

PenggunaanKompositLayerTiO₂ / SnO₂sebagaiFotoanoda pada *Dye Sensitized Solar Cell*

M N Fajar¹, R Hidayat², Triwikantoro¹ and Endarko^{*1}

¹Departemen Fisika-FIA, InstitutTeknologiSepuluhNopember, Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 6011

²Divisi PenelitianBidang Fisika Magnet dan Photonik, FakultasMatematika dan IlmuPengetahuanAlam, InstitutTeknologi Bandung, Jl. Ganesha 10,Jawa Barat, 40132

*Corresponding author: endarko@physics.its.ac.id

Intisari

Fotoanodaadalah salah satukomponendye-sensitized solar cell (DSSC) yang disintesisdaribahansemikonduktoroksidalogamdenganukurananopartikel yang didepositkankekacandukatiftransparan. Bahansemikonduktor yang digunakanharusmemenuhibeberapkriteriasepertipermukaan yang luas dan tingkatporositas yang tinggisehinggadapatmenyerapdyedenganbaik. Salah satumodifikasi yang seringdilakukan pada DSSCs untukmeningkatkankinerjanyaadalah denganmengaplikasikan TiO₂/ SnO₂pada fotoanoda DSSC. Dalampenelitianini, kinerja DSSC yang disintesisdengankomposit TiO₂/ SnO₂denganstruktur lapisantunggal dan gandaakandibandingkandengankinerja DSSC yang disintesisdarifotoanodadenganstruktur lapisantunggal TiO₂atau SnO₂. Hasil penelitianmenunjukkanbahwaefisiensi DSSC dapatdicapaiuntukkedualapisantunggal TiO₂ dan SnO₂ adalah pada 2,12 dan 2,06%.

Abstract

Photoanode is one component of dye-sensitive cell solar (DSSC) which synthesized from metal oxide semiconductor materials with nanoparticle size that deposited onto the transparent conductive glass. The semiconductor material used must meet several criteria such as a wide surface and a high level of porosity so that it can absorb dye properly. One modification that is often done on DSSCs was to improve its performance by applying TiO₂/ SnO₂ to DSSC photoanodes. In this study, the performance of the synthesized DSSC with TiO₂/SnO₂ composites with both single and double layers structure will be compared to the performance of the synthesized DSSC from either photoanodes with a single layer structure of TiO₂ or SnO₂. The results showed that the high-efficiency of the DSSC could be achieved for both TiO₂ and SnO₂ single layer with value at 2.12 and 2.06%, respectively.

Kata Kunci :Double layer, Single layer danKomposit TiO₂/SnO₂

I. PENDAHULUAN

Saatini Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) menjadiperhatianutamasebagaipenggantiselsuryakonvensional dikarenakansifatnya yang ramahlingkungan, fabrikasi yang mudah dan murah [1-2]. Umumnya DSSC tersusunatasfotoanodaberbahansemikonduktorberpori, elektrolit, dan counter elektrodaberbahan metal konduktifataukarbon[3]. Fotoanodabiasanyadibuatdenganmendeposisikan material semikonduktor pada permukaan transparent conducting oxide(TCO), sedangkan counter elektrodamerupakanlapisan tipis konduktifberbahan metal atau carbon yang dideposisikan pada TCO yang lain[2].

Untukmengembangkanpotensidari DSSC, telahbanyakdilakukanpenelitian pada komponennyangantujuanmendapatkanperformamaksimaldari DSSC. Dari tahun 1997 sampaidengan 2015 penelitianterbanyakuntukkomponen DSSC adalahfotoanoda[4] dan masihterusditelitihinggasekarang. Titanium dioxide (TiO₂) merupakan material yang paling seringdigunakansebagaifotoanoda pada DSSC terutamafas anatase dikarenakansifatnya yang stabil dan fotoaktifitas yang tinggi. Sebagai material penyusunutamafotoanoda, karakteristikdari TiO₂meliputistruktur dan

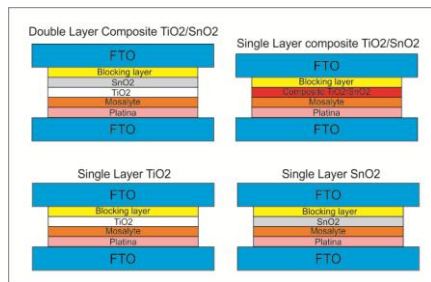
morfologiakansangatberpengaruh pada performa DSSC[5]. Beberapkriteriaharusdipenuhisepertimempunyaistrukturpori, permukaan yang luassehingga

kapasitaspenyerapan dye dapatmeningkat. Beberapastrategiuntukmemnuhikriteriainiadalahdenganmembuatkomposit TiO₂/SnO₂ padalapisanfotoanoda.

Tin Oxide (SnO₂) cocokketikadikompositkandengan TiO₂ pada aplikasifotokatalis dan baterai. SnO₂mempunyaibeberapakelebihandibanding TiO₂diantaranyamemilikitingkatdifusielektron yang tinggi[6].

II. METODOLOGI

PembuatankompositSingle dan Double layer TiO₂ / SnO₂telahselesai pada penelitiansebelumnya[7]denganstrukturterdiridariblocking layer TiO₂, lapisan TiO₂, lapisan SnO₂, kompositsingle layer (SL) dan double layer TiO₂ / SnO₂ (DL) seperti terlihat pada Gambar 1.

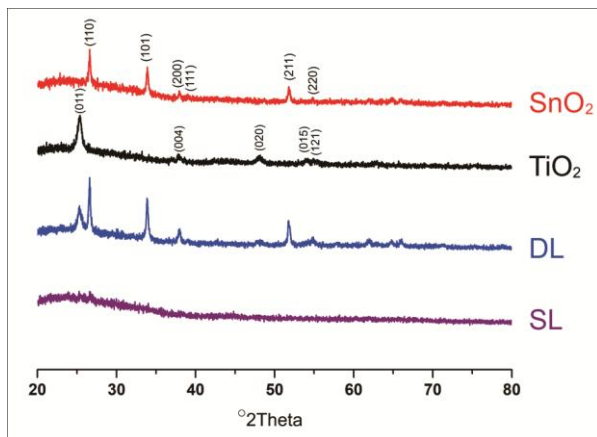


Gambar 1. Struktur DSSCs

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisa Fasa Material

Bahan semikonduktor untuk fotoanoda pada penelitian ini menggunakan pasta TiO_2 (Titanium Dioksida), dan pasta SnO_2 (Tin dioksida). Dengan analisa kualitatif menggunakan perangkat lunak *match!*, pada Gambar 2, didapatkan bahwa fasa pasta TiO_2 adalah anatase. Bidang kristal (101) yang terletak pada 2θ sekitar 25.3° merupakan bidang kristal yang dominan dengan intensitas yang paling tinggi pada lapisan tipis TiO_2 [8]. Sedangkan pada bahan semikonduktor lainnya, didapatkan bahwa fasa SnO_2 adalah cassiterite dengan intensitas paling tinggi pada bidang (110), (101) dan (211). Pola difraksi berbentuk padatan amorf didapatkan dari pola difraksi substrat kaca. Pola difraksi yang terbentuk dari fotoanoda DL dan SL merupakan gabungan dari puncak TiO_2 dan SnO_2 pada bidang kristal tertentu. Pola difraksi DL didominasi oleh bidang-bidang kristal dari fasa cassiterite SnO_2 sedangkan pola difraksi SL menunjukkan bidang kristal (101) yang berasal dari fasa anatase TiO_2 dan bidang kristal (110) dari fasa cassiterite SnO_2 . Li *et al.*[9] juga mendapatkan pola difraksi yang sama pada film komposit $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$. Selain itu penambahan SnO_2 pada komposit juga mampu mereduksi puncak (101) pada TiO_2 , hasil serupa juga didapatkan oleh Arunachalam *et al.*[10] pada penelitiannya terkaat efek penambahan Sn untuk pembuatan lapisan tipis TiO_2 .



Gambar 2. Hasil pola X-Ray Diffraction (XRD)

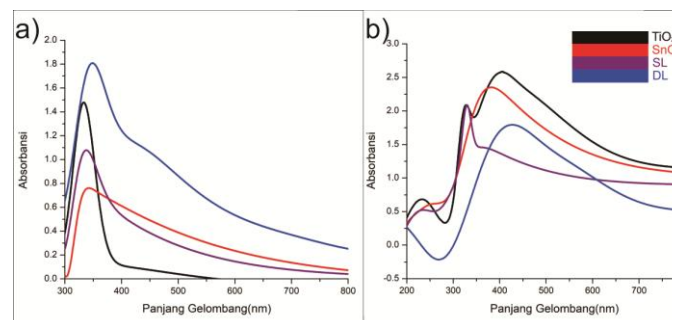
da. Terlihat bahwa absorbansi dari fotoanoda TiO_2 berada pada rentang panjang gelombang 300–600 nm sedangkan SnO_2 pada rentang panjang gelombang 300–870 nm (Gambar 3a). Fotoanoda DL mempunyai rentang panjang gelombang 300–870 nm dan nilai absorbansi tertinggi jika dibandingkan dengan fotoanoda TiO_2 dan SnO_2 . Hal ini dikarenakan pada fotoanoda DL tersusun atas dua lapisan penyusun yaitu lapisan TiO_2 yang mempunyai nilai absorbansi tinggi dan lapisan SnO_2 yang mempunyai rentang panjang gelombang 300–870 nm. Gambar 3a menunjukkan nilai absorbansi pada rentang panjang gelombang tertentu dari fotoanoda TiO_2 , SnO_2 , dan SL dimana nilai absorbansi fotoanoda SL lebih rendah dibandingkan dengan fotoanoda TiO_2 pada rentang panjang gelombang 300–600 nm namun lebih tinggi jika dibandingkan dengan fotoanoda SnO_2 pada rentang panjang gelombang 300–870 nm. Hal ini dikarenakan pada fotoanoda SL tersusun atas satu lapisan penyusun yaitu lapisan komposit $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ sehingga absorbansinya lebih rendah dibandingkan fotoanoda TiO_2 namun mempunyai rentang panjang gelombang yang sama dengan fotoanoda SnO_2 [11].

Hasil analisa absorbansi menggunakan pengujian UV-Vis bertujuan untuk menentukan energi gap dan posisi pita energi dari lapisan fotoanoda. Menurut Morrison[12], untuk menentukan posisi pita energi dari lapisan fotoanoda dapat digunakan formula

$$E_c = -\chi + 0.5E_g \quad (1)$$

$$E_v = E_c - E_g \quad (2)$$

Dimana E_c adalah pita konduksi, χ adalah nilai elektronegativitas, E_g adalah energi gap, dan E_v adalah pita valensi. Karena pada sampel digunakan komposit double dan single layer $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ maka E_g TiO_2 dan SnO_2 terlebih nilai energi gap dan posisi pita valensi diperlihatkan pada Tabel 1.



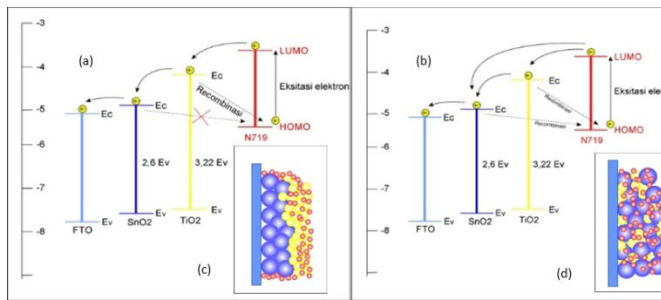
Gambar 3. Nilai absorbansi a) fotoanoda sebelum direndam pada dye N-719, b) fotoanoda setelah direndam pada dye N-719

Table 1. Nilai Energi gap dan posisi pita energi lapisan tipis fotoanoda

Sampel	E_v (eV)	E_c (eV)	E_g (eV)
TiO_2	-7.435	-4.185	3.25
SnO_2	-7.55	-4.95	2.6

Hasil Analisa Karakteristik Optik dan Band Gap Fotoanoda

Setelah dilakukan pengujian UV-Vis pada fotoanoda yang telah dibuat, didapatkan hasil berupa grafik absorbansi dan transmitansi yang menggambarkan bagaimana karakteristik optik dari fotoanoda



Gambar 4. a) Skema Transfer Elektron pada fotoanoda DL, b) Skema Transfer Elektron pada fotoanoda SL, c) Struktur lapisan fotoanoda DL, d) Struktur lapisan fotoanoda SL ; SnO₂: bulatan biru, TiO₂: bulatan kuning, Dye N719: bulatan merah.

Terlihat dari Gambar 4, terjadi 1 kali rekombinasi dari fotoanoda DL dan 2 kali rekombinasi pada fotoanoda SL. Rekombinasi ini terjadi dari pita konduksi metal oxide menuju level HUMO pada dye N719. Perbedaan proses rekombinasi ini disebabkan oleh struktur komposit yang berbeda (Gambar 4c dan d). Pada fotoanoda DL struktur kompositnya adalah layer by layer dimana terdapat 2 lapisan yaitu lapisan SnO₂ dan TiO₂. SnO₂ memiliki densitas yang lebih besar dibandingkan TiO₂ sehingga dye hanya menempel pada TiO₂. Karena dye hanya menempel pada TiO₂, maka SnO₂ hanya menerima injeksi elektron yang berasal dari TiO₂. Sedangkan, pada fotoanoda SL struktur kompositnya adalah campuran antara TiO₂ dan SnO₂. Sehingga dye dapat menempel pada permukaan TiO₂ maupun SnO₂. Hal ini mengakibatkan terjadi 2 proses rekombinasi yaitu dari pita konduksi TiO₂ dan SnO₂ menuju level HUMO dye. Green *et al.*[13], Hung *et al.*[14], dan Vinayak *et al.*[15] menjelaskan bahwa proses rekombinasi ini berpengaruh terhadap kinerja DSSC dimana semakin banyak rekombinasi yang terjadi maka semakin rendah kinerja DSSC.

Setelah proses perendaman dye pada fotoanoda, dilakukan pengukuran UV-Vis lagi. Hal ini bertujuan untuk menganalisis penyerapan dye pada fotoanoda yang akan digunakan pada dye sensitized solar cell.

Gambar 3b memperlihatkan peningkatan nilai absorbansi pada fotoanoda setelah direndam dengan dye N719. Hal ini dikarenakan adanya proses penyerapan dye N719 oleh fotoanoda saat direndam. Nilai absorbansi ini terbentuk dari gabungan absorbansi fotoanoda dan dye N719. Dye N719 menyerap cahaya secara maksimal pada rentang panjang gelombang 200–500 nm dan 500–700 nm (gambar 21) hal ini menyebabkan terjadinya peningkatan nilai absorbansi fotoanoda pada rentang panjang gelombang 300–650 nm. Menurut Pazokiet *al.*[16], mol atau jumlah zat dye N719 yang menempel pada fotoanoda dapat dihitung dengan menggunakan rumus sebagai berikut :

$$\Gamma = \frac{A_{\text{fotoanoda+dye}}}{1000 \cdot \epsilon} \quad (3)$$

$$\epsilon = \frac{A_{\text{dye}} \cdot Mr_{\text{dye}}}{100 \cdot \text{konsentrasi larutan dalam mg/ml}} \quad (4)$$

Γ adalah jumlah dye yang diserap oleh fotoanoda (mol/cm²), A adalah absorbansi, Mr adalah massa relatif dan

ϵ adalah koefisien ekstinsi atau kekuatan suatu bahan untuk menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu (M⁻¹ cm⁻¹).

molar

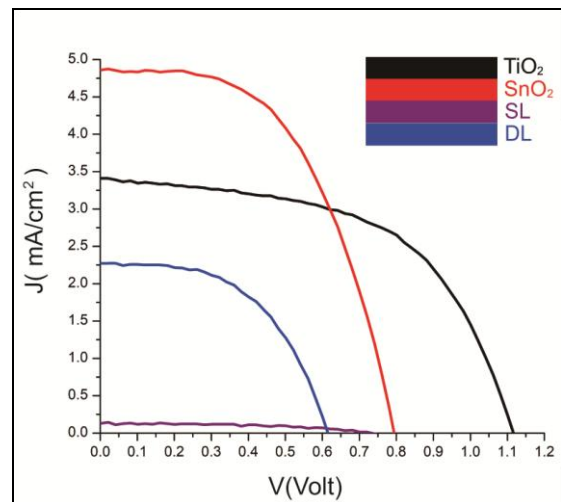
Table 2. Dye yang terserap pada fotoanoda

Sampel	Γ (mol/cm ²)
TiO ₂	4.25×10^{-3}
SnO ₂	3.82×10^{-3}
DL	2.17×10^{-3}
SL	2.99×10^{-3}

Setelah dilakukan perhitungan, hasil dirangkum pada Tabel 2 dimana nilai penyerapan dye paling besar adalah pada fotoanoda TiO₂ dan SnO₂

Hasil Analisa Arus dan Tegangan DSSC Menggunakan I-V Keithley Meter

Arus dan tegangan DSSC diukur dengan alat I-V Keithley Meter menggunakan lampu halogen pada luas area fotoanoda sebesar 0.25 cm². Gambar 7 memperlihatkan kurva karakteristik I-V dari DSSC dengan simulasi cahaya yang memiliki intensitas sebesar 100 mW cm⁻²



Gambar 5 Kurva Karakteristik I-V DSSC

Tabel 3. Parameter I-V DSSC

Sampel	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	Fill Factor	Efisiensi (%)
TiO ₂	1.12	3.40	0.55	2.12
SnO ₂	0.78	4.86	0.54	2.06
DL	0.60	2.27	0.54	0.74
SL	0.74	0.13	0.41	0.04

Dari Tabel 3 terlihat nilai V_{oc} pada sampel TiO₂ lebih tinggi jika dibandingkan dengan sampel SnO₂, DL, dan SL namun memiliki nilai J_{sc} yang lebih rendah jika dibandingkan dengan sampel SnO₂. Nilai V_{oc} dan J_{sc} yang didapatkan mempengaruhi nilai efisiensi dari DSSC, sehingga dapat terlihat nilai efisiensi dari TiO₂ dan SnO₂ berada pada kisaran 2%.

Struktur lapisan tipis komposit TiO₂/SnO₂ sangat mempengaruhi performa dari DSSC. Terlihat pada lapisan tipis fotoanoda DL dan SL terjadi penurunan nilai V_{oc} dan J_{sc} sehingga menghasilkan efisiensi sebesar 0.74% dan 0.04%. Nilai V_{oc} dan J_{sc} dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu faktor bahan, morfologi permukaan, karakteristik optik, dan daya serap dye pada fotoanoda.

Pada fotoanoda DL dan SL, penggabungan 2 fasa anatase dan cassiterit menyebabkan penurunan kristalinitas fasa anatase yang ditandai dengan menurunnya intensitas puncak difraksi. Penurunan kristalinitas pada fasa anatase ini menyebabkan penurunan performa dari fotoanoda dalam menyerap cahaya [15]. Banyaknya dye yang terserap pada fotoanoda juga menjadi faktor penting dalam performa DSSC. Dari hasil perhitungan penyerapan dye pada fotoanoda, dye yang menempel pada fotoanoda DL dan SL lebih sedikit jika dibandingkan dengan fotoanoda TiO₂ dan SnO₂. Oleh sebab itu terjadi penurunan nilai efisiensi pada fotoanoda DL dan SL [16].

I. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil analisis sintesis dan karakteristik fotoanoda komposit TiO₂/SnO₂ diperoleh bahwa terjadi penurunan efisiensi DSSC setelah TiO₂ dikompositkan dengan SnO₂ baik pada struktur *double-layer* dan *single layer*. Penurunan performa ini diakibatkan oleh turunya nilai intensitas fasa anatase pada komposit TiO₂/SnO₂ yang dipengaruhi oleh penambahan fasa cassiterit dari SnO₂. Efisiensi pada DSSC yang menggunakan struktur fotoanoda *single layer* TiO₂ maupun SnO₂ lebih tinggi dibandingkan komposit *double-layer* (DL) dan *single layer* (SL). Hal ini dikarenakan dye yang menempel pada metal oksida lebih banyak, dan peluang terjadinya rekombinasi yang minim. Didapatkannya efisiensi terbesarnya yaitu 2,12% pada DSSC dengan *single layer* TiO₂.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] M. Wu, X. Lin, T. Wang, J. Qiu, and T. Ma, "Low-cost dye-sensitized solar cell based on nine kinds of carbon counter electrodes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 6, pp. 2308–2315, 2011.
- [2] S. Suhaimi, M. M. Shahimin, Z. A. Alahmed, J. Chyskŷ, and A. H. Reshak, "Materials for enhanced dye-sensitized solar cell performance: Electrochemical application," *Int J Electrochem Sci*, vol. 10, no. 4, pp. 2859–2871, 2015.
- [3] M. Ye *et al.*, "Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes," *Mater. Today*, vol. 18, no. 3, pp. 155–162, 2015.
- [4] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, and Z. Zhou, "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): advanced techniques and research trends," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 68, pp. 234–246, 2017.
- [5] S. R. Adawiyah and Endarko, "Structural and morphological characterization of TiO₂-SnO₂ thin film prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 188, p. 012062.
- [6] C. S. K. Ranasinghe *et al.*, "Tin oxide based dye-sensitized solid-state solar cells: surface passivation for suppression of recombination," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 40, pp. 890–895, 2015.
- [7] M. N. Fajar *et al.*, "Experimental Study of Acid Treatment Toward Characterization of Structural, Optical, and Morphological Properties of TiO₂-SnO₂ Composite Thin Film," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 1011, p. 012006.
- [8] S. Mahshid, M. Askari, M. S. Ghamsari, N. Afshar, and S. Lahuti, "Mixed-phase TiO₂ nanoparticles preparation using sol-gel method," *J. Alloys Compd.*, vol. 478, no. 1, pp. 586–589, 2009.
- [9] H. Li, C. Xie, Y. Liao, Y. Liu, Z. Zou, and J. Wu, "Characterization of Incidental Photon-to-electron Conversion Efficiency (IPCE) of porous TiO₂/SnO₂ composite film," *J. Alloys Compd.*, vol. 569, pp. 88–94, 2013.
- [10] A. Arunachalam, S. Dhanapandian, and C. Manoharan, "Effect of Sn doping on the structural, optical and electrical properties of TiO₂ films prepared by spray pyrolysis," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 1, pp. 659–676, 2016.
- [11] M. Batmunkh, M. Dadkhah, C. J. Shearer, M. J. Biggs, and J. G. Shapter, "Tin Oxide Light-Scattering Layer for Titania Photoanodes in Dye-Sensitized Solar Cells," *Energy Technol.*, vol. 4, no. 8, pp. 959–966, 2016.
- [12] S. R. Morrison, *The chemical physics of surfaces*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [13] A. N. Green, E. Palomares, S. A. Haque, J. M. Kroon, and J. R. Durrant, "Charge transport versus recombination in dye-sensitized solar cells employing nanocrystalline TiO₂ and SnO₂ films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 25, pp. 12525–12533, 2005.
- [14] I. Hung, R. Bhattacharjee, and others, "Effect of Photoanode Design on the Photoelectrochemical Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on SnO₂ Nanocomposite," *Energies*, vol. 9, no. 8, p. 641, 2016.
- [15] M. V. Vinayak, T. M. Lakshmykanth, M. Yoosuf, S. Soman, and K. R. Gopidas, "Effect of recombination and binding properties on the performance of dye sensitized solar cells based on propeller shaped triphenylamine dyes with multiple binding groups," *Sol. Energy*, vol. 124, pp. 227–241, 2016.
- [16] M. Pazoki, P. W. Lohse, N. Taghavinia, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, "The effect of dye coverage on the performance of dye-sensitized solar cells with a cobalt-based electrolyte," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 18, pp. 8503–8508, 2014.