Pengaruh Fraksi Nano (TiO2:SnO2) Terhadap Struktur dan Efisiensi DSSC TiO2:SnO2/β-karoten/FTO

B Zaini 1, S Maryam1, S E I Suryani1, S W Himmah1, Z Nurdiana1, Solehudin1, T Suprayogi1, Sunaryono1,2, M Diantoro1,2\*

1Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Malang Jl. Semarang 6, Malang 65145, Indonesia

2Laboratorium Mineral dan Material Maju, FMIPA, Universitas Negeri Malang Jl. Semarang 6, Malang 65145, Indonesia

**\*corresponding author:**  markus.diantoro.fmipa@um.ac.id

|  |
| --- |
| **Abstract**The use of renewable energy based on solar energy has been developed in recent years in the form of solar cells, especially DSSC. SnO2 Semiconductor has the largest band gap of 3.6 eV and TiO2 in anatase and rutile has a value of 3.2 and 3.0 eV. SnO2 and TiO2 have some similarities in electronic and structural properties. In this study, the formation of TiO2/SnO2 composites was performed using variations wt% of TiO2 100, 97, 94, 88 and 85%. We used a coprecipitation techniques for TiO2 nanoparticles (NP), while solgel for SnONP. The analysis of XRD data showed that TiO2 NP match with anatase structure with grain size of 8.89 nm and 28 nm SnO2. We also found that efficiency increases with increasing mass of TiO2. The maximum efficiency value generated at 100% TiO2 is 0.18%.**Keywords**: DSSC, β-charoten, TiO2-SnO2 composite. |
|  |
| **Abstrak**Penggunaan energi terbarukan berbasis energi matahari banyak dikembangkan dalam beberapa tahun terakhir berupa solar sel khususnya dalam bentuk DSSC. Semikonduktor SnO2 memiliki *band gap* yang paling besar yaitu 3,6 eV dan TiO2 dalam bentuk anatase dan rutil memiliki nilai 3,2 dan 3,0 eV. SnO2 dan TiO2 memiliki beberapa kemiripan pada sifat elektronik dan struktural. Pada penelitian ini, pembentukan komposit TiO2/SnO2 dilakukan dengan menggunakan variasi Wt% massa TiO2 100, 97, 94, 88 dan 85%. Metode dalam sintesis menggunakan kopresipitasi untuk TiO2 dan solgel untuk SnO2. Karaktersisasi XRD menunjukkan nano partikel TiO2 dengan struktur anatase dengan ukuran butir 8,89 nm dan nano partikel SnO2 28 nm. Pada variasi massa, efisiensi meningkat dengan bertambahnya massa TiO2. Nilai efisiensi maksimum yang dihasilkan pada 100 % TiO2 yaitu 0,18 %.**Kata Kunci**: DSSC, β-karoten, TiO2-SnO2 komposit. |

1. **Pendahuluan**

Energi merupakan kebutuhan utama dalam kehidupan sehari-hari. Energi juga merupakan bagian isu yang paling penting di seluruh dunia [1]. Salah satu kebutuhan energi yang sangat diperlukan untuk kelangsungan hidup manusia ialah energi listrik [2], [3]. Beberapa contoh energi listrik yang sedang dikembangkan para ilmuan diantaranya *solar cell, supercapassitor* dan gabungan *solar-supercap*. Salah satu sumber energi yang jumlahnya tidak terbatas adalah energi matahari, matahari menyediakan sekitar 120.000 terawatts ke permukaan bumi yang setara dengan enam ribu kali tingkat konsumsi energi dunia saat ini [4]. Perangkat konversi energi matahari menjadi energi listrik salah satunya dengan membentuk solar sel.

Prinsip dasar *solar cell* ini merupakan teknologi yang menggunakan suatu material yang dapat menyerap cahaya dan mengkonversinya menjadi energi listrik [3], [5]. *Solar cell* memiliki berbagai jenis, seperti *perovskite* *high fluoroscence* dan *organic green technology* atau *Dye-Sentisized Solar Cell* (DSSC) [5], [6]. DSSC memiliki beberapa bagian yaitu fotoanoda, dye dan counter elektroda. Fotoanoda umumnya berasal dari bahan semikonduktor karena sifat yang penting dari semikonduktor untuk dijadikan sebagai fotoanoda adalah nilai *band gap*. Bahan semikonduktor dengan *band gap* relatif besar yakni ZnO (3.3 eV) atau TiO2 (3.4 eV) sehingga kedua bahan ini cocok untuk dijadikan fotoanoda pada DSSC. Banyak metode sintesis telah digunakan untuk membuat TiO2 nanopartikel diantaranya sol-gel, hydrothermal, solvothermal dan lainnya [7].

Semikonduktor mampu menyerap foton dari cahaya pada rentang Ultraviolet, sedangkan sinarmatahari lebih banyak pada daerah cahaya tampak, oleh karena itu, semikonduktor perlu disesuaikan band gapnya agar dapat menyerap cahaya pada rentang cahaya tampak, salah satunya dengan memberikan dye (pewarna organik). Pemberian dye akan menyesuaikan nilai *band gap* semikonduktor agar dapat menyerap cahaya dalam rentang cahaya tampak. Tipe dye yang biasa digunakan dalam DSSC yaitu klorofil, β-karoten diantara bahan ini, β-karoten memiliki keunggulan digunakan sebagai saluran transportasi muatan. Band gap TiO2 dan semikonduktor tipe-n intrinsik, telah banyak diteliti sebagai sensor gas NO2 [8]. Struktur paling atas dari DSSC adalah Elektroda counter yaitu adalah salah satu komponen sel surya tak terpisahkan yang sangat peka (DSSCs), bagian DSSC yang mengkatalisis pengurangan injeksi elektron I3-ke I- [9].

DSSC juga terinspirasi oleh mekanisme transfer energi dan elektron dalam fotosintesis alami dan emulsi perak halida yang mengandung zat warna yang digunakan untuk fotografi [10]. DSSC memberikan konversi energi matahari dengan efisiensi melebihi 12% menggunakan TiO2 mesopori 10 μm, berdasarkan pewarna organik sebagai sensitizer dan kobalt sebagai elektrolit [8]. Pewarna berbasis Rutenium seperti N3, N719 adalah sensitizer berperforma terbaik untuk DSSC dalam hal stabilitas dan efisiensinya dalam mengubah energi matahari menjadi listrik yang dapat melebihi 11% di bawah kondisi uji standard [11], [12]. Nanopartikel TiO2 anatase mesopori telah digunakan secara luas sebagai fotoanode di DSSC karena mempunyai luas permukaan tinggi [13], [14] dan menghasilkan tingkat konversi energy listrik sebesar ~13% [15].

DSSC mempunyai keunggulan pada fabrikasi yang mudah dan efisiensi konversi daya yang menjanjikan [5], [16], [17]. Dalam beberapa penelitian, disebutkan bahwa pewarna berbasis Ruthenium seperti N3 [18], N719 merupakan sensitizer yang baik. Namun, penggunaan rurhenium sangat rumit, biaya mahal dan mengandung logam berat yang dapat mencemari lingkungan [18]–[20]. Penelitian yang dilakukan oleh Sanad dkk pada tahun 2015 tentang DSSC mesoporus Fe2O3-TiO2 menghasilkan efisiensi rendah yaitu ~3.0 %. SnO2 memiliki stabilitas tehadap sinar UV karena band gap 3.6 lebih besar dari TiO2 sebesar3.2 eV [15]. Wali dkk juga melaporkan bahwa SnO2 murni menunjukkan hasil fotovoltaik rendah. Namun DSSC dengan bahan komposit nano TiO2/SnO2 belum banyak dilaporkan. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian tentang solar sel yang mengkaji tentang bagaimana pengaruh fraksi nano TiO2/SnO2.

1. **Metode Penelitian**

Penelitian ini diawali dengan sintesis nano partikel TiO2 dan SnO2. Kedua nano partikel disintesis melalui teknik berbeda. Nano partikel TiO2 disintesis dari bahan TiCl3 (99% sigma aldrich), HCl dan NH3 menggunakan metode kopresispitasi. Nanopartikel SnO2 disintesis dari SnCl2 (99% sigma aldrich) menggunakan metode sol-gel. Larutan untuk membuat pasta yang digunakan adalah sodium dedocyl sulfat (SDS), PEG-6000, aquades, dan asetil aseton. Bahan-bahan lain yang digunakan adalah FTO sebagai substrat, β-karoten digunakan sebagai dye dan larutan elektrolit dibuat menggunakan KI, I2 dan PEG-4000. *Dye* yang digunakan didalam penelitian ini adalah β-karoten. Kemudian membuat pasta TiO2, SnO2 dan komposit TiO2/SnO2 yang digunakan sebagai fotoanoda dalam DSSC sebelum dilapiskan pada substrat FTO glass.

Film komposit TiO2/SnO2/FTO yang telah dideposisikan dengan metode *screen printing* selanjutnya dicelupkan pada larutan *dye* β-karoten. Kemudian pelapisan bahan katalis dengan menggunakan karbon dari jelaga api lilin yang di deposisikan pada elektroda lawan FTO dengan ukuran yang telah disesuaikan dengan elektroda kerja. Selanjutnya kedua elektroda disusun menjadi susunan *sandwich*, pada salah satu elektroda ditetesi dengan larutan elektrolit KI.

Variabel bebas pada penelitian ini adalah fraksi massa (wt%) nano partikel TiO2/SnO2 dengan perbandingan 97/3, 94/6, 91/9, 88/12, dan 85/15 dalam sistem film komposit TiO2/SnO2 dengan *dye* untuk divais DSSC.

Untuk mengkarakterisasi sifat dari sampel,digunakan beberapa metode karakterisasi yaitu XRD untuk mengetahui struktur kristal dari fotoanoda dan menghitung ukuran partikel serta perangkat PECCELL untuk mengukur efisiensi sampel. Analisis hasil karakterisasi menggunakan software HSP untuk mengetahui fase yang terbentuk, Rietica untuk mengetahui struktur kristalnya dan Origin untuk menghitung ukuran kristal serta menampilkan data.

1. **Hasil dan Pembahasan**

**Analisis Struktur SnO2 dan TiO2**

Berikut disajikan data XRD untuk sampel nano SnO2 dan TiO2



**Gambar 1 Pola Diffraksi SnO2 dan TiO2 Nanopartikel**

Hasil dari analisis pola XRD untuk sampel SnO2 dan TiO2 ditampilkan pada Gambar 1. Secara umum kedua sampel adalah murni tanpa ada pengotor. Hal ini ditunjukkan dengan tidak munculnya puncak fase lain. SnO2 hasil karakterisasi pola XRD mempunyai fase rutile dengan puncak pada sudut difraksi 2*θ* = 26, 37, 38, 42, dan 51o. Berdasarkan perhitungan menggunakan rumus Scherrer menggunakan software origin diperoleh ukuran butir sebesar 28 nm. Hasil refinement *Rietica* diperoleh dengan Rp =19.84, Rwp = 25.99, χ2 = 1.615 dengan grup ruang *P42/mnm*. Parameter kisi kristal SnO2 cocok dengan $a=b=4,73 Å, c=3,18$ dengan volume kristal 72.01 $Å^{3}.$ Parameter kisi yang dimiliki oleh SnO2 hasil sintesis hampir sama dengan SnO2 no COD 969007534 yaitu sebesar $a=b=4.73Å, c=3.18 Å$3. Struktur kristal yang dimiliki oleh SnO2 adalah tetragonal dengan grup ruang.

Sampel TiO2 menunjukkan fase anatase dengan puncak intensitas difraksi pada sudut 2*θ* pada 10, 25, 37, 47, 53 dan 62o. Pola puncak ini serupa dengan TiO2 disintesis oleh [21]. Berdasarkan perhitungan menggunakan rumus Scherrer menggunakan software origin diperoleh ukuran butir sebesar 8,89 nm. Hasil refinement *Rietica* diperoleh dengan Rp = 19.20, Rwp = 26.66, χ2 = 1.210 dengan grup ruang *I41/amd* informasi parameter kisi kristal $a=b=3,80 Å, c=9,47Å$3 dengan volume kristal 136.84 $Å^{3}.$ Parameter kisi yang dimiliki oleh TiO2 hasil sintesis menunjukkan nilai yang cocok dengan TiO2 no COD 1530151 yaitu sebesar $a=b=3.78, c=9.51 Å$.

**Analisis Performa Solar Sel**

Pengukuran terhadap performa solar sel dilakukan menggunakan Peccel Solar Simulator dan diperoleh beberapa parameter yang dapat digunakan untuk menentukan kualitas sel DSSC. Parameter performa solar sel ditunjukkan pada Tabel 1. ilai efisiensi masing-masing sampel digrafikkan dalam Gambar 2 dan bentuk kurva I-V ditunjukkan pada Gambar 3

**Tabel 1 Parameter performa sel**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| % TiO2 | Isc (mA) | Jsc (mA) cm^-2 | Voc (V) | Fill Factor | Efficiency (%) | Pmax (mW) | Imax (mA) | Rs (ohm) |
| 100 | 0,065 | 0,218 | 0,882 | 0,537 | 0,17897 | 0,031 | 0,062 | 874,7117 |
| 97 | 0,063 | 0,252 | 0,802 | 0,467 | 0,16341 | 0,023 | 0,035 | 2985,013 |
| 94 | 0,046 | 0,185 | 0,888 | 0,554 | 0,15755 | 0,022 | 0,031 | 2388,087 |
| 88 | 0,040 | 0,162 | 0,708 | 0,404 | 0,11658 | 0,016 | 0,033 | 2653.418 |

Berdasarkan Tabel 1, diperoleh beberapa besaran yang dapat dijadikan parameter performa DSSC. Agar sumber energi ini dapat lebih kompetitif dengan sumber energi lain, maka perlu terus diupayakan peningkatan efisiensinya. Salah satu besaran yang menjadi parameter unjuk kerja sel surya adalah faktor pengisian (fill faktor = FF). Fill faktor sel surya merupakan besaran tak berdimensi yang menyatakan perbandingan daya maksimum yang dihasilkan sel surya terhadap perkalian antara Voc dan Isc, menurut persamaan [1]

 FF = $\frac{Vm Im}{Voc Isc}$ (1)

 dengan Vm = tegangan pada titik kerja maksimum Im = arus pada titik kerja maksimum Voc = tegangan rangkaian terbuka (open circuit voltage) . . Isc = arus hubung singkat (short circuit current) Semakin besar harga FF suatu sel surya, maka unjuk kerja sel surya tersebut semakin baik, dan akan memiliki efisiensi konversi energi yang semakin tinggi. Berdasarkan persamaan (1) besarnya FF sangat tergantung pada nilai dari perkalian Voc dan Isc.



**Gambar 2 Persentase TiO2 Terhadap Efisiensi**

Berdasarkan Gambar 2, dapat diamati nilai efisiensi dari masing-masing variasi, kenaikan massa TiO2 berbanding lurus dengan kenaikan efisiensi DSSC yang dihasilkan. Hasil ini menunjukkan bahwa TiO2 memiliki performa yang baik untuk dijadikan fotoanoda pada DSSC. Pembentukan komposit TiO2/SnO2 pada penelitian tidak meningkatkan nilai efisiensi pada DSSC. Nilai efisiensi yang ditunjukkan pada DSSC dengan fotoanoda SnO2 tanpa TiO2 sangat kecil yaitu 0,002 % dan nilai ini jauh lebih kecil jika dibandingkan dengan fotoanoda TiO2 tanpa komposit yaitu sekitar 0,179%.



**Gambar 3 Grafik I-V DSSC TiO2/SnO2**

Gambar 3 menunjukkan Grafik I-V yang dibentuk dari pengukuran. Bentuk grafik yang diperoleh sesuai dengan grafik I-V DSSC hal ini mengindikasikan bahwa DSSC telah terbentuk. Dari keempat grafik dapat diketahui bahwa nilai beda potensial (V) sampel berada pada rentang 0,65 hingga 0,85 Volt dengan nilai rapat arus 0,15 mA hingga 0,3 mA. Dapat dilihat pada sampel TiO2 88% nilai beda potensial 0,7 dengan rapat arus 0,17. Sampel TiO2 94% nilai beda potensial 0,19 dengan rapat arus 0,85. TiO2 97% nilai beda potensial 0,25 dengan rapat arus 0,8. TiO2 100% nilai beda potensial 0,23 dengan rapat arus 0,85. Semakin bertambahnya TiO2 maka semakin tinggi beda potensial yang dihasilkan pada penelitian DSSC ini.

1. **Kesimpulan**

Material foto anoda DSSC pada penelitian ini adalah TiO2 dan SnO2, berdasarkan hasil analisis menggunakan software rietica dan origin didapatkan hasil ukuran butir TiO2 dan SnO2 masing-masing 8,89 nm dan 28 nm. Variasi massa TiO2/SnO2 berpengaruh terhadap efisiensi DSSC. Pada variasi massa, efisiensi meningkat dengan bertambahnya massa TiO2. Nilai efisiensi maksimum yang dihasilkan pada 100 % TiO2 yaitu 0,18 %.

**Ucapan Terima Kasih**

Sebagian dari riset ini didanai dari hibah Insinas Pratama dengan nomor kontrak : 21.8.23/UN32.14/LT/2017 atas nama Markus Diantoro.

**Daftar Rujukan**

[1] R. Patel, J. A. Seo, J. H. Koh, J. H. Kim, and Y. S. Kang, “Dye-sensitized solar cells employing amphiphilic poly (ethylene glycol) electrolytes,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 217, no. 1, pp. 169–176, 2011.

[2] Y. Duan *et al.*, “A dye-sensitized solar cell having polyaniline species in each component with 3.1%-efficiency,” *J. Power Sources*, vol. 284, pp. 178–185, Jun. 2015.

[3] 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, Aug. 2013.

[4] S. Headley, “Youth studies Australia: an obituary,” *Youth Stud. Aust. Online*, vol. 32, no. 4, p. 1, 2013.

[5] 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, Feb. 2017.

[6] G. Richhariya, A. Kumar, P. Tekasakul, and B. Gupta, “Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 69, pp. 705–718, Mar. 2017.

[7] R. Rahimi, M. M. Moghaddas, S. Zargari, and R. Rahimi, “Synthesis of Mesoporous V-TiO2 with Different Surfactants: The Effect of Surfactant Type on Photocatalytic Properties,” in *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 702, pp. 56–61.

[8] Y. Gönüllü, G. C. M. Rodríguez, B. Saruhan, and M. Ürgen, “Improvement of gas sensing performance of TiO2 towards NO2 by nano-tubular structuring,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 169, pp. 151–160, 2012.

[9] L. Wei *et al.*, “Valence Band Edge Shifts and Charge-transfer Dynamics in Li-Doped NiO Based p-type DSSCs,” *Electrochimica Acta*, vol. 188, pp. 309–316, Jan. 2016.

[10] D. Yu, G. Zhu, S. Liu, B. Ge, and F. Huang, “Photocurrent activity of light-harvesting complex II isolated from spinach and its pigments in dye-sensitized TiO2 solar cell,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, no. 36, pp. 16740–16748, Dec. 2013.

[11] L. K. Singh and B. P. Koiry, “Natural Dyes and their Effect on Efficiency of TiO2 based DSSCs: a Comparative Study,” *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 1, Part 2, pp. 2112–2122, Jan. 2018.

[12] I. Zama, C. Martelli, and G. Gorni, “Preparation of TiO2 paste starting from organic colloidal suspension for semi-transparent DSSC photo-anode application,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 61, pp. 137–144, Apr. 2017.

[13] B. Boro, B. Gogoi, B. M. Rajbongshi, and A. Ramchiary, “Nano-structured TiO2/ZnO nanocomposite for dye-sensitized solar cells application: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, pp. 2264–2270, Jan. 2018.

[14] M. M. S. Sanad, A. E. Shalan, M. M. Rashad, and M. H. H. Mahmoud, “Plasmonic enhancement of low cost mesoporous Fe2O3-TiO2 loaded with palladium, platinum or silver for dye sensitized solar cells (DSSCs),” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 359, pp. 315–322, Dec. 2015.

[15] Q. Wali, Z. H. Bakr, N. A. Manshor, A. Fakharuddin, and R. Jose, “SnO2–TiO2 hybrid nanofibers for efficient dye-sensitized solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 132, pp. 395–404, Jul. 2016.

[16] F. Huang, D. Chen, Y. Chen, R. A. Caruso, and Y.-B. Cheng, “Mesoporous titania beads for flexible dye-sensitized solar cells,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 7, pp. 1284–1289, 2014.

[17] M. S. Su’ait, M. Y. A. Rahman, and A. Ahmad, “Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs),” *Sol. Energy*, vol. 115, pp. 452–470, May 2015.

[18] M. Grätzel, “Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 164, no. 1, pp. 3–14, Jun. 2004.

[19] P. Karthika, S. Ganesan, and M. Arthanareeswari, “Low-cost synthesized organic compounds in solvent free quasi-solid state polyethyleneimine, polyethylene glycol based polymer electrolyte for dye-sensitized solar cells with high photovoltaic conversion efficiencies,” *Sol. Energy*, vol. 160, pp. 225–250, Jan. 2018.

[20] M. Stuckelberger, R. Biron, N. Wyrsch, F.-J. Haug, and C. Ballif, “Review: Progress in solar cells from hydrogenated amorphous silicon,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, pp. 1497–1523, Sep. 2017.

[21] S. V. Ingale *et al.*, “TiO2-Polysulfone Beads for Use in Photo Oxidation of Rhodamine B,” *Soft Nanosci. Lett.*, vol. 2, no. 4, p. 67, 2012.