



Effect of Cobalt Metal Insertion on Zinc Oxide Nanotube Structure for Hydrogen Gas Sensor Using Density Functional Theory Method

Widia Ariyanti ✉ dan Kasmui

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang, Gedung D6 Lantai 2, Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang, 50229, Indonesia.

Info Artikel

Diterima Agustus 2021

Disetujui Agustus 2021

Dipublikasikan September 2021

Keywords:

ZnO nanotube
penyisipan
energi adsorpsi
sensor gas

Abstrak

Gas hidrogen sebagai energi terbarukan memiliki keterbatasan, yaitu mudah terbakar, mudah meledak, tidak berwarna, dan tidak berbau sehingga sulit dideteksi keberadaannya pada suhu dan tekanan normal. Upaya untuk mengetahui keberadaan gas hidrogen perlu adanya sensor gas. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penyisipan logam Co pada Seng Oksida nanotube (ZnONT) terhadap perubahan energi adsorpsi dan sensitivitas sensor pada gas H₂ dengan posisi *parallel* dan *perpendicular*. Optimasi geometri dilakukan dengan modul DMol³ pada Material Studio. Parameter penelitian ini menggunakan metode *Density Functional Theory*, pertukaran korelasi GGA fungsi PBE, dan basis set DNP. Hasil perhitungan energi adsorpsi gas hidrogen dari struktur ZnONT.H₂ *perpendicular*, ZnONT.H₂ *parallel*, ZnONT.Co.H₂ *perpendicular* dan ZnONT.Co.H₂ *parallel* berturut-turut yaitu -23,121205 kJoule/mol; -23,541810 kJoule/mol; -252,783422 kJoule/mol; dan -254,599480 kJoule/mol. Perhitungan sensitivitas respon sensor gas hidrogen dari struktur ZnONT.H₂ *perpendicular*, ZnONT.H₂ *parallel*, ZnONT.Co.H₂ *perpendicular* dan ZnONT.Co.H₂ *parallel* berturut-turut yaitu 1,374; 1,527; 1654,827; dan 375,857. Berdasarkan hasil penelitian diperoleh bahwa penyisipan logam Co mampu meningkatkan energi adsorpsi dan sensitivitas sensor gas hidrogen.

Abstract

Hydrogen gas as a renewable energy has limitations, namely flammable, explosive, colorless, and odorless, making it difficult to detect its presence at normal temperature and pressure. Efforts to determine the presence of hydrogen gas need a gas sensor. This study aims to determine the effect of the insertion of Co metal on Zinc Oxide nanotubes (ZnONT) on changes in adsorption energy and sensor sensitivity on H₂ gas with parallel and perpendicular positions. Geometry optimization was carried out using the DMol³ module in Material Studio, the parameters of this research were using Density Functional Theory method, GGA correlation exchange PBE function, and DNP basis set. The results of the calculation of the hydrogen gas adsorption energy from the structures ZnONT.H₂ perpendicular, ZnONT.H₂ parallel, ZnONT.Co.H₂ perpendicular and ZnONT.Co.H₂ parallel, respectively, are -23.121205 kJoule/mol; -23.541810 kJoule/mol; -252.783422 kJoule/mol; and -254.599480 kJoule/mol. The calculation of the sensitivity of the hydrogen gas sensor response from the structures ZnONT.H₂ perpendicular, ZnONT.H₂ parallel, ZnONT.Co.H₂ perpendicular and ZnONT.Co.H₂ parallel were 1.374; 1,527; 1654,827; and 375,857. Based on the results of the study, it was found that the insertion of Co metal was able to increase the adsorption energy and sensitivity of the hydrogen gas sensor.

Pendahuluan

Hidrogen dianggap sebagai komponen pembangkit energi karena sifatnya yang terbarukan. Hidrogen mampu menjadi sel bahan bakar berenergi tinggi, emisi rendah, dan ramah lingkungan karena proses pembakarannya menghasilkan air (Zhang *et al.*, 2020). Hidrogen sebagai energi memiliki keterbatasan dalam penggunaannya karena memiliki sifat mudah terbakar dengan koefisien difusi yang besar sekitar $0,61 \text{ cm}^2/\text{s}$, tidak berwarna, tidak berbau pada suhu dan tekanan normal yang susah dideteksi oleh indra manusia (Krishnakumar *et al.*, 2020). Kebocoran gas hidrogen yang sulit dideteksi mengakibatkan gas tersebut membutuhkan sensor untuk mengetahui keberadaan gas agar mampu meningkatkan keamanan penggunaan gas. Sensor hidrogen harus memiliki sensitivitas tinggi dan pemulihan cepat dalam mendeteksi adanya gas hidrogen (Wang *et al.*, 2019).

Oksida logam berbasis semikonduktor dapat berperan mendeteksi keberadaan gas hidrogen, karena gas pengoksidasi (pereduksi) meningkatkan resistensi sensor karena molekul gas menyediakan elektron dari permukaan ke permukaan penyerap (Ali *et al.*, 2020). Diantara berbagai bahan yang dapat digunakan salah satunya yaitu Zinc Oxide (ZnO). ZnO memiliki celah pita $3,37 \text{ eV}$, energi ikat eksitasi 60 meV , tidak beracun, harga rendah, sintesis struktur nano sederhana, mobilitas tinggi (Yusof *et al.*, 2020). ZnO dimodifikasi dalam bentuk nanotube. Sifat dari struktur satu dimensi dari ZnO nanotube (ZnONT) yang di doping logam memiliki cekungan yang digunakan untuk spesies aktif di dalam nanotube (Rezaie *et al.*, 2020). Doping merupakan proses penambahan pengotor (dopan) untuk memodifikasi karakteristik elektronik pada suatu material (Berli *et al.*, 2016). Doping dilakukan untuk mengubah sifat optik, magnet, listrik pada material dan untuk memperluas aplikasi suatu bahan (Li & Jian, 2014).

Peningkatan sensor gas hidrogen dapat dilakukan menggunakan semikonduktor logam transisi diantaranya yaitu Cr, Fe, Ni, Co (Luo *et al.*, 2017). Penggunaan logam transisi sebagai doping dapat mengikat molekul hidrogen melalui donor elektron dan interaksi ini dapat digunakan untuk suhu ruangan dengan energi pengikatan hidrogen yang optimal. Logam kobalt (Co) dipilih sebagai logam transisi yang akan didoping ke ZnO nanotube. Logam tersebut termasuk golongan IXB, periode 4 atau blok 3d pada logam transisi dan energi ikat lebih tinggi daripada energi kohesifnya yang diharapkan dapat menyerap gas hidrogen (Mananghaya *et al.*, 2016). Kobalt bisa sebagai atom pusat optik ke dalam matriks ZnO yang akan memungkinkan untuk meningkatkan sifat elektronik dan optik struktur ZnO (Franke *et al.*, 2020). Kobalt salah satu dopan yang paling efektif untuk menyelesaikan sifat optik dan magnetik karena elektronnya yang melimpah dan memiliki pengaruh kecil terhadap struktur kisi ZnO (Azam *et al.*, 2013).

Penelitian kimia sekarang ini semakin berkembang dengan adanya teknologi pada bidang komputasi, sehingga permasalahan mengenai perhitungan untuk molekul kompleks dapat dihitung. Pada sistem logam transisi lebih mengarah pada struktur dan vibrasi energi yang lebih akurat. *Basis set* yang ada menjadikan kimia komputasi menjadi metode penelitian yang akurat dalam menampilkan hasil data sebelum dilakukan dengan eksperimen secara langsung (Pangajow *et al.*, 2013). Metode DFT sangat efektif untuk menyelidiki proses adsorpsi dan sensitivitas sensor gas pada skala atom. Metode ini mampu menghitung energi adsorpsi, struktur atom, transfer muatan dan kepadatan keadaan elektronik (Rezaie *et al.*, 2019).

Fungsi pertukaran-korelasi GGA juga sangat berperan dalam menyediakan keseimbangan yang baik antara upaya komputasi dan akurasi untuk molekul dan padatan. Fungsi pertukaran korelasi GGA diantaranya terdiri dari B88, PW91, PBE, P86, LYP, BP86 (B88 + P86), BLYP (B88 + LYP), RPBE (RPBE + PBE) dan PBEsol (PBEsol + PBEsol) (Mardirossian & Head-Gordon, 2017). Penelitian ini bertujuan membandingkan dua fungsi antara fungsi PBE dan fungsi BLYP. Perhitungan fungsi PBE mengarah pada akurasi dalam memprediksi sifat-sifat seperti potensial ionisasi, afinitas elektron, dan jarak ikatan yang sama dengan fungsional semi empiris (Campo *et al.*, 2012). Perhitungan dengan fungsi PBE mampu memberikan struktur dengan panjang ikatan dan sudut yang mendekati data eksperimen. Fungsi PBE juga dapat untuk menggambarkan interaksi pertukaran korelasi (Arifin *et al.*, 2016). Fungsi BLYP juga dapat digunakan untuk menggambarkan pertukaran elektronik dan efek korelasi (Mohsennia *et al.*, 2019).

Kedua fungsi metode ini didukung dengan adanya basis set. Penelitian ini menggunakan basis set DNP (*Double Numerical Polarized*). Basis set DNP termasuk fungsi polarisasi pada atom berat dan fungsi polarisasi tipe-p pada hidrogen. Himpunan basis set DNP sebanding dengan ukuran basis set 6-31G(d) (Farmanzadeh & Tabari, 2013) dan 6-31G(d,p) (Henry *et al.*, 2008). Sehingga penelitian ini bertujuan untuk membandingkan fungsi yang lebih akurat dalam penggunaannya pada ZnONT dan ZnONT.Co untuk mengadsorpsi gas hidrogen dan menghitung sensitivitas respon sensornya.

Metode

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini untuk perangkat keras yaitu komputer dengan spesifikasi sebagai berikut : *Processor Intel Core i5-6400 CPU @2.70 GHz x 4, Random access memory (RAM) 4 GB DDR4, Hard Drive 1 TB, dan IntelHD 530 1024 MB*, untuk perangkat lunak yaitu Material Studio yang digunakan untuk pemodelan struktur dan proses optimasi geometri dilakukan dengan modul DMol³ berdasarkan perhitungan berbasis mekanika kuantum (Meunier & Robertson, 2021). Penelitian ini menggunakan metode DFT (*Density Functional Theory*) sebagai alternatif metode ab initio konvensional dengan biaya yang relatif murah dan memiliki keakuratan sesuai dengan data eksperimen saat menggunakan XRD, UV-Vis, FTIR dan NMR (Pangajow *et al.*, 2013). Metode DFT dibantu dengan adanya pertukaran korelasi GGA fungsi PBE dan fungsi BLYP. Perhitungan komputasi dengan metode DFT menggunakan fungsi pertukaran-korelasi GGA sangat berperan dalam menyediakan keseimbangan yang baik antara upaya komputasi dan akurasi untuk molekul dan padatan. Perhitungan juga didukung dengan adanya *basis set* DNP. Himpunan basis set DNP sebanding dengan ukuran *basis set* 6-31G* (Farmanzadeh & Tabari, 2013), dimana dalam tabel "Basis Set Exchange" *basis set* 6-31G* dapat digunakan untuk atom yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu atom Zn, O, Co dan H.

Sampel yang digunakan pada penelitian ini yaitu pemodelan dari struktur ZnONT dengan 3 *repetisi* yang terdiri dari atom Zn, atom O, atom Co, dan molekul hidrogen yang dibuat secara komputasi. Variabel bebas pada penelitian ini yaitu senyawa yang akan diujikan sebagai sensor yaitu ZnO nanotube dan ZnO nanotube yang disisipkan atom Co. Sedangkan variabel terikat pada penelitian ini yaitu energi adsorpsi dan sensitivitas respon sensor terhadap gas hidrogen.

Prosedur dalam penelitian ini adalah dengan membuat pemodelan struktur ZnONT dan ZnONT.Co menggunakan perangkat lunak Material Studio. Struktur yang sudah dibuat, selanjutnya digunakan untuk pemodelan adsorpsi molekul hidrogen dengan menambahkan molekul hidrogen dengan posisi *perpendicular* dan *parallel* di atas struktur ZnONT dan ZnONT.Co. Masing-masing pemodelan struktur dioptimasi geometri dengan DMol³ menggunakan parameter yang sudah ditentukan. Struktur yang sudah *dirunning* akan menghasilkan beberapa file output. File output menghasilkan data energi total, energi HOMO, dan energi LUMO, dimana energi total yang diperoleh dapat digunakan untuk menghitung energi adsorpsi menggunakan persamaan berikut :

$$E_{ads} = E_{(ZnONT.H_2)} - E_{(ZnONT)} - E_{(H_2)} \quad (1)$$

$$E_{ads} = E_{(ZnONT.Co.H_2)} - E_{(ZnONT)} - E_{(H_2)} \quad (2)$$

Sedangkan energi HOMO dan energi LUMO digunakan untuk perhitungan energi *gap*, dimana perhitungannya menggunakan persamaan berikut :

$$E_{gap} = E_{(LUMO)} - E_{(HOMO)} \quad (3)$$

Perhitungan energi *gap* yang diperoleh dapat digunakan untuk menghitung sensitivitas sensor gas. Sensitivitas sensor gas (S) dapat diukur dengan hubungan antara konduktansi listrik (σ) dan energi *gap* (E_g) dengan persamaan berikut (Li *et al.*, 2020) :

$$\sigma = AT^{3/2} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (4)$$

dimana σ konduktansi listrik ($\Omega^{-1} m^{-1}$), A konstanta dimensi elektron ($/m^3 K^{3/2}$), k konstanta Boltzman ($8,62 \times 10^{-5} eV$), dan T temperature ($^{\circ}K$). Respon sensor (R) dapat diperoleh dari persamaan (Li *et al.*, 2020) :

$$S = \frac{R_2}{R_1} \quad (5)$$

dimana R_1 dan R_2 adalah hambatan listrik dari ZnO *nanotube* sebelum dan sesudah adsorpsi. Konduktansi listrik berbanding terbalik dengan respon sensor sehingga persamaannya menjadi (Li *et al.*, 2020) :

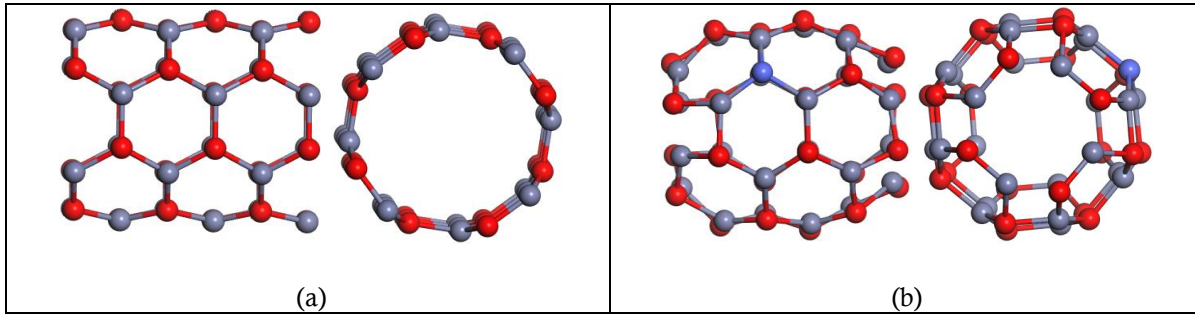
$$S = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad \text{atau} \quad S = \exp\left(\frac{|\Delta E_g|}{kT}\right) \quad (6)$$

dimana ΔE_g merupakan variasi E_g setelah proses adsorpsi pada adsorben.

Hasil dan Pembahasan

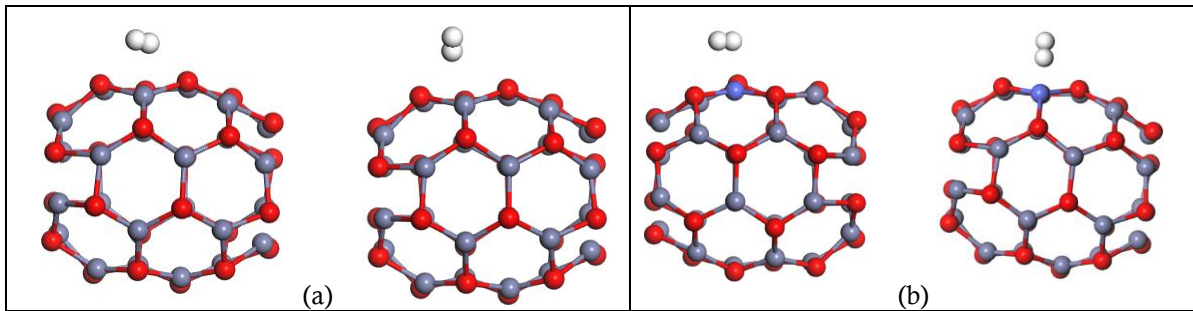
Pemodelan struktur ZnONT *armchair* (4,4) dan *repetisi* 3 menggunakan perangkat lunak Material Studio. *Repetisi* 3 dipilih karena mempertimbangkan waktu yang digunakan untuk optimasi geometri struktur ZnONT. Semakin panjang *repetisi* yang digunakan, maka semakin lama waktu yang digunakan untuk optimasi geometri. Struktur terdiri dari 24 atom Zn dan 24 atom O mempunyai panjang struktur

sebesar 8,369 Å dan diameter sebesar 7,334 Å. Panjang ikatan awal antara Zn dan O sebesar 1,91 Å. Pemodelan ZnONT.Co dilakukan dengan menggantikan salah satu atom Zn pada struktur ZnONT dengan atom Co. Pemodelan struktur ZnONT dan struktur ZnONT.Co sebelum di optimasi geometri dapat dilihat pada Gambar 1.



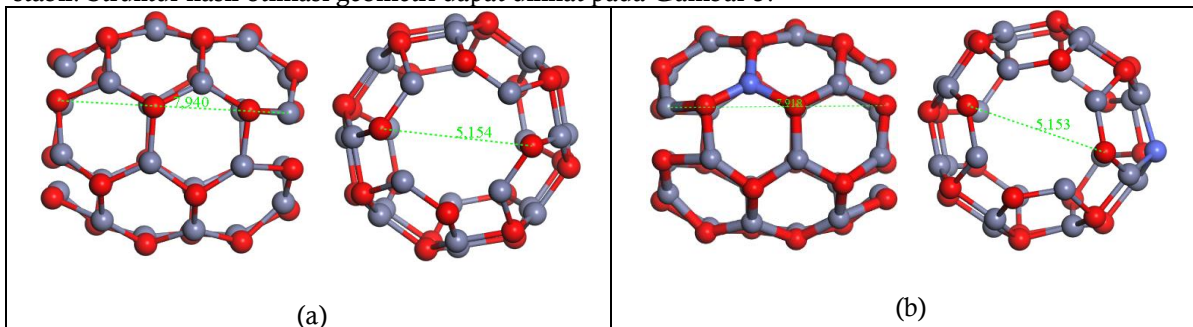
Gambar 1. Pemodelan struktur penelitian, (a) Struktur ZnONT, (b) Struktur ZnONT.Co sebelum dioptimasi geometri

Pemodelan struktur ZnONT dan ZnONT.Co mengadsorpsi hidrogen dilakukan dengan menambahkan molekul hidrogen di atas struktur dengan posisi *perpendicular* dan *parallel*. Pemodelan struktur ZnONT.H₂ dan struktur ZnONT.Co.H₂ (baik posisi *perpendicular* dan *parallel*) dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Pemodelan struktur Penelitian, (a) Struktur ZnONT.H₂ (posisi *perpendicular* dan *parallel*), (b) Struktur ZnONT.Co.H₂ (posisi *perpendicular* dan *parallel*)

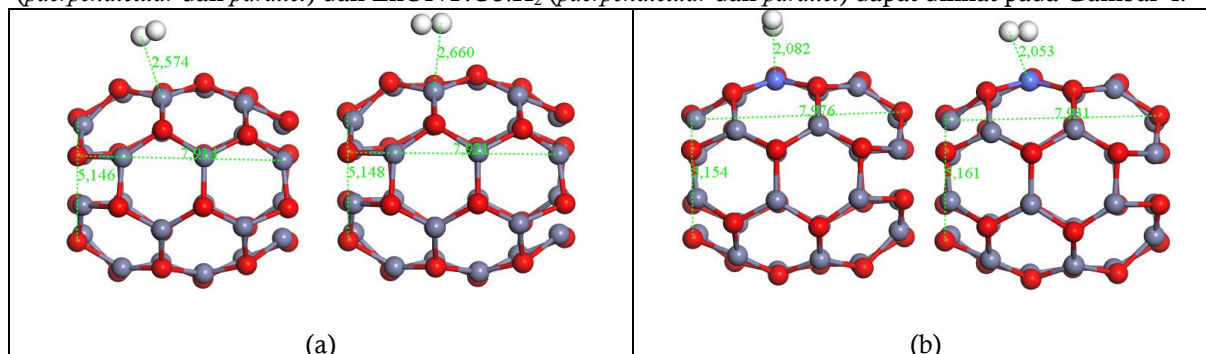
Struktur yang sudah dibuat selanjutnya dioptimasi geometri menggunakan modul DMol³. Optimasi geometri akan merubah struktura awal yang sudah dibuat untuk memperoleh struktur yang lebih stabil. Struktur hasil otimasi geometri dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur Setelah Optimasi Geometri, (a) ZnO Nanotube, (b) ZnO Nanotube.Co

Setelah dioptimasi geometri panjang ikatan Zn-O sebesar 1,88 Å. Hasil tersebut sama dengan penelitian sebelumnya yang menghasilkan panjang ikatan Zn-O sebesar 1,88 Å (Marana *et al.*, 2016). Struktur ZnONT dan ZnONT.Co mengalami perubahan panjang struktur dan diameter yang tidak jauh berbeda dengan struktur awal. Panjang struktur ZnONT dan ZnONT.Co masing-masing sebesar 7,940 Å dan 7,918 Å. Perubahan panjang struktur yang kecil dipengaruhi perubahan panjang ikatan yang terbentuk sebelumnya kecil sehingga perubahan panjang strukturnya kecil. Penelitian ini juga melihat perubahan pada

diameter struktur setelah dilakukan optimasi geometri. Diameter setelah proses optimasi geometri sebesar 5,154 Å untuk struktur ZnONT dan 5,153 Å untuk struktur ZnONT.Co. Hal tersebut dikarenakan, logam Co memiliki ukuran kecil dibandingkan dengan struktur ZnONT maupun ZnONT.Co, sehingga pengaruhnya dalam struktur tidak terlihat. Selain struktur ZnONT dan ZnONT.Co, proses optimasi geometri pada penelitian ini juga dilakukan saat mengadsorpsi hidrogen. Struktur ZnONT.H₂ (*perpendicular* dan *parallel*) dan ZnONT.Co.H₂ (*perpendicular* dan *parallel*) dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur Setelah Optimasi Geometri, (a) ZnONT.H₂ (*perpendicular* dan *parallel*), (b) ZnONT.Co.H₂ (*perpendicular* dan *parallel*)

Hasil optimasi geometri menunjukkan panjang struktur dan diameter mengalami perubahan yang kecil dari struktur awal, hal tersebut menunjukkan saat proses adsorpsi berlangsung, hidrogen tidak berpengaruh terhadap panjang struktur karena molekul tersebut tidak berikatan secara langsung dengan struktur ZnONT maupun ZnONT.Co. Optimasi geometri juga menghasilkan energi total yang berbeda di masing-masing struktur. Energi total hasil optimasi geometri dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan Energi Total Sampel Penelitian

Struktur	Energi Total (kJoule/mol)	
	Fungsi PBE	Fungsi BLYP
ZnONT	-116851425,45975	-116878324,066890
ZnNT.H ₂ . <i>perpendicullar</i>	-116854496,827905	-116881399,957471
ZnONT.H ₂ . <i>parallel</i>	-116854497,24851	-116881401,849144
ZnONT.Co	-115810177,63022	-115836988,719201
ZnNT.Co.H ₂ . <i>perpendicullar</i>	-115813478,660595	-115840064,360098
ZnONT.Co.H ₂ . <i>parallel</i>	-115813480,476653	-115840064,692486
Hidrogen	-3048,2469526	-3071,8599137

Energi terendah terjadi pada ZnNT.Co.H₂ saat mengadsorpsi hidrogen (baik posisi *perpendicular* maupun *parallel*), hal ini disebabkan adanya interaksi transfer elektron antara molekul hidrogen dengan ZnONT.Co sehingga menurunkan energi total. Atom Co yang digunakan untuk penyisipan memiliki orbital d yang kosong yang dapat mengadsorpsi molekul hidrogen untuk pengisian ruang yang masih kosong dari orbital tersebut, sehingga menyebabkan perubahan hibridisasi dan mengalami serah terima elektron setelah proses adsorpsi. Perhitungan energi total ZnNT.Co.H₂.*perpendicullar* dan ZnNT.Co.H₂.*parallel* memiliki perbedaan yang kecil. Hal tersebut menunjukkan hidrogen baik di posisi *perpendicular* dan *parallel* memiliki pengaruh yang sama saat proses adsorpsi hidrogen berlangsung. Energi total yang dihasilkan digunakan untuk menghitung energi adsorpsi dengan menggunakan Persamaan (1) dan (2). Hasil perhitungan energi adsorpsi dapat dilihat pada Tabel 2.

Energi adsorpsi pada ZnONT baik posisi *perpendicular* dan *parallel* memiliki energi adsorpsi yang hampir sama dan memiliki energi yang lebih rendah dibandingkan setelah dilakukan penyisipan logam Co. Penelitian sebelumnya juga menyatakan bahwa ZnONT memiliki kemampuan yang rendah sehingga perlu dilakukan doping logam lain (Li *et al.*, 2020). Penelitian ini melakukan penyisipan atom Co pada struktur ZnONT dengan menghasilkan energi adsorpsi gas hidrogen yang cukup besar dari -23,12120496 kJoule/mol menjadi -252,78342181 kJoule/mol (untuk posisi *perpendicular*) dan -23,541810093 kJoule/mol menjadi -254,59948029 kJoule/mol (untuk posisi *parallel*). Hal tersebut menandakan dengan dilakukannya penyisipan atom Co pada struktur ZnONT mampu meningkatkan energi adsorpsi. Efek adsorpsi yang kuat

akan meningkatkan sensitivitas. Hasil penyisipan logam Co sesuai dengan penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa ZnONT yang didoping dengan bantuan logam transisi salah satunya ada logam Co akan lebih mudah mengadsorpsi molekul hidrogen daripada struktur murninya (Rezaie *et al.*, 2020).

Tabel 2. Perbandingan Energi Adsorpsi Sampel Penelitian

Struktur	Energi Adsorpsi (kJoule/mol)	
	Fungsi PBE	Fungsi BLYP
ZnONT	-	-
ZnNT.H ₂ . <i>perpendicular</i>	-23,12120496	-4,0306673
ZnONT.H ₂ . <i>parallel</i>	-23,541810093	-5,9223403
ZnONT.Co	-	-
ZnNT.Co.H ₂ . <i>perpendicular</i>	-252,78342181	-3,7809833
ZnONT.Co.H ₂ . <i>parallel</i>	-254,59948029	-4,1133713

Perbandingan perhitungan energi adsorpsi struktur ZnONT saat mengadsorpsi gas hidrogen pada penelitian ini dibandingkan dengan penelitian sebelumnya dengan beberapa fungsi dan *basis set* berbeda dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan Energi Adsorpsi dari ZnONT dengan Beberapa Fungsi dan *Basis Set*

Material	Fungsi/ <i>Basis Set</i>	Hasil (kJ/mol)	Referensi
ZnONT _(3,3) .H ₂ . <i>pr</i>	B3LYP/ LANL2DZ	-8,79	(Li <i>et al.</i> , 2020)
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pr</i>	BLYP/DNP	-5,92	Penulis
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pp</i>	BLYP/DNP	-4,03	Penulis
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pr</i>	PBE/DNP	-23,54	Penulis
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pp</i>	PBE/DNP	-23,12	Penulis

Keterangan : H₂.*pr* yaitu posisi *parallel* dan H₂.*pp* yaitu posisi *perpendicular*

Pada penelitian ini struktur ZnONT setelah disisipkan logam lain yang digunakan untuk mengadsorpsi gas hidrogen dibandingkan dengan penelitian sebelumnya yang menggunakan beberapa variasi fungsi dan *basis set* berbeda dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Perbandingan Energi Adsorpsi dari ZnONT Dopan Logam dengan Beberapa Fungsi dan *Basis Set*

Material	Fungsi/ <i>Basis Set</i>	Dopan	Hasil (kJ/mol)	Referensi
ZnONT _(3,3) .H ₂ . <i>pr</i>	B3LYP/ LANL2DZ	Pt	-131,80	(Li <i>et al.</i> , 2020)
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pr</i>	BLYP/DNP	Co	-4,11	Penulis
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pp</i>	BLYP/DNP	Co	-3,78	Penulis
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pr</i>	PBE/DNP	Co	-252,59	Penulis
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pp</i>	PBE/DNP	Co	-252,78	Penulis

Keterangan : H₂.*pr* yaitu posisi *parallel* dan H₂.*pp* yaitu posisi *perpendicular*

Selain energi total, hasil optimasi geometri juga menghasilkan energi HOMO dan energi LUMO yang digunakan untuk menghitung nilai energi *band gap*. Perhitungan nilai *band gap* dapat dilakukan dengan Persamaan (3). Hasil perhitungan *band gap* pada sampel penelitian dapat dilihat pada Tabel 5 dan Tabel 6.

Nilai energi *band gap* yang dioptimasi menggunakan fungsi PBE menghasilkan ZnONT mengalami perubahan pada ZnONT.Co dari 2,775563 eV menjadi 0,759198 eV. Pengaruh penyisipan Co menyebabkan perubahan celah pita pada ZnONT, dikarenakan elektron lebih mudah tereksitasi dengan adanya penyisipan Co pada struktur. Semakin kecil celah pita maka semakin kecil energi yang dibutuhkan untuk tereksitasi. Struktur ZnONT yang mengadsorpsi hidrogen pada posisi *perpendicular* dan *parallel* mengalami sedikit kenaikan masing-masing sebesar 2,783726 eV dan 2,786447 eV. Hal tersebut menandakan bahwa hidrogen pada struktur ZnONT berpengaruh kecil terhadap energi band gap. Struktur ZnONT.Co yang mengadsorpsi hidrogen (baik di posisi *perpendicular* dan *parallel*) nilai band gap mengalami kenaikan yaitu 0,949678 eV dan 0,911582 eV. Hal ini dikarenakan atom Co dapat berinteraksi

dengan molekul hidrogen sehingga menyebabkan celah pita mengalami sedikit kenaikan pada struktur ZnONT.Co.

Tabel 5. Nilai HOMO dan LUMO Hasil Optimasi Geometri Menggunakan Fungsi PBE

Sampel	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band Gap (eV)
ZnONT	-5,815076	-3,0395133	2,775563
ZnNT.H ₂ . <i>perpendicullar</i>	-5,8041914	-3,0204653	2,783726
ZnONT.H ₂ . <i>parallel</i>	-5,8096337	-3,0231864	2,786447
ZnONT.Co	-4,0681042	-3,3089061	0,759198
ZnNT.Co.H ₂ . <i>perpendicullar</i>	-4,5960053	-3,6463270	0,949678
ZnONT.Co.H ₂ . <i>parallel</i>	-4,5524671	-3,6408852	0,911582

Tabel 6. Nilai HOMO dan LUMO Hasil Optimasi Geometri Menggunakan Fungsi BLYP

Sampel	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band Gap (eV)
ZnONT	-5,9647387	-3,7361251	2,2286136
ZnNT.H ₂ . <i>perpendicullar</i>	-5,9620175	-3,7225194	2,2394981
ZnONT.H ₂ . <i>parallel</i>	-5,9701809	-3,7334039	2,2367770
ZnONT.Co	-4,3075645	-3,7197982	0,5877663
ZnNT.Co.H ₂ . <i>perpendicullar</i>	-4,3266120	-3,7197982	0,6068138
ZnONT.Co.H ₂ . <i>parallel</i>	-4,3347759	-3,7252405	0,6095354

Hasil optimasi geometri menggunakan fungsi BLYP dengan hasil nilai band gap saat dilakukan penyisipan logam Co mengalami penurunan dibandingkan dengan struktur ZnONT murninya yaitu 2,2286136 eV menjadi 0,5877663 eV. ZnONT saat digunakan untuk mengadsorpsi hidrogen sedikit mengalami kenaikan baik di posisi *perpendicular* maupun *parallel* yaitu sebesar 2,2394981 eV dan 2,2367770 eV, sedangkan ZnONT.Co saat mengadsorpsi hidrogen menunjukkan kenaikan yaitu 0,6068138 eV (posisi *perpendicular*) dan 0,6095354 eV (posisi *parallel*). Perhitungan energi *band gap* dapat digunakan dalam perhitungan sensitivitas sensor gas dengan menggunakan Persamaan (6). Hasil perhitungan sensitivitas sensor gas dapat dilihat pada Tabel 7 dan Tabel 8.

Tabel 7 dan Tabel 8 menunjukkan perhitungan sensitivitas respon sensor gas menggunakan fungsi PBE dan BLYP dengan hasil yaitu respon gas hidrogen (baik posisi *perpendicular* maupun *parallel*) pada ZnONT.Co lebih cepat daripada ZnONT murninya. Ketika sensor berada dalam atmosfer, molekul hidrogen bereaksi dengan ion oksigen akan teradsorpsi pada permukaan sensor gas, sesuai dengan persamaan berikut :

$H_2 + O_{ads}^- \rightarrow H_2O + e^-$. Elektron yang dilepaskan akan menyebabkan modulasi hambatan listrik pada sensor gas.

Perhitungan sensitivitas sensor gas dari struktur ZnONT pada penelitian ini dibandingkan dengan perhitungan sensitivitas sensor gas yang sudah dilakukan oleh penelitian sebelumnya yang menggunakan fungsi dan *basis set* berbeda dapat dilihat pada Tabel 9.

Tabel 7. Data Sensitivitas Sensor Gas Hidrogen Menggunakan Fungsi PBE

Sampel	Band Gap (eV)	Δ (eV)	Sensitivitas Sensor Gas
ZnONT	2,775563	-	-
ZnNT.H ₂ . <i>perpendicullar</i>	2,783726	-0,00816342	1,374
ZnONT.H ₂ . <i>parallel</i>	2,786447	-0,01088456	1,527
ZnONT.Co	0,759198	-	-
ZnNT.Co.H ₂ . <i>perpendicullar</i>	0,949678	-0,19047979	1654,927
ZnONT.Co.H ₂ . <i>parallel</i>	0,911582	-0,15238383	375,857

Tabel 8. Data Sensitivitas Sensor Gas Hidrogen Menggunakan Fungsi BLYP

Sampel	Band Gap (eV)	Δ (eV)	Sensitivitas Sensor Gas
ZnONT	2,2286136	-	-

ZnNT.H ₂ . <i>perpendicular</i>	2,2394981	0,0108845	1,527
ZnONT.H ₂ . <i>parallel</i>	2,2367770	0,0081634	1,374
ZnONT.Co	0,5877663	-	-
ZnNT.Co.H ₂ . <i>perpendicular</i>	0,6068138	0,0190475	2,098
ZnONT.Co.H ₂ . <i>parallel</i>	0,6095354	0,0217691	2,333

Tabel 9. Perbandingan Sensitivitas Sensor Gas Hidrogen dari ZnONT dengan Beberapa Fungsi dan *Basis Set*

Material	Fungsi/ <i>Basis Set</i>	Hasil	Referensi
ZnONT _(3,3) .H ₂ . <i>pr</i>	B3LYP/ LANL2DZ	1,12	(Li <i>et al.</i> , 2020)
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pr</i>	BLYP/DNP	1,37	Penulis
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pp</i>	BLYP/DNP	1,53	Penulis
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pr</i>	PBE/DNP	1,53	Penulis
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pp</i>	PBE/DNP	1,37	Penulis

Keterangan : H₂.*pr* yaitu posisi *parallel* dan H₂.*pp* yaitu posisi *perpendicular*

Penelitian ini menghasilkan energi adsorpsi yang dihasilkan dari ZnONT.Co dibandingkan dengan penelitian sebelumnya yang menggunakan dopan logam lain dan optimasi geometri dilakukan dengan fungsi dan *basis set* berbeda dapat dilihat pada Tabel 10.

Tabel 10. Perbandingan Sensitivitas Sensor Gas Hidrogen dari ZnONT Dopan Logam dengan Beberapa Fungsi dan *Basis Set*

Material	Fungsi/ <i>Basis Set</i>	Dopan	Hasil	Referensi
ZnONT _(3,3) .H ₂ . <i>pr</i>	B3LYP/ LANL2DZ	Pt	115,24	(Li <i>et al.</i> , 2020)
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pr</i>	BLYP/DNP	Co	2,33	Penulis
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pp</i>	BLYP/DNP	Co	2,10	Penulis
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pr</i>	PBE/DNP	Co	375,86	Penulis
ZnONT _(4,4) . H ₂ . <i>pp</i>	PBE/DNP	Co	1654,93	Penulis

Keterangan : H₂.*pr* yaitu posisi *parallel* dan H₂.*pp* yaitu posisi *perpendicular*

Hasil perbandingan penggunaan fungsi dan *basis set* tersebut menunjukkan bahwa fungsi PBE dan *basis set* DNP lebih baik saat digunakan dalam perhitungan sensitivitas sensor gas. Hal tersebut dikarenakan PBE memiliki latar belakang fisik yang kuat, kinerja yang tinggi dan sering digunakan dalam perhitungan pada metode DFT (Tahar *et al.*, 2021). Fungsi PBE saat digunakan dalam perhitungan mampu mengarah pada akurasi dalam memprediksi sifat potensial ionisasi, afinitas elektron dan jarak yang sama dengan fungsional semi empiris (Campo *et al.*, 2012).

Simpulan

Penyisipan atom Co pada struktur ZnONT dapat meningkatkan energi adsorpsi dan sensitivitas sensor gas hidrogen. Energi adsorpsi gas hidrogen posisi *perpendicular* yang dihasilkan pada struktur ZnONT sebesar -23,12120496 kJoule/mol sedangkan pada ZnONT.Co sebesar -252,78342181 kJoule/mol. Energi adsorpsi hidrogen posisi *parallel* pada ZnONT sebesar -23,541810093 kJoule/mol sedangkan pada ZnONT.Co sebesar -254,59948029 kJoule/mol. Hasil perhitungan energi adsorpsi menunjukkan bahwa ZnONT.Co lebih baik saat digunakan untuk adsorpsi gas hidrogen dibandingkan ZnONT murni. Sedangkan sensitivitas respon gas hidrogen posisi *perpendicular* pada ZnONT sebesar 1,374 sedangkan pada ZnONT.Co sebesar 1654,927. Nilai sensitivitas respon hidrogen posisi *parallel* pada ZnONT sebesar 1,527 sedangkan pada ZnONT.Co sebesar 375,857. Hasil perhitungan sensitivitas respon gas hidrogen pada struktur ZnONT lebih cepat setelah dilakukan penyisipan logam Co dibandingkan struktur murninya.

Daftar Referensi

Ali, M., Tit, N., & Yamani, Z. H. 2020. Role of Defects and Dopants in Zinc Oxide Nanotubes for Gas Sensing and Energy Storage Applications. *International Journal of Energy Research*, 1–11. <https://doi.org/doi:10.1002/er.5656>.

- Arifin, K., Daud, W. R. W., & Kassin, M. B. 2016. Molecular and Electronic Structure of A New Ruthenium-Tungsten Bimetallic Complex Using Density Functional Theory Calculation. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 20(4): 946–954. <https://doi.org/DOI:10.17576/mjas-2016-2004-30>
- Azam, A., Ahmed, F., Habib, S. S., Khan, Z. H., & Salah, N. A. 2013. Fabrication of Co-Doped ZnO Nanorods for Spintronic Devices. *Metals and Materials International*, 19(4): 845–850. <https://doi.org/doi:10.1007/s12540-013-4027-1>.
- Berli, A. U., Dahlan, D., & Umar, A. A. 2016. Pengaruh Lama Penumbuhan Titanium Dioksida Didoping Copper Terhadap Energi Gap. *Jurnal Ilmu Fisika*, 8(2): 60–63.
- Campo, J. M. Del, Gazques, J. L., Trickey, S. ., & Vela, A. 2012. Non-empirical improvement of PBE and its hybrid PBE0 for general description of molecular properties. *The Journal of Chemical Physics*, 136(10): 1–9. <https://doi.org/doi:10.1063/1.3691197>
- Farmanzadeh, D., & Tabari, L. 2013. Electric Field Effects on the Adsorption of Formaldehyde Molecule on the ZnO Nanotube Surface; A Theoretical Investigation. *Computational & Theoretical Chemistry*. 1016: 1-7. <https://doi.org/doi:10.1016/j.comptc.2013.04.016>
- Franke, D., Michael, L., Frauenheim, T., Luisa, A., & Rosa. 2020. GW Electronic Structure Calculations of Cobalt Defects in ZnO. *Solid State Communications*, 316–317: 113950. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.113950>.
- Henry, D., Varano, A., & Yarovsky, I. 2008. Performance of Numerical Basis Set DFT for Aluminum Clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, 112(40): 9835–9844. <https://doi.org/doi:10.1021/jp802389b>
- Krishnakumar, T., Kiruthiga, A., Jozwiak, E., Moulae, K., & Neri, G. (2020). Development of ZnO-Based Sensors for Fuel Cell Cars Equipped With Ethanol Steam-Reformer for On-Board Hydrogen Production. *Ceramics International*, 46(10): 17076-17084. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.003>.
- Li, F., & Asadi, H. (2020). DFT Study of the Effect of Platinum on the H₂ Gas Sensing Performance of ZnO Nanotube: Explaining the Experimental Observations. *Journal of Molecular Liquids*, 309: 1–7. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113139>.
- Li, Y., & Jian, M. (2014). Al-Doping Effects on Structure and Optical Properties of ZnO Nanostructures. *Materials Letters*, 114: 260–262. <https://doi.org/DOI:10.1016/j.matlet.2013.11.126>.
- Luo, Y., Zhang, C., Zheng, B., Geng, X., & Debliquy, M. 2017. Hydrogen Sensors Based on Noble Metal Doped Metal-Oxide Semiconductor: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31): 20386-20397. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.066>.
- Mananghaya, M., Belo, L. P., & Beltran, A. 2016. Adsorption of Hydrogen in Scandium/Titanium Decorated Nitrogen Doped Carbon Nanotube. *Materials Chemistry and Physics*, 180: 357–363. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.018>.
- Marana, N. L., Albuquerque, A. R., Porta, F. A., & Longo, E. 2016. Periodic Density Functional Theory Study of Structural and Electronic Properties of Single-Walled Zinc Oxide and Carbon Nanotubes. *Journal of Solid State Chemistry*, 237: 36–47. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.017>.
- Mardirossian, N., & Head-Gordon, M. 2017. Thirty Years of Density Functional Theory in Computational Chemistry: An Overview and Extensive Assessment of 200 Density Functionals. *Molecular Physics*, 115(19): 2315–2372. <https://doi.org/doi:10.1080/00268976.2017.1333644>
- Meunier, M., & Robertson, S. 2021. Material Studio 20th Anniversary. *Molecular Simulation*, 47(7): 537–539. <https://doi.org/DOI:10.1080/08927022.2021.1892093>
- Mohsennia, M., Rakhshi, M., & Sameti, M. R. (2019). Adsorptive Removal of Nerve Agent Gases by Carbon Nanotubes: A Density Functional Theory Study. *Z.Phys.Chem*, 235(3): 345–357. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1498>

- Pangajow, N., Juliandri, & Hastiawan. 2013. Density Functional Theory Untuk Penentuan Geometri dan Karakteristik Ikatan dari Kompleks Ni(II)-Dibutilditiokarbamat dan Co(II)-Dibutilditiokarbamat. *Prosiding Seminar Nasional Sains Dan Teknologi Nuklir*, 197–202.
- Rezaie, S., Bafghi, Z. G., & Manavizadeh, N. 2020. Carbon-doped ZnO Nanotube-Based Highly Effective Hydrogen Gas Sensor : A First-Principles Study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(27): 14174-14182. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.050>.
- Rezaie, S., Bafghi, Z. G., & Manavizadeh, N. 2019. Hydrogen Gas Sensing Mechanism in Zinc Oxide Nanowire and Nanotube : A Density Functional Theory Study. *Iranian Conference on Electrical Engineering*, 71–75. <https://doi.org/doi:10.1109/IranianCEE.2019.8786654>.
- Tahar, C., Zegnini, B., Seghier, T., & Benghia, A. 2021. Boron Nitride Nanotubes-Based Gas Sensors of SF6 Decomposed Components for Analyzing the Running Status of High-Voltage Insulated Equipment. *Journal of Atomic, Molecular, Condensed Matter & Nano Physics*, 8(1): 1–11. <https://doi.org/http://www.rgnpublications.com>
- Wang, F., Hu, K., Liu, H., Zhao, Q., Wang, K., & Zhang, Y. 2019. Low temperature and fast response hydrogen gas sensor with Pd coated SnO₂ nanofiber rods. *Hydrogen Energy Publication*, 45(11): 7234-7242. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.152>.
- Yusof, J. M., Ismail, I., Yusop, M. R., & Rashid, S. 2020. Effect of Zinc Oxide Nucleation on Flexible Bio Based Carbon Nanotube Cotton Via Chemical Bath Deposition Method. *Microelectronic Engineering*, 234: 111439. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111439>.
- Zhang, H., Tao, T., Li, X., & Bao, Y. (2020). Extending the Detection Range and Response of TiO₂ Based Hydrogen Sensors by Surface Defect Engineering. *Hydrogen Energy Publications*, 45(35): 18057-18065. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.190>.