

**PROSEDING**

**SEMINAR NASIONAL BASIC SCIENCE III**

*Tema:*

*Kontribusi Sains untuk Pengembangan Pendidikan,  
Biodiversitas dan Mitigasi Bencana pada Daerah Kepulauan*



Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Pattimura  
Ambon 2010

ISBN : 978-602-97522-0-5

# **PROSEDING**

## *SEMINAR NASIONAL BASIC SCIENCE II*

Kontribusi Sains Untuk Pengembangan Pendidikan,  
Biodiversitas dan Mitigasi Bencana  
Pada Daerah Kepulauan



### **SCIENTIFIC COMMITTEE:**

Prof. H.J. Sohilait, MS  
Prof. Dr. Th. Pentury, M.Si  
Dr. J.A. Rupilu, SU  
Drs. A. Bandjar, M.Sc  
Dr.Ir. Robert Hutagalung, M.Si

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS PATTIMURA  
AMBON, 2010**

STUDI *Ab initio* dan DFT MAGNESIUM SEBAGAI PENYIMPAN HIDROGEN

I Wayan Sutapa

*Jurusan Kimia, Universitas Pattimura, Ambon,*  
e-mail: [wayan\\_sutapa@mail.ugm.ac.id](mailto:wayan_sutapa@mail.ugm.ac.id) / [wayansutapa@gmail.com](mailto:wayansutapa@gmail.com)

## ABSTRAK

Penelitian dan pengembangan bahan *hidrogen storage* sampai saat ini masih dilakukan. Hal ini disebabkan karena hidrogen merupakan bahan bakar pengganti minyak bumi yang menjanjikan di masa mendatang, selain karena rendah polusi juga memiliki sumber yang sangat banyak. Namun persoalan mendasar yang menjadi tantangan penggunaan hidrogen sebagai bahan bakar adalah tempat penyimpanannya. Magnesium merupakan padatan yang sampai saat ini memiliki kemampuan sebagai hidrogen storage terbesar yaitu 7.6%<sup>b/b</sup>. Hingga saat ini analisis, simulasi dan modifikasi kerangka magnesium untuk menghasilkan magnesium dengan kemampuan maksimum sebagai hidrogen storage banyak dilakukan melalui sentuhan teknologi komputer karena dengan teknik ini akan dapat mengurangi biaya yang diperlukan dalam penelitian. Metode komputer yang sering digunakan adalah metode *Ab Initio* dan Density Functional Theory (DFT).

Berdasarkan analisis dengan menggunakan metode *Ab initio* dan DFT yang dilakukan terhadap tiga bentuk struktur HCP (*Hexagonal Close Packed*) yang berbeda dari struktur magnesium yaitu Mg1 (dengan jumlah atom sebanyak 13 atom untuk tiap unit selnya), Mg2 (dengan jumlah atom sebanyak 17 atom untuk tiap unit selnya), dan Mg3 (dengan jumlah atom sebanyak 18 atom untuk tiap unit selnya). Dengan perhitungan *parameter kisi* dan *besarnya energi kohesif* yang dimiliki oleh tiap-tiap bulk magnesium diperoleh struktur bulk magnesium yang terbaik untuk simulasi dan modeling sebagai hidrogen storage yaitu Mg2. Metode yang digunakan adalah metode DFT dengan basis set 6-31G\*\* menggunakan fungsi LDA.

*Kata kunci:* Magnesium, hcp, Hidrogen storage, *Ab initio*, DFT.

## PENDAHALUAN

Dengan semakin berkurangnya cadangan minyak bumi yang berasal dari fosil serta sifat bahan bakar fosil yang kurang ramah terhadap lingkungan menyebabkan dilakukan berbagai usaha untuk mencari energi alternatif yang dapat menggantikan bahan bakar fosil. Sifatnya yang ramah lingkungan dan dapat dihasilkan dari sumber yang dapat diperbaharui antara lain air dan udara, maka hidrogen merupakan salah satu sumber energi alternatif yang dapat menggantikan bahan bakar dari fosil di masa mendatang. Namun, satu hal yang masih menjadi hambatan penggunaan hidrogen sebagai bahan bakar khususnya untuk kendaraan adalah

2 Juli 2010

kurangnya bahan dan metode untuk penyimpanan. Hal ini disebabkan oleh sifat hidrogen yang bila berada dibawah kondisi lingkungan normal sulit untuk disimpan secara baik dan aman <sup>(1)</sup>. Sistem penyimpanan hidrogen yang banyak dikembangkan sejauh ini antara lain: dengan mengubah hidrogen menjadi cair (*liquefaction*), selinder gas bertekanan (*compression*) dan penyimpanan dalam bahan padatan. Berbagai bahan padatan penyimpan hidrogen yang telah dipelajari dan kemampuan penyimpanannya secara eksperimen antara lain LaNi<sub>5</sub> (1,4%), TiFe (1,9%), Unsur Zr dan Ti (1,8%), karbon nanotube, NaAlH<sub>2</sub> dan Magnesium. Dari berbagai padatan yang telah di pelajari diperoleh ternyata magnesium memiliki kemampuan menyimpan hidrogen yang paling besar yakni 7.6% .).

Namun, penjelasan tentang struktur magnesium yang pasti belum diperoleh secara pasti sehingga bagaimana proses penyerapan hidrogen yang terjadi pada magnesium tersebut belum diketahui secara tepat. Penelitian ini merupakan salah satu bagian dari serangkaian penelitian untuk penentuan kemampuan magnesium dalam menyerap hidrogen secara teoritis. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan struktur magnesium yang tepat sesuai dengan hasil eksperimen dengan menggunakan metode *Ab initio* dan *DFT* sehingga dapat dilakukan modeling senyawa magnesium dalam pemanfaatannya sebagai hidrogen storage.

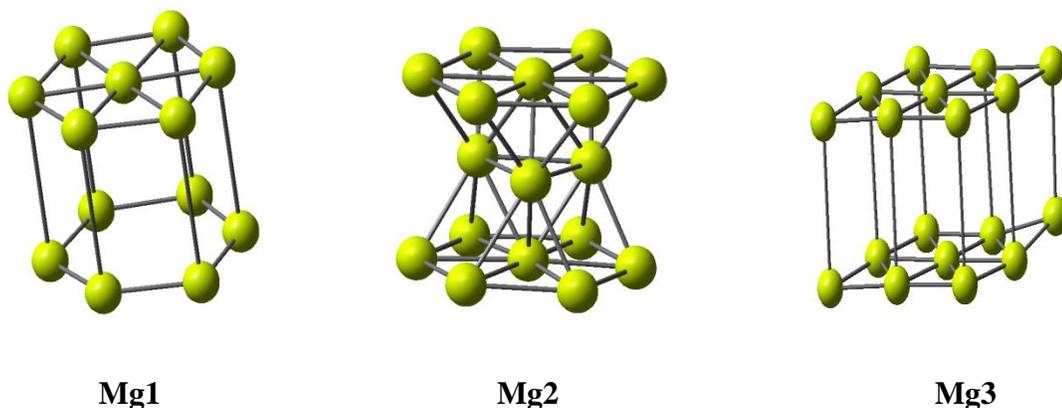
## METODE PERHITUNGAN KOMPUTASI

Struktur Magnesium memiliki bentuk kristal Hexagonal Closed Packed (HCP) dengan parameter kisi yakni  $a=0.319$  nm dan nilai  $c/a=1.62$  nm. Struktur kristal Mg(0001) (Mg1, Mg2 dan Mg3) dirancang dengan menggunakan program Hyperchem 7.5 <sup>(2)</sup>. Untuk memperoleh parameter kisi yang sesuai dengan data eksperimen dilakukan pengaturan panjang ikatan dengan GaussView 3.0 <sup>(3)</sup>, Struktur dihitung energi kohesinya dengan menggunakan program Gaussian 98 Under Linux dengan metode HF dan DFT <sup>(4)</sup>. Struktur yang memiliki energi kohesi mendekati dengan nilai data eksperimen, di uji dengan metode yang sama untuk penentuan energi pembentukan Mg(0001) terhadap hidrogen dan energi disosiasi hidrogennya. Berdasarkan uji tersebut diperoleh struktur Mg(0001) yang dapat digunakan untuk simulasi sebagai penyimpan hidrogen.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

**a. Penentuan energi kohesi**

Pada penentuan energi kohesi Mg(0001) dilakukan uji dengan metode HF dan DFT pada Mg(0001) dimulai dengan menggunakan struktur dengan satu sel dari tiap-tiap struktur hcp Mg(0001) yang telah dibuat. Penambahan setiap unit sel dari tiap-tiap struktur Mg (0001) dilakukan dengan menambahkan tiap unit sel searah sumbu c<sup>(1)</sup>. Adapun struktur satu dari ketiga bentuk struktur Mg (0001) nampak pada gambar 1.



Gambar 1. Struktur magnesium satu sel.

Berdasarkan hasil perhitungan dengan menggunakan kedua metode *Hartree-Fock* dengan basis set 6-31G(d,p) untuk ketiga struktur satu sel Mg(0001) diperoleh hasil perhitungan seperti tabel 1.

Tabel 1. Hasil analisis energi kohesi Mg (0001) dengan metode *Hartree-Fock*

No	Gbr.	Jumlah Sel	Energi Total		Energi Kohesif	
			AU	eV	eV	Kkal/mol
1	Mg1	<i>Bebas</i>	-199.5956109	-5431.27522		
		1	-2594.596615	-70602.5962	0.3062882	7.063174393
		2	-3991.695097	-108619.596	0.2954089	6.812291859
2	Mg2	1	-3392.993247	-92328.0832	0.2115101	4.877539670

2 Juli 2010

		2	-5388.900047	-146639.493	0.1828680	4.217036359
3	Mg3	1	-3592.730238	-97763.2055	-0.0139707	-0.322173317
		2	-5388.748704	-146635.375	0.3353963	7.734423980

Dari tabel 1. memperlihatkan bahwa struktur dari ketiga senyawa Mg(0001) dengan metode Hartree-Fock (HF) diperoleh energi struktur magnesium bulk yang sangat kecil sehingga menghasilkan energi kohesi yang rendah dibandingkan dengan data eksperimen yaitu 1.48 eV<sup>(1)</sup>. Hal ini disebabkan metode HF digunakan belum dapat menggambarkan hubungan antara densitas elektron dengan energi yang diperoleh. Pada metode HF energi suatu struktur senyawa ditentukan berdasarkan adanya interaksi antara elektron-elektron, interaksi elektron-inti dan interaksi antara inti-inti. Besarnya jumlah elektron yang terlibat dalam perhitungan HF tidak dipertimbangkan, sementara keberadaan densitas elektron yang ada pada struktur padatan sangat menentukan peningkatan atau penurunan besarnya energi sistem<sup>(5)</sup>.

Tabel 2. Hasil analisis energi kohesi Mg (0001) dengan metode DFT B3LYP

No	Gambar	Jumlah Sel	Energi Total		Energi Kohesif	
			AU	eV	eV	kcal/mol
1	Mg1	<i>Bebas</i>	-200.07935	-5444.43868		
		1	-2601.02989	-70777.65470	0.00371	0.08556
		2	-4001.60944	-108889.37969	-0.03029	-0.69866
2	Mg2	1	-3401.46473	-92558.60414	-0.18508	-4.26816
		2	-5402.37768	-147006.23909	-0.23683	-5.46152
3	Mg3	1	-3601.47368	-98001.12685	-0.06835	-1.57640
		2	-5402.21592	-147001.83722	-0.07380	-1.70190

Berdasarkan hasil analisis dengan metode HF ini maka model Mg(0001) tidak dapat digunakan untuk pemodelan sebagai penyimpan hidrogen hal ini dapat dilihat dari kecenderungan energi kohesi yang diperoleh dengan metode ini memiliki perbedaan nilai yang sangat jauh dari hasil eksperimen. Sehingga pemodelan Mg(0001) tidak dapat dilakukan dengan menggunakan metode HF meskipun basis set yang digunakan telah sesuai dengan basis set untuk unsur magnesium yaitu 6-31G(d,p). Hal ini sesuai dengan kesimpulan yang diperoleh Chermette, H, 1998 bahwa metode HF kurang mampu dalam perhitungan penentuan energi dan sifat lain dari padatan yang bersifat statis.

Tabel 3. Hasil analisis energi kohesi Mg (0001) dengan metode DFT B3PW91

No	Gambar	Jumlah Sel	Energi Total		Energi Kohesif	
			AU	eV	eV	kcal/mol
1	Mg1	<i>Bebas</i>	-200.02476	-5442.95311		
		1	-2600.40024	-70760.52121	-0.16389	-3.77954
		2	-4000.64503	-108863.13683	-0.20372	-4.69794
2	Mg2	1	-3400.70539	-92537.94155	-0.45520	-10.49733
		2	-5401.18658	-146973.82750	-0.52197	-12.036986
3	Mg3	1	-3600.62405	-97978.00740	-0.26951	-6.21514
		2	-5400.93661	-146967.02562	-0.27005	-6.22754

Perhitungan energi kohesi dengan menggunakan metode Density Functional Theory (DFT) B3LYP dan B3PW1 merupakan dua metode hasil hibridisasi dari DFT dan HF yang digabungkan bersama-sama. Berdasarkan hasil perhitungan terhadap Mg1, Mg2, dan Mg3 dari satu sel hingga dua sel menunjukkan kecenderungan peningkatan besarnya energi kohesinya. Hal ini merupakan sebagai isyarat bahwa kedua metode ini hampir cukup reliabel untuk digunakan sebagai metode untuk medeling. Dari ketiga struktur Mg(0001) yang dihitung dengan metode DFT hibridisasi terlihat bahwa Mg2 memiliki energi kohesi yang paling besar dibandingkan Mg1 dan Mg3, baik untuk satu sel maupun dua selnya. Ini memberikan petunjuk bahwa Mg2 nantinya dapat digunakan sebagai struktur untuk modeling. Meskipun Mg2 memiliki energi kohesi paling tinggi dibandingkan struktur Mg(0001) lainnya, namun masih sangat rendah dibandingkan dengan hasil eksperimen, sehingga perlu dilakukan uji dengan menggunakan metode DFT lainnya agar diperoleh hasil yang paling mendekati hasil eksperimen.

Tabel 4. Hasil analisis energi kohesi Mg (0001) dengan metode DFT-LSDA

No	Gambar	Jumlah Sel	Energi Total		Energi Kohesif	
			AU	eV	eV	kcal/mol
1	Mg1	<i>Bebas</i>	-199.34909	-5424.56718		
		1	-2591.73981	-70524.85865	-0.42194	-9.73027
		2	-3987.32791	-108500.75916	-0.47077	-10.85634
2	Mg2	1	-3389.42825	-92231.07492	-0.79016	-18.22165
		2	-5383.26104	-146486.04857	-0.84202	-19.41753

2 Juli 2010

3	Mg3	1	-3592.73023	-97763.20558	-6.72201	-155.01339
		2	-5380.59028	-146413.37344	1.84964	42.65388

Metode DFT fungsi LSDA merupakan metode DFT dalam perhitungan energi dan sifat padatan lainnya murni menggunakan fungsi korelasi densitas elektron yang terdapat pada suatu sistem molekular <sup>(5)</sup>. Perhitungan energi kohesif yang dilakukan dengan menggunakan LSDA pada tabel 4. memperlihatkan bahwa sebgaaian besar energi yang diperoleh lebih besar dibandingkan dengan dengan metode lainnya. Untuk kasus Mg3 ternyata melebihi estimasi dari hasil eksperimen sehingga dengan metode ini Mg3 tidak dapat digunakan sebagai medeling Mg(0001) sebagai penyimpan hidrogen. Pada perhitungan energi kohesi untuk Mg1 terlihat bahwa ternyata dari semua metode yang digunakan nilai yang diperoleh sangat kecil dibandingkan hasil eksperimen. Energi kohesi Mg2 memiliki nilai cukup mendekati dengan hasil eskperimen meskipun tidak persis sama hal ini dapat disebabkan karena kondisi ekperimen dengan kondisi komputasi ada perbedaan terutama adanya pengaruh fungsi keadaan seperti P, V, dan T yang sangat mempengaruhi pada saat eksperimen <sup>(6)</sup>.

Berdasarkan hasil perhitungan energi kohesi dari tabel 1 sampai tabel 4 dengan metode yang berbeda terhadap ketiga struktur Mg(0001) dapat diketahui struktur magnesium yang memenuhi persyaratan sebagai struktur dalam modeling magensium sebagai penyimpan hidrogen adalah Mg2 <sup>(7)</sup>. Selain itu metode perhitungan yang paling reliabel digunakan dalam perhitungan selanjutnya adalah metode DFT menggunakan fungsi LSDA.

### b. Energi disosiasi

Fakta lain yang mendukung penggunaan Mg2 reliabel sebagai senyawa model dengan metode DFT LSDA dengan basis set 6-31G(d,p) adalah hasil uji energi disosiasi H-H pada struktur ini yaitu 1.6 eV dengan jarak H-H 0.1179 nm. Hasil ini sangat mendekati dengan hasil eksperimen yang telah dilakukan oleh Vegge <sup>(8-11)</sup> yaitu 1,05 eV. Sehingga dengan demikian dapat dikatakan bahwa struktur ini memang telah mendekati struktur Mg(0001) yang berbentuk hcp secara eksperimen.

## KESIMPULAN

2 Juli 2010

Berdasarkan uji yang dilakukan terhadap tiga struktur Mg(0001) yang ada dengan metode yang berbeda dengan basis set 6-31G(d,p), dapat diketahui ternyata dalam pemodelan struktur magnesium yang akan digunakan sebagai penyimpan hidrogen dapat dilakukan dengan menggunakan struktur Mg<sub>2</sub>. Selain metode yang reliabel untuk digunakan dalam perhitungan ini adalah metode DFT dengan fungsi LSDA. Kesimpulan ini didukung oleh hasil perhitungan, ternyata dengan metode DFT LSDA Mg<sub>2</sub> memiliki energi kohesif yang paling mendekati hasil eksperimen yakni 0.84 eV serta energi disosiasi hidrogen yang mendekati hasil eksperimen yakni 1.6 eV.

### Daftar Pustaka

1. Wu, Guangxin., Jieyu Zhang, Yongquan Wu, Qian Li, Kuochih Chou, Xinhua Bao, 2008, *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 24(1): 55–60.
2. *HyperChem Release 7.5*; Hypercube, Inc.: Waterloo, Ontario, Canada, 2002.
3. GaussView 3.0, Gaussian Inc Office Park Building 6 Pittsburgh PA 15106 USA
4. Gaussian 98 under Linux, Gaussian Inc Office Park Building 6 Pittsburgh PA 15106 USA
5. Jansen., Frank, 1997, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley&Son
6. Fukai, Yuh, 2005, *The Metal–Hydrogen System (Basic Bulk Properties)*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Germany
7. L., Wendy Mao and Ho-kwang Mao, 2004, *National Academy of Sciences* Vol. 101, No. 3 pp. 708-710.
8. Nobuhara, K., H. Kasai, W.a Dino, H. Nakanishi, 2004, *Surface Science* 566-568, Elsevier.
9. Griessen, R., and T. Riesterer, 1988, *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*, Springerlink, Berlin
10. Li., Jian and Tom Ziegler, 1996, *organometallics*, 15, 3844.
11. Vegge, 2004, *T. Phys. Rev. B*, 70: 035412