

Kajian pH Klorofil Terhadap Ikatan Kimia Dye pada TiO_2 sebagai Aplikasi *Dye-Sensitized Solar Cell* (DSSC)

Aziza Hfi Ahliha,¹ Fahru Nurosyid,^{1,2,*} dan Agus Supriyanto^{1,2}

¹Program Studi Fisika, Pascasarjana, Universitas Sebelas Maret,
Jl. Ir. Sutami No. 36 A Ketingan, Jebres, Surakarta 57126

²Program Studi Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Sebelas Maret, Jl. Ir. Sutami No. 36 A Ketingan, Jebres, Surakarta 57126

Intisari

Penelitian ini dilakukan untuk mengkaji pengaruh pH terhadap ikatan kimia dye klorofil pada TiO_2 untuk aplikasi DSSC. Variasi pH yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu kondisi tanpa penambahan buffer, asam, netral, dan basa. Absorpsi dye klorofil dan TiO_2 dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Ikatan kimia yang terkandung dalam TiO_2 / dye klorofil dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FTIR. Efisiensi DSSC dihitung menggunakan I-V meter. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa pada pH asam memiliki absorbansi tertinggi pada rentang panjang gelombang 400-480 nm dan 600-680 nm. Efisiensi konversi tertinggi sebesar 0,013% dengan transmitansi sebesar 89,3% pada bilangan gelombang 3417 cm^{-1} .

ABSTRACT

This study was conducted to examine the effect of pH on chemical bonding of chlorophyll dye on TiO_2 for application of DSSC. Variations of pH used in this study without the addition of buffers, acids, neutrals, and bases. The absorbance of chlorophyll dye and TiO_2 were characterized using UV-Vis spectrophotometer. The chemical bonds contained in TiO_2 -chlorophyll dye were characterized FTIR spectrophotometer. The efficiency of DSSC was calculated using I-V meter. The characterization results showed that pH of acids has the highest absorbance in the wavelength range 400-480 nm and 600-680 nm. The highest conversion efficiency of 0.013% with the transmittance of 89.3% at the wave number 3417 cm^{-1} .

KATA KUNCI: dye-sensitized solar cell, chlorophyll dye, TiO_2 , chemical bonds
<http://dx.doi.org/10.12962/j24604682.v14i1.3163>

I. PENDAHULUAN

Teknologi dye-sensitized solar cell adalah teknologi sel surya generasi ketiga berbasis dye yang dapat merubah energi matahari menjadi energi listrik [1, 2]. DSSC menarik untuk dikembangkan karena ramah lingkungan, fabrikasi murah dan mudah. Komponen DSSC terdiri dari substrat kaca konduktif transparan, semikonduktor yang memiliki band gap lebar, fotosensitizer, elektrolit, dan elektroda lawan [3-5]. Semikonduktor yang umumnya digunakan dalam fabrikasi DSSC adalah TiO_2 [3] karena mempunyai energi band gap 3,0-3,2 eV.

Performansi DSSC sangat bergantung pada penggunaan dye sensitizer. Spektrum absorpsi dan ikatan dye pada permukaan TiO_2 merupakan parameter penting untuk menentukan efisiensi DSSC. Ikatan koordinasi pada logam transisi secara umum digunakan sebagai sensitizer, menurut intensitas absorpsi pada transfer muatan pada daerah cahaya tampak dan transfer muatan yang menuju ligand dengan efisiensi yang tinggi [6]. Dye ruthenium kompleks mengandung logam berat yang kurang menguntungkan dalam aspek lingkungan [7], fabrikasi sulit dan mahal membuat para peneliti mencari al-

ternatif lain, dye alami dari tumbuhan. Keuntungan dari dye alami, yaitu fabrikasi yang mudah, murah, dan ramah lingkungan [8].

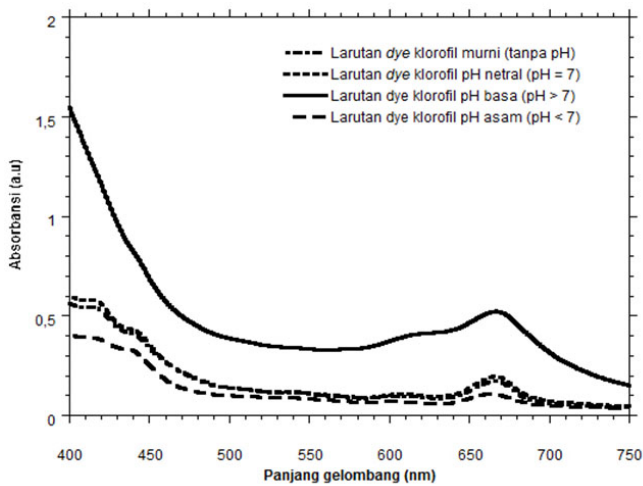
Klorofil merupakan pigmen utama yang efektif sebagai fotosensitizer pada proses fotosintesis dari tumbuhan hijau. Klorofil memiliki puncak absorbansi pada panjang gelombang 420 nm dan 660 nm [9]. Klorofil mengandung satu inti porfirin dengan satu atom Mg yang terikat kuat ditengah dan satu rantai hidrokarbon panjang tergabung melalui gugus asam karboksilat.

Pada paper ini, DSSC dibuat menggunakan dye yang diekstrak dari daun bayam sebagai sensitizer karena mengandung pigmen klorofil yang tinggi. Efisiensi DSSC berhubungan dengan struktur dye. Oleh karena itu, penelitian ini diharapkan dapat mengetahui pengaruh pH terhadap ikatan kimia dye pada TiO_2 untuk aplikasi DSSC.

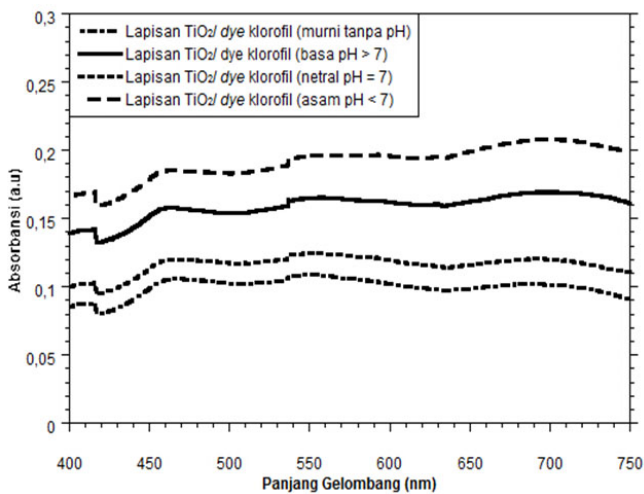
II. METODE PENELITIAN

Pasta TiO_2 dibuat dari nanopowder TiO_2 yang dilarutkan dalam pelarut etanol dan pasta tersebut di stirrer selama 30 menit dengan kecepatan putar 300 rpm. Pasta TiO_2 dideposisikan ke atas substrat FTO dengan area sel aktif 1 cm \times 1 cm. Lapisan TiO_2 di anil dalam furnace pada suhu 400°C selama 10 menit.

*E-MAIL: nurosyid@yahoo.com



(a)



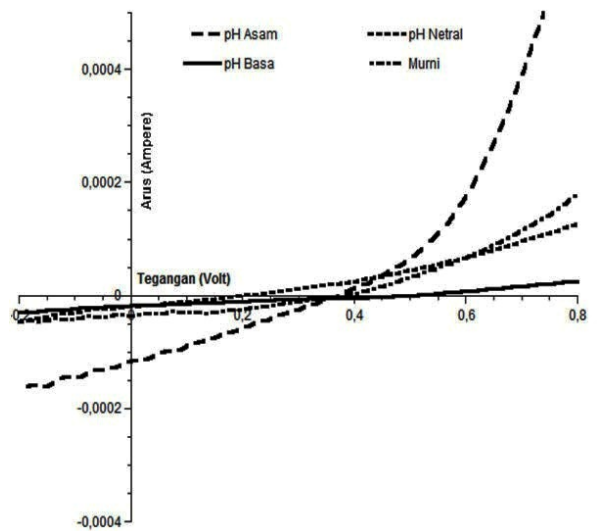
(b)

Gambar 1: Spektra absorbansi(a) larutan dan (b) lapisan TiO_2 /dye klorofil daun bayam pada kondisi variasi pH.

Larutan dye diekstrak dari daun bayam. Kemudian, dihaluskan sampai ukuran partikel menggunakan blender dan dilarutkan ke dalam pelarut metanol-akuades. Larutandye klorofil di stirrer dengan kecepatan 300 rpm selama 30 menit $35^\circ C$ dan didiamkan selama 24 jam. Larutan dye ekstrak klorofil disaring menggunakan kertas saring. Larutan dye klorofil ditetesi pelarut sodium bicarbonat dan acetic acid glasial menggunakan pH meter digital. Larutan dye klorofil dan lapisan TiO_2 / dye klorofil dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Counter elektroda dibuat dari kaca konduktif transparan (FTO) yang dilapisi dengan katalis platina. Kaca FTO dipanaskan dengan menggunakan *hot plate* pada temperatur $250^\circ C$ selama 10 menit dan larutan platina dioleskan keatas permukaan substrat FTO dan didinginkan pada temperatur ruangan.

Elektroda kerja dan counter elektroda digabung membentuk struktur *sandwich*. Larutan elektrolit diinjeksikan pada celah



Gambar 2: Kurva I-V DSSC klorofil daun bayam pada kondisi pH yang berbeda-beda.

kedua elektroda. DSSC dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR untuk mengetahui ikatan kimianya dan I-V meter Keithley 2602A untuk mengetahui efisiensinya.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sampel diekstrak dari daun bayam yang dilarutkan ke dalam pelarut metanol dan akuades dengan perbandingan 2:3. Spektra absorbansi UV-Vis dye klorofil daun bayam pada kondisi pH netral, asam, basa dan tanpa penambahan buffer ditunjukkan pada Gambar 1.

Ekstrak daun bayam dengan variasi pH yang berbeda menunjukkan bahwa larutan dye tersebut mempunyai dua puncak antara 400-480 nm dan 600-680 nm baik dalam bentuk larutan maupun lapisan TiO_2 / dye klorofil. Pada kondisi pH asam dengan penambahan asam asetat mampu menyerap ion hydronium yang dilarutkan dalam air, sehingga mampu menghasilkan ion H^+ . Puncak-puncak absorpsi dari spektra mengindikasikan bahwa adanya kandungan klorofil di dalamnya [10]. Pergeseran serapan panjang gelombang ke arah yang lebih besar (pergeseran merah) terjadi akibat penambahan *auxochrome* dan pelarut yang memiliki tingkat kepolaran yang lebih rendah. Semua hasil penyerapan tidak bergeser dengan jumlah absorbansi yang sama.

TiO_2 / dye klorofil pada kondisi asam (Tabel I) mempunyai nilai transmitansi tertinggi sebesar 89,3% di bilangan gelombang 3417 cm^{-1} . Besarnya serapan menyebabkan frekuensi melebar dan bergeser. Melebarnya frekuensi disebabkan oleh gugus -OH akibat lepasnya sebuah proton H^+ dari molekul dye klorofil dalam kondisi asam, sehingga membentuk konjugat basa. TiO_2 / dye klorofil pada pH asam mengalami deprotonasi klorofil yakni magnesium dan porfirin yang terbentuk akan lebih banyak seiring dengan adanya peningkatan pH [11]. Perubahan tersebut berdampak pada peningkatan ikatan dye pada permukaan TiO_2 dan kondensasi gugus hidroksil

TABEL I: Puncak frekuensi absorpsi (cm^{-1}) dan transmitansi (%) spektra FTIR lapisan TiO_2 / dye klorofil daun bayam pada kondisi pH yang berbeda.

TiO_2		Netral		Tanpa buffer		Basa		Asam		Group
Puncak	T(%)	Puncak	T(%)	Puncak	T(%)	Puncak	T(%)	Puncak	T(%)	
		510	39,9	504	32,4	506	49,2	512	58,3	Ti-O-H
						570	49,7			
		650	41,5	647	35	639	49,9	609	59,6	=C-H
672	53,7							634	59,8	
		1056	92,5	1050	92,5	1052	91,5	657	59,8	
		1383	96,2	1384	95,9			1061	93,2	C-O
				1402	95,9	1422	93,5	1384	97,2	C-H
						1587	92,6	1502	97,8	C=C-C
1640	89,2	1640	92,7	1656	92,1	1618	92,2	1637	93,9	C=C
		2858	96,3	2859	94,4	2857	97,1	2861	97,7	C-H
		2927	95,3	2927	93	2928	96,2	2926	97	
3444	57	3424	86,3	3419	85,5	3419	88,7	3417	89,3	O-H

TABEL II: Pengaruh tingkat keasaman dye klorofil daun bayam pada TiO_2 terhadap kinerja DSSC.

Karak-teristik	Tanpa Penambahan Buffer (6,81)	Netral (7)	Asam (3,95)	Basa (8,74)
I_{sc} (A)	$4,06 \times 10^{-6}$	$1,43 \times 10^{-5}$	$0,118 \times 10^{-3}$	$9,89 \times 10^{-6}$
J_{sc} (A/cm^2)	$4,06 \times 10^{-6}$	$1,43 \times 10^{-5}$	$0,118 \times 10^{-3}$	$9,89 \times 10^{-6}$
V_{oc} (V)	0,370	0,190	0,370	0,340
FF	0,450	0,623	0,302	0,791
Efisiensi (%)	0,0068	0,002	0,013	0,003

pada klorofil juga semakin meningkat [12], sehingga gugus hidroksil tersebut dapat terlepas dari permukaan TiO_2 . Perubahan struktur molekul dapat mempengaruhi frekuensi dari vibrasi inframerah tersebut.

Rendahnya arus keluaran maupun efisiensi konversi disebabkan karena resistansi lapisan TiO_2 dan elektrolit dari sel DSSC daun bayam masih besar, sehingga jumlah elektron yang mengalir ke dalam rangkaian menjadi kecil. Berdasarkan analisis tersebut, faktor yang mempengaruhinya adalah tingkat keasaman dye klorofil dapat menentukan potensial pita konduksi dari TiO_2 . Potensial tersebut dipengaruhi oleh proses kinetik transfer muatan yang berlangsung pada sistem DSSC. Pada kondisi asam, koefisien difusi elektron lebih besar dibandingkan dengan kondisi netral, sehingga laju injeksi elektron lebih besar [13].

Laju injeksi ini diakibatkan oleh adanya elektronik coupling antara LUMO dan TiO_2 , sehingga membuat level fermi TiO_2 dan potensial redoks elektrolit semakin berkurang seiring dengan adanya ion H^+ . Meningkatnya proses injeksi elek-

tron dapat meningkatkan arus listrik yang dihasilkan. Level fermi akan semakin menurun seiring dengan meningkatnya kadar keasaman larutan. Efisiensi dari DSSC daun bayam asam 0,013% lebih tinggi dibandingkan dengan efisiensi DSSC lainnya ditunjukkan pada Gambar 2 dan Tabel II.

Pernyataannya ini didukung dengan hasil FTIR yang menunjukkan bahwa dye klorofil dalam kondisi asam dengan transmitansi yang tinggi 89,3% mengindikasikan adanya ikatan gugus hidroksil -OH akibat deprotonasi klorofil.

Jumlah foton yang terserap dipengaruhi oleh arus *short-circuit* (I_{sc}) pada sampel DSSC yang bergantung pada intensitas cahaya. Semakin besar intensitas, maka foton yang terserap pada permukaan TiO_2 semakin banyak.

IV. SIMPULAN

Dye klorofil pada kondisi asam mempunyai efisiensi lebih tinggi dibandingkan kondisi lainnya. Kondisi ini didukung dengan hasil FTIR yang menunjukkan bahwa pada kondisi asam mengalami elektronik coupling antara LUMO dan TiO_2 membuat level fermi TiO_2 dan potensial elektrolit berkurang seiring bertambahnya ion H^+ , sehingga meningkatkan proses injeksi elektron.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini didukung oleh hibah Penelitian Unggulan UNS (Nomor kontrak: 1075/ UN27.21/PP/2017).

[1] Oregon dan M. Grätzel, "A Low-Cost, High Efficiency Solar Cell Based On Dye-Sensitized Colloidal TiO_2 Films", Nature, vol.

353, issue 6346, pp. 737-740, 1991.

[2] P. Dhamodharan, C. Manoharan, M. Bououdina, R. Venkadacha-

- lapathy, S. Ramalingam, Al-doped ZnO thin films grown onto ITO substrates as photoanode in dye sensitized solar cell, *Solar Energy*, vol. 141, 127-144, 2017.
- [3] A.H. Ahliha, F. Nurosyid, dan A Supriyanto, The chemical bonds effect of *Amaranthus hybridus* L. and *Dracaena Angustifolia* on TiO₂ as photo-sensitizer for dye-sensitized solar Cells (DSSC), *AIP Conf. Proc.*, vol. 1868, pp. 060001-1-060001-6, 2017.
- [4] D. Sengupta, B. Mondal, dan K. Mukherjee, Visible light absorption and photo-sensitizing properties of spinach leaves and beet-root extracted natural dyes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 148, pp. 85-92, 2015.
- [5] G.G.G.M.N. Hemamali dan G.R.A. Kumara, Dye Sensitized Solid State solar cells Sensitized with Natural. Pigment Extracted from the grapes, *International Journal of Scientific and Research Publications*, vol. 3, pp. 1-3, 2013.
- [6] S. Hao, J. Wu, Y. Huang dan J. Lin, Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell, *Solar Energy*, vol. 80, pp. 209, 2006.
- [7] Y. Amao dan T. Komori, Bio-photovoltaic conversion device using chlorine-c6 derived from chlorophyll from *Spirulina* adsorbed on a nanocrystalline TiO₂ film electrode, *Biosensors Bioelectron*, vol. 19, pp. 843, 2004.
- [8] M.R. Narayan, Review Dye Sensitized Solar Cells Based on Natural Photosensitizers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, 208-215(2012).
- [9] R. Syafinar, N. Gomesh, M. Irwanto, M. Fareq, dan Y. M. Irwan, Chlorophyll Pigments as Nature Based Dye for Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC), *Energy Procedia*, vol. 79, pp. 896-902, 2015.
- [10] L.M. Connell, G. Li, dan G.W. Bruvdiq, *Journal of Chemistry and Biology Review*, vol. 17, pp. 434-447, 2010.
- [11] G. Calogero, Y. Jun-Ho, A. Sinopoli, G.D. Marco, M. Grätzel, dan M.K. Nazeeruddin, Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy*, vol. 86, pp. 1563-1575, 2012.
- [12] A.R.H. Martinez, M. Estevez, S. Vargas, F. Quintanilla, dan R. Rodriguez, Stabilized Conversion Efficiency and Dye-Sensitized Solar Cells from *Beta vulgaris* Pigment, *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 12, pp. 5565-5576, 2012.
- [13] J.K. Lee dan Y. Mengjin, Progress in light harvesting and charge injection of dye-sensitized solar cells, *Material Science and Engineering B*, no. 176, pp. 1142-1160, 2011.