-organic framework materials', *The Journal of Chemical Physics* **125**, 084714 (1–8).

Sha, X., Jackson, B. & Lemoine, D. (2002), 'Quantum studies of elementary reactions between H atoms on a graphite surface', *J. Chem. Phys.* **116**(16), 7158–7169.

Shevlin, S. A. & Guo, Z. X. (2009), 'Density functional theory simulations of complex hydride and carbon-based hydrogen storage materials', *Chem. Soc. Rev.* **38**, 211–225.

Stojkovic, D., Zhang, P., Lammert, P. E. & Crespi, V. H. (2003), 'Collective stabilization of hydrogen chemisorption on graphenic surfaces', *Phys. Rev. B.* **68**(19), 5406(1–5).

Sun, Y. Y., Lee, K., Kim, Y. H. & Zhang, S. B. (2009), 'Ab initio design of Ca-decorated organic frameworks for high capacity molecular hydrogen storage with enhanced binding', *App. Phys. Lett.* **95**, 033109(–3).

Suzuki, T., Hasegawa, T., Mukai, S. R. & Tamon, H. (2003), 'A theoretical study on storage states of Li ions in carbon anodes of Li ion batteries using molecular orbital calculations', *Carbon* **41**, 1933–1939.

Tada, T. & Yoshizawa, K. (2003), 'Quantum transport effects in nanosized graphite sheets. ii. enhanced transport effects by heteroatoms', *J. Phys. Chem. B.* **107**, 8789–8793.

Titantah, J. T., Lamoen, D., Schowalter, M. & Rosenauer, A. (2009), 'Density-functional theory calculations of the electron energy-loss near-edge structure of Li-intercalated graphite', *Carbon* **47**, 2501–2510.

Ta, H. Q., Zhao, L., Pohl, D., Pang, J., Trzebicka, B., Rellinghaus, B., Pribat, D., Gemming, T., Liu, Z. F., Bachmatiuk, A., & Rǎijmmeli, M. H. (2016), 'Graphene-like ZnO: A mini review', *Crystals* **6**, 100.

Valencia, F., Aldo, H. R., Francesco, A. & Pier, L. S. (2006), 'Lithium adsorption on graphite from density functional theory calculations', *J. Phys. Chem. B.* **30**, 14832–14841.

Vanderbilt, D. (1990), 'Soft self-consistent pseudopotential in a generalized eigenvalue formalism', *Phys. Rev. B.* **41**, 7892.

Vondele, J. V., Iannuzzi, M. & Hutter, J. (2006), 'Large scale condensed matter calculations using the gaussian and augmented plane waves method', *Lect. Notes Phys.* **703**, 287–314.

Vuilleumier, R. (2006), 'Density functional theory based ab initio molecular dynamics using the car-parrinello approach', *Lect. Notes Phys.* **703**, 223–285.

Yoon, M., Yang, S., Wang, E. & Zhang, Z. (2007), 'Charged fullerenes as high-capacity hydrogen storage media', *Nano Letters* **7**(9), 2578–2583.

Zecho, T., Guttler, A., Sha, X., Jackson, B. & Kuppessa, J. (2002), 'Adsorption of hydrogen and deuterium atoms on the (0001) graphite surface', *J. Chem. Phys.* **117**(18), 8486–8492.

Zeller, R. (2006), *Spin-Polarized DFT Calculations and Magnetism*, Vol. 31 (pages: 419–445) of *John von Neumann Institute for Computing, Computational Nanoscience*, <http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume31>.

Zhang, Y. & Book, D. (2009), 'Hydrogen storage in nano-structured graphite: a solution for economic energy storage for low-carbon vehicles and the buffering of renewable energy?', *Universitas 21 International Graduate Research Conference Sustainable Cities for the Future Melbourne and Brisbane*. (Nov 29–Dec 5), 217–220.

Zhang, Y., Scanlon, L. G., Rottmayer, M. A. & Balbuena, P. B. (2006), 'Computational investigation of adsorption of molecular hydrogen on lithium-doped corannulen', *J. Phys. Chem. B.* **110**, 22532–22541.

Zhao, X., Outlaw, R. A., Wang, J. J., Zhu, M. Y., Smith, D. G. & Kuppessa, J. (2006), 'Thermal desorption of hydrogen from carbon nanosheets', *J. Chem. Phys.* **124**(19), 4704(1–6).

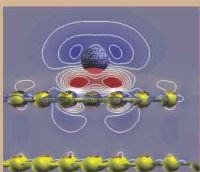
Zhou, S. Y., Gweon, G. H., Spataru, C. D., Graf, J., Lee, D. H., Louie, S. G. & Lanzara, A. (2005), 'Coexistence of sharp quasiparticle dispersions and disorder features in graphite', *Phys. Rev. B.* **71**, 161403(R).

Riwayat Akademik Penulis

<https://fmipa.unmul.ac.id/dosen/RahmatGunawan>

Penulis lahir pada tanggal 3 Desember 1971 di Cirebon, Jawa Barat, menempuh pendidikan di SMAN 1 Cirebon, Jawa Barat, dan melanjutkan pendidikan Sarjana di Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, tahun 1990. Tahun 1999 penulis mendapat beasiswa DUE-Karya Siswa (*Development Undergraduate Education*) dari Dikti Kemendiknas RI untuk melanjutkan program Magister pada Jurusan Kimia Institut Teknologi Bandung, Jawa Barat. Penulis mendapat beasiswa BPPs (Beasiswa Program Pascasarjana) dari Dikti Kemendiknas RI untuk melanjutkan pendidikan Program Studi Doktor Kimia Sekolah Pascasarjana Institut Teknologi Bandung, Jawa Barat, Tahun 2005. Dan untuk menyelesaikan riset doktor, pada tahun 2008, penulis menjadi *Researcher Visitor Sandwich Program* dan menyelesaikan perhitungan Kimia Komputasi di Fasilitas Super Komputer Muscat dan Sakura System pada Kasai Laboratory, Department of Precision Science & Technology and Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan. Pada tahun 2010, penulis kembali bertugas sebagai Staf Dosen Kimia Bidang Kimia Fisika (Kimia Kuantum dan Kimia Komputasi) di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Mulawarman.





GRAFIT PENYIMPAN HIDROGEN

RAHMAT GUNAWAN



Penulis lahir pada tanggal 3 Desember 1971 di Cirebon, Jawa Barat, menempuh pendidikan di SMAN 1 Cirebon, Jawa Barat, dan melanjutkan pendidikan Sarjana di Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, tahun 1990. Tahun 1999 penulis mendapat beasiswa DUE-Karya Siswa (Development Undergraduate Education) dari Dikti Kemendiknas RI untuk melanjutkan program Magister pada Jurusan Kimia Institut Teknologi Bandung, Jawa Barat. Penulis mendapat beasiswa BPPs (Beasiswa Program Pascasarjana) dari Dikti Kemendiknas RI untuk melanjutkan pendidikan Program Studi Doktor Kimia Sekolah Pascasarjana Institut Teknologi Bandung, Jawa Barat, Tahun 2005. Dan untuk menyelesaikan riset doktor, pada tahun 2008, penulis menjadi Researcher Visitor Sandwich Program dan menyelesaikan perhitungan Kimia Komputasi di Fasilitas Super Komputer Muscat dan Sakura System pada Kasai Laboratory, Department of Precision Science & Technology and Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan. Pada tahun 2010, penulis kembali bertugas sebagai Staf Dosen Kimia Bidang Kimia Fisika (Kimia Kuantum dan Kimia Komputasi) di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Mulawarman.



**Mulawarman
University PRESS**

Penerbit Member of IKAPI & APPTI
Mulawarman University PRESS
Gedung LP2M Universitas Mulawarman
Kampus Gunung Kelua, Jl Karyan, Samarinda
Provinsi Kalimantan Timur, INDONESIA 75123
Telp/Fax (0541) 747432, Email : mup@lppm.unmul.ac.id
Website: www.mup.unmul.ac.id

ISBN 978-623-5262-28-4



9 786235 262284