

Optimasi Parameter Sintesis Nanopartikel TiO₂ untuk *Dye Sensitized Solar Cell*

Amalia Puji Winarni,* Kusumandari, dan Ari Handono Ramelan
 Jurusan Fisika, FMIPA-Universitas Sebelas Maret,
 Jl. Ir. Sutami No. 36A, Surakarta 57126

Intisari

Penelitian ini bertujuan untuk mengoptimalkan struktur nano partikel TiO₂ sebagai upaya meningkatkan performa *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC). Sintesis TiO₂ menggunakan metode sol-gel dengan variasi waktu proses aging 6 dan 7 hari serta temperatur kalsinasi 550°C dan 650°C. Dari pengujian XRD diperoleh bahwa sampel TiO₂ 550°C- 7hari memiliki ukuran butir terkecil yaitu 10,30 nm dengan fase anatase. Sedangkan sampel TiO₂ 650°C- 6 hari memiliki ukuran butir terbesar yaitu 15,69 nm dengan truktur bi-fase anatase-rutile. Dari pengujian dengan I-V meter Keithley diperoleh hasil efisiensi terbesar pada sampel TiO₂ 650°C- 7 hari sebesar 0,09% dan terkecil pada sampel TiO₂ 550°C- 6 hari sebesar 0,012%.

ABSTRACT

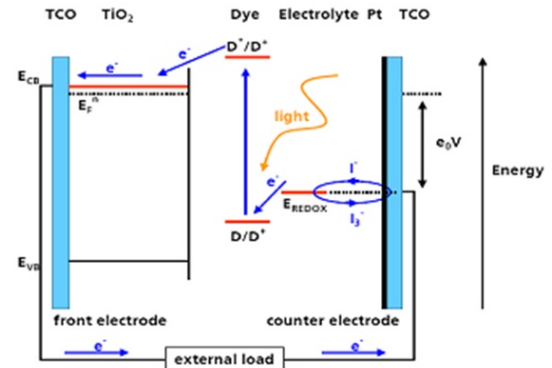
This Research were aimed to optimize structure of TiO₂ nanoparticles as an effort to increasing performance of *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC). Synthesis of TiO₂ were using sol-gel method with various time of aging process (6 and 7 days) and various calcination temperature (550 and 650°C). Result from XRD characterization, 550°C-7days TiO₂ sample has the smallest grain size, 10,30 nm, with anatase phase. And 650°C-6 days TiO₂ sample has the biggest grain size, 15,69 nm, with bi-phase anatase-rutile. Result from measurement using I-V meter Keithley, the highest efficiency 0,09% was from 650°C-7 days TiO₂ sample, and the lowest 0,012% from 550°C-6 days TiO₂ sample.

KATA KUNCI: DSSC, TiO₂, calcination temperature, aging process

I. PENDAHULUAN

Salah satu penelitian sel surya yang sedang banyak dilakukan adalah sel surya yang berbahan dasar pewarna alami dari tumbuhan. Divais sel surya jenis ini dinilai ekonomis dengan biaya pembuatan yang murah dan sifatnya yang ramah lingkungan karena pembuatannya yang menggunakan bahan organik. Teknologi sel surya organik ini ditemukan tahun 1991 oleh professor Michael Grätzel. Sel surya jenis ini menggunakan sebuah lapisan partikel nano (TiO₂) yang direndam pada sebuah fotosensitizer atau bahan peka cahaya [1].

Prinsip kerja DSSC mengadopsi proses fotosintesis pada tumbuhan hijau yaitu mengubah cahaya matahari menjadi energi [2]. Proses pertama dimulai saat cahaya mengenai sel. Elektron akan tereksitasi dari pita HOMO (*High Occupied Molecular Orbital*) pada dye ke pita LUMO (*Low Unoccupied Molecular Orbital*). Selanjutnya elektron akan berpindah karena adanya perbedaan tingkat energi pada pita LUMO ke pita konduksi pada TiO₂ yang lebih rendah. Eksitasi elektron akan meninggalkan *hole* dan molekul dye teroksidasi. Selanjutnya elektron akan ditransfer melewati rangkaian luar menuju elektroda lawan [3].

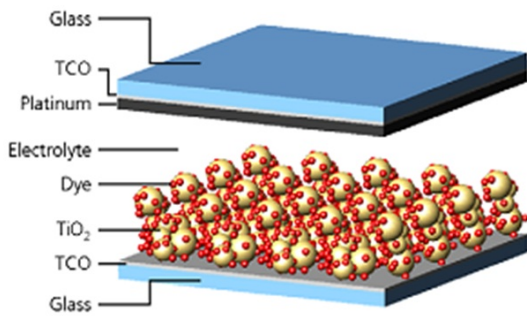


Gambar 1: Skema prinsip kerja DSSC [4].

Elektrolit yang terdiri dari pasangan iodide dan triiodide, bertindak sebagai mediator elektron. Ion triiodide menangkap elektron yang berasal dari rangkaian luar dengan bantuan molekul karbon sebagai katalis.

Elektron yang tereksitasi masuk kembali ke dalam sel dan dibantu oleh katalis sehingga dapat bereaksi dengan elektrolit yang menyebabkan penambahan ion iodide pada elektron. Satu ion iodide pada elektrolit akan mengantarkan elektron yang membawa energi menuju dye teroksidasi. Elektrolit menyediakan elektron pengganti untuk molekul dye teroksi-

*E-MAIL: amaliapuji08@gmail.com



Gambar 2: Struktur susunan DSSC [4].

dasi. Sehingga dye kembali ke keadaan awal [3].

DSSC tersusun dari 3 komponen utama yaitu elektroda kerja (*working electrode*), elektroda lawan (*counter electrode*) dan larutan elektrolit [4]. Elektroda kerja umumnya terbuat dari substrat kaca transparan TCO (*transparent conductive oxide*) yang pada permukaan bagian konduktifnya ditumbuhkan lapisan tipis TiO₂ yang kemudain diberi pewarna (*dye*) yang berfungsi untuk menyerap energi cahaya [2].

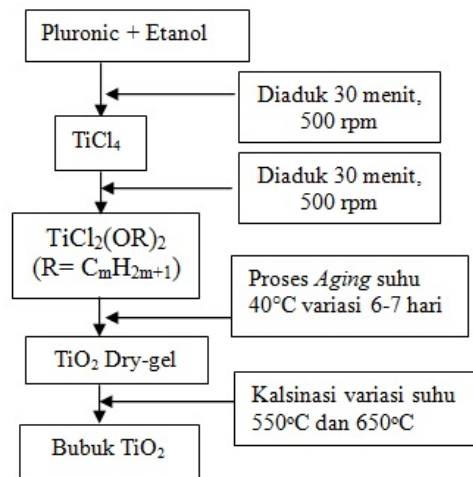
Fabrikasi DSSC biasanya membentuk struktur sandwich dimana urutan susunannya mengacu pada Gambar 2 dengan posisi kedua elektroda saling berhadapan dan disisipi oleh elektrolit sebagai mediator.

TiO₂ memiliki beberapa fase, yaitu rutile, brokit, dan anatase. Fase anatase sering digunakan pada DSSC karena mempunyai fotoaktivitas yang tinggi dan cenderung memiliki ukuran partikel yang lebih kecil sehingga luas permukaannya lebih besar. Metode sintesis menentukan fase TiO₂. Untuk menghasilkan kristal TiO₂ berfase anatase, maka sintesis dilakukan pada temperatur rendah yaitu sekitar 400°C - 600°C [5]. Dan pemberian temperatur lebih tinggi akan membentuk kristal bi-fase yaitu fase anatase dan rutile.

Menurut Wilman [6], pembentukan kristal bi-fase ini dapat meningkatkan efisiensi karena kombinasi anatase sebagai fotokatalis dengan rutile yang lebih stabil. Penelitian Chaundary [7], menyebutkan bahwa fase anatase dan brokit kurang stabil, dan transisi menuju fase rutile memberikan kestabilan termal pada temperatur atmosfer hingga titik leleh (1840°C).

Penelitian oleh Jung *et al.* [8], menunjukkan bahwa struktur TiO₂ paling baik adalah pada temperatur 600°C. Hal ini karena pada temperatur 600°C TiO₂ berada pada fase paling stabil sehingga menyebabkan tingkat fotoaktivitasnya juga lebih baik. Berdasarkan latar belakang di atas, pada penelitian ini dilakukan variasi temperatur kalsinasi dengan rentang 550°C-650°C, untuk mengetahui temperatur optimum yang dapat menghasilkan TiO₂ dengan struktur terbaik serta untuk mengetahui kadar presentase kombinasi anatase-rutile yang paling baik pada sampel TiO₂.

Selain variasi temperatur kalsinasi, pada penelitian ini juga ditinjau proses sintesis TiO₂ dengan menggunakan metode sol-gel, di mana terdapat proses aging pada bubuk TiO₂ sebelum dilakukan proses kalsinasi. Proses aging atau proses pematangan sampel TiO₂ merupakan proses di mana larutan campuran prekursor dan pelarut didiamkan dalam waktu be-



Gambar 3: Preparasi bubuk TiO₂ [1].

berapa hari hingga terbentuk fase gel. Proses aging ini mempengaruhi morfologi partikel dan kadar anatase-rutile yang terkandung pada TiO₂. Lama waktu proses aging adalah 6 atau 7 hari [6]. Sehingga dalam penelitian ini juga dilakukan variasi waktu proses aging selama 6 dan 7 hari pada setiap variasi temperatur kalsinasi.

II. METODE PENELITIAN

TiO₂ disintesis menggunakan metode sol-gel dengan langkah sesuai dengan diagram alir pada Gambar 3. Prekursor yang digunakan adalah TiCl₄ 3,5 ml, dan pelarut etanol 97% 76 ml. Selain itu digunakan *Block copolymer/ Pluronic PE 6200* sebanyak 6 gram sebagai template. Kecepatan putar saat pengadukan campuran adalah 500rpm selama 30 menit hingga terbentuk larutan bening. Selanjutnya dilakukan aging dengan variasi 6 dan 7 hari hingga terbentuk fase gel padat. Kemudian dilanjutkan proses kalsinasi dengan variasi temperatur 550°C dan 650°C dengan kenaikan temperatur setiap 5°C/menit dan waktu tahan 4 jam.

TiO₂ bubuk hasil proses kalsinasi dapat diuji kristalinitasnya dengan menggunakan X-ray difractometer (XRD) tipe Bruker D8 Advance dan morfologi TiO₂ dengan *Surface Area Analyzer (SAA) NOVA 1200*. Untuk pelapisan pada substrat sampel TiO₂ harus berupa pasta. Pembuatan pasta TiO₂ yaitu dengan mencampur 3,5 gram bubuk TiO₂ dengan 15 ml etanol. Campuran tersebut kemudian diaduk dengan stirrer hingga homogen.

Pada penelitian ini, digunakan substrat FTO, katalis dari karbon grafit sebagai elektroda lawan, dan dye dari ekstrak antosiain. Teknik pelapisan menggunakan metode *slip casting*. Metode ini menggunakan batang spatula, dengan daerah kerja 1 cm × 2 cm. Setelah dideposisi, lapisan TiO₂ dihidrolisis selama 10 menit dengan temperatur 400°C. Lalu direndam dengan larutan dye antosiain selama 24 jam.

Selanjutnya elektroda kerja dan elektroda lawan difabrikasi menjadi DSSC dengan struktur sandwich dengan di-

tambahkan larutan elektrolit dari campuran KI (0,5M), I₂ (0,05M), dan PEG kedaerah antara elektroda kerja dan elektroda lawan. Hasil DSSC kemudian diuji efisiensi dengan menggunakan I-V meter merek Keithley dengan lampu halogen 1000 W/m².

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Semikonduktor TiO₂ nanopartikel dikarakterisasi menggunakan XRD Bruker D8 Advance dengan sumber Cu tanpa monokromator dengan panjang gelombang 0,154056 nm. Karakterisasi ini berfungsi untuk menentukan fase, ukuran kristal dan struktur kristal pada semikonduktor TiO₂ yang telah disintesis. Analisa dilakukan dengan membandingkan puncak-puncak pada sampel dengan puncak-puncak standar dari JCPDS database anatase (No. 84-1286) dan rutile (No. 87-0920).

TiO₂ membentuk fase anatase pada temperatur sekitar 400-600°C. Dan pemberian temperatur lebih tinggi fase rutile [5]. Hal ini sesuai dengan hasil XRD, di mana dari variasi yang dilakukan diperoleh pembentukan fase TiO₂ anatase murni dan bi-fase kristal anatase-rutile. Berdasarkan perbandingan pola difraksi dari hasil karakterisasi XRD terhadap database JCPDS, diperoleh fase anatase murni pada sampel temperatur kalsinasi 550°C, sedangkan pada sampel temperatur kalsinasi 650°C telah menunjukkan pembentukan fasa rutile.

Tingginya puncak-puncak yang muncul pada hasil kurva XRD di Gambar 4 menunjukkan keempat sampel memiliki derajat kristalinitas yang baik. Kenaikan puncak anatase pada tiap variasi menunjukkan bahwa sampel TiO₂ memiliki derajat kristalinitas yang lebih baik. Sehingga dapat disimpulkan bahwa semakin lama proses pematangan akan semakin baik pula derajat kristalinitas. Selain itu kristalinitas yang baik juga diperoleh dengan peningkatan temperatur kalsinasi.

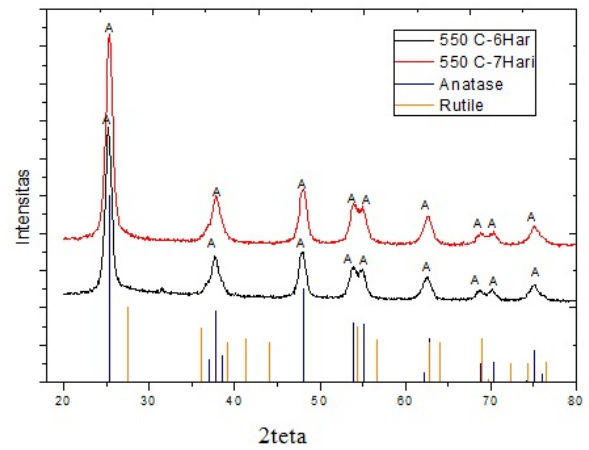
Analisis ukuran butir dari sampel TiO₂ dapat dilakukan dengan menggunakan persamaan Scherrer dari data hasil uji XRD. Sebelum menentukan ukuran kristal, terlebih dahulu menentukan nilai FWHM pada puncak-puncak TiO₂. Nilai FWHM didapatkan menggunakan software *OriginPro 8.1* dengan pendekatan gaussian.

Berdasarkan hasil ukuran butir pada Tabel I, pemberian temperatur kalsinasi yang semakin tinggi meningkatkan ukuran butir TiO₂. Ini berkorelasi dengan tingginya intensitas puncak pada hasil pola difraksi. Ukuran butir menunjukkan derajat kristalinitas pada bubuk TiO₂. Peningkatan derajat kristalinitas dikarenakan temperatur yang lebih tinggi akan mengakibatkan proses difusi atom akan menjadi lebih cepat sehingga akan mempercepat proses kristalisasi [1].

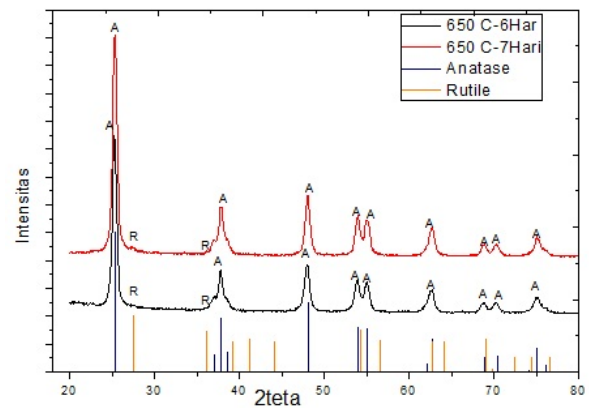
Untuk mengetahui kadar persentase dari kombinasi fase anatase-rutile dapat menggunakan persamaan:

$$W_R = \frac{A_R}{0,886A_A + A_R} \quad (1)$$

dengan A_A melambangkan besar intensitas pada puncak anatase (101) dan A_R melambangkan besar intensitas pada puncak rutile(110), dan W_R melambangkan persentase massa dari fase rutile [9].



(a) 550°C



(b) 650°C

Gambar 4: Pola difraksi TiO₂ variasi waktu pematangan.

TABEL I: Hasil analisa XRD terhadap kadar fase TiO₂.

Temperatur Kalsinasi (°C)	Agung (Hari)	W _R (%)	W _A (%)	D (nm)
550	6 Hari	0	100	10,46
550	7 Hari	0	100	10,30
650	6 Hari	6,84	93,16	15,69
650	7 Hari	6,51	93,49	15,12

Pengukuran ukuran butir ditunjukkan pada Tabel I, peningkatan kadar rutile mulai mengalami kenaikan pada temperatur 650°C. Pada sampel dengan temperatur kalsinasi 550°C belum menunjukkan pertumbuhan rutile sehingga TiO₂ yang terbentuk berfase anatase murni. Peningkatan kadar rutile disebabkan karena peningkatan temperatur pemanasan menyebabkan hilangnya material organik dan ditandai dengan pertumbuhan fase rutile [10].

Hubungan kadar anatase-rutile dengan ukuran butir, berdasarkan tabel di atas memperlihatkan bahwa keduanya dipengaruhi oleh variabel yang digunakan pada penelitian ini. Kadar rutile menurun akibat pengaruh waktu pematangan, disebabkan waktu pematangan mempengaruhi keasaman sampel pada kondisi gel karena pada proses pematangan ini

TABEL II: Hasil analisa SAA.

Temperatur Kalsinasi (°C)	Aging (hari)	Luas Permukaan (m ² /g)	Rata-rata Jari-jari Pori (Å)
550	6	93,812	79,620
550	7	98,723	48,709
650	6	40,610	234,000
650	7	66,060	139,100

TABEL III: Hasil Analisis Efisiensi DSSC.

Temperatur Kalsinasi (°C)	Aging (hari)	Fill-factor	Efisiensi (%)
550	6	5,13	0,012
550	7	3,314	0,053
650	6	15,47	0,057
650	7	32,84	0,090

terjadi penguapan pelarut etanol. Berdasarkan penelitian oleh Wilman [6], larutan dengan sistem pelarut etanol memiliki keasaman yang lebih tinggi dibandingkan dengan pelarut metanol, karena cenderung meningkatkan jumlah atom karbon pada larutan, sehingga pada larutan akan dominan kandungan Cl. Sampel yang melalui proses pematangan lebih sebentar akan cenderung lebih asam karena jumlah atom karbon yang menguap sedikit dan kelembaban gel cenderung lebih tinggi. Keadaan asam inilah yang memicu peningkatan pertumbuhan fase rutile dan ditandai dengan ukuran butir yang lebih besar.

Karakterisasi luas permukaan spesifik dari sampel TiO₂ menggunakan *Surface Area Analyzer (SAA) NOVA 1200* pada Tabel II, menunjukkan pengaruh temperatur kalsinasi dan variasi waktu proses pematangan terhadap luas permukaan spesifik dan ukuran pori-pori material TiO₂.

Tabel II menunjukkan bahwa sampel TiO₂ yang mendapatkan peningkatan temperatur kalsinasi menunjukkan penurunan luas permukaan material. Hal ini karena pada sampel yang menerima perlakuan temperatur yang lebih rendah cenderung membentuk fase anatase dengan kandungan lebih besar. Kristal dengan fase anatase memiliki ukuran kristal yang lebih kecil, sehingga dapat disimpulkan bahwa ukuran butir partikel yang melalui temperatur pemanasan rendah menjadi cenderung lebih kecil.

Butiran yang lebih kecil membuat persebaran partikel yang baik, sehingga temperatur kalsinasi yang tinggi selalu diikuti dengan luas permukaan yang lebih rendah. Sehingga pori

yang terbentuk lebih kecil. Sebaliknya, ukuran butir yang lebih besar mengakibatkan terciptanya pori-pori yang lebih besar dengan luas permukaan yang lebih besar pula. Hal ini karena proses kristalisasi dari TiO₂ selalu diikuti oleh rusaknya struktur mesopori dari material [6].

Keluaran akhir yang ditinjau dari sel surya adalah efisiensi. Efisiensi menunjukkan kemampuan sel surya untuk mengubah energi matahari menjadi energi listrik. Efisiensi suatu sel surya dapat diketahui dengan meninjau kurva karakteristik I-V (arus-tegangan). Karakterisasi kelistrikan menggunakan I-V Meter Keithley dengan intensitas 1000 W/m², dengan hasil pada Tabel III.

Berdasarkan nilai efisiensi untuk masing-masing sampel yang ditunjukkan pada Tabel III, efisiensi tertinggi diperoleh pada sampel TiO₂ dengan temperatur kalsinasi 650°C dengan waktu pematangan 7 hari, yaitu sebesar 0,09%. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa temperatur kalsinasi yang baik adalah 650°C. Pada pemberian temperatur ini tercapai sampel TiO₂ dengan kristal bi-fase dengan persentase kadar anatase-rutile optimal digunakan sebagai semikonduktor karena telah terbukti menghasilkan efisiensi terbaik. Sedangkan pada TiO₂ dengan temperatur kalsinasi 550°C yang membentuk fase anatase murni menghasilkan efisiensi lebih rendah. Hal ini dapat disebabkan sifat anatase yang metastabil menyebabkan konversi energi tidak dapat terjadi secara maksimal, karena memungkinkan terjadinya rekombinasi elektron pada pita konduksi. Sehingga hasil efisiensi tidak terlalu baik meski aktivitas fotokatalitik yang tinggi. Sedangkan pada TiO₂ dengan bi-fase kristal, keberadaan fase rutile akan memperkecil kemungkinan rekombinasi elektron terjadi saat proses transfer elektron.

IV. SIMPULAN

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa sampel TiO₂ yang mendapatkan perlakuan waktu pematangan lebih lama (7 hari) cenderung membentuk butir dengan ukuran lebih kecil. Namun pemberian suhu kalsinasi lebih tinggi cenderung membentuk butir lebih besar. Hasil efisiensi DSSC menunjukkan bahwa suhu kalsinasi optimum yaitu 650°C dan waktu proses aging 7 hari karena menghasilkan efisiensi terbesar yaitu 0,09%, dengan kandungan fase campuran anatase-rutile.

[1] M. Grätzel, and R. Durrant, *Dye-Sensitized Mesoscopic Solar Cells*, in *Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion*, chapter 8, 503-536, edited by M.D. Archer and A.J. Nozik, Imperial College Press, London, 2006.
 [2] M. Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **4**, 145-153 (2003).

[3] Nasori, *Pengembangan dan Fabrikasi Dye Sensitized Solar Cell berbasis jahe Merah dengan metode deposisi Spin Coating dan Doctor Blade*, Thesis Fisika, FMIPA-ITS, Surabaya, 2012.
 [4] R. Sastrawan, *Photovoltaic Modules of Dye Solar Cells*, Dissertation University of Freiburg, 2006.

- [5] M. Ahmadi, M.R. Ghasemi, and H.H. Rafsanjani, *Journal of Material Engineering*, **5**, 87-93 (2011).
- [6] S. Wilman, F. Dianas, dan A. Mega, *Pembuatan Prototipe Solar Cell Murah dengan Bahan Organik-Inorganik (Dye-Sensitized Solar Cell)*, Laporan Penelitian Bidang Energi, Institute Teknologi, Bandung, 2007.
- [7] V. Chaundhary, A.K. Srivastava, and J. Kumar, *Mat. Res. Soc. Proc.*, **1352**, 2011.
- [8] Jung, *et al.*, *Adv. Synth. & Catal.*, **345**(11), 1261-1267 (2002).
- [9] J. Yu, *et al.*, *Journal of Catalysis*, **217**, 69-78 (2003).
- [10] C.H. Han, H.S. Lee, and S.D. Han, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **29**(8) (2008).