



Rekayasa Struktur Elektronik *Single Walled Carbon Nanotube* dengan Dopan Logam Kobalt untuk Adsorpsi Hidrogen Menggunakan *Density Functional Theory*

Cici Fatmala[✉], Kasmui, dan Nuni Widiarti

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Diterima Juni 2019

Disetujui Juli 2019

Dipublikasikan Agustus
2019

Keywords:

SWCNT
doping
band gap
adsorpsi
DFT

Abstrak

Penelitian ini dilakukan untuk mendapatkan informasi secara teoritis mengenai pengaruh logam Co pada struktur armchair *single walled carbon nanotube* (SWCNT_(5,5)) terhadap *band gap* dan energi adsorpsinya pada molekul hidrogen yang nantinya diharapkan dapat digunakan sebagai salah satu alternatif dalam penelitian SWCNT sebagai media penyimpanan hidrogen. Pada penelitian hidrogen diletakkan pada posisi *perpendicular* dan *parallel*. Penelitian ini dilakukan menggunakan perangkat lunak *NWChem 6.6* dengan metode DFT/B₃LYP dan *basis set* terbesar yaitu 6-31G*. Perhitungan menggunakan 6-31G* menunjukkan bahwa *band gap* dari SWCNT dan SWCNT.Co berturut-turut sebesar 1,553 eV sedangkan pada SWCNT.Co mengalami penurunan *band gap* menjadi 1,364 eV, selain perubahan *band gap*, doping logam Co menyebabkan terjadinya perubahan energi adsorpsi SWCNT terhadap H₂ yaitu dari SWCNT murni yang mengadsorpsi H₂ posisi *perpendicular* sebesar -0,012 eV menjadi -0,876 eV dan pada posisi H₂ *parallel* berubah dari -0,0087 eV menjadi -0,874 eV hal ini menunjukkan bahwa energi yang dibutuhkan oleh SWCNT untuk mengadsorpsi H₂ pada posisi *perpendicular* lebih kecil daripada H₂ posisi *parallel*. Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa doping logam Co dapat menurunkan *band gap* dan nilai energi adsorpsi SWCNT serta posisi peletakan hidrogen juga berpengaruh terhadap besarnya energi adsorpsi SWCNT.

Abstract

This research was conducted to obtain theoretical information about the effect of Co metal on the structure of a single walled carbon nanotube armchair (SWCNT_(5,5)) on band gap and adsorption energy on hydrogen molecules which are expected to be used as an alternative in SWCNT research as a medium hydrogen storage. In this research, hydrogen is placed in perpendicular and parallel positions. This research was conducted using *NWChem 6.6* with the DFT/B₃LYP method and the largest basis set was 6-31G*. Calculations using 6-31G* show that the band gap of SWCNT and SWCNT.Co is 1.553 eV while in SWCNT.Co the band gap decreases to 1.364 eV, in addition to the band gap change, doping Co metal causes changes in SWCNT adsorption energy towards H₂, which is from pure SWCNT which adsorbs the perpendicular H₂ position of -0.012 eV to -0.876 eV and at H₂ parallel position changes from -0.0087 eV to -0.874 eV this indicates that the energy required by SWCNT to adsorb H₂ in more perpendicular positions smaller than parallel H₂ position. From this study it can be concluded that the doping of Co metal can reduce the band gap and the energy value of SWCNT adsorption and the position of hydrogen laying also affect the amount of SWCNT adsorption energy.

© 2019 Universitas Negeri Semarang

✉ Alamat korespondensi:

Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229
E-mail: cicifatma3@gmail.com

p-ISSN 2252-6951

e-ISSN 2502-6844

Pendahuluan

Hidrogen merupakan salah satu sumber energi alternatif yang menarik perhatian para peneliti karena ketersediaannya yang melimpah di alam daripada sumber energi terbarukan lainnya, dapat dengan mudah diproduksi dari berbagai senyawa yang mengandung hidrogen serta ramah lingkungan karena sisa pembakaannya berupa air, namun demikian ada dua kelemahan penting dalam pemanfaatan hidrogen yaitu biaya produksinya yang mahal dan teknologi penyimpanan (Supriyadi *et al.*, 2016). Pada saat ini sistem penyimpanan hidrogen yang banyak digunakan adalah hidrogen cair dan hidrogen bertekanan tinggi, namun di samping itu kedua cara tersebut membutuhkan biaya yang mahal dan tingkat keamanannya yang masih rendah (Zheng *et al.*, 2012). Penyimpanan hidrogen yang sedang dikembangkan pada saat ini adalah pada material padat berpori yaitu model penyimpanan dengan cara adsorpsi. Metode adsorpsi dapat meningkatkan kapasitas penyimpanan hidrogen cukup baik jika dibandingkan dengan sistem penyimpanan hidrogen bertekanan karena densitas gas hidrogen yang teradsorpsi dapat mendekati nilai densitasnya dalam fase cair. Selain itu, material padat berpori ini memiliki sejumlah karakteristik seperti reversibilitas yang baik, cepat secara kinetik, dan memiliki kapasitas penyimpanan yang tinggi dan salah satu kandidat yang menjanjikan adalah *carbon nanotube* (CNT) (Qiu *et al.*, 2014).

Kelebihan lain dari pemanfaatan material karbon adalah ringan secara gravimetrik, sehingga keberadaannya dalam tangki penyimpanan tidak menambah berat sistem secara keseluruhan. Beberapa karya teoritis berdasarkan penelitian simulasi diketahui bahwa adsorpsi hidrogen pada *carbon nanotube* ber dinding tunggal lebih banyak dalam menyimpan hidrogen. (Gayathri & Geetha, 2007). *Carbon nanotube* merupakan salah satu objek penelitian yang paling ramai diteliti beberapa tahun terakhir ini. Literatur atau pustaka mengenai studi tentang sifat dan penerapan CNT murni telah berkembang pesat dalam beberapa tahun terakhir dan membuat ketertarikan yang besar kepada para peneliti untuk memperbaiki dan mengendalikan sifat dari CNT menggunakan metode-metode yang berbeda dengan tujuan untuk mendapatkan sifat atau performa yang paling sesuai dengan penggunaannya, terlebih lagi diketahui bahwa CNT memiliki sejumlah kelebihan seperti sifat pori, luas permukaan yang tinggi, stabilitas tinggi dan ringan, meskipun CNT adalah bahan berstruktur nano yang paling populer dan berpotensi menjadi media penyimpanan hidrogen karena area permukaan spesifiknya yang tinggi, namun meskipun demikian kapasitas penyerapan hidrogennya masih belum maksimal. Sehingga dari kekurangan inilah diperlukan penelitian dalam mengerjakan perancangan modifikasi dari setiap konfigurasi CNT untuk meningkatkan kapasitas penyimpanan hidrogen dengan melihat sifat-sifat elektronik dari CNT itu sendiri (Alaya *et al.*, 2010).

Upaya peningkatan kemampuan CNT dalam mengadsorpsi dilakukan doping CNT dengan beberapa logam alkali diantaranya. logam Alkali (Lithium) terhadap struktur CNT (Nasruddin *et al.* (2015). Hasil penelitian Nasrudin menunjukkan bahwa doping Li terhadap CNT dapat meningkatkan energi adsorpsi -4.6 kcal/mol, selain itu Seenithurai *et al.* (2013) juga melakukan doping dengan logam transisi yaitu dengan doping Ni yang dihasilkan energi adsorpsi sebesar -4,86 eV. Pernyataan yang sama juga diungkapkan oleh Luna *et al.* (2015) yang menyatakan bahwa energi adsorpsi juga meningkat sampai -0,99 eV ketika CNT didoping dengan Rh. Penggunaan logam Alkali sebagai doping kurang efektif untuk meningkatkan energi adsorpsi H₂ dibandingkan dengan menggunakan logam transisi karena pada logam transisi terdapat orbital d yang masih kosong atau belum terisi penuh sehingga terdapat sisi aktif pada SWCNT terhadap hidrogen. Diantara logam transisi periode 4 atau blok 3d, logam Co dipilih sebagai logam yang akan di dopingkan ke dalam CNT karena mempunyai kesamaan pada orbital yang masih belum terisi penuh, dan beberapa sifat elektronik yang hampir sama dengan CNT serta logam Co merupakan logam yang masih satu golongan dengan logam Ni, Fe, dan Rodium yang biasanya dijadikan sebagai dopan dalam struktur CNT (Luna *et al.*, 2015).

Perkembangan teknologi pada bidang komputasi yang semakin pesat dalam mendukung berbagai penelitian di bidang kimia serta *basis set* yang tersedia menjadikan penelitian secara komputasi mempunyai hasil yang cukup akurat sebelum diterapkan pada eksperimen langsung. Berdasarkan latar belakang ini, penelitian yang akan dilakukan adalah pengukuran perubahan struktur dan sifat elektronik dari karbon *nanotube* murni atau pun yang sudah didoping logam Co ketika mengadsorpsi hidrogen dengan menggunakan metode Teori Fungsi Kerapatan/*Density Functional Theory* yang merupakan bagian dari metode kimia kuantum yang mengarah pada perhitungan struktur elektron sehingga dapat digunakan untuk mengukur perubahan sifat dan struktur dari CNT dengan presisi yang tinggi (Rahman & Sanjaya, 2012)

Metode

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu perangkat keras berupa komputer dengan spesifikasi sebagai berikut: processor Intel Core i5-6400 CPU @2.70 GHz, Random acces memory (RAM) 4 GB DDR4, Hard Drive 1 TB, IntelHD 530 1024 MB dan perangkat lunak yang digunakan adalah Perangkat lunak yang digunakan adalah: Sistem operasi Ubuntu 16.04 LTS., Avogadro 1.2.0., ECCE Builder, dan NWChem 6.6. Sampel yang digunakan adalah Sampel yang digunakan dalam penelitian ini berupa pemodelan dari struktur SWCNT dengan 3 repetisi cincin C-C, molekul H₂ dan logam Co yang dibuat secara komputasi.

Variabel bebas yang digunakan dalam penelitian ini adalah variasi jenis logam yang didoping pada struktur SWCNT yaitu logam Co dan posisi molekul hidrogen yaitu parallel dan perpendicular terhadap struktur SWCNT. Variabel terikat dalam penelitian ini adalah energi total dari masing-masing pengukuran, perubahan struktur dari SWCNT murni atau pun yang sudah didoping logam Co ketika mengadsorpsi hidrogen. Variabel terkontrol dalam penelitian ini adalah struktur SWCNT dengan indeks kiralitas (5,5), jumlah atom logam Co yang didoping yaitu satu buah atom dan begitu juga untuk jumlah molekul H₂ yang akan diadsorpsikan serta metode DFT dengan basis set terendah yaitu STO3G sampai basis set 6-31G*.

Prosedur dalam penelitian ini adalah dengan membuat pemodelan struktur SWCNT, SWCNT-Co, menggunakan menggunakan Avogadro 1.2.0 disimpan dalam berkas dengan format *basic Cartesian* (x,y,z), sehingga didapatkan output berupa *file text* yang disimpan dengan ekstensi *.xyz*, sedangkan untuk SWCNT dan SWCNT.CO yang mengadsorpsi hidrogen dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak *ECCE builder*. File SWCNT.*xyz* yang sebelumnya disimpan kemudian diimpor ke dalam perangkat lunak *ECCE builder* melalui menu *import chemical molecule* yang selanjutnya molekul H₂ diletakkan pada struktur sampel dengan posisi *parallel/ perpendicular*.

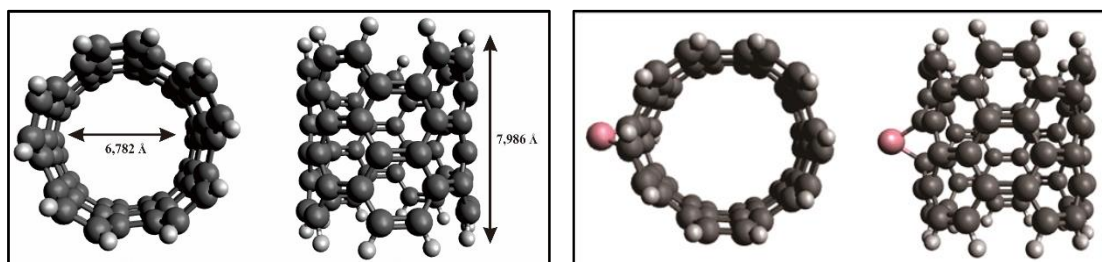
Optimasi geometri dan pengukuran energi dilakukan secara simultan dengan satu *file* input *NWChem* yang nantinya dari hasil perhitungan ini akan didapatkan beberapa *file output*. berupa *text file* dan *file output* ini dapat dianalisis secara langsung atau divisualisasikan dengan menggunakan *ECCE Builder* agar lebih mempermudah dalam tahap analisis. Energi total yang didapatkan dari *file output* digunakan untuk melakukan perhitungan energi adsorpsi dengan menggunakan rumus

$$E_{\text{ads}} = E_{(\text{gas/support})} - E_{\text{support}} - E_{\text{gas}}$$

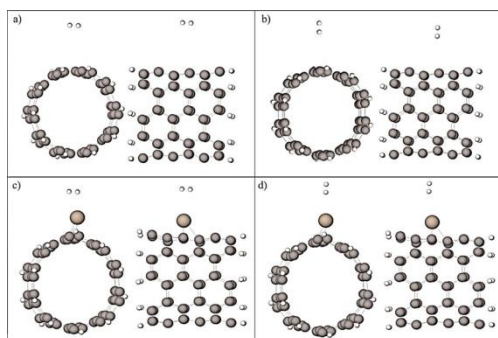
Sedangkan untuk menentukan nilai *band gap* dari sampel dicari melalui selisih antara HOMO dan LUMO.

Hasil dan Pembahasan

Pemodelan SWCNT menghasilkan nanotube dengan 60 atom karbon dan 20 atom hidrogen dengan total atom yaitu 80 atom semetara untuk panjang *nanotube*-nya yaitu 7,986 Å dan diameternya sebesar 6,782 Å. Sementara dalam pembuatan modelan untuk SWCNT yang didoping dengan atom Co dilakukan dengan cara *add atom* dan mengganti ikatan tunggal C30-C31 dengan ikatan karbon tersebut ke atom Co. Pemodelan ini menghasilkan *nanotube* dengan 60 atom karbon, 20 atom hidrogen dan 1 buah atom kobalt dengan total atom yaitu 81 atom, sementara untuk panjang *nanotube*-nya yaitu dan diameternya masih sama dengan SWCNT_(5,5) karena belum dilakukan optimasi geometri. Sampel struktur hasil pemodelan SWCNT_(5,5) dan SWCNT_(5,5).Co sebelum dilakukan optimasi geometri dapat dilihat pada Gambar 1. Selanjutnya pemodelan sampel untuk proses adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 2.



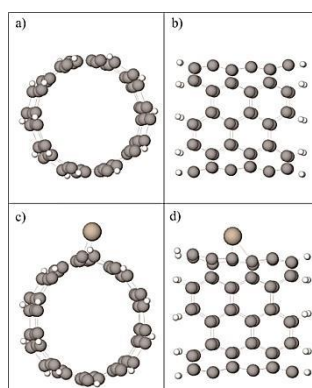
Gambar 1. Struktur 3 dimensi sampel awal penelitian (a) pemodelan struktur SWCNT_(5,5), (b) pemodelan struktur SWCNT_(5,5).Co



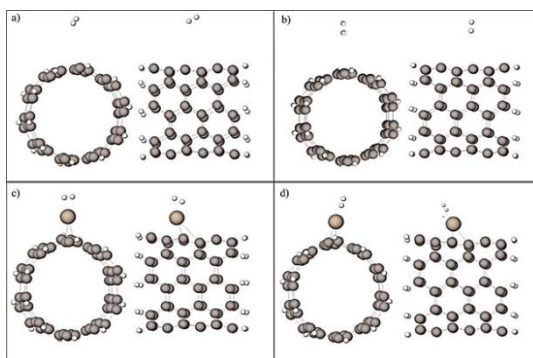
Gambar 2. Struktur tiga dimensi dari sampel penelitian untuk adsorpsi H_2

Gambar 2. adalah struktur dari sampel yang mengadsorpsi molekul hidrogen pada jarak tertentu. Gambar (a) dan (b) berturut-turut adalah struktur dari $SWCNT_{(5,5)}$ yang akan mengadsorpsi molekul hidrogen pada posisi *parallel* dan *perpendicular*. Selanjutnya untuk gambar (c), (d) berturut-turut adalah struktur struktur $SWCNT_{(5,5).Co}$ yang akan mengadsorpsi molekul hidrogen pada posisi *parallel* dan *perpendicular*. Pada penetapan jarak terdekat antara permukaan struktur $SWCNT_{(5,5)}$ dan struktur $SWCNT_{(5,5).Co}$ pada posisi *perpendicular* dan *parallel* yaitu sekitar 2,50-2,55Å.

Struktur sampel yang telah dibuat ini, selanjutnya dioptimasi geometri untuk memperoleh besarnya energi total dan nilai *band gap* menggunakan beberapa *basis set* yaitu STO-3G, 3-21G, 6-31G, dan 6-31G*. Optimasi geometri ini berusaha untuk menemukan energi minimum pada molekul, karena penurunan energi ini adalah kondisi stabil yang disukai oleh molekul, sehingga semakin banyak penurunan energi maka struktur molekul tersebut semakin stabil (Ramachandran *et al.*, 2008). Struktur SWCNT dan SWCNT.Co hasil optimasi dapat dilihat pada Gambar 3, sedangkan untuk struktur $SWCNT_{(5,5)}$ dan struktur $SWCNT_{(5,5).Co}$ yang telah dilakukan adsorpsi terhadap hidrogen dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 3. Struktur 3D sampel penelitian setelah optimasi geometri menggunakan *basis set* 6-31G*. (a) $SWCNT_{(5,5)}$ (b) $SWCNT_{(5,5).Co}$



Gambar 4. Struktur 3D sampel penelitian setelah optimasi menggunakan *basis set* 6-31G* (a) Struktur $SWCNT-H_2$ posisi *parallel*, (b) Struktur $SWCNT-H_2$ posisi *perpendicular* Struktur $SWCNT.Co-H_2$ posisi *parallel*, (d) Struktur $SWCNT.Co-H_2$ posisi *perpendicular*

Berdasarkan optimasi geometri yang telah dilakukan, besarnya energi total yang telah diperoleh dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Data hasil perhitungan energi total dari sampel penelitian

Struktur	E Total (kJ/mol)			
	STO-3G	3-21G	6-31G	6-31G*
swcnt	-5960761,50006	-6034520,95740	-6033102,75458	-6034520,95740
swcnt.co	-9551068,77547	-9614105,28333	-9662982,91499	-9664437,58750
swcnt-h ₂ <i>para</i>	-5963821,52878	-6004232,74204	-6036188,80603	-6037607,06036
swcnt-h ₂ <i>perpen</i>	-5963821,63197	-6004234,43822	-6036189,82415	-6037608,11697
swcnt.co-h ₂ <i>para</i>	-9553968,15603	-9553968,15603	-9553968,15603	-9553968,15603
swcnt.co-h ₂ <i>perpen</i>	-9553975,02445	-9553975,02445	-9553975,02445	-9553975,02445

Berdasarkan Tabel 1. setelah dilakukan hasil optimasi geometri menggunakan metode DFT/B₃LYP dengan beberapa *basis set*, terjadi penurunan pada nilai energi total dapat dilihat bahwa struktur sampel yang telah didoping dengan logam Co energi totalnya lebih rendah dibandingkan dengan struktur SWCNT sebelum dilakukan doping. Oleh karena adanya ketidakmurnian (penambahan logam Co) pada struktur SWCNT maka hal ini akan menambah interaksi atom-atom karbon pada SWCNT dengan logam tersebut sehingga membentuk konformasi senyawa yang lebih stabil. Pada sampel SWCNT yang telah mengadsorpsi hidrogen dengan H₂ berada dalam posisi *parallel* maupun *perpendicular* mempunyai energi total yang hampir sama begitu juga pada sampel SWCNT.Co yang mengadsorpsi H₂ pada posisi *perpendicular* mempunyai energi yang hampir sama dengan energi dari SWCNT.Co yang mengadsorpsi H₂ pada posisi *parallel*. Dari data energi total ini selanjutnya perhitungan energi adsorpsi menggunakan rumus:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{CNT-H}_2} - E_{\text{CNT}} - E_{\text{H}_2}$$

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{CNT-Co-H}_2} - E_{\text{CNT-Co}} - E_{\text{H}_2}$$

Sehingga didapatkan data besarnya energi adsorpsi pada sampel penelitian yang disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Data hasil perhitungan energi adsorpsi dari sampel penelitian

Sampel	Basis Set	Energi Adsorpsi (eV)
swcnt-h ₂ <i>para</i>	STO3G	-0,0091172622
	321G	-0,0094391731
	631G	-0,0081588767
	631G*	-0,0086927644
swcnt-h ₂ <i>perpen</i>	STO3G	-0,0001866701
	321G	-0,0170188253
	631G	-0,0087109130
	631G*	-0,0121205014
swcnt.co-h ₂ <i>para</i>	STO3G	1,6558840237
	321G	-0,8697183006
	631G	-1,0087990259
	631G*	-0,8739646389
swcnt.co-h ₂ <i>perpen</i>	STO3G	1,5846979155
	321G	-0,8580168548
	631G	-0,8677000309
	631G*	-0,8758577359

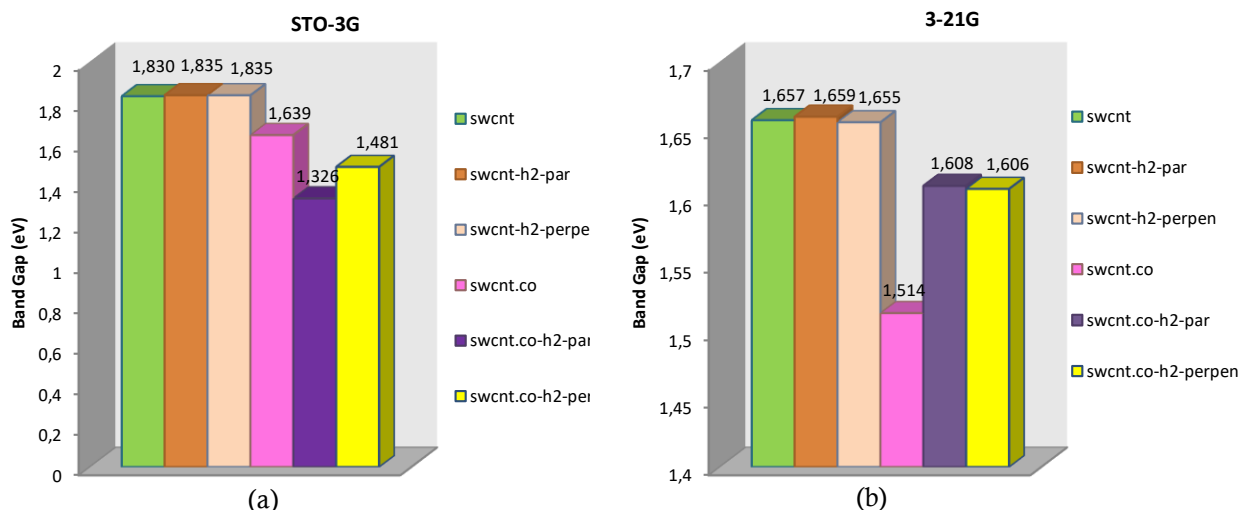
Berdasarkan Tabel 2. diketahui bahwa energi dari SWCNT yang digunakan untuk mengadsorpsi H₂ pada posisi *parallel* energi adsorpsinya cenderung lebih besar (-0,0086927644 eV) dari pada SWCNT yang mengadsorpsi H₂ pada posisi *perpendicular* (-0,0121205014eV peletakan H₂ diatas ikatan C-C), hal ini menunjukkan bahwa energi yang dibutuhkan oleh SWCNT untuk mengadsorpsi H₂ pada posisi *perpendicular* lebih kecil daripada H₂ posisi *parallel* pada *basis set* 6-31G*, selain itu jarak pisah antara permukaan *nanotube* dengan H₂ pada posisi *perpendicular* juga lebih pendek (3,393 Å) dibandingkan dengan *parallel* (4,132 Å) Sesuai dengan penelitian Han & Lee (2004) yang menyatakan bahwa Molekul H₂ yang diletakkan diluar SWCNT pada posisi *perpendicular*, maka H₂ lebih mudah untuk teradsorpsi. Kesimpulan

yang sama juga terjadi pada SWCNT.Co yaitu energi adsorpsi H₂ pada posisi *perpendicular* juga lebih kecil (-0,8758577359 eV) dibandingkan dengan energi adsorpsi H₂ pada posisi *parallel* (-0,8739646389 eV) untuk basis set tertinggi yaitu 6-31G* dan untuk jarak pisah antara permukaan *nanotube* dengan H₂ pada posisi *perpendicular* juga lebih pendek (1,559 Å) dibandingkan dengan *parallel* (1,980 Å).

Selanjutnya apabila SWCNT yang tidak didoping dibandingkan dengan SWCNT yang didoping Co, berdasarkan energi adsorpsinya, SWCNT yang didoping Co memiliki energi adsorpsi yang lebih besar sehingga H₂ akan lebih mudah teradsorpsi. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Tabtimasi *et al.* (2012) dan Luna *et al.* (2015) yang menyatakan bahwa SWCNT yang didoping dengan logam transisi akan lebih mudah mengadsorpsi H₂ daripada murninya dan untuk tanda negatif menunjukkan bahwa adsorpsi molekul hidrogen pada SWCNT yang didoping logam transisi terjadi melalui proses eksotermis sehingga reaksi yang terjadi adalah reaksi spontan. Namun untuk *basis set* STO-3G pada SWCNT.Co tidak demikian, hal ini dikarenakan *basis set* ini tidak mewakili kerapatan elektron pada keadaan sebenarnya, sehingga hasil yang didapat masih kurang akurat.

Adsorpsi yang terjadi pada H₂ ini adalah adsorpsi secara fisik atau disebut *physisorption* karena energi adsorpsinya yang kecil. Penelitian Nursetiana *et al.* (2013) pada adsorpsi molekul H₂ oleh *nanotube*, gaya yang terjadi antara adsorben dan adsorbat adalah gaya *Van der Waals* yang merupakan gaya antar molekul khas untuk molekul *nonpolar* yang terjadi karena distribusi muatan yang sesaat tidak seragam (dipol sesaat) yang disebabkan fluktuasi awan elektron di sekitar inti atom. Dalam kondisi yang sama, semakin banyak jumlah elektron dalam molekul semakin mudah molekul tersebut akan dipolarisasi sebab elektron-elektronnya akan tersebar luas. Bila dua awan elektron mendekati satu sama lain, dipol akan terinduksi ketika awan elektron mempolarisasi sedemikian sehingga menstabilkan yang bermuatan berlawanan. Oleh sebab itu dengan adanya penambahan logam Co pada struktur SWCNT akan meningkatkan jumlah elektron yang tersedia dan semakin mudah molekul tersebut dipolarisasikan sehingga dalam keadaan tersebut sisi dari *nanotube* akan lebih reaktif dan molekul seperti H₂ lebih mudah teradsorpsi.

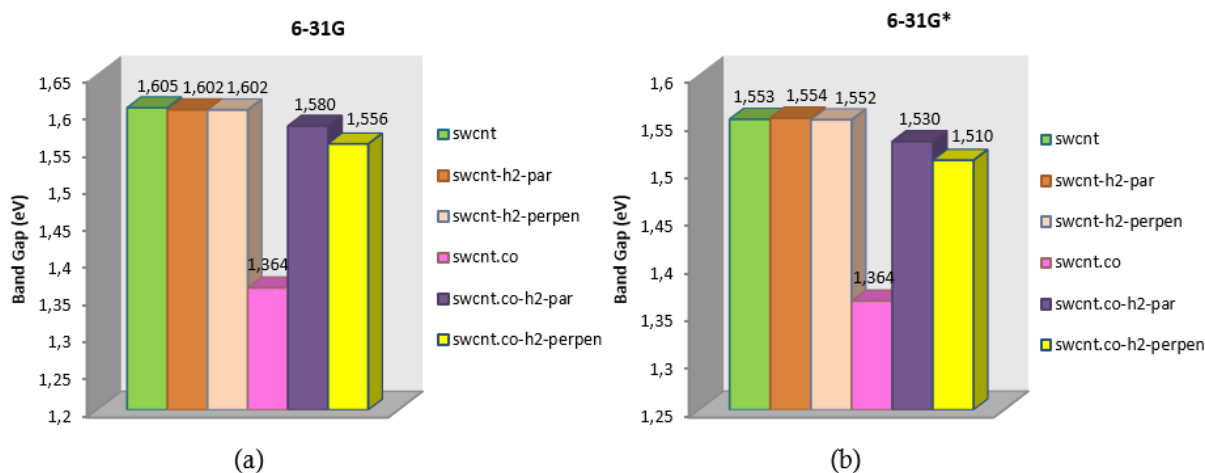
Besarnya nilai *band gap* diperoleh dengan menghitung selisih antara nilai HOMO dan LUMO yang didapatkan setelah optimasi geometri dengan menggunakan ke-empat *basis set* yaitu STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G*. Hasil nilai *band gap* sampel penelitian menggunakan *basis set* STO-3G dan 3-21G tersaji pada Gambar 5.



Gambar 5. Nilai celah pita (*band gap*) sampel penelitian (a) optimasi dengan menggunakan *basis set* STO-3G, (b) optimasi dengan menggunakan *basis set* 3-21G

Berdasarkan Gambar 5. ini diketahui bahwa hasil nilai energi *band gap* yang diperoleh dari optimasi menggunakan *basis set* STO-3G terjadi penurunan nilai *band gap* pada SWCNT murni setelah didoping dengan logam kobalt dari yang awalnya 1,830 eV menjadi 1,639 eV, sedangkan untuk SWCNT yang mengadsorpsi hidrogen *band gap*-nya mengalami kenaikan menjadi 1,835 dan untuk SWCNT.Co yang mengadsorpsi H₂ nilai *band gap* mengalami penurunan yaitu 1,326 eV (posisi *parallel*) dan 1,481 (posisi *perpendicular*). Selanjutnya hasil nilai *band gap* sampel penelitian menggunakan *basis set* 3-21G terjadi penurunan nilai *band gap* yang lebih rendah daripada *band gap* yang diperoleh dengan *basis set* STO-3G. SWCNT murni setelah didoping dengan logam kobalt dari yang awalnya 1,657 eV menjadi 1,514 eV,

sedangkan untuk SWCNT yang mengadsorpsi hidrogen pada posisi *perpendicular* nilai *band gap*-nya mengalami sedikit penurunan menjadi 1,655 eV, sedangkan untuk posisi *parallel* justru mengalami sedikit kenaikan menjadi 1,659 eV dan untuk SWCNT.Co yang mengadsorpsi H₂ nilai *band gap* mengalami kenaikan yaitu 1,608 eV (posisi *parallel*) dan 1,606 (posisi *perpendicular*). Hasil nilai energi *band gap* yang diperoleh dari optimasi menggunakan *basis set* 3-21G memberikan hasil yang lebih fleksibel karena ada banyak fungsi pada kulit terluar yang dapat dikombinasikan secara bebas untuk membuat orbital molekul (Jensen, 2007). Selanjutnya hasil nilai *band gap* sampel penelitian menggunakan *basis set* 6-31G dan 6-31G* disajikan pada Gambar 6.



Gambar 5. Nilai celah pita (*band gap*) sampel penelitian (a) optimasi dengan menggunakan *basis set* 6-31G, (b) optimasi dengan menggunakan *basis set* 6-31G*

Berdasarkan Gambar 6. diketahui bahwa nilai energi *band gap* yang diperoleh dari optimasi menggunakan *basis set* 6-31G terjadi penurunan nilai *band gap* yang lebih rendah daripada *band gap* yang diperoleh dengan *basis set* STO-3G dan 3-21G. SWCNT murni setelah didoping dengan logam kobalt dari yang awalnya 1,605 eV menjadi 1,364 eV, sedangkan untuk SWCNT yang mengadsorpsi hidrogen pada posisi *perpendicular* maupun *parallel* nilai *band gap*-nya mengalami penurunan 1,602 eV dibandingkan SWCNT murni dan untuk SWCNT.Co yang mengadsorpsi H₂ nilai *band gap* mengalami kenaikan jika dibandingkan dengan SWCNT.Co sebelum adsorpsi yaitu 1,580 eV (posisi *parallel*) dan 1,556 (posisi *perpendicular*). Sedangkan hasil nilai *band gap* sampel penelitian menggunakan *basis set* 6-31G* terjadi penurunan nilai *band gap* yang lebih rendah daripada *band gap* yang diperoleh dengan *basis set* STO-3G, 3-21G, dan 6-31G. SWCNT yang telah didoping dengan logam kobalt dari yang awalnya 1,553 eV menjadi 1,364 eV, sedangkan untuk SWCNT yang mengadsorpsi hidrogen pada posisi *parallel* nilai *band gap*-nya mengalami sedikit kenaikan yaitu 1,554 eV sedangkan untuk posisi *perpendicular* justru mengalami sedikit penurunan yaitu 1,552 eV dan untuk SWCNT.Co yang mengadsorpsi H₂ nilai *band gap* mengalami kenaikan jika dibandingkan dengan SWCNT.Co sebelum adsorpsi yaitu 1,530 eV (posisi *parallel*) dan 1,510 eV (posisi *perpendicular*).

Pada keseluruhan penentuan *band gap* dari mulai menggunakan *basis set* yang terkecil yaitu STO-3G sampai ke *basis set* yang terbesar yaitu 6-31G* diketahui bahwa adanya H₂ sebagai adsorbat tidaklah terlalu berpengaruh terhadap penurunan *band gap* dari sampel SWCNT murni, tetapi pada struktur SWCNT yang didoping dengan logam Co, adanya H₂ sangatlah berpengaruh. Terlebih lagi nilai *band gap* dari SWCNT.Co yang mengadsorpsi H₂ ini cenderung mengalami kenaikan yang cukup besar. Hal ini dikarenakan akibat adanya logam Co mengakibatkan sisi aktif dari SWCNT.Co perubahan hibridisasi dari *sp*² ke *sp*³ dan interaksi antara H₂ dengan SWCNT.Co ini distabilkan dengan adanya hibridisasi ini, sehingga pada SWCNT.Co-H₂ struktur elektroniknya yang terdapat logam Co menjadi lebih reaktif terhadap molekul baru daripada SWCNT-H₂ murni.

Hasil nilai energi *band gap* yang diperoleh dari optimasi menggunakan *basis set* 6-31G* jauh lebih akurat dibandingkan menggunakan *basis set* lain. Dikarenakan pada *basis set* 6-31G* ada penambahan satu fungsi orbital tipe-*d* ke semua atom selain atom H. Kehadiran fungsi orbital tipe-*d* ini meningkatkan deskripsi kerapatan elektron di sekitar atom dan karakteristik ikatannya. Akan tetapi, orbital tipe-*d* ini tidak selalu menyiratkan akan ditempati oleh atom atau orbital tipe-*d* ini memberikan kontribusi yang cukup besar terhadap ikatan atom, dengan kata lain penurunan nilai energi *band gap* ini disebabkan oleh doping logam Co yang dapat mengganggu terjadinya transfer muatan elektron.

Simpulan

Doping logam Co pada struktur SWCNT menyebabkan adanya perubahan pada struktur geometri SWCNT meskipun tidak besar dan doping logam Co dapat menurunkan energi celah pita cukup besar pada penggunaan basis set 6-31G* yaitu untuk SWCNT murni sebesar 1,553 eV sedangkan pada SWCNT.Co mengalami penurunan band gap menjadi 1,364 eV. Doping logam Co menyebabkan terjadinya perubahan energi adsorpsi SWCNT terhadap H₂ yaitu dari SWCNT murni yang mengadsorpsi H₂ posisi *perpendicular* sebesar -0,0121205014 eV menjadi -0,8758577359 eV dan pada posisi H₂ *parallel* berubah dari -0,0086927644 eV menjadi -0,8739646389 eV hal ini menunjukkan bahwa energi yang dibutuhkan oleh SWCNT untuk mengadsorpsi H₂ pada posisi *perpendicular* lebih kecil daripada H₂ posisi *parallel* pada basis set 6-31G*.

Daftar Pustaka

- Alaya, P., Arenal, R., Rubio, A. & Pichler, T. 2010. The Doping of Carbon Nanotubes with Nitrogen and Their Potential Applications. *International Journal of Carbon*, 575-86
- Han, S.S. & Lee., H.M., 2004. Adsorption Properties Hydrogen on (10,0) Single-Walled Carbon Nanotube Through Density Functional Theory. *Carbon*, (42): 2169-2177
- Jensen, F., 2007. *Introduction to Computational Chemistry (2nd ed.)*. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd
- Luna, C.R., V. Valeria., G. Estefania., S. Hernan., V.M. Alicia., P. Carolina., J.V. Paula. 2015. Hydrogen Adsorption and Associated Electronic and Magnetic Properties of Rh-Decorated (8,0) Carbon Nanotubes Using Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 10: 1-10
- Nursetiana, I.D., Kasmui & A.T. Prasetya. 2013. Pengaruh Enkapsulasi Logam terhadap Nilai Celah Pita Boron Nitride Nanotube(4,4). *Indonesian Journal of Chemical Science*, 2(1): 78-83
- Qiu, N.-X. Tian, Z., Guo, Y., Zhang, C., Luo, Y., Xue, Y., 2014. A First-Principle Study of Calcium-Decorated BC₂N Sheet Doped by Boron or Carbon for High Hydrogen Storage. *Internasional Journal of Hydrogen Energy*, (39): 9307-9320
- Rahman, A.Z. & Sanjaya, I.G.M. 2012. The Rationalization of Synthesis Pathway Laevifonol from Trans-Reveratrol With Density Functional Theory. *UNESA Journal of Chemistry*, 1(1): 1-9
- Ramachandran, K.I. & Namboori, K., 2008. *Computational Chemistry and Molecular Modeling Principles and Applications*. Berlin: Springer Verlag
- Seenithurai, S., S., V.K., M., M. & R., K.P., 2013. H₂ Adsorption in Ni and Passivated Ni Doped 4 Å Single Walled Carbon Nanotube. *International Journal of Hydrogen Energy*, (38): 7376-7381
- Supriyadi, N., E.A. Kosasih, & I.A. Zulkarnain. 2016. Estimasi Kapasitas Adsorpsi Hidrogen Pasa SWNT Melalui Metoda Semi Empirik dengan Koreksi Geometrik. *Seminar Nasional Aplikasi Sains & Teknologi (SNAST)*. Depok : Faculty of Engineering University of Indonesia
- Tabtimsai, C.S., Keawwangchai, N. & Nunthaboot, V. 2012. Density Functional Investigation of Hydrogen Gas Adsorption on Fe-doped Pristine and Stone Wales Defect Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Molecular Modeling*
- Zheng, J., Liu, X., Xu, P., Liu, P., Zhao, Y., Yang, J., 2012. Development of High Pressure Gaseous Hydrogen Storage Technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, (37): 1048-1057