

## PENGARUH LOGAM LI PADA ADSORPSI ATOM-ATOM H OLEH PERMUKAAN GRAFENA PLANAR

Theresia Sita Kusuma, Emdeniz, dan Syukri Arief  
Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Andalas, Padang

### ABSTRACT

Graphene has future prospect for electronics. By adding some substituents this material can be tuned to behave like a metal or semiconductor. In this investigation, a planar single layer of modified graphene,  $C_{24}H_{12-m}Li_m$  ( $m = 0, 3, 6, \text{ and } 12$ ) consisted of seven six-member rings was used to adsorb the oncoming hydrogen (perpendicular to the surface, was defined as  $H_{ad}$ ). A planar twolayer graphene  $C_{48}H_{24}$  (7+7) was also included. To determine the adsorption models and the  $H_{ad}$  coverage, a semiempiris Calzaferri program, works on pentium 4 windows 98, was used to optimize  $nH_{ad}$  ( $n = 1, 2, \text{ and } 3$ ) that reached the surfaces. The heat of  $H_{ad}$  adsorption and the band gap of the surfaces were also computed. Results of these computations showed that: (1) the adsorption process was endothermic and Li reduced the heat of  $H_{ad}$  adsorption on the surfaces. (2) Li reduced the band gap of the surfaces, so  $C_{24}H_{12}$  was a semiconductor but  $C_{24}Li_{12}$  a conductor. (3) The adsorbed  $nH_{ad}$  always lowered the band gap of the surfaces, in exception of  $C_{24}Li_{12}$  could be lower or higher. (4) Each atom on the surfaces, in exception hydrogen, might adsorb  $nH_{ad}$  formed tilted (with C) and lying down (with Li) surface complexes, and for  $C_{24}H_6Li_6$  an asymmetric twofold complex was also observed. (5) However, the  $H_{ad}$  coverage was low, some  $H_{ad}$  formed  $H_2$  and this was not observed on  $C_{24}H_6Li_6$ . (6) The  $C_{48}H_{24}$  kept an  $H_2$  molecule between layers. Thus, a new material  $C_{74}H_6Li_6$  which had two adsorption models, might increase the  $H_{ad}$  coverage, but had lower conductivity than that of  $C_{74}H_{12}$ . On the other hand, it is necessary to study in more details the hydrogen storage between graphene layers.

*Key words: graphene, adsorption, substituent*

### PENDAHULUAN

Material karbon antara lain berbentuk: grafena, siklasena, fullereana, dan tabung karbon ukuran nano. Proses penyerapan suatu adsorbat pada grafena tentu tidak berbeda banyak dengan siklasena maupun tabung karbon ukuran nano.

Penyerapan adsorbat oleh tabung karbon ukuran nano banyak dipelajari: Zhao *et al.*<sup>[1]</sup> yang menggunakan adsorbat  $H_2$  mendapatkan, adanya substituen pada dinding tabung (penarik atau pendorong elektron) menurunkan jumlah  $H_2$  yang diserap oleh dinding, karena interaksi antara adsorbent dengan adsorbat berkurang sedangkan antar adsorbat bertambah. Park *et al.*<sup>[2]</sup> menduga, dinding tabung yang diadisi dengan H, tidak bersifat logam lagi tetapi semikonduktor, sebab

sebaran elektron  $\pi$  sistem dirusak. Bermudez<sup>[3]</sup> menambahkan tidak semua ikatan C=C pada dinding tabung dapat bereaksi dengan atom H. Albert<sup>[4]</sup> mendapatkan: substitusi H oleh Li pada siklasena mempengaruhi jumlah  $H_2$  diserap dinding tetapi tidak yang diserap di dalam tabung.

Menurut Walt de Heer dari Georgia Institute of Technology (dikutip oleh Halford<sup>[5]</sup>) grafena yang sifat fisiknya dapat diatur dari logam sampai ke semikonduktor mempunyai hari depan yang baik untuk industri elektronika, sebab mudah diproses untuk menghasilkan produk yang berkualitas dibanding tabung karbon ukuran nano. Oleh sebab itu, banyak juga peneliti berminat mempelajari grafena, misal Tachikawa dan Shimizu<sup>[6]</sup>, menggunakan program AM1, mendapatkan  $Li^+$  cenderung

diserap di bagian tengah permukaan grafena  $C_{96}H_{24}$  (37 cincin enam). Hasil ini dirinci oleh Zhu *et.al*<sup>[7]</sup>, menggunakan metode DFT, mendapatkan Li cenderung diserap di atas titik pusat cincin enam, H di atas atom C cincin enam, yaitu cincin enam yang terletak di bagian tengah permukaan grafena (12 dan 14 cincin enam).

Atom H membentuk kompleks jembatan: satu, dua, dan tiga. Kusuma<sup>[8]</sup>, menggunakan program AM1, mendapatkan gas  $H_2$  tidak diadsorpsi grafena yang satu lapis tetapi diuraikan menjadi atom H, dan kemudian H diserap permukaan. Stojkovic *et.al*<sup>[9]</sup>, menggunakan metode Tight Binding, mempelajari adsorpsi H pada permukaan grafena ideal (384 atom C) mendapatkan, H sukar diserap permukaan, semakin banyak H diserap semakin turun energi penyerapan, dan adsorpsi menjadi *favorable* pada penyerapan 6-10 atom H. Di sini, grafena tetap mempertahankan sistem cincin  $\pi$  berkonyugasi, dan ikatan  $sp^2$  berubah menjadi  $sp^3$  yang frustrated. Van Lier *et.al*<sup>[10]</sup> menekankan, untuk mendapatkan material baru dengan sifat lebih unggul daripada induknya, pada induk perlu ditambahkan gugus fungsi (addisi).

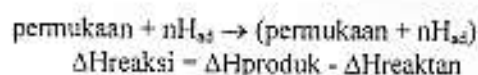
Tujuan penelitian ini adalah melihat mungkin tidaknya: (1) Substitusi H dengan Li mempengaruhi model dan jumlah adsorpsi  $H_{ad}$  oleh grafena. (2) Permukaan yang sudah menyerap  $nH_{ad}$  dipakai sebagai konduktor. Dalam penelitian ini: diamati selapis grafena planar dengan tujuh cincin enam dan modifikasinya yaitu  $C_{24}H_{12-m}Li_m$  ( $m = 0, 3, 6,$  dan  $12$ ), dan grafena planar dua lapis dengan konfigurasi *staggered* (7+7 cincin enam,  $C_{48}H_{24}$ ). Kemudian:  $nH_{ad}$  mendatangi permukaan (dengan arah tegak lurus, selanjutnya tidak akan dibunyikan lagi) dengan berbagai posisi jatuh. Untuk  $C_{48}H_{24}$ ,  $H_{ad}$  juga diarahkan di antara kedua lapisan. Proses adsorpsi diamati dengan program semiempiris, Calzaferri<sup>[11]</sup>, dijalankan dengan Pentium 4. Di sini:  $C_{24}H_{12}$  dan  $C_{24}Li_{12}$  digunakan sebagai standar. Permukaan dua lapis  $C_{48}H_{24}$  digunakan untuk membuktikan: data adsorpsi (penyerapan)  $nH_{ad}$  pada permukaan selapis sudah dapat mewakili permukaan berlapis.

## METODOLOGI PENELITIAN

Program Calzaferri<sup>[11]</sup> (QCMP 116 = Quantum Chemistry MainFrame Program) adalah program kimia kuantum semiempiris yang sudah dimodifikasi sehingga dapat dioperasikan oleh MS-DOS, pada personal komputer (pc) dengan windows 98 atau 95. Masukan program adalah: koordinat internal (dibuat oleh si peneliti), basis set ( $\xi$ ) dan IP (ionisasi potensial) setiap orbital atom, dan jumlah elektron valensi setiap atom penyusun sistem (disediakan oleh program dan dapat direvisi).

Luaran program adalah: jarak antar atom ( $f$ ), energi total ( $E_T$ ), energi setiap orbital molekul ( $E_i$ ), fungsi gelombang orbital molekul ( $\psi_i$ ), kekuatan ikatan antar atom ( $p_{ij}$ ), kerapatan muatan ( $q_i$ ), dan muatan relatif setiap atom ( $\delta$ ). Nilai:  $\xi$  dan IP setiap orbital atom yang digunakan dalam penelitian ini dicantumkan pada Tabel 1. Luaran yang digunakan adalah: jarak antar atom,  $E_T$ ,  $E_i$ , dan  $\delta$ . Data energi diolah lebih lanjut dalam bentuk  $\Delta H(H_{ad})$  dan  $\Delta E$ .

Pada sistem:



$$\Delta H_{reaksi}/n = 1/n[\Delta H(\text{permukaan} + nH_{ad}) - (\Delta H(\text{permukaan}) - n\Delta H(H_{ad}))]$$

Nilai  $\Delta H$  (permukaan+ $nH_{ad}$ ) dan  $\Delta H$  (permukaan) ditentukan program, yaitu  $E_T$ -nya, dan  $\Delta H(H_{ad})$ , diambil dari Tabel 1, yaitu nilai IP-nya. Selanjutnya  $\Delta H_{reaksi}/n$  dinyatakan sebagai entalpi pembentukan kompleks permukaan- $H_{ad}$  per atom, disingkatkan dengan  $\Delta H(H_{ad})$ . Data  $E_i$  program digunakan untuk menentukan energi celah ( $\Delta E$ ), didefinisikan sebagai:  $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ . Di sini,  $E_{LUMO}$  = tingkat energi  $E_i$  terendah yang tidak berisi elektron, dan  $E_{HOMO}$  = tingkat energi  $E_i$  tertinggi yang berisi elektron. Bila  $\Delta E > 3$  eV sistem bersifat insulator, 1-3 eV semikonduktor, dan  $< 1$  eV sebagai konduktor.

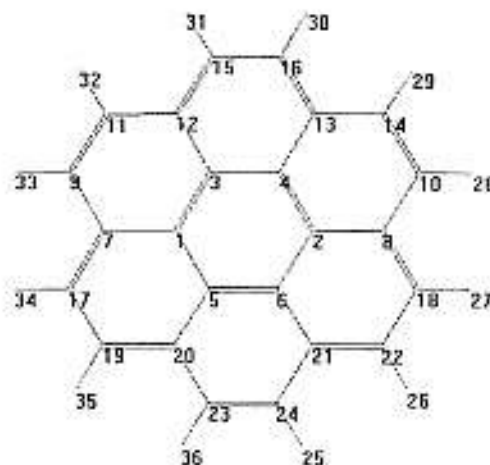
Dalam penelitian ini: diamati dua jenis arah jatuh  $H_{ad}$  ke permukaan yaitu: dari atas ke bawah dan dari bawah ke atas. Kedudukan  $H_{ad}$  dalam keadaan optimal ditentukan secara: optimasi tunggal dan manual. Di sini permukaan dianggap kaku, jadi yang dioptimasi hanya vektor yang memuat C- $H_{ad}$ . Anggapan ini diturunkan dari hasil penelitian Acharya dan Turner<sup>[22]</sup> yaitu, sesudah dilakukan proses optimasi dengan metode DFT, lapisan grafena tetap planar.

Prosedur kerja yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Mula-mula dibuat model permukaan  $C_{24}H_{12}$  planar dan setiap atom diberi nomor secara acak (Gambar 1). Pada  $C_{24}H_9Li_3$ , atom H No 27, 31, dan 35 diganti Li, pada  $C_{24}H_6Li_6$  atom H No 25, 27, 29, 31, 33, dan 35 yang diganti Li. Selanjutnya di bawah lapis pertama dibuat lapis kedua dengan konfigurasi *staggered* (7+7 cincin enam).
2. Ditentukan koordinat internal masing-masing atom penyusun model, dengan jarak C-C, C-H, C-Li berturut-turut adalah 1,4160; 1,0880; 1,2240 Å dan jarak antar

lapis 3,3500 Å. Juga untuk setiap posisi jatuh  $H_{ad}$ . Didefinisikan: bila  $H_{ad}$  menuju atom C permukaan maka jarak C- $H_{ad}$  awal 0,6 Å, titik tengah garis hubung dua atom C maka jarak  $H_{ad}$  kepermukaan awal 0,5 Å, dan titik pusat cincin enam maka jarak D- $H_{ad}$  awal 0,4 Å (di sini D adalah titik pusat segi enam beraturan). Untuk setiap model selapis, sekitar 27-34 posisi jatuh  $nH_{ad}$  akan diamati (pada model dua lapis jumlah posisi jatuh hanya 16).

3. Data butir 2 dan Tabel 1 dimasukkan dalam program sebagai masukan data.
4. Keadaan optimal setiap posisi jatuh  $H_{ad}$  ditentukan secara: optimasi manual dan tunggal. Suatu sistem dalam keadaan optimal bila  $E_T$ -nya paling negatif, dan optimasi dianggap selesai bila  $\Delta E_T$  dua set optimasi berurutan  $\leq 0,00001$  eV. Di sini  $\Delta E_T$  ialah selisih  $E_T$  dua set berurutan. Set yang terakhir disebut keadaan optimal.
5. Selanjutnya data butir 4 dari berbagai permukaan dikorelasikan satu terhadap yang lain. Permukaan  $C_{24}H_{12}$  dan  $C_{24}Li_{12}$  dipakai sebagai standar.



Gambar 1. Permukaan grafena planar yang satu lapis dengan tujuh cincin ( $C_{24}H_{12}$ , frontal). Penomoran dilakukan secara acak No 1-324 adalah atom C, No-36 adalah atom H

Tabel 1. Parameter H, Li, dan C menurut program Calzaferri.

Unsur	Konfigurasi elektron	$\xi(s)$	$\xi(p)$	IP(s), eV	IP(p), eV
H*	1s <sup>1</sup>	1,200	--	-13,6	--
Li	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	0,703	0,703	- 9,0	- 8,0
C	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	1,710	1,625	-21,4	-11,4

Keterangan: dalam program yang diamati hanya elektron valensi, \* dari Panggabean<sup>[1]</sup>

## HASIL DAN DISKUSI

Tabel 2 menayangkan: sifat-sifat permukaan  $C_{24}H_{12-n}Li_m$  yang menyerap  $nH_{2d}$  yang disarikan dari pengamatan 27-34 posisi jatuh ( $nH_{2d}$ ). Data lengkap penyerapan  $nH_{2d}$  pada  $C_{24}H_{12-n}Li_m$  ditampilkan pada: laporan penelitian research grant TPSDP<sup>[14]</sup>.

### Permukaan $C_{24}H_{12}$

Menurut program Calzaferri grafena panar dengan tujuh cincin enam ( $C_{24}H_{12}$ ) bersifat: semikonduktor (Tabel 2,  $\Delta E = 3,0257$  eV), setiap atom permukaan mempunyai muatan relatif ( $\delta$ ). Ada tiga kelompok atom C: kelompok 1 (bagian dalam, C1-C6,  $\delta = +0,01525$ ), kelompok 2 (bagian luar, C7, C8, C12, C13, C20, C21,  $\delta = 0,03511$ ), dan kelompok 3 (bagian luar, C9, C10, C15-C19, C22-C24,  $\delta = -0,05652$ )<sup>[14]</sup>.

Permukaan murni dapat menyerap  $nH_{2d}$  bila padanya diberikan sejumlah energi (Tabel 2,  $\Delta H(H_{2d}) = 10,8504-13,8685$  eV) membentuk model adsorpsi jembatan satu yang *tilted*, disebut sebagai ikatan  $H_{2d}$  dengan C kelompok 1, 2, dan 3 (jarak C- $H_{2d}$  1,1910-1,2586 Å), dan menurunkan  $\Delta E$  permukaan murni ( $\Delta E = 0,2037-1,8372$  eV). Stojkovic *et.al*<sup>[7]</sup> melaporkan H sukar diserap permukaan grafena (384 atom C). Zhu *et.al*<sup>[11]</sup> mendapatkan H diserap oleh atom C permukaan grafena membentuk kompleks jembatan satu.

Penyerapan  $nH_{2d}$  ini, dikontrol oleh aturan penyerapan satu  $H_{2d}$  yaitu: (1→1), (2→2), dan (3→3). Aturan (1→1) artinya, bila satu  $H_{2d}$  diarahkan ke C kelompok 1 maka  $H_{2d}$  itu diikat oleh C kelompok satu bersesuaian. Penyerapan  $nH_{2d}$  pada bagian luar permukaan misal: sistem (3+3) membutuhkan  $\Delta H(H_{2d})$  yang paling kecil tetapi memberikan  $\Delta E$  yang paling besar, demikian sebaliknya (Tabel 2). Sistem (3+3) artinya dua  $H_{2d}$  berturut-turut diarahkan ke C kelompok 3 yang berbeda, misal ke C14 dan C10<sup>[14]</sup> (Gambar 1). Jadi ada korelasi antara  $\Delta H(H_{2d})$  dengan  $\Delta E$  dan penyerapan  $nH_{2d}$  pada bagian dalam permukaan lebih memperbaiki konduktivitas permukaan.

Semua atom C permukaan (24 buah) mempunyai peluang menyerap  $nH_{2d}$  tetapi tidak semua C dapat menyerap  $H_{2d}$  yang datang

padanya, sebagian keluar sebagai H bebas atau  $H_2$ . Proses pengeluaran  $H_2$  dikontrol oleh aturan tambahan. Misal pada sistem (1+1+1),  $H_{2d}$  yang diarahkan ke C6 memang diikat oleh C6 tetapi yang ke C4 dan C2 bergabung membentuk  $H_2$ <sup>[14]</sup>. Bermudez<sup>[3]</sup> juga menekankan tidak semua ikatan C=C pada dinding tabung dapat bereaksi dengan H.

### Permukaan $C_{24}Li_{12}$

Permukaan  $C_{24}Li_{12}$  murni mempunyai  $\Delta E$  lebih kecil daripada  $C_{24}H_{12}$  yaitu: 0,3797 eV (Tabel 2). Permukaan yang bersifat konduktor ini dapat menyerap  $nH_{2d}$  bila padanya diberikan energi ( $\Delta H(H_{2d}) = 7,6719-12,4578$  eV) membentuk dua model adsorpsi yaitu: ikatan  $H_{2d}$  dengan C kelompok 1 dan 2 (C- $H_{2d}$  1,1860-1,2410 Å) dan dengan Li (Li- $H_{2d}$  1,1957-1,2430 Å). Pada model adsorpsi  $H_{2d}$  dengan Li, Li- $H_{2d}$  terletak pada permukaan (*lying down*). Penyerapan satu  $H_{2d}$  dikontrol oleh aturan penyerapan satu  $H_{2d}$ : (1→1), (2→1), dan (3→Li), dan beberapa  $H_{2d}$  oleh aturan satu  $H_{2d}$  dibantu oleh dua  $H_{2d}$ : (2→2).

Permukaan yang menyerap  $nH_{2d}$  dapat menurunkan dan menaikkan  $\Delta E$  permukaan murni (Tabel 2,  $\Delta E = 0,1219-0,5083$  eV): sistem (1+1), (1+2), dan (1+1+1) menurunkan dan lainnya menaikkan. Jadi adsorpsi  $H_{2d}$  pada bagian dalam permukaan memperbaiki konduktivitasnya. Korelasi antara  $\Delta H(H_{2d})$  dengan  $\Delta E$  hanya didapatkan pada sistem yang mengikuti aturan penyerapan satu  $H_{2d}$ , yaitu pada sistem (1-1) dan (1+1+1). Misal pada sistem (1+1),  $H_{2d}$  diarahkan yang berturut-turut ke C3 dan C2 membutuhkan energi sebesar 12,4578 eV (nilai maksimum) dan memberikan nilai  $\Delta E = 0,1440$  eV (nilai minimum 0,1219 eV). Di sini masing-masing  $H_{2d}$  diikat oleh C3 dan C2. Pada sistem (1+2) berlaku aturan penyerapan: satu dan dua  $H_{2d}$ <sup>[14]</sup>.

Pada permukaan ini, ke 12 atom C kelompok 3 yang tidak dapat menyerap  $H_{2d}$  digantikan oleh ke 12 atom Li. Penggabungan  $H_{2d}$  membentuk gas  $H_2$  juga terjadi, karena kompetisi antara aturan (1→1) dengan (2→1). Misal pada sistem (1+1+2),  $H_{2d}$  diarahkan ke C4 diikat oleh C4, tetapi yang diarahkan ke C2 dan C8 keluar sebagai  $H_2$  sebab kedua  $H_{2d}$  berusaha supaya diikat oleh C2<sup>[14]</sup>. Jadi  $C_{24}Li_{12}$  yang

mempunyai dua model penyerapan  $H_{ad}$  ini: tidak dapat meningkatkan jumlah  $H_{ad}$  diserap, tetapi menurunkan energi yang dibutuhkan untuk proses tersebut sekitar 1,41-3,18 eV, dan berpotensi digunakan sebagai konduktor dibanding  $C_{24}H_{12}$ . Albert<sup>[4]</sup> juga mendapatkan: substitusi H oleh Li pada siklasena, tidak mempengaruhi jumlah  $H_2$  yang diserap

didalam tabung. Chen *et. al* (dikutip dari Zhu *et.al*<sup>[7]</sup>) menyatakan: adanya logam-logam alkali dalam material karbon memperbesar jumlah  $H_2$  diserap oleh material tersebut. Hal ini diralat oleh Zhu *et al* (dikutip dari Zhu *et al*<sup>[7]</sup>) bahwa peningkatan jumlah hidrogen dalam material karbon disebabkan karena material menyerap uap air.

Tabel 2. Sifat-sifat permukaan  $C_{24}H_{12-m}Li_m$  yang menyerap  $H_{ad}$ .

Keterangan	$C_{24}H_{12}$	$C_{24}Li_{12}$	$C_{24}H_9Li_3$	$C_{24}H_6Li_6$
$\Delta E$ permukaan, dan $\Delta E$ ekstrim (permukaan+n $H_{ad}$ ) dengan n = 2 atau 3, dalam eV				
Murni	3,0257	0,3797	2,2772	1,6623
(+n $H_{ad}$ ), min	Sistem(1-1+1+1) 0,2037	Sistem (1+1+1) 0,1219	Sistem (1+2+3) 0,4571	Sistem (1+1) 0,2638
(+n $H_{ad}$ ), max	Sistem (3+3) 1,8372	Sistem (1+3) 0,5083	Sistem (3+3) 1,7442	Sistem (2-3+2), (1+1), (1+2) 1,1137
Rentangan $\Delta E$ permukaan, dalam eV dan n = 1, 2, atau 3				
+n $H_{ad}$	0,2037-1,8372	0,1219-0,5083	0,1490-1,9465	0,2638-1,5118
Jarak antar atom kompleks jembatan satu (') dan dua ("), dalam Å dan n = 1, 2, atau 3				
(C- $H_{ad}$ )'	1,1910-1,2586	1,1860-1,2410	1,1820-1,2350	1,1850-1,2243
(Li- $H_{ad}$ )'	--	1,1957-1,2430	1,0403-1,2085	1,1948-1,2066
(C- $H_{ad}$ )"	--	--	--	1,2450-1,4088
Rentangan energi penyerapan n $H_{ad}$ , dalam eV dan n = 1, 2, atau 3				
$\Delta H(H_{ad})$	10,8504-13,8685	7,6719-12,4578	6,8851-13,4353	6,4169-13,0680
Nilai ekstrim energi penyerapan n $H_{ad}$ , dalam eV dan n = 2 atau 3				
$\Delta H(H_{ad})$ , min	Sistem (3+3) 10,8504	Sistem (3+3) 7,6753	Sistem (2+3), (3+3); 12,0708	Sistem (3+3+2) 8,1547
$\Delta H(H_{ad})$ , max	Sistem (1+1) 13,6922	Sistem (1+1) 12,4578	Sistem (1+2) 13,3352	Sistem (1+1) 12,9364
Aturan penyerapan $H_{ad}$ , dan yang dominan pada penyerapan n $H_{ad}$				
Satu $H_{ad}$	(1→1), (2→2) (3→3)	(1→1), (2→1) (3→Li)	(1→1), (2→2) (3→3), (3→Li)	(1→1),(3→3) (3→Li)
Kombinasi satu $H_{ad}$	--	--	(2→3)	(2→3)
Dua $H_{ad}$	--	(2→2)	(1→2), banyak (3→3')	(1→3), banyak (1→1'), (2→Li)
			(3→2)	(1→2), sedikit (3→3+2)
Dominan	Satu $H_{ad}$	Satu $H_{ad}$ >dua $H_{ad}$	Satu $H_{ad}$ <dua $H_{ad}$	Satu $H_{ad}$ <<dua $H_{ad}$
Penyerap $H_{ad}$	C=24	C=12, Li=12	C=21, Li=3	C=12, Li=12
Pengeluaran atom H dan gas $H_2$ dikontrol oleh suatu aturan dan terdapat pada sistem				
Aturan tambahan	Sistem (1+1+1), (1+3), (2+1+1)	--	Sistem (1+1) (1+1-1)	--
Kompetisi dua aturan penyerapan	--	Sistem (1+1+2) (3-3+2+1), (2+1) (2→1) / (1→1)	Sistem (2+3+3) (3→3')/(3→3)	--

### Permukaan $C_{24}H_9Li_3$

Permukaan  $C_{24}H_9Li_3$  murni mempunyai  $\Delta E$  lebih kecil daripada  $C_{24}H_{12}$  dan lebih besar daripada  $C_{24}Li_{12}$  yaitu: 2,2772 eV (Tabel 2). Permukaan dapat menyerap  $nH_{ad}$  bila padanya diberikan sejumlah energi ( $\Delta H(H_{ad}) = 6,8851-13,4353$  eV) membentuk dua model adsorpsi yaitu: ikatan  $H_{ad}$  dengan C kelompok 1, 2, dan 3 (C- $H_{ad}$  1,1820-1,2350 Å) dan dengan Li (Li- $H_{ad}$  1,0403-1,2085 Å). Penyerapan ini dikontrol oleh aturan penyerapan satu  $H_{ad}$ : (1→1), (2→2), (3→3), dan (3→Li), kombinasi satu  $H_{ad}$ : (2→3), dan dua  $H_{ad}$ : (1→2), (3→3'), dan (3→2).

Permukaan yang menyerap  $nH_{ad}$  menurunkan  $\Delta E$  permukaan murni (Tabel 2,  $\Delta E = 0,1490-1,9465$  eV), tetapi korelasi antara  $\Delta H(H_{ad})$  dengan  $\Delta E$  tidak begitu jelas. Sistem (1+1), (1+2), dan (1+1+1) membutuhkan  $\Delta H(H_{ad})$  yang relatif besar dibanding sistem lain (nilai maksimum didapatkan pada sistem (1+2)), tetapi  $\Delta E$  terkecil dijumpai pada sistem (1+2+3). Penyimpangan ini dikontrol oleh aturan kombinasi satu  $H_{ad}$  dan aturan dua  $H_{ad}$ . Misal, pada sistem (1+2+3),  $H_{ad}$  yang diarahkan ke C2 diikat oleh C2 (1→1), ke C8 diikat oleh C10 (2→3), dan yang ke C10 diikat oleh C14 (3→3')<sup>(14)</sup>. Pada sistem (3+3) berlaku aturan penyerapan satu  $H_{ad}$ , jadi ada korelasi antara  $\Delta H(H_{ad})$  dan  $\Delta E$  (Tabel 2).

Pada permukaan ini, seperti pada  $C_{24}H_{12}$  dan  $C_{24}Li_{12}$ , ada 24 atom reaktif menyerap  $H_{ad}$ . Ketiga atom C kelompok 3 yang tidak dapat menyerap  $H_{ad}$  digantikan oleh ketiga atom Li. Penggabungan beberapa  $H_{ad}$  membentuk gas  $H_2$  juga terjadi pada permukaan ini karena kompetisi antara aturan (3→3') dengan (3→3). Misal pada sistem (2+3+3),  $H_{ad}$  yang diarahkan ke C12 diikat oleh C11 (2→3), yang ke C11 pindah ke C9 (3→3') dan yang ke C9 juga ingin diikat oleh C9 (3→3). Kompetisi untuk mendapatkan C9 menyebabkan kedua  $H_{ad}$  bergabung membentuk  $H_2$ <sup>(14)</sup>. Di ramalkan peluang ketiga permukaan memunculkan gas  $H_2$  adalah sama. Jadi  $C_{24}H_9Li_3$  yang mempunyai dua model penyerapan  $H_{ad}$  ini, tidak dapat meningkatkan jumlah  $H_{ad}$  diserap dan konduktivitasnya tidak berbeda banyak dengan  $C_{24}H_{12}$ .

### Permukaan $C_{24}H_6Li_6$

Permukaan  $C_{24}H_6Li_6$  murni mempunyai  $\Delta E$  lebih kecil daripada  $C_{24}H_{12}$  dan lebih besar daripada  $C_{24}Li_{12}$  yaitu: 1,6623 eV. Permukaan dapat menyerap  $nH_{ad}$  bila padanya diberikan sejumlah energi (Tabel 2,  $\Delta H(H_{ad}) = 6,4169-13,0680$  eV) membentuk tiga model adsorpsi: ikatan  $H_{ad}$  dengan C kelompok 1, 2, dan 3 (C- $H_{ad}$  1,1850-1,2243 Å), dengan Li (Li- $H_{ad}$  1,1948-1,2066 Å), dan dengan C kelompok 2 dan 3 (C- $H_{ad}$  1,2450-1,4088 Å). Dua model pertama adalah: kompleks jembatan satu dan terakhir jembatan dua yang tidak simetris. Penyerapan dikontrol oleh aturan penyerapan satu  $H_{ad}$ : (1→1), (3→3), dan (3→Li), kombinasi satu  $H_{ad}$ : (2→3), dan dua  $H_{ad}$ : (1→1'), (1→2), (1→3), (2→Li), dan (3→3+2). Aturan kombinasi satu  $H_{ad}$ , juga dijumpai pada  $C_{24}H_9Li_3$ , muncul akibat akibat sifat kimia Li berbeda dengan H.

Permukaan yang menyerap  $H_{ad}$  menurunkan  $\Delta E$  permukaan murni (Tabel 2,  $\Delta E = 0,2638-1,5118$  eV). Korelasi antara  $\Delta H(H_{ad})$  dengan  $\Delta E$  dijumpai pada sistem yang mengikuti aturan penyerapan satu  $H_{ad}$ . Misal: sistem (1+1) mempunyai  $\Delta E$  minimum 0,2638 eV, tetapi energi penyerapan  $H_{ad}$  maksimum yaitu 12,9364 eV. Pada sistem lain terjadi penyimpangan, yang dikontrol oleh aturan kombinasi satu  $H_{ad}$  dan dua  $H_{ad}$ . Aturan dua  $H_{ad}$  pada  $C_{24}H_6Li_6$  lebih banyak daripada  $C_{24}H_9Li_3$ , maka penyimpangan pada  $C_{24}H_6Li_6$  lebih banyak daripada  $C_{24}H_9Li_3$ . Misal: sistem (3+3+2) membutuhkan energi penyerapan minimal (8,1547 eV) tetapi memberikan  $\Delta E$  yang tidak maksimal (0,8990 eV). Di sini  $H_{ad}$  yang diarahkan ke C14 diikat oleh C14 (3→3), ke C10 diikat oleh C10 dan C8 (3→3+2), dan ke C8 diikat oleh Li27 (2→Li)<sup>(14)</sup>.

Pada  $C_{24}H_6Li_6$ , jumlah atom permukaan yang reaktif menyerap  $H_{ad}$  adalah 24, dan penggabungan beberapa  $H_{ad}$  membentuk gas  $H_2$  tidak terjadi. Hal ini disebabkan oleh karena pada  $C_{24}H_6Li_6$  jumlah aturan penyerapan dua  $H_{ad}$  cukup banyak. Akibatnya,  $H_{ad}$  lebih berpeluang menemukan atom yang dapat menyerapnya. Jadi peluang  $C_{24}H_6Li_6$  menyerap  $H_{ad}$  sedikit meningkat. Di ramalkan permukaan  $C_{24}H_6Li_6$  mengadsorpsi  $H_{ad}$  sedikit lebih banyak dan untuk itu dibutuhkan energi sedikit

lebih rendah daripada  $C_{24}H_{12}$ , tetapi daya hantar listriknya tidak begitu baik.

#### Permukaan $C_{48}H_{24}$

Energi celah permukaan  $C_{48}H_{24}$  adalah: 2,9047 eV, sedikit lebih rendah daripada  $C_{24}H_{12}$ . Penyerapan  $H_{3d}$ , baik yang datang dari atas maupun dari bawah permukaan, mengikuti aturan penyerapan satu  $H_{3d}$  dari  $C_{24}H_{12}$ . Nilai  $C-H_{3d}$  dan  $\Delta E$  untuk sistem yang  $H_{3d}$  datang dari atas lebih besar daripada dari bawah. Tetapi pada  $\Delta H(H_{3d})$  terjadi sebaliknya. Hal ini disebabkan oleh karena  $H_{3d}$  yang datang dari bawah juga merasakan pengaruh tolakan dari atom C lapisan kedua. Proses pelepasan  $H_2$  pada  $C_{48}H_{24}$  juga dikontrol oleh aturan tambahan dari  $C_{24}H_{12}$ , dan  $H_2$  dapat berada di antara lapis. Di samping itu, pada posisi jatuh  $H_{3d}$  yang sama, nilai  $C-H_{3d}$  dan  $\Delta H(H_{3d})$  pada  $C_{48}H_{24}$  sama dengan  $C_{24}H_{12}$ . Jadi: permukaan  $C_{24}H_{12}$  sudah dapat mewakili permukaan berlapis<sup>[14]</sup>.

#### KESIMPULAN

Hasil penelitian memperlihatkan: (1)  $C_{24}H_{12}$  bersifat semikonduktor, bila H diganti Li terjadi penurunan energi celah  $C_{24}H_{12}$ , dan  $C_{24}Li_{12}$  adalah konduktor. (2) Setiap permukaan membutuhkan energi untuk menyerap  $nH_{3d}$ , dan Li dapat menurunkan energi tersebut. (3) Setiap permukaan menyediakan 24 atom (C atau Li) untuk menyerap  $nH_{3d}$  membentuk model adsorpsi jembatan satu ( $C-H_{3d}$  dan  $Li-H_{3d}$ ), pada  $C_{24}H_6Li_6$  juga terbentuk jembatan dua yang tidak simetris ( $C-H_{3d}$ ). (4) Tidak semua  $H_{3d}$  mendarangi permukaan diserap, sebagian keluar sebagai  $H$  bebas atau  $H_2$  kecuali pada  $C_{24}H_6Li_6$ . (5) Setelah menyerap  $nH_{3d}$  energi celahnya lebih rendah daripada sebelumnya, kecuali pada  $C_{24}Li_{12}$  dapat pula lebih tinggi. (5) Pada  $C_{48}H_{24}$ , molekul  $H_2$  dapat disimpan di antar lapis. Jadi, permukaan  $C_{24}H_6Li_6$  di samping memunculkan model adsorpsi jembatan dua yang tidak simetris juga mencegah pengeluaran gas  $H_2$ , tetapi konduktivitasnya kurang baik dibanding  $C_{24}H_{12}$ .

#### DAFTAR PUSTAKA

1. X. B. Zhao, B. Xiau, A. J. Fletcher, and K. M. Thomas, Hydrogen Adsorption on Functionalized Nanoporous Activated Carbons. *J. Phys. Chem. B* 2005,109, 8880-8888.
2. K. A. Park, K. Seo, and Y. H. Lee, Adsorption of Atomic Hydrogen on Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* 2005,109, 8967-8972.
3. V. M. Bermudez, Adsorption on Carbon Nanotubes Studied Using Polarization-Modulated Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 2005,109, 9970-9979.
4. Albert, Pengaruh Li (Pengganti H) pada Adsorpsi Gas  $H_2$  oleh Siklasene dengan Empat Cincin. *Thesis S2*, 2006.
5. B. Halford, Graphene Eyed as the Next Big Thing in Carbon-Based Electronics. *Chemistry and Engineering*, April 17, 2006, 34.
6. H. Tachikawa, and A. Shimizu, Diffusion Dynamics of the  $Li^+$  Ion on a Model Surface of Amorphous Carbons. *J. Phys. Chem. B* 2005,109, 13255-13262.
7. Z. H. Zhu, G. Q. Lu, F. Y. Wang, Why H Atom Prefers the on Top Site and Alkali Metals Favor the Middle Hollow Site on the Basal Plane of Graphite. *J. Phys. Chem. B* 2005,109, 7923-7927.
8. T. S. Kusuma, *Unpublished Results*, 2005.
9. D. Stojkovic, P. Zhang, P. E. Lammert, and V. H. Crespi, Collective Stabilization of Hydrogen Chemisorption on Graphenic Surfaces. *Phys. Rev B* 2003, 68,195406.
10. G. Van Lier, C. P. Ewels, F. Zuliani, A. de Vita, and J. C. Charlier, Theoretical Analysis of Fluorine Addition to Single-Walled Carbon Nanotubes: Functionalization Routes and Addition Patterns. *J. Phys. Chem. B* 2005,109, 6153-6158.
11. G. Calzaferri, and M. Brandle, *QCPE, Program No QCMP 116*, Indiana University, Bloomington, Indiana 1992.

12. C. K. Acharya and C. H. Turner, Stabilization of Platinum Clusters by Substitutional Boron Dopants in Carbon Supports. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 17706-17710.
13. Y. Panggabean, Adsorpsi Atom H pada Permukaan Grafit Planar Satu Lapisan  $C_{24}H_4Li_3$  dengan Metoda Calzaferri. *Skripsi Sarjana Sains*, 2006.
14. T. S. Kusuma, Emdeniz, dan S. Arif, Mempelajari Pengaruh Logam Li pada Adsorpsi Atom-Atom H oleh Permukaan Grafena Planar. *Laporan Penelitian Research Grant TPSDP*, 2007.