

Grafit Sebagai Penyimpan Hidrogen dalam Sistem *Fuel Cells*: Studi Kimia Komputasi dalam Energi Terbarukan

Graphite as A Hydrogen Storage in Fuel Cell System: Computational Material Study for Renewable Energy

Rahmat Gunawan^{*)}, Cynthia Linaya Radiman^{**)}, Muhamad Abdulkadir Martoprawiro^{***)},
Hermawan K. Dipojono^{****)}

^{*)}Jurusan Kimia, Universitas Mulawarman, Samarinda, Kalimantan Timur

^{***)}Program Studi Kimia, Institut Teknologi Bandung, Bandung

^{****)}Program Studi Teknik Fisika, Institut Teknologi Bandung, Bandung

^{*)}Email: gunawan@fmipa.unmul.ac.id

ABSTRACT

The Hydrogen storage based-graphite materials have been investigated theoretically via Density Functional Theory (DFT) approach. The native graphite was compared to the modified graphite, namely the intercalation graphite (GICs, graphite intercalated compounds). Here the GICs was intercalated by alkali metals (Li, Na and K). The electronic structures, energetics and atomic orbital contributions of hydrogen-graphite system, GICs, and hydrogen-GICs were studied by calculation approach of gradient corrected PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) for recovery of exchange-correlation energy. The calculation was supported by using basis set of the plane waves whereas the computation of electron-core by using Ultrasoft Vanderbilt pseudopotential. The computational calculation provides four main studies i.e. molecular geometry relaxation, determination of electronic bands structure of energy, energy state density (DOS) and atomic orbital contribution by charge density differences

Keywords: density functional theory, hydrogen gas, graphite intercalated material

PENDAHULUAN

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 dkk, 2005). Cheng dkk. (2008), mempelajari masalah ini dengan mengusulkan 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 H₂ pada permukaan/antar lapisan media pada ukuran molekul (Zhang dan Book, 2009).

Konsep penyimpan hidrogen lunak memiliki efisiensi penggunaan molekul hidrogen yang jauh lebih tinggi dibandingkan dengan model penyimpan hidrogen keras (Cheng *et al.* 2008).

Kajian eksperimen di laboratorium tentang peranan dan sintesis grafit sebagai media penyimpan hidrogen lunak telah dilakukan oleh beberapa ilmuwan misalkan yang dimotori oleh Chambers *et al.* (1998) kemudian ditindaklanjuti oleh Park *et al.* (1999) yang mengamati proses adsorpsi kimia gas hidrogen pada graphite nanofiber. Browning dkk. (2002), melaporkan bahwa sintesis karbon nanofiber sangat potensial sebagai media penyimpan hidrogen karena mampu mengadsorpsi hidrogen lebih dari 4% berat. Para peneliti masih terus berusaha meningkatkan kemampuan media penyimpan hidrogen ini dengan penelitian baik melalui kajian eksperimen maupun kajian teori (Atkinson *et al.* 2001). Kajian teori tentang interaksi pada material penyimpan hidrogen lunak, telah dilakukan oleh beberapa ilmuwan misalkan oleh Diño *et al.* (2004) yang mempelajari sifat adsorpsi disosiasi molekul H₂ terhadap sisi ujung grafit berupa bentuk zig-zag dan armchair dari grafit penyimpan H₂.

Kajian teori peneliti yang lain yaitu oleh Ataca *et al.* (2008) yang meneliti kemampuan materi graphene (suatu lempeng tunggal grafit ukuran atom) sebagai meteri penyimpanan H_2 yang berinteraksi dengan atom logam Li pada isi atas dan bawahnya dan mengadsorpsi sejumlah modelkul H_2 (Ataca *et al.*, 2008). Permasalahan yang belum dilakukan pada penelitian terdahulu adalah memprediksikan kemampuan material grafit mengadsorpsi molekul H_2 dengan kehadiran atom logam alkali dan bagaimana sifat-sifat elektronik sistem tersebut.

Permasalahan tersebut telah diteliti pada disertasi ini dengan menyusun model penyimpan hidrogen lunak yaitu sistem interaksi molekul H_2 pada sistem GICs (Graphite Intercalated Compounds) dengan interkalat logam alkali (Li, Na, dan K) melalui metode eksperimen komputasi. Diharapkan model ini berguna untuk mewujudkan materi penyimpanan H_2 masa depan

METODE

Semua perhitungan menggunakan Program VASP dan paket Program Quantum Espresso sedangkan visualisasinya dengan Program XCrysDen berbasis UNIX, ketiganya berbasis UNIX. Parameter penentuan fungsi energi potensial exchange-correlation, yang dilakukan berdasarkan pendekatan metode generalized-gradient-corrected Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Sedangkan persamaan orbital fungsi gelombang Kohn-Sham untuk grafit ditentukan dengan ekspansi orbital basis set gelombang datar untuk setiap atom pada sistem yang terlibat, yaitu resonansi cincin grafit, molekul H_2 , dan atom-atom alkali (Li, Na, dan K).

Interaksi antara elektron valensi dalam suatu atom padatan, ditentukan dengan pendekatan

kurva Vanderbilt ultrasoft pseudopotential. Sifat struktur sistem periodik yang dipilih berupa sistem supersel grafit (4x4) untuk semua interaksi antar atom/molekul dengan grafit.

Penentuan potensial eksternal dilakukan melalui konversi 400 eV /cutoff sedangkan perhitungan sifat energetika sistem periodik dilakukan dengan memakai 90 k -points khusus pada Brillouin Zone (BZ) sampling (8 8 2) Monkhorst-Pack mesh. Sel satuan kristal dihitung dengan parameter pada tetapan kisi $a = b = 2,46 \text{ \AA}$, $c = 6,73 \text{ \AA}$, dan jarak hampa antar lapisan grafit untuk perhitungan sistem grafit model permukaan adalah 16 \AA .

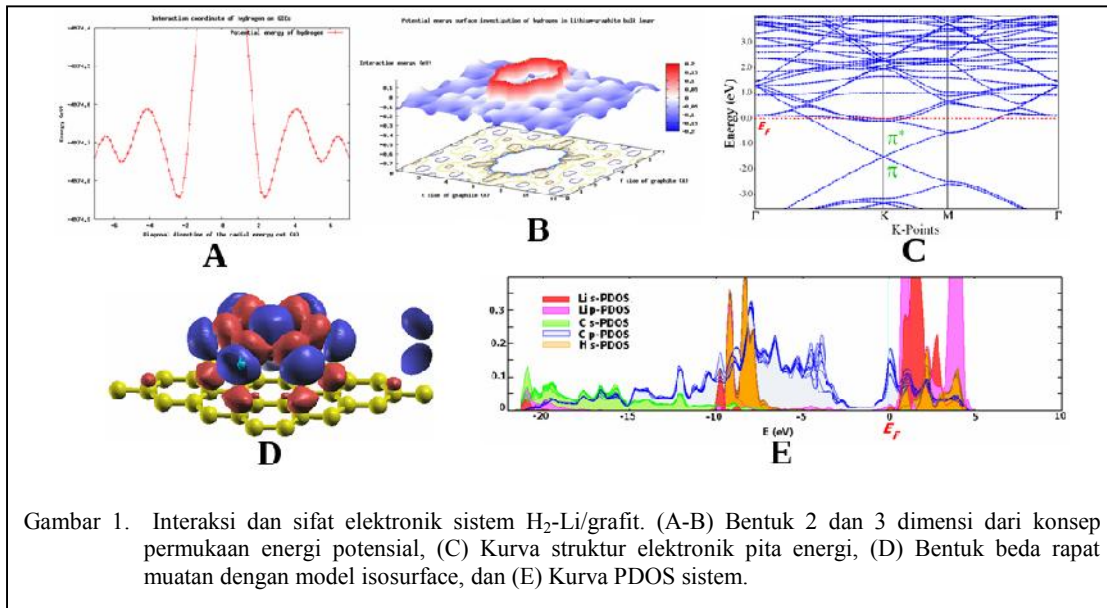
HASIL DAN PEMBAHASAN

Interaksi dan Sifat Elektronik Sistem H_2 -GICs

Pemahaman tentang perbedaan sifat elektronik dan peranan kontribusi orbital atom untuk ketiga sistem H_2 -GICs menjadi landasan penting dalam memahami model grafit sebagai materi penyimpan hidrogen. Prediksi kemampuan mengadsorpsi molekul H_2 sistem-sistem ini dapat dilakukan dengan baik melalui kajian eksperimen komputasi ini. Untuk masing-masing sistem dapat diurutkan sebagai berikut.

nH_2 -Li/grafit

Interaksi dan sifat elektronik sistem H_2 -Li/grafit: melalui kajian ini dihasilkan model penyimpanan hidrogen terbaik dengan menghasilkan data-data yang akurat. Investigasi untuk mendapatkan bentuk PES untuk sistem interaksi molekul H_2 -Li/grafit dilakukan melalui 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 H_2 -grafit dan sistem alkali-grafit.



Gambar 1. Interaksi dan sifat elektronik sistem H₂-Li/grafit. (A-B) Bentuk 2 dan 3 dimensi dari konsep permukaan energi potensial, (C) Kurva struktur elektronik pita energi, (D) Bentuk beda rapat muatan dengan model isosurface, dan (E) Kurva PDOS sistem.

Hasil investigasi PES ini dapat dilihat pada Gambar 1 (AB) dan menghasilkan hubungan antara nilai energi interaksi dari molekul H₂-Li/grafit tersebut dengan bentuk permukaan energinya, yang ditinjau dari semua titik. Pada Gambar 1 (C), titik energi Fermi (E_F) lebih tinggi dari tingkat energi HOMO dan LUMO akibat kehadiran molekul H₂, dengan penurunan energi yang lebih besar dari pada sistem Li/grafit tanpa kehadiran molekul H₂. Hal ini karena pada sistem H₂-Li/grafit terjadi pengisian rapat muatan pada tingkat energi s dan sdari molekul H₂. Kontribusi orbital atom pada sistem H₂-Li/grafit, khususnya orbital 2s dan 2pdari atom Li di tingkat energi konduksi memperbesar penurunan tingkat energi orbital π-π* pada pita energi yang terjadi. Sifat grafit interkalat ini diperlihatkan oleh bentuk energi pita dimana interaksi tingkat energi elektron dari orbital π-π* terjadi pada titik bersimetri tinggi, K.

Perbedaan rapat muatan dalam bentuk isosurface untuk sistem ini tampak pada Gambar 1 (D), yang mana perbandingan kontribusi orbital atom untuk setiap interaksi molekul H₂ dengan setiap Li/grafit secara umum memiliki pola kontribusi orbital atom yang sama.

Pengaruh interaksi berupa kontribusi orbital atom atom Li/grafit sebesar 0.68 e/Å³ kepada molekul H₂ ditandai dengan warna merah. Semakin berwarna biru semakin menunjukkan muatan elektron kosong, yang nilai kekosongan rapat elektron sebesar -0.47 e/Å³ untuk interaksi interaksi molekul H₂ dengan Li/grafit.

Proses interaksi orbital di daerah konduksi untuk interaksi molekul H₂ dengan sistem Li/grafit merupakan proses terjadinya kontribusi orbital atom yaitu orbital 2-π* dan 2p-π* pada orbital σ* dari molekul H₂ dan menghasilkan orbital hibrid σ*-2s-π* dan hibrid σ*-2s-π*, seperti diungkapkan pada Gambar 1 (E). Proses interaksi orbital oleh molekul H₂ di daerah Fermi ini tidak terjadi secara signifikan karena kerapatan elektron sangat rendah. Kedua kondisi di atas menyebabkan energi Fermi menjadi lebih tinggi dan tingkat energi HOMO dan LUMO menjadi lebih rendah.

Dengan turunnya tingkat energi π-π*, maka sistem ini merupakan kondisi dimana peluang untuk menambah terjadinya interaksi molekul dalam jumlah banyak.

Pada daerah valensi, terjadi proses kontribusi orbital atom yang cukup signifikan oleh

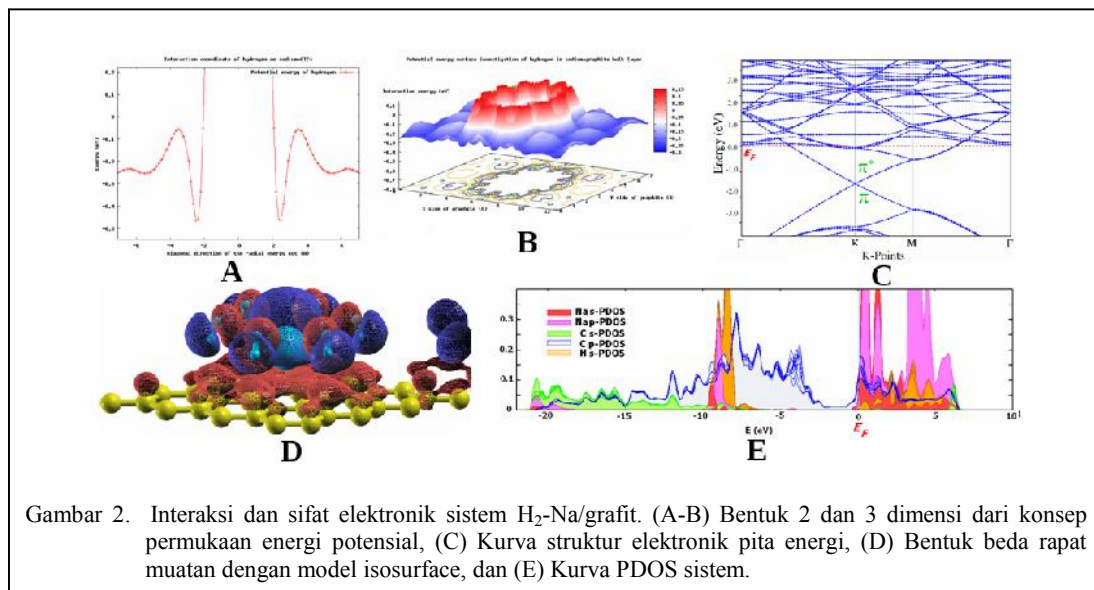
kehadiran orbital s dari molekul H_2 dengan $2s$ - σ dan $2p$ - σ dengan kerapatan energi yang cukup tinggi, dan menghasilkan orbital hibrid σ - $2s$ - σ dan σ - $2p$ - σ . Interaksi di daerah valensi ini relatif mempengaruhi proses interaksi sistem H_2 -Li/grafit.

nH_2 -Na/grafit

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 2 (A-B), dimana terdapat permukaan dengan energi yang sangat tinggi yaitu di daerah atom Na dan juga terdapat permukaan dengan energi interaksi dari molekul hidrogen yang paling rendah.

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 2 (D) menunjukkan beda rapat muatan dalam bentuk isosurface untuk sistem ini yang mana perbandingan kontribusi orbital atom untuk setiap interaksi molekul H_2 dengan setiap Na/grafit, memiliki pola kontribusi orbital atom yang berbeda.



Gambar 2. Interaksi dan sifat elektronik sistem H_2 -Na/grafit. (A-B) Bentuk 2 dan 3 dimensi dari konsep permukaan energi potensial, (C) Kurva struktur elektronik pita energi, (D) Bentuk beda rapat muatan dengan model isosurface, dan (E) Kurva PDOS sistem.

Bentuk struktur elektronik energi pita akibat kehadiran molekul nH_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 2 (C).

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

Pengaruh interaksi berupa kontribusi orbital atom atom Na/grafit sebesar $0.26 e/\text{\AA}^3$ ditandai warna merah. Semakin berwarna biru semakin menunjukkan muatan elektron kosong, yang nilai kekosongan rapat elektron sebesar $-0.40 e/\text{\AA}^3$ untuk interaksi interaksi molekul H_2 dengan logam Na/grafit.

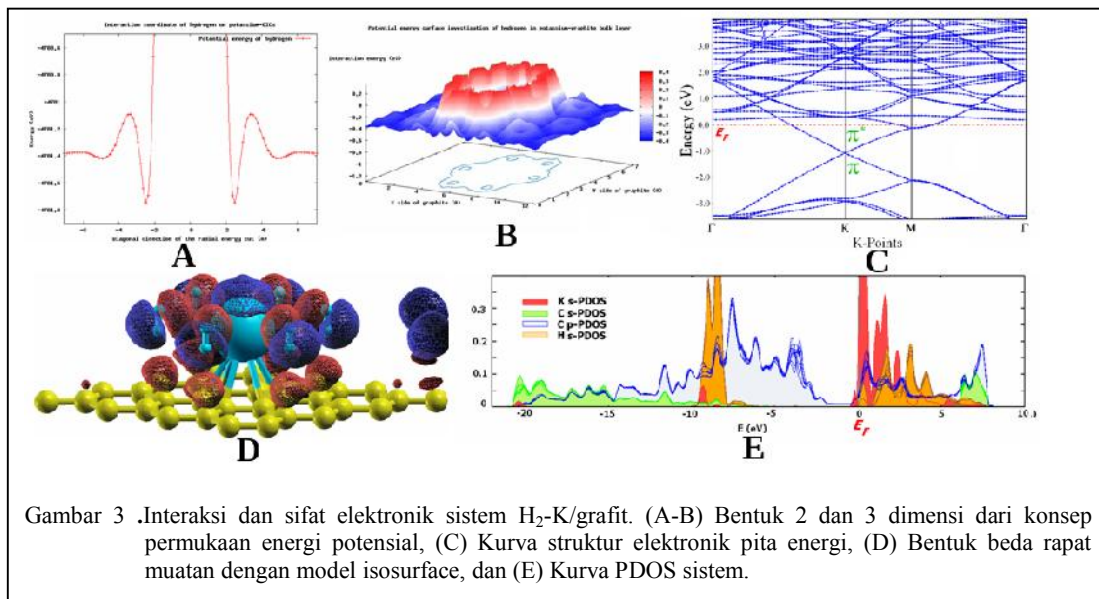
Kontribusi orbital atom yaitu orbital untuk interaksi molekul H_2 dengan sistem Na/grafit merupakan proses terjadinya proses interaksi orbital di daerah konduksi, yaitu $3s$ - π^* dan $3p$ - π^*

pada orbital σ^* dari molekul H_2 dan menghasilkan orbital hibrid $\sigma^*-3s-\pi^*$ dan hibrid $\sigma^*-3p-\pi^*$, seperti diungkapkan pada Gambar 2 (E). Hal yang sama seperti yang terjadi pada sistem $H_2-Li/grafit$, maka pada daerah Fermi ini juga tidak terjadi secara signifikan karena kerapatan elektron sangat rendah.

Hal ini menyebabkan energi Fermi menjadi lebih tinggi dan tingkat energi HOMO dan LUMO menjadi lebih rendah. Dengan turunnya tingkat energi $\pi-\pi^*$. Proses kontribusi orbital atom yang cukup signifikan pada daerah valensi, oleh kehadiran orbital σ dari molekul H_2 dengan $3s-\sigma$ dan $3p-\sigma$ dengan kerapatan energi yang cukup tinggi, dan menghasilkan orbital hibrid $\sigma-3s-\sigma$ dan $\sigma-3p-\sigma$. Hal ini relatif mempengaruhi proses interaksi sistem $H_2-Na/grafit$.

juga memperbesar penurunan tingkat energi orbital p ppada pita energi konduksi, dan dapat dilihat pada Gambar 3 (C).

Beda rapat muatan dalam bentuk isosurface untuk sistem ini tampak pada Gambar 3 (D), yang mana perbandingan kontribusi orbital atom untuk setiap interaksi molekul H_2 dengan setiap K/grafit, secara umum, memiliki pola kontribusi orbital atom yang tidak sama. Pengaruh interaksi berupa kontribusi orbital atom atom K/grafit kepada molekul H_2 adalah $0.18 e/\text{\AA}^3$, yang ditandai dengan warna merah. Semakin berwarna biru semakin menunjukkan muatan elektron kosong, yang nilai kekosongan rapat elektron sebesar $-0.73 e/\text{\AA}^3$, untuk interaksi interaksi molekul H_2 dengan logam K/grafit.



Gambar 3 .Interaksi dan sifat elektronik sistem $H_2-K/grafit$. (A-B) Bentuk 2 dan 3 dimensi dari konsep permukaan energi potensial, (C) Kurva struktur elektronik pita energi, (D) Bentuk beda rapat muatan dengan model isosurface, dan (E) Kurva PDOS sistem.

$nH_2-K/grafit$

Interaksi dan sifat elektronik sistem $H_2-K/grafit$: melalui kajian ini juga belum menghasilkan model penyimpanan hidrogen terbaik. Investigasi PES untuk sistem interaksi molekul hidrogen dengan K/grafit dilakukan melalui scanning secara menyeluruh pada banyak titik permukaan K/grafit, yang hasilnya dapat dilihat pada Gambar 3 (A-B). Berbeda dengan sistem sebelumnya, yaitu $H_2-Li/grafit$ dan $H_2-Na/grafit$, maka kontribusi orbital atom pada sistem $H_2-K/grafit$, berasal dari $4s$ dan tanpa melibatkan orbital $3d$ dan $4p$ dari atom K, sehingga hal ini

Pada Gambar 3 (E), menunjukkan adanya proses interaksi orbital di daerah konduksi untuk interaksi molekul H_2 dengan sistem K/grafit merupakan proses terjadinya kontribusi orbital atom yaitu orbital $4s-\pi^*$ pada orbital σ^* dari molekul H_2 dan menghasilkan orbital hibrid $\sigma^*-4s-\pi^*$. Proses interaksi orbital 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.

Pada daerah valensi, terjadi proses kontribusi orbital atom yang cukup signifikan oleh kehadiran orbital σ dari molekul H_2 dengan $4s-\sigma$ dengan kerapatan energi yang cukup tinggi, dan menghasilkan orbital hibrid $\sigma-4s-\sigma$. Interaksi di daerah valensi ini relatif mempengaruhi proses interaksi sistem H_2 -K/grafit.

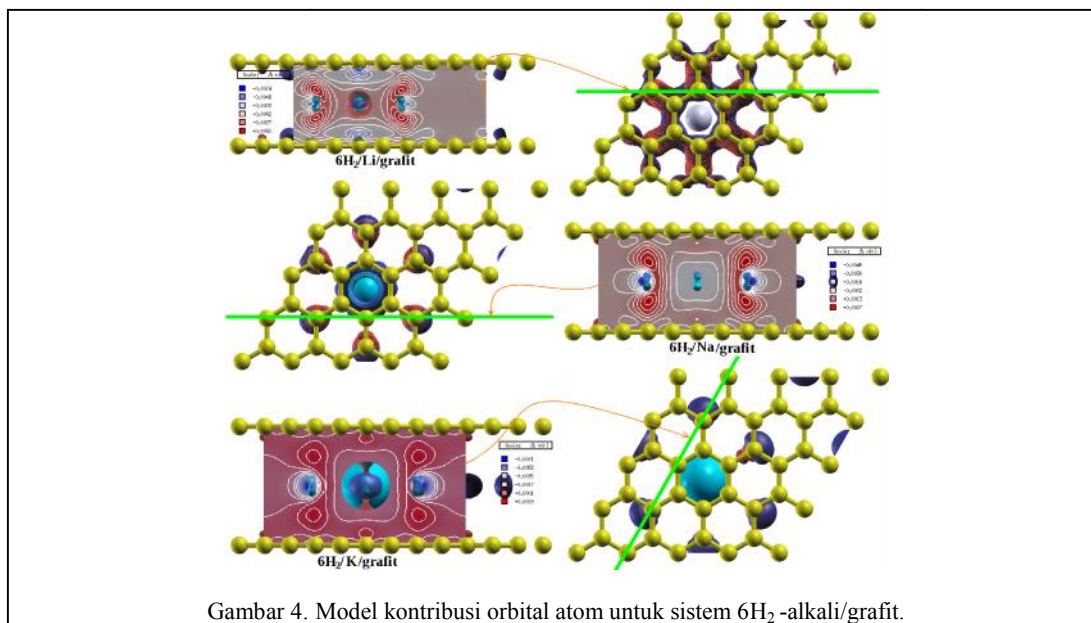
Model Penyimpanan hidrogen

Bentuk beda rapat muatan untuk masing-masing pengaruh interaksi dari ketiga logam alkali menunjukkan pola kontribusi orbital atom yang sama terjadi untuk alkali, dimana kontribusi orbital atom terhadap molekul H_2 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, seperti yang tampak pada Gambar 4.

H_2 -Li/grafit menghasilkan bentuk pola yang diharapkan.

Analisis energi pita elektron, rapat keadaan, dan beda rapat muatan, menunjukkan adanya peningkatan kontribusi orbital atom dari permukaan grafit terhadap enam 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. Sedangkan 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.

Dari data di atas, maka pengaruh jumlah molekul H_2 sistem GICs menjadi hal yang penting diteliti.

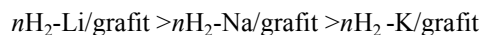


Perhitungan geometri relaksasi dan penentuan permukaan energi potensial untuk interaksi enam molekul H_2 pada permukaan GICs dengan interkalat logam alkali (Li, Na, dan K) menghasilkan pola tegak vertikal dimana setiap molekul H_2 akan mendekati dan mengelilingi atom logam alkali. Bentuk terbaik dari ketiga interkalat adalah logam Li, dimana pada sistem

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

H₂, serta kemungkinan mengadsorpsi lebih dari enam molekul H₂ menjadi lebih besar.

Model sistem GICs dengan kemampuan mengadsorpsi sejumlah n molekul H₂ dapat diungkapkan pada Persamaan berikut:



Model sistem GICs sebagai materi penyimpan hidrogen yang dihasilkan dari penelitian ini telah memberikan pengertian tentang interaksi dan kontribusi orbital atom dari sejumlah molekul H₂ 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

KESIMPULAN

Studi interaksi grafit melalui kajian eksperimen komputasi untuk mempelajari interaksi komponen grafit sebagai materi penyimpan 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 $R_{\text{H-C}} = 3,2\text{\AA}$ pada posisi top sebagai posisi terbaik dengan energi minimum sebesar $-0,019\text{ eV}$. 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.

Ucapan Terima Kasih

Terimakasih banyak kepada Professor Hideaki Kasai dari Kasai Laboratory, Osaka University, Japan, atas Fasilitas Superkomputer untuk menyelesaikan perhitungan komputasi dalam penelitian ini

DAFTAR PUSTAKA

- Ataca, C., E. Aktürk, S. Ciraci, and H. Ustunel. *Highcapacity hydrogen storage by metallized graphene*. App. Phys. Lett., 93:043123(1–3), 2008
- Atkinson, K., S. Roth, M. Hirscher, and W. Grünwald. *Carbon nanostructures: An efficient hydrogen storage medium for fuel cells?* Fuel Cells Bulletin, 38:9–12, 2001.
- Cheng, H., L. Chen, A. C. Cooper, X. Shaa, and G. P. Pez., *Hydrogen spillover in the context of hydrogen storage using solid-state materials*. Energy Environ. Sci., 1:338–354, 2008.
- Nikitin, A., H. Ogasawara, D. Mann, R. Denecke, Z. Zhang, H. Dai, K. Cho, and A. Nilsson., *Hydrogenation of singlewalled carbon nanotubes*. Phys. Rev. Lett., 95:225507(1–4), 2005.
- Zhang, Y., and D. Book., *Hydrogen storage in nanostructured 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, 2009.

