



SKRIPSI

PENGARUH Mg SEBAGAI DOPAN PADA CELAH ENERGI SEMIKONDUKTOR TiO_2 MELALUI STUDI EKSPERIMEN DAN KOMPUTASI

LINDA WATI OKTAVIA

NRP : 01211440000105

Dosen Pembimbing

Dr. Yuly Kusumawati, S. Si., M. Si.

DEPARTEMEN KIMIA

FAKULTAS ILMU ALAM

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA

2018



SCRIPT

**THE EFFECT OF Mg AS A DOPAN ON THE BAND GAP
SEMICONDUCTOR TiO_2 USING EXPERIMENTAL AND
COMPUTATIONAL STUDY**

**LINDA WATI OKTAVIA
NRP : 01211440000105**

**Advisor
Dr. Yuly Kusumawati, S. Si., M. Si.**

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY SCIENCE
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**

**PENGARUH Mg SEBAGAI DOPAN PADA CELAH ENERGI
SEMIKONDUKTOR TiO_2 MELALUI STUDI EKSPERIMEN
DAN KOMPUTASI**

SKRIPSI

Disusun Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh
Gelar Sarjana Program Studi S-1
Departemen Kimia
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Disusun Oleh:

LINDA WATI OKTAVIA
NRP 0121144000105

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS ILMU ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**

**PENGARUH Mg SEBAGAI DOPAN PADA CELAH ENERGI
SEMIKONDUKTOR TiO_2 MELALUI STUDI EKSPERIMEN
DAN KOMPUTASI**

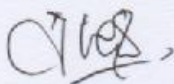
SKRIPSI

Disusun oleh:

LINDA WATLOKTAVIA
01211440000105

Surabaya, 9 Januari 2018

Menyetujui,
Dosen Pembimbing



Dr. Yuly Kusumawati, S. Si., M. Si
NIP. 19810128 200812 2 003

Mengetahui,

Kepala Departemen Kimia



Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc.
NIP. 19710616 199703 1 002

PENGARUH Mg SEBAGAI DOPAN PADA CELAH ENERGI SEMIKONDUKTOR TiO_2 MELALUI STUDI EKSPERIMEN DAN KOMPUTASI

Nama : Linda Wati Oktavia
NRP : 01211440000105
Departemen : Kimia FIA - ITS
Dosen Pembimbing : Dr. Yuly Kusumawati, S. Si., M. Si.

Abstrak

Pada penelitian ini dilakukan studi eksperimen dan komputasi untuk mengetahui pengaruh Mg terhadap celah energi TiO_2 . Pada studi eksperimen, senyawa TiO_2 dan TiO_2 -Mg disintesis menggunakan metode hidrotermal. Selanjutnya, hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD, SEM, dan UV-DRS. Hasil dari eksperimen diperoleh nilai celah energi secara berturut yaitu TiO_2 sebesar 3,1 eV, TiO_2 -Mg 0,5 mol% sebesar 2,9 eV, TiO_2 -Mg 1 mol% sebesar 2,6 eV dan TiO_2 -Mg 1,5 mol% sebesar 2,2 eV. Selain itu, pada studi komputasi dilakukan perhitungan sifat elektronik dari senyawa TiO_2 dan TiO_2 -Mg. Hasil dari perhitungan tersebut diperoleh nilai energi pada pita konduksi dan pita valensi. Nilai pita valensi untuk TiO_2 adalah sebesar -8,39 eV dan untuk pita konduksi sebesar -3,88 eV. Sedangkan tingkat energi dari Mg adalah sebesar -5,29 eV. Adanya tingkat energi dari Mg membuat *driving force* injeksi elektron dari LUMO pewarna ke pita konduksi semakin meningkat pada TiO_2 -Mg.

Kata kunci: TiO_2 , TiO_2 -Mg, celah energi, doping, komputasi

THE EFFECT OF Mg AS A DOPAN ON THE BAND GAP SEMICONDUCTOR TiO_2 USING EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL STUDY

Nama : Linda Wati Oktavia
NRP : 01211440000105
Department : Kimia FIA - ITS
Supervisor I : Dr. Yuly Kusumawati, S. Si., M. Si.

Abstract

In this research, the experimental and computational studies have been done to find out the effect of Mg addition into the band gap of TiO_2 . The experimental study, TiO_2 and TiO_2 -Mg compounds were synthesized using hydrothermal methods. Furthermore, the synthesis results are characterized by XRD, SEM, and UV-DRS. The experimental results obtained that the band gap value of TiO_2 is 3.1 eV and TiO_2 -Mg 1.5 mol% is 2.2 eV. While the computational study conducted calculations of electronic properties of the compounds TiO_2 and TiO_2 -Mg. The calculation results obtained energy value in the conduction band and valence band. The valence band for TiO_2 is -8.39 eV and for the conduction band is -3.88 eV. The energi level of Mg is -5.29 eV. The addition of Mg makes the TiO_2 -Mg conduction band lower than TiO_2 . The existance of Mg energy level makes the driving force for electrons injection from the LUMO dye is increase in the case of TiO_2 -Mg.

Keywords: TiO_2 , TiO_2 -Mg, band gap, doping, computation

KATA PENGANTAR

Dengan menyebut nama Allah yang Maha Pengasih lagi Maha Penyayang, Puji dan syukur penulis sampaikan kehadiran Allah SWT atas rahmat dan karuniaNya, sehingga naskah skripsi yang berjudul **“PENGARUH Mg SEBAGAI DOPAN PADA CELAH ENERGI SEMIKONDUKTOR TiO_2 MELALUI STUDI EKSPERIMEN DAN KOMPUTASI”** dapat terselesaikan. Ucapan terimakasih tak lupa penulis sampaikan kepada:

1. Dr. Yuly Kusumawati, S. Si., M. Si. , selaku Dosen Pembimbing yang dengan penuh kesabaran memberikan bimbingan, dan ilmunya kepada penulis dari awal proses penelitian, hingga proses penyusunan naskah skripsi.
2. Prof. Dr. Hadi Nur dan kakak-kakak mahasiswa UTM atas bimbingannya selama di Universiti Teknologi Malaysia.
3. Zjakra Vianita Nugraheni, S.Si., M.Si., selaku Dosen Wali yang telah membimbing dan memberikan arahan dalam hal akademik maupun non akademik penulis selama menempuh studi di Departemen Kimia FIA ITS.
4. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc., selaku Kepala departemen Kimia ITS atas fasilitas yang diberikan selama proses penelitian.
5. Dr. Djoko Hartanto, M.Si., selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Metalurgi, yang telah memberikan izin penggunaan laboratorium.
6. Keluarga Besar Laboratorium Kimia Material dan Metalurgi, yang telah memberikan bantuan baik berupa do'a, motivasi, dan juga ilmunya sejak awal penelitian, hingga proses penyusunan naskah skripsi.
7. Dosen dan Staff Departemen Kimia FIA ITS.
8. Keluarga besar saya, terutama Papa dan Mama saya yang telah memberikan dukungan, semangat, dan do'a yang luar biasa untuk saya.
9. Sahabat-sahabat 12 saya yang telah memberikan dukungan serta doa bagi saya.

10. Semua pihak yang telah membantu saya dalam menyelesaikan skripsi ini yang tidak mungkin saya sebutkan seluruhnya.

Semoga skripsi ini memberikan manfaat bagi penulis, pembaca, maupun mahasiswa-mahasiswa yang ingin melanjutkan penelitian lebih lanjut tentang semikonduktor

Surabaya, 29 Desember 2017

Penulis

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan.....	2
1.3 Tujuan	3
1.4 Batasan Masalah.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Dye Sensitized Solar Cell	5
2.2 Prinsip Kerja DSSC	6
2.3 Komponen DSSC	7
2.3.1 Substrat DSSC	7
2.3.2 Karakteristik TiO_2	8
2.3.3 Elektrolit.....	10
2.3.4 Elektroda	10
2.3.5 Zat warna pemeka.....	11
2.3.5.1 Zat warna pemeka alami	12
2.4 Doping TiO_2	13
2.5 Logam Mg.....	16
2.6 Hidrotermal.....	18
2.7 Teori Pada Metode Komputasi.....	19
2.7.1 Kimia Kuantum	19
2.7.2 DFT	21
2.7.3 Basis Set	23
2.8 Karakterisasi TiO_2	24
2.8.1 SEM	24
2.8.2 XRD	26
2.8.3 UV-Vis DRS	28
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	31
3.1 Alat dan Bahan.....	31
3.1.1 Alat.....	31
3.1.2 Bahan	31

3.1.3 Perangkat Keras	31
3.1.4 Perangkat Lunak	31
3.2 Prosedur Kerja Laboratorium	32
3.2.1 Sintesis TiO ₂	32
3.2.2 Sintesis TiO ₂ -Mg	32
3.3 Prosedur Kerja Komputasi	33
3.3.1 Pembuatan Model Struktur dan File Input	33
3.3.2 Optimasi Geometri	33
3.3.3 Perhitungan DFT (<i>Density Fungsional Theory</i>)	33
3.4 Karakterisasi Hasil Sintesis TiO ₂ dan TiO ₂ – Mg	33
3.4.1 X-Ray Diffraction	33
3.4.2 Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)	33
3.4.3 UV-Vis DRS	34
BAB IV Hasil dan Pembahasan	35
4.1 Sintesis TiO ₂ dan TiO ₂ -Mg	35
4.2 Karakterisasi Senyawa	36
4.2.1 Karakterisasi dengan Difraksi Sinar-X (XRD)	36
4.2.2 Karakterisasi dengan <i>Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX)	38
4.2.3 UV-Vis Difusi Reflektansi	41
4.3 Permodelan Struktur	42
4.4 Optimasi Geometri	43
4.5 Hasil Penyelidikan Panjang Ikatan	44
4.6 Penyelidikan Sifat Elektronik	45
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	49
5.1 Kesimpulan	49
5.2 Saran	49
DAFTAR PUSTAKA	51
LAMPIRAN	57
Biodata Penulis	72

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Solar Sel Dengan Zat Warna	6
Gambar 2.2 Alur Kerja sistem DSSC	7
Gambar 2.3 Skema Kerja DSSC	8
Gambar 2.4 Struktur TiO_2	9
Gambar 2.5 Diagram energi beberapa semikonduktor.....	10
Gambar 2.6 Zat warna pemeka Ruthenium	13
Gambar 2.7 Efek Doping TiO_2 pada pita konduksi dan tingkah energi fermi.....	16
Gambar 2.8 Hasil SEM Senyawa TiO_2	26
Gambar 2.9 Hasil XRD TiO_2	27
Gambar 2.10 Plot $(Ah\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$	29
Gambar 4.1 Difraktogram XRD TiO_2 anatase (a) Referensi (b) TiO_2 (c) TiO_2 -Mg 1,5	38
Gambar 4.2 Hasil SEM-EDX TiO_2	39
Gambar 4.3 Hasil SEM-EDX senyawa TiO_2 -Mg	40
Gambar 4.4 Celah Pita Energi A(TiO_2), B(TiO_2 -Mg 0,5 mol%), C(TiO_2 -Mg 1 Mol%), D (TiO_2 -Mg 1,5 mol%).....	42
Gambar 4.5 Hasil optimasi geometri TiO_2	43
Gambar 4.6 Hasil Optimasi Geometri TiO_2 -Mg.....	44
Gambar 4.7 Diagram Energi TiO_2 dan TiO_2 -Mg	46
Gambar 4.8 Celah Pita Energi TiO_2 , TiO_2 -Mg, Betanin.....	46

DAFTAR TABEL

Gambar 2.1 Sifat Fisik Mg	18
Gambar 4.2 Pita Celah TiO_2 dan TiO_2 didoping.....	41
Gambar 4.3 Panjang Ikatan TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mg}$	45

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Sel surya merupakan suatu piranti elektronik yang mampu mengkonversi energi cahaya (foton) menjadi energi listrik tanpa proses yang menyebabkan dampak buruk terhadap lingkungan. Sel surya konvensional yang diproduksi saat ini merupakan sel surya berbasis silikon. Sel surya berbasis silikon memiliki konversi energi yang tinggi, namun keterbatasan fabrikasi dan biaya yang sangat mahal mendorong peneliti mencari alternatif pengganti sel surya berbasis silikon untuk mendapatkan bahan yang murah dan mungkin memiliki efisiensi yang tinggi menandingi sel surya tersebut. Selain itu, spektrum penyerapan juga tidak terlalu lebar (Chen, dkk., 2008). Sedangkan, terdapat 22 jenis sel surya yang sudah pernah dikembangkan, salah satunya adalah *Dye Sensitized Solar Cells* (DSSCs) yang menjadi topik bahasan utama pada saat ini (Bagher, dkk., 2015).

DSSC pertama kali diperkenalkan oleh O'Regan dan Grätzel. Nanokristalin DSSCs tersebut mampu memperoleh nilai PCE (*Power Conversion Efficiency*) yang tinggi yaitu lebih dari 10% pada abad ke-19 (O'Regan dan Grätzel, 1991). Struktur DSSC terdiri dari beberapa komponen diantaranya lapisan semikonduktor, elektroda pembanding, dye dan elektrolit. Salah satu bagian yang terpenting dari suatu struktur DSSC yaitu lapisan semikonduktor. Lapisan semikonduktor dijadikan sebagai elektroda kerja yang berfungsi untuk menyerap dan meneruskan foton menjadi elektron.

Semikonduktor adalah bahan yang bersifat setengah konduktor karena celah energi yang dibentuk oleh struktur bahan ini lebih sempit dari celah energi bahan isolator tetapi lebih lebar dari celah energi bahan konduktor. (Ariswan, 2013). Salah satu semikonduktor yang sering digunakan adalah TiO_2 (Titanium dioksida). Hal ini karena TiO_2 memiliki banyak keuntungan diantaranya biaya yang murah, banyak tersedia dan tidak beracun sehingga menjadi bahan semikonduktor pilihan yang digunakan sebagai material aktif dalam sel surya (Grätzel, 2003). Selain itu,

TiO₂ memiliki efisiensi yang lebih baik dibandingkan bahan lainnya seperti Tin Dioxide (SnO₂) dan Zinc Oxide (ZnO) (Hastuti, 2012) karena TiO₂ dapat menyerap panjang gelombang dalam rentang yang cukup lebar. Adanya proses rekombinasi pada permukaan TiO₂ dapat mempengaruhi efisiensi DSSC.

Berbagai usaha untuk menaikkan kinerja semikonduktor TiO₂ telah banyak diteliti. Salah satu usaha tersebut dengan melakukan pendopingan dengan menggunakan beberapa logam transisi pada ruang antar partikel TiO₂. Seperti halnya dengan penelitian oleh Liu, 2014 yang mana menggunakan logam Mg sebagai dopan pada semikonduktor TiO₂ sebagai langkah untuk meningkatkan transfer muatan dan mengurangi laju rekombinasi muatan (Liu, 2014). Selain itu, pada penelitian Duan, dkk., 2013 menggunakan logam Zn+Mg sebagai dopan pada semikonduktor TiO₂. Penambahan Zn+Mg menunjukkan nilai driving force yang meningkat yang mempengaruhi transpor elektron lebih cepat pada semikonduktor TiO₂ (Duan, dkk., 2013).

Melihat beberapa usaha yang telah dilakukan penelitian sebelumnya, maka pada penelitian ini berupaya mengembangkan lebih lanjut dengan melakukan sintesis TiO₂ yang didoping dengan logam Mg dengan didukung oleh perhitungan komputasi dengan metode DFT untuk diperoleh nilai celah energi. Selain itu pada penelitian ini diharapkan dapat memaparkan struktur semikonduktor melalui karakterisasi pada XRD, SEM, dan perhitungan panjang ikatan TiO₂ dibandingkan dengan TiO₂-Mg. Pada metode perhitungan DFT akan didapati nilai energi pada pita valensi dan energi pada pita konduksi. Dengan demikian akan diperoleh nilai celah energi melalui metode perhitungan DFT dan dapat sebagai penunjang nilai celah energi melalui plot absorpsi.

1.2 Permasalahan

TiO₂ merupakan semikonduktor yang banyak digunakan dalam aplikasi DSSC. Tetapi TiO₂ mengalami rekombinasi antara elektron yang disuntikkan ke zat warna sehingga menyebabkan pengurangan nilai tegangan rangkaian terbuka (Voc) dibandingkan dengan nilai teoretis. (Liu, 2014). Banyak penelitian penelitian

yang berupaya meningkatkan kinerja semikonduktor TiO_2 melalui pendopongan TiO_2 . Dengan demikian, pada penelitian ini berupaya mengembangkan lebih lanjut dengan melakukan sintesis TiO_2 yang didoping dengan logam Mg dengan didukung oleh perhitungan komputasi dengan metode DFT untuk mendapatkan nilai celah energi.

1.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh logam Mg sebagai dopan terhadap celah energi semikonduktor TiO_2 baik secara eksperimen maupun komputasi. Serta melihat potensinya untuk aplikasi DSSC. Selain itu dapat diketahui pengaruh logam Mg untuk menaikkan *driving force* yang mempengaruhi transfer elektron yang semakin kuat melalui perhitungan DFT secara komputasi.

1.4 Batasan Masalah

Modifikasi konsentrasi logam Mg sebagai dopan pada lapisan TiO_2 yaitu 0,5 mol%, 1 mol% dan 1,5 mol %. Perhitungan secara komputasi dengan metode DFT (*Density Functional Theory*). Adapun sifat elektronik yang diperhitungkan adalah celah energi TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mg}$, dan perubahan jarak panjang ikatan TiO_2 .

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB II

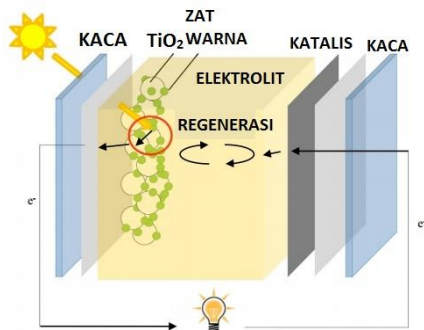
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Dye Sensitized Solar Cell

Dye Sensitized Solar Cell ini pertama kali ditemukan oleh Michael Gratzel dan Brian O'Regan pada tahun 1991 di École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Swiss. *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) telah menjadi salah satu topik penelitian yang dilakukan intensif oleh peneliti di seluruh dunia. DSSC merupakan terobosan pertama dalam teknologi sel surya sejak sel surya silikon. Berbeda dengan sel surya konvensional, DSSC adalah sel surya fotoelektrokimia menggunakan elektrolit sebagai medium transport muatan (Gratzel, 1998).

Sel surya nanokristal TiO_2 tersensitisasi dye dikembangkan sebagai konsep alternatif bagi piranti fotovoltaiik konvensional berbasis silikon. Sistem sel surya ini pertama kali dikembangkan oleh Grätzel sehingga disebut juga sel Grätzel. Beberapa keuntungan sistem sel surya ini adalah proses fabrikasinya lebih sederhana tanpa menggunakan peralatan rumit dan mahal sehingga biaya fabrikasinya lebih murah. Efisiensi konversi sistem sel surya tersensitisasi dye telah mencapai 10-11%. Namun, sel surya ini memiliki kelemahan yaitu stabilitasnya rendah karena penggunaan elektrolit cair yang mudah mengalami degradasi atau kebocoran (Huang, 2015).

Sel surya TiO_2 tersensitisasi dye terdiri dari lapisan nanokristal TiO_2 berpori sebagai fotoanoda, dye sebagai fotosensitizer, elektrolit redoks dan elektroda lawan (katoda) yang diberi lapisan katalis. Struktur sel surya ini berbentuk struktur sandwich, dimana dua elektroda yaitu elektroda TiO_2 tersensitisasi dye dan elektroda lawan mengapit elektrolit. Berbeda dengan sel surya silikon, pada sel surya tersensitisasi dye, foton diserap oleh dye yang melekat pada permukaan partikel TiO_2 . Dalam hal ini dye bertindak sebagai donor elektron yang diaktifkan ketika menyerap cahaya, dengan prinsip kerja yang menyerupai klorofil pada proses fotosintesis (Gratzel, 1998).



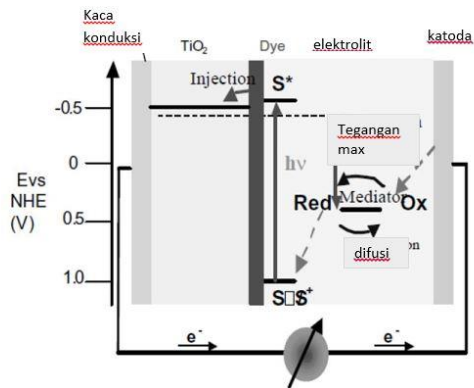
Gambar 2.1 Solar Sel dengan Pemeka Zat Warna Organik (Baso dkk, 2014)

2.2 Prinsip Kerja DSSC

Prinsip kerja DSSC didasarkan pada energi kinetik dari reaksi transfer elektron. Mekanisme fotoelektro-kimia yang terjadi selama transfer elektron di dalam DSSC yaitu elektron zat warna tereksitasi saat penyerapan energi photon dari energi matahari. Saat itu, elektron tereksitasi dari molekular orbital terisi tertinggi (*High Occupied Molecular Orbital* = HOMO) ke orbital kosong terendah (*Lowest Unoccupied molecular Orbital* = LUMO). Selanjutnya penginjeksian elektron bebas ke dalam pita konduksi dari TiO_2 dan TCO dan menghasilkan molekul zat warna (D). Elektron mencapai lapisan katalis (Pt atau C) dan penggabungan dengan *hole* di dalam elektrolit, dalam pembentukan tri iodida (I_3^-) untuk memproduksi ion iodida (I^-) melalui reaksi redoks. Muatan negatif dari I^- bereaksi dengan molekul zat warna teroksidasi (D^+). Aliran elektron tersebut dapat digambarkan sebagai berikut:



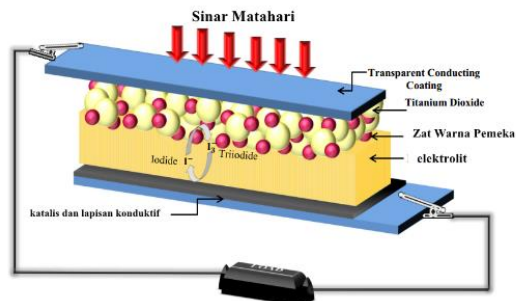
(Widodo, 2013)



Gambar 2.2 Alur Kerja system DSSC (Grätzel, 2003)

2.3 Komponen DSSC

Material penyusun Dye Sensitized Solar cell (DSSC) antara lain elektroda kerja yang terdiri dari substrat kaca Indium Tin Oxide (ITO), Titanium Dioksida (TiO_2), dye alami dan elektroda pembanding (elektroda karbon) yang terdiri dari substrat dan karbon / grafit, dan elektrolit diantara kedua elektroda.



Gambar 2.3 Skema kerja DSSC (E. Stathatos, 2011)

2.3.1 Substrat DSSC

Substrat yang digunakan pada DSSC yaitu jenis TCO (*Transparent Conductive Oxide*) yang merupakan kaca transparan konduktif. Material substrat itu sendiri berfungsi sebagai badan

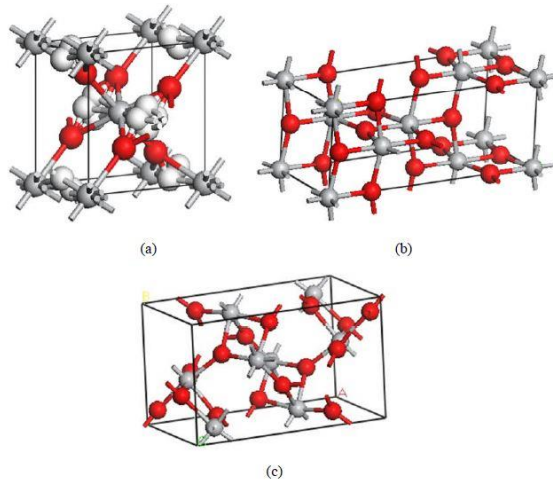
dari sel surya dan lapisan konduktifnya berfungsi sebagai tempat muatan mengalir. Material yang umumnya digunakan yaitu flourine-doped tin oxide ($\text{SnO}_2\text{:F}$ atau FTO) dan indium tin oxide ($\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ atau ITO) hal ini dikarenakan dalam proses pelapisan material TiO_2 kepada substrat, diperlukan proses sintering pada temperatur 400 °C -500 °C dan kedua material tersebut merupakan pilihan yang cocok karena tidak mengalami defect pada range temperatur tersebut.

2.3.2 Karakteristik TiO_2

TiO_2 merupakan bahan semikonduktor yang bersifat inert, stabil terhadap fotokorosi dan korosi oleh bahan kimia. Lapisan TiO_2 memiliki bandgap yang tinggi ($>3\text{eV}$) dan memiliki transmisi optik yang baik. Penggunaan TiO_2 diantaranya untuk manufaktur elemen optik. Selain itu TiO_2 berpotensi pada aplikasi divais elektronik seperti DSSC dan sensor gas. Untuk aplikasinya pada DSSC, TiO_2 yang digunakan umumnya berfasa anatase karena mempunyai kemampuan fotoaktif yang tinggi. TiO_2 dengan struktur nanopori yaitu ukuran pori dalam skala nano akan menaikkan kinerja sistem karena struktur nanopori mempunyai karakteristik luas permukaan yang tinggi sehingga akan menaikkan jumlah dye yang teradsorb yang implikasinya akan menaikkan jumlah cahaya yang terabsorb.

TiO_2 memiliki 3 bentuk struktur Kristal yaitu, anatase, rutile dan brookite. Berbeda dengan struktur anatase dan rutile, struktur Kristal brookite sulit untuk di preparasi sehingga pada umumnya yang sering digunakan reaksi fotokatalitik adalah struktur anatase dan rutile. Secara fotokatalitik, struktur anatase menunjukkan aktivitas yang lebih baik dari segi kereaktifan dibandingkan struktur rutile. Struktur anatase memiliki luas permukaan serbuk yang lebih besar serta ukuran partikel yang lebih kecil daripada struktur lainnya. Anatase muncul pada rentang suhu pemanasan dekomposisi senyawa titanium (400-650 °C). Selain itu bandgap energy anatase lebih besar daripada rutile. Letak pita konduksi anatase lebih tinggi sehingga mampu menghasilkan superoksida serta mereduksi hydrogen menjadi air lebih baik. Hal inilah yang

membuat struktur anatase memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi. Dibawah ini gambar struktur anatase

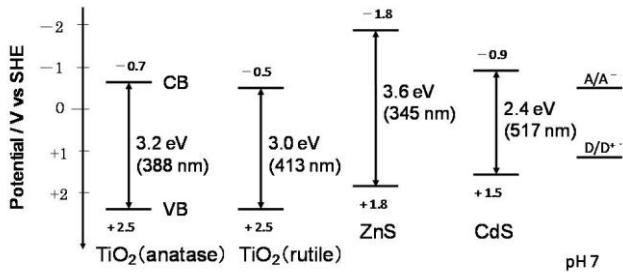


Gambar 2.4 Struktur TiO_2 (a) rutile (b) anatase dan (c) brookite (Kusumawati, 2015)

Perbedaan struktur polimorf dari TiO_2 (anatase, brookit dan rutile) menyebabkan adanya perbedaan sifat. Berdasarkan ketiga polimorf TiO_2 , anatase merupakan fase yang banyak digunakan dalam literatur DSSC karena konduktivitasnya yang baik (Hagfeldt, dkk., 2010; Reyes-Coronado, dkk., 2008). Selain itu, permukaan anatase (101) memiliki energi permukaan yang paling rendah yang akan membantu adsorpsi zat warna (Fisher, dkk., 2000). Terdapat beberapa data pada DSSC yang menggunakan fasa rutile. DSSC berbasis fasa rutile telah menarik beberapa perhatian karena potensi biaya produksinya yang murah dan keunggulan karakteristik persebaran cahaya yang dapat berguna untuk penyerapan cahaya matahari (Bisquert & Vihrenko, 2004; Magne, dkk., 2011; Thomas & Syres, 2012).

Selain TiO_2 , ada semikonduktor lain yang memiliki potensi untuk digunakan karena sifat elektroniknya mirip dengan TiO_2 . Gambar 2.5 menunjukkan diagram energi dari semikonduktor

alternatif bersama tingkat energi dari beberapa pasangan redoks (Gong, dkk., 2012). ZnO merupakan semikonduktor yang paling banyak diteliti setelah TiO₂.



Gambar 2.5 Diagram celah energi beberapa semikonduktor (Kohtani, dkk, 2012)

2.3.3 Elektrolit

Elektrolit yang digunakan pada DSSC terdiri dari iodine (I⁻) dan triiodide (I₃⁻) sebagai pasangan redoks dalam pelarut. Karakteristik ideal dari pasangan redoks untuk elektrolit DSSC yaitu : potensial redoksnya secara termodinamika berlangsung sesuai dengan potensial redoks dari dye untuk tegangan sel yang maksimal, memiliki kestabilan yang tinggi baik dalam bentuk tereduksi dan teroksidasi dan inert terhadap komponen lain pada DSSC (Grätzel, Michael, 2003).

2.3.4 Elektroda

Penggunaan oksida semikonduktor dalam fotoelektrokimia dikarenakan kestabilannya menghadapi fotokorosi. Selain itu lebar pita energinya yang besar (3,2 – 3,8 eV), dibutuhkan dalam DSSC untuk transparansi semikonduktor pada sebagian besar spektrum cahaya matahari. Selain semikonduktor TiO₂, yang digunakan dalam penelitian ini, semikonduktor lain yang digunakan yaitu ZnO, CdSe, CdS, WO₃, Fe₂O₃, SnO₂, Nb₂O₅, dan Ta₂O₅. Namun TiO₂ masih menjadi material yang sering digunakan karena efisiensi DSSC menggunakan TiO₂ masih belum tertandingi. Di

alam umumnya TiO_2 mempunyai tiga fasa yaitu rutil, anatase, dan brookite. Fasa rutil dari TiO_2 adalah fasa yang umum dan merupakan fasa yang disintesis dari mineral ilmenite melalui proses Becher. Pada proses Becher, oksida besi yang terkandung dalam ilmenite dipisahkan dengan temperatur tinggi dan juga dengan bantuan gas sulfat atau klor sehingga menghasilkan TiO_2 rutil dengan kemurnian 91-93%. Titania pada fasa anatase umumnya stabil pada ukuran partikel Universitas Sumatera Utara kurang dari 11 nm, fasa brookite pada ukuran partikel 11 – 35 nm, dan fasa rutil diatas 35 nm. Untuk aplikasinya pada DSSC, TiO_2 yang digunakan umumnya berfasa anatase karena mempunyai kemampuan fotoaktif yang tinggi. Selain itu TiO_2 dengan struktur nanopori yaitu ukuran pori dalam skala nano akan menaikkan kinerja sistem karena struktur nanopori mempunyai karakteristik luas permukaan yang tinggi sehingga akan menaikkan jumlah dye yang teradsorpsi yang implikasinya akan menaikkan jumlah cahaya yang terabsorpsi (Zhang,H dan Banfield,J.F, 2000).

2.3.5 Zat warna pemeka

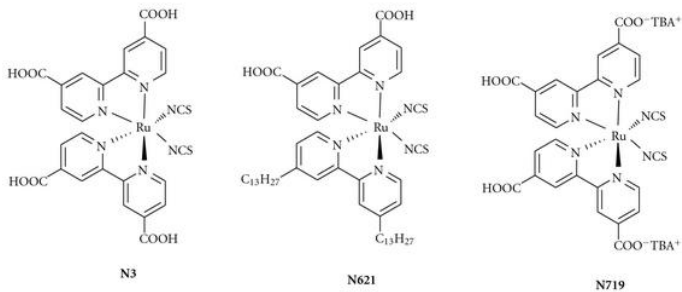
Proses fotosintesis pada tumbuhan telah membuktikan adanya senyawa pada tumbuhan yang dapat digunakan sebagai dye. Zat-zat tersebut ditemukan pada daun atau buah, yaitu antosianin, klorofil, dan xantofil. Peneliti telah membuktikan bahwa klorofil dan xantofil dapat tereksitasi dengan adanya penyinaran pada penerapan dyes. Sebagai hasil pengembangannya, peneliti telah mendapatkan efisiensi konversi energi yang lebih baik pada turunan dyes klorofil tersebut karena memiliki gugus carboxylate. Klorofil banyak terdapat pada tumbuhan hijau, salah satunya *Amaranthus Hybridus L.* atau daun bayam, adalah pigmen pemberi warna hijau pada tumbuhan. Senyawa ini yang berperan dalam proses fotosintesis tumbuhan dengan menyerap dan mengubah tenaga cahaya menjadi tenaga kimia. Klorofil adalah pigmen utama dalam fotosintesis, lebih banyak menyerap cahaya biru dan merah, dimana pigmen asesoris seperti karotenoid dan fikobilin dapat meningkatkan penyerapan spectrum hijaubiru dan

kuning. Sifat atraktif pada pigmen fotosintetik diaplikasikan seperti sensitizer pada solar sel (Nygren, 2011).

2.3.5.1 Zat warna pemeka alami

Zat warna-pemeka merupakan salah satu komponen penting dari DSSC sebagai penangkap sinar dan menghasilkan elektron-elektron tereksitasi untuk dialirkan ke semikonduktor (A Yela, 2011). Efisiensi kinerja dari zat pemeka memiliki persyaratan; (1) memiliki gugus yang dapat mengikatkan zat warna pada permukaan material semikonduktor, (2) posisi HOMO dan LUMO yang tepat untuk injeksi muatan ke dalam semikonduktor dan regenerasi zat warna dari elektrolit, (3) tingginya koefisien molar ekstingsi pada wilayah serapan cahaya visible dan IR-dekat dan (4) baiknya kestabilan cahaya dan kelarutan (Ye, 2015).

Selama ini, zat warna pemeka yang digunakan adalah logam Ru. Zat pewarna standar yang digunakan dalam DSSC tradisional adalah tris(2,2'-bipyridyl-4,4'-karboksilat) ruthenium(II) (N3 dye). N3 dan N719 pewarna mengandung empat dan dua foton, masing-masing pewarna tersebut dapat menyerap cahaya matahari dan melakukan transfer muatan. Selain itu terdapat tri (cyanato-2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylate) Ru (II) (pewarna hitam), yang luas sensitivitasnya sekitar 100 nm lebih jauh ke dalam wilayah inframerah (IR) jika dibandingkan dengan respon dari pewarna N3. Karena itu, banyak peneliti telah mempelajari Ru bipyridyl kompleks sebagai fotosensitizer untuk reaksi fotokatalitik homogen dan sistem dye-sensitisasi. Namun, kompleks ini juga memiliki kelemahan yaitu, biaya tinggi dan kebutuhan untuk teknik persiapan yang canggih.



Gambar 2.6 Zat warna pemeka Ruthenium

Selain itu penggunaan Ru memiliki efek samping yang ditimbulkan pada lingkungan, menjadi hambatan ketika akan diimplementasikan dalam skala besar, sehingga diperlukan suatu zat pemeka dari alam yang jumlahnya tak terbatas serta ramah lingkungan. Oleh sebab itu, dibutuhkan zat pewarna baru yang lebih ramah lingkungan dan jumlahnya tidak terbatas yaitu, zat warna pemeka alami sebagai solusi untuk mengatasi permasalahan di atas.

Pewarna alami adalah alternatif untuk DSSC organik yang dinilai mahal. Efisiensi energi surya secara keseluruhan dari pewarna alami yang diekstrak dari pigmen yang mengandung anthocyanin dan karotenoid telah dibuktikan di bawah 1%. Antosianin berwarna oranye-merah, merah-ungu (sensitisasi semikonduktor celah pita lebar) dan kurkumin kuning adalah komponen utama dalam pewarna alami yang diperoleh dari produk-produk alami. Pigmentasi tanaman terjadi karena struktur elektronik dari pigmen, dan paparan cahaya menerangi memodifikasi panjang gelombang yang baik ditransmisikan atau dipantulkan oleh jaringan tanaman.

2.4 Doping TiO₂

Cara efektif untuk memodifikasi sifat elektronik TiO₂ adalah doping, (Hoye, dkk, 2013) dengan menyisipkan beberapa pengotor dengan cara disengaja ke dalam kisi TiO₂. Dalam sel surya silikon,

doping adalah metode yang sering digunakan untuk memperbaiki konduktivitas. Hal ini memiliki dampak terutama pada kenaikan muatan bebas dan konduktivitas, dengan adanya sumbangan elektron untuk dopan dengan valensi lebih tinggi daripada material asli (*doping* tipe-n), atau dopan yang memiliki ruang kosong dengan valensi lebih rendah (*doping* tipe-p). Dalam kasus TiO_2 , mekanismenya jauh lebih rumit karena sifat defisien TiO_2 yang buruk dan *doping* terutama mempengaruhi keadaan perangkap dan struktur elektronik TiO_2 , yang diilustrasikan oleh perbaikan yang dilakukan oleh doping dengan unsur valensi yang sama dengan material ion TiO_2 murni (Duan dkk, 2012). Doping dapat dicapai dengan mengganti kation Ti^{4+} atau anion O^{2-} . Dopan kationik biasanya menggunakan logam, sedangkan dopan anionik menggunakan nonlogam. Karena tepi bawah pita konduksi terdiri dari pita Ti^{4+} 3d, menggantikan Ti^{4+} dengan kation yang berbeda diharapkan dapat mempengaruhi struktur pita konduksi secara signifikan. Pita valensi bagian tepi atas terdiri dari pita O^{2-} 2p dan mengganti O^{2-} oleh anion yang berbeda mempengaruhi energi pita valensi.

Radius atom dari dopan seharusnya tidak berbeda jauh dari ion yang digantikannya untuk mencegah distorsi kisi. Karena molekul pewarna berlabuh pada atom Ti, penggantian Ti dengan kation lain juga mempengaruhi adsorpsi zat warna karena perbedaan kekuatan pengikat antara pewarna dan dopan, atau karena dopan menginduksi kekosongan oksigen (Meng dkk, 2010). Dopan sering menghambat laju pertumbuhan TiO_2 dengan menghasilkan partikel yang lebih kecil (Brinker, 1990). Ini dalam banyak kasus bermanfaat karena rakitan yang dibuat dari partikel yang lebih kecil memiliki luas permukaan yang lebih besar per volume material mesopori TiO_2 dibandingkan dengan rakitan partikel besar. Luas permukaan yang meningkat mengakomodasi lebih banyak pewarna, yang menyebabkan penyerapan dan kerapatan cahaya lebih tinggi.

Keuntungan utama penyerapan cahaya tinggi adalah bahwa film tipis dapat digunakan dalam perangkat fotovoltaiik, sehingga mengurangi rekombinasi, yang menguntungkan J_{SC} dan V_{OC} .

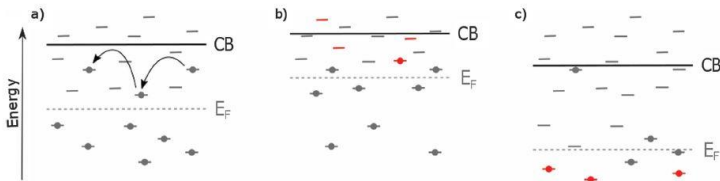
Morfologi merupakan faktor lebih lanjut yang mempengaruhi sifat TiO_2 . Struktur satu dimensi seperti nanotube memiliki muatan muatan superior di atas rakitan nanopartikel, namun memiliki luas permukaan kurang dan dengan demikian menyerap lebih sedikit pewarna. Ini menyiratkan bahwa struktur satu dimensi akan lebih diuntungkan dari dopan yang meningkatkan adsorpsi zat warna, sedangkan rakitan nanopartikel akan mendapatkan keuntungan lebih dari doping yang menyebabkan peningkatan muatan transportasi. Sumber dopan juga dapat mempengaruhi keefektifan doping dan telah ditunjukkan bahwa sumber organik menghasilkan kinerja yang lebih baik daripada garam anorganik (Duan dkk, 2013).

Selanjutnya, doping mempengaruhi transisi fase anatase ke rutil (Ahmad dkk, 2008). Faktor di atas mempersulit studi efek doping. Pada sifat elektronik TiO_2 karena sulit untuk membedakan dan mengukur apakah perbaikan disebabkan oleh peningkatan penyerapan atau efek elektronik. Dopan dapat diperkenalkan ke dalam kisi TiO_2 dengan beberapa cara:

1. Metode yang paling umum adalah mencampur prekursor dopan dengan larutan prekursor TiO_2 . Metode ini dapat digunakan dalam sol-gel, hidrotermal, solvothermal, pirolisis semprot, deposisi lapisan atom, deposisi elektrokimia, sonokimia, metode microwave dan metode electrospinning (Nah, dkk, 2010).
2. Untuk pengendapan laser berdenyut prekursor dopan dicampur dengan prekursor titanium dan ditekan untuk membentuk disk yang dapat digunakan sebagai target laser (Noh, dkk, 2009 ; Lee dkk, 2009).
3. Dengan merendam struktur TiO_2 akhir menjadi larutan elektrolit yang mengandung dopan dan menerapkan voltase untuk menghilangkan secara elektrokimia TiO_2 (Alarco'n, 2007).

Untuk anodisasi dan oksidasi termal, paduan Ti-dopan dapat digunakan. (Mor dkk, 2006; Yang dkk, 2011). Dalam beberapa kasus, co-doping dengan dua atau lebih dopan diterapkan untuk meningkatkan kinerja perangkat lebih lanjut. Setiap dopan secara

terpisah dapat meningkatkan sifat perangkat (Ko, dkk, 2005). Satu dopan dapat memperkuat efek dopan lainnya, (Zhang dkk, 2011). atau satu dopan dapat menangkal beberapa efek merugikan yang disebabkan oleh dopan lainnya (Berglund dkk, 2013).



Gambar 2.7 Efek doping TiO_2 pada pita konduksi dan tingkat fermi. Kondisi diinduksi doping ditunjukkan dengan warna merah.(a) Pada TiO_2 murni, (b) *n-doping* (c) *p-doping*

2.5 Logam Mg

Magnesium adalah salah satu jenis logam yang dikategorikan logam ringan, di antara beberapa logam ringan yang biasa digunakan dalam struktur. Magnesium termasuk unsur yang berlimpah yang ada di bumi, sekitar 2 % terdapat pada kulit bumi dan terlarut di dalam air laut dengan konsentrasi rata-rata 0,13 %. Magnesium ditemukan dalam 60 jenis mineral, di antaranya hanya dolomit, magnesit, dan carnalit, yang biasa dijadikan produk komersial (Padmanaban, 2011).

Magnesium adalah unsur kimia dalam tabel periodik yang memiliki simbol Mg dan nomor atom 12 serta berat atom 24,31. Adapun sifat fisik magnesium berikut ini;

Tabel 2.1 Sifat fisik logam Mg

Sifat Fisik Magnesium	
Titik Cair, K	922 K
Titik Didih, K	1380 K
Energy Ionisasi	738 kJ/mol
Kerapatan Massa	1,74 g/cm ³
Jari-jari atom	1,6 Å
Kapasitas panas	1,02 J/gK
Potensial Ionisasi	7,646 Volt
Konduktivitas Kalor	156 W/mK
Entalpi Penguapan	127,6 kJ/mol
Entalpi Pembentukan	8,95 kJ/mol

Sumber: MSDS Science Lab

Pada *doping* TiO₂ elektron luar dari logam dalam kelompok ini terdiri dari elektron s yang dapat dengan mudah disumbangkan, sehingga membuat logam ini menjadi dopan kationik yang menarik untuk TiO₂. Logam alkali bumi yang telah digunakan untuk doping TiO₂ adalah magnesium

V_{OC} yang tinggi hingga 1,2 V dicapai dengan doping TiO₂ dengan Mg²⁺. Sebuah studi yang lebih rinci menunjukkan bahwa Mg²⁺ diperkenalkan sebagai substitusi dan mengurangi ukuran partikel. Spektroskopi serapan sinar UV / Vis menunjukkan pelebaran celah pita yang mengindikasikan pergeseran ke atas pita konduksi. Hal ini menyebabkan peningkatan V_{OC}, namun karena injeksi elektron yang berkurang dan masa pakai J_{SC} berkurang. Peralatan Mg tidak menunjukkan efek pada celah pita optik atau V_{OC}. Ada pergeseran positif dalam V_{FB}, menunjukkan penurunan di tingkat fermi dan pita konduksi (Gambar 2.7 c), dan peningkatan situs rekombinasi, yang dapat dikompensasikan dengan transportasi elektron lebih cepat. Transportasi lebih cepat, dikombinasikan dengan injeksi elektron yang disempurnakan karena pergeseran pita konduksi menghasilkan peningkatan J_{SC}.

2.6 Hidrotermal

Metode hidrotermal merupakan salah satu diantara berbagai macam teknik kristalisasi dan menjadi salah satu bagian terpenting pada penelitian ini. Tujuannya tak lain untuk mendapatkan tingkat kristalinitas yang tinggi pada lapisan tipis ZnO. Metode ini memiliki banyak keuntungan diantaranya:

1. Mampu menghasilkan produk kristal homogen yang dapat dicapai pada temperatur yang cukup rendah (dibawah 150°C) dengan derajat kristalinitas yang tinggi.
2. Dapat mengurangi penggumpalan (agglomeration) di antara partikel.
3. Mampu menghasilkan distribusi ukuran partikel yang relatif seragam (narrow)
4. Morfologi partikel yang terkontrol dan kemurnian produk yang tinggi.

Pertumbuhan kristal ini terjadi di dalam sebuah alat yang terbuat dari tabung baja yang dinamakan autoclave. Umumnya alat ini berupa silinder berdinding tebal yang memiliki hermetic seal dengan tujuan tahan terhadap temperatur tinggi serta tekanan dalam periode waktu tertentu. Pencegahan terhadap terjadinya reaksi antara dinding bagian dalam dengan zat yang dimasukkan, maka autoclave ini harus inert terhadap larutan (solvent). Hal ini sangat penting untuk diperhatikan, terlebih lagi dalam beberapa kasus zat yang dimasukkan bersifat korosi. Pencegahan korosi ini, umumnya autoclave diberi tambahan berupa protective- insert. Insert ini dapat terbuat dari tembaga, perak, emas, titanium, platina, kaca, kuarsa atau teflon, tergantung temperatur yang akan digunakan (Yuwono et al., 2004).

Pada metode hidrotermal terdapat perlakuan pada material setelah mengalami proses sol-gel dengan tujuan meningkatkan kristalinitas dari partikel tersebut. Pada proses ini material M-O-M yang terbentuk pada tahapan polimerisasi diputus ikatannya oleh uap air, kemudian hasil dari aksi tersebut menghasilkan semakin banyak Ti-OH yang lebih flexible dan memicu terjadinya proses penyusunan ikatan Ti-O-Ti kembali yang lebih teratur sehingga memfasilitasi terbentuknya kristal.

2.7 Teori Pada Metode Komputasi

2.7.1 Kimia Kuantum

Kimia kuantum merupakan teori untuk menghitung energi molekul atau sifat lain seperti sifat magnetik, optik dan termal dari suatu sistem. Persamaan Schrödinger dapat dipertimbangkan sebagai jantung dari kimia kuantum dikarenakan solusinya yang secara teori dapat menjawab banyak pertanyaan tentang sifat molekul melalui persamaan berikut (Schrödinger, 1926):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.5)$$

$\hat{H}$ (Hamiltonian operator) merupakan operator untuk sistem molekular yang terdiri dari M (nuklei) dan N (elektron) dalam medan magnet dan elektrik. $\hat{H}$ adalah operator diferensial yang menggambarkan total energi. Untuk suatu sistem yang mengandung M inti atom dan N elektron, dinyatakan dengan persamaan berikut:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.6)$$

Simbol pada persamaan 2.6 menggambarkan; 1) energi kinetik elektron; 2) energi kinetik inti; 3) interaksi elektrostatik antara inti atom dan elektron; dan 4) potensial tolakan dikarenakan interaksi elektron-elektron dan inti-inti. A dan B adalah indeks dari inti M; dimana i dan j untuk elektron N. ∇_i^2 merupakan operator Laplacian, biasanya dalam koordinat Kartesian:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.7)$$

E merupakan energi dan ψ adalah bilangan gelombang dari elektron dalam sistem. Akibat dari massa nuklei lebih besar dibanding elektron adalah gerak nuklei lebih lambat dibanding dengan elektron. Maka dapat diasumsikan bahwa energi kinetik

dari nuklei adalah nol dan potensial akibat repulsi nukleus-nukleus hampir konstan (Kusumawati, 2015). Pendekatan tersebut pertama kali dikenalkan oleh Born-Oppenheimer pada tahun 1927.

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{iA}} \quad (2.8)$$

Persamaan Schrodinger dan perkiraan Born-Oppenheimer merupakan dua konsep dasar dalam kimia kuantum. Sayangnya, hingga saat ini, persamaan ini tetap dapat dipecahkan secara analitik hanya pada beberapa kasus dengan jumlah elektron yang terbatas. Fakta ini telah mendorong banyak peneliti untuk mengembangkan metode numerik baru dalam rangka untuk menghitung struktur elektronik suatu sistem yang berbeda ukuran. Tiga jenis utama pendekatan komputasi yang paling sering digunakan untuk perhitungan adalah:

1. Metode *ab-initio*: menyelesaikan persamaan Schrödinger menggunakan pendekatan matematis. Metode ini berdasarkan pada mekanika kuantum dan beberapa parameter umum seperti kecepatan cahaya, massa inti dan elektron serta konstanta Planck. Pendekatan *Hartee-Fock* (HF), merupakan pendekatan pertama yang mengganti fungsi gelombang N-elektron dengan hasil anti-simetris (determinan *slater*) dari fungsi gelombang satu elektron N (untuk *fermions*) atau dengan permanen tunggal dari orbital spin N (untuk *bossons*) (Koch dan Holthausen, 2001; Kusumawati, 2015). Metode HF tetapi memiliki kerumitan seperti dalam perhitungan nilai HF pada orbital atom dalam keadaan dasar serta cara penyelesaian secara iterative dalam kerangka SCF yang mana diperlukan integrase persamaan diferensial nilai eigen untuk masing-masing electron secara berulang (Tjia,2012).
2. Metode semi-empiris, penyelesaian persamaan Schrödinger melalui parameter data eksperimen. Metode pertama dikenalkan pada tahun 1965 oleh Pople dkk. melalui semua elektron valensi metode semi empiris SCF-MO (*Self-Consistent-Field Molecular-Orbital*). Kemudian, 3 metode

semi empiris lebih terkenal telah dikembangkan, yaitu MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*), AM1 (*Austin Model 1*) dan PM3 (*Parameterized Model number 3*) (Thiel, 2005). Pada sistem yang sama, metode semi empiris lebih tidak memerlukan komputasi dibanding metode *ab-initio* (Kusumawati, 2015).

3. Teori fungsional densitas (*density functional theory* atau yang disingkat DFT), metode ini menggunakan pendekatan matematika seperti metode *ab-initio*. DFT merupakan metode yang berdasar pada distribusi elektron (sistem fungsi massa jenis elektron) sama seperti metode *ab-initio*, DFT menggunakan perkiraan matematis. Namun, DFT diperoleh dari distribusi elektron (sistem fungsi densitas elektron). (Kusumawati, 2015).

2.7.2 DFT

Teori fungsional densitas/kepadatan (*density functional theory*) merupakan teori untuk mempelajari perilaku-perilaku keadaan dasar sistem-sistem elektron (*electronic systems*) melalui prinsip variasi. DFT dimungkinkan untuk mempelajari berbagai perilaku suatu sistem melalui besaran densitas (kepadatan) yang hanya bergantung pada titik dalam ruang. Dalam hal ini, energi total sistem merupakan fungsional dari kepadatan. (Eko,2012).

Hal yang membedakan DFT dari fungsi gelombang sebelumnya adalah penggambaran keadaan dasar dari interaksi gas elektron. Konsep tersebut dikembangkan oleh Hohenberg, Kohn, dan Sham pada tahun 1964 dan 1965. Hohenberg dan Kohn (HK) menetapkan teori pertama dalam satu gambaran, yang merupakan hubungan antara potensial ($v(r)$), densitas partikel ($\rho(r)$) dan fungsi gelombang keadaan dasar (ψ_0).

$$\rho(r) \leftrightarrow v(r) \leftrightarrow \psi_0 \quad (2.9)$$

Berdasarkan teori pertama tersebut, jika densitas elektron pada keadaan dasar telah diketahui maka akan diperoleh sifat-sifat molekul. Penentuan densitas elektron pada keadaan dasar

menggunakan teori HK-2, yang menyatakan bahwa densitas elektron pada keadaan dasar sama dengan energi minimum.

$$E_v[\rho] = (\psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{W} | \psi[\rho]) \geq E_0 \quad (2.10)$$

$\hat{T}, \hat{V}$ dan $\hat{W}$ merupakan operator energi untuk energi kinetik, potensial eksternal yang mengacu pada bidang nuklir terkait perpindahan elektron dalam bidang inti tetap dan energi interaksi elektron (Koch dan Holthausen, 2001).

Teori HK-1 diterapkan untuk sistem satu elektron. Persamaan tersebut bukan untuk interaksi antara dua atom atau lebih. Sehingga Kohn dan Sham mengenalkan konsep orbital Kohn-Sham untuk masalah tersebut. Orbital tersebut terdiri dari fungsi satu elektron yang tidak berinteraksi satu sama lain. Konsep tersebut untuk mengatasi sistem yang terdapat interaksi partikel di dalamnya, oleh sebab itu penting untuk penentuan potensial eksternal efektif (v_{KS}), jumlah interaksi Coulomb (v_{ext}), potensial *hartree classical* ($v_{hartree}$) dan korelasi perubahan (v_{xc}).

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_{hartree}(r) + v_{xc}(r) \quad (2.11)$$

Kemudian, pada pengembangannya fokus terhadap penentuan fungsi korelasi perubahan yang berdasar pada sistem terobservasi. Secara umum dapat dijelaskan sebagai berikut:

- LDA (*Local Density Approximation*), diterapkan pada gas elektron yang seragam dan diformulasikan tahun 1930 oleh Dirac.
- GEA (*Gradient Expansion Approximation*), dikembangkan untuk sistem yang terkarakterisasi oleh densitas heterogen dengan variasi yang lambat. Fungs GEA diperkenalkan pada tahun 1981 oleh Gross dan Dreizler.
- GGA (*Generalized Gradient Approximation*), dikembangkan dalam rangka meningkatkan kinerja fungsi GEA yang sulit untuk menerapkan densitas eksponensial tak terhingga ($x \rightarrow \infty$) (Cohen, dkk, 2012).

- *Hybrid-functional* merupakan fungsi yang terdiri dari bagian perubahan *Hartree-Fock* (*ExHF*). Pengembangan metode ini diinisiasi oleh Axel Becke pada tahun 1993. Selain fungsi hibrid Becke, telah dikembangkan juga B3LYP, LYP, dan VWN (Vosko-Wilk-Nusair). Dari semua jenis di atas, B3LYP paling banyak digunakan (Kusumawati, 2015).

2.7.3 Basis Set

Basis set merupakan suatu fungsi untuk menggambarkan bentuk orbital sebuah atom. Orbital molekul dan fungsi gelombang diperoleh dari kombinasi linear fungsi dasar dan fungsi angular. Hampir semua metode semiempiris menggunakan basis set yang umum. Saat perhitungan metode *ab-initio* atau DFT selesai, basis set harus lebih spesifik. Keakuratan hasil paling banyak ditentukan oleh jenis penerapan perhitungan dan basis set yang dipilih (Kusumawati, 2015).

Pada basis set tipe Gaussian (OTG atau GTO sebagai singkatan istilah *Gaussian type orbital*) tunggal atau dikenal pula dengan sebutan fungsi Gaussian primitive dapat diungkapkan dalam system koordinat Cartesian atau system koordinat bola (Tjia, 2012).

Basis set terkecil dinamakan basis set minimal. Minimal basis set yang terkenal adalah STO-3G. Notasi tersebut berarti basis set mendekati bentuk orbital STO dengan kontraksi tunggal tiga orbital GTO. Basis set minimal digunakan untuk molekul yang sangat besar, dengan hasil kualitatif dan beberapa kasus hasil kuantitatif. Ada basis set STO-nG, nilai $n=2-6$ (Marques, dkk., 2012).

Basis set lain yang biasa digunakan adalah basis set Pople, dengan notasi 6-31G. Notasi tersebut berarti bahwa setiap orbital digambarkan oleh kontraksi tunggal dari 6 primitif GTO dan setiap shell valensi orbital digambarkan oleh dua kontraksi, satu dengan 3 primitif dan yang lainnya dengan satu primitif. Basis set tersebut sangat umum digunakan untuk molekul organik. Basis set Pople yang lain diantaranya 3-21G, 4-31G, 4-22G, 6-21G, 6-311G, dan 7-41G (Young, 2001).

Basis set Pople dapat dimodifikasi dengan penambahan satu atau dua bintang, seperti 6-31G* atau 6-G31**. Satu tanda bintang berarti orbital d telah ditambahkan atom lain selain hidrogen. Dua tanda bintang berarti orbital p telah ditambahkan hidrogen. Hal tersebut dinamakan fungsi polarisasi, sehingga fungsi gelombang menjadi lebih fleksibel dalam perubahan bentuk. Penambahan fungsi polarisasi biasanya menurunkan energi total secara bervariasi setara dengan saat penambahan kontraksi lainnya. Perubahan energi tersebut hampir semua sistematis, sehingga merubah energi relatif kecil. Fungsi polarisasi digunakan karena hasilnya sering lebih akurat dalam perhitungan geometri dan frekuensi vibrasi. Pengecualian untuk basis set 3-21G*, fungsi d ditambahkan hanya pada atom-atom baris kedua, Al hingga Ar. Notasi sewaktu-waktu dapat diganti dengan 3-21G(*) sebagai pembeda (Young, 2001).

Satu atau dua tanda plus dapat ditambahkan juga seperti, 6-31+G* atau G-31++G*. Satu tanda plus berarti fungsi difusi ditambahkan pada atom selain hidrogen. Dua tanda plus berarti fungsi difusi digunakan untuk semua atom. Fungsi difusi digunakan untuk anion-anion dengan distribusi densitas elektro lebih besar. Selain itu, fungsi difusi juga menggambarkan interaksi jarak jauh, seperti ikatan Van Der Waals. Pengaruh dari penambahan fungsi difusi yaitu mengubah energi relatif dari beberapa geometri yang terasosiasi dengan sistem (Young, 2001).

2.8 Karakterisasi TiO₂

2.8.1 SEM

SEM adalah salah satu jenis mikroskop elektron yang menggunakan berkas elektron untuk menggambar profil permukaan benda. Prinsip kerja SEM adalah menembakkan permukaan benda dengan berkas elektron berenergi tinggi. Permukaan benda yang dikenai berkas akan memantulkan kembali berkas tersebut atau menghasilkan elektron sekunder ke segala arah tetapi ada satu arah di mana berkas dipantulkan dengan intensitas tertinggi. Detektor di dalam SEM mendeteksi elektron yang dipantulkan dan menentukan lokasi berkas yang dipantulkan dengan intensitas tertinggi. Arah tersebut memberikan informasi

profil permukaan benda seperti seberapa landai dan ke mana arah kemiringan. Syarat agar SEM dapat menghasilkan citra yang tajam permukaan benda harus bersifat sebagai pemantul elektron atau dapat melepaskan elektron sekunder ketika ditembak dengan berkas elektron. Oleh karena itu, benda yang akan di uji harus dilapisi dengan logam. Jika benda yang akan diamati berasal dari logam tidak perlu dilapisi dengan logam lagi (Abdullah et al., 2009).

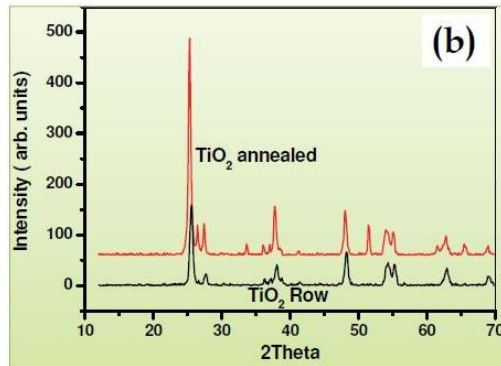
Ketika sebuah partikel atom dalam unsur kimia ditembak oleh elektron, terjadi interaksi yang mengakibatkan elektron yang energinya lebih rendah dalam atom tersebut akan terpental keluar membentuk kekosongan. Elektron yang energinya lebih tinggi akan masuk ketempat kosong dengan memancarkan kelebihan energinya. Energi yang memancar tersebut merupakan energi yang biasa kita kenal dengan foton sinar-x.

Elektron Gun merupakan sumber electron dari bahan material yang menggunakan energi tegangan tinggi sekitar 10-40 kV. Adapun material yang biasa digunakan yaitu tungsten dan lanthanum atau hexaboride cerium (LaB6 atau CeB6). Tungsten yang digunakan sebagai electron gun dalam SEM-EDX adalah material pertama yang digunakan sebagai sumber elektron karena memiliki sifat mekanik dan titik lebur yang tinggi sekitar 3400°C dan sesuai jika diaplikasikan dalam tabung x-ray yang bekerja menggunakan tegangan tinggi. Adanya energi panas pada bahan bahan material akan diubah menjadi energi kinetik oleh electron sehingga ada pergerakan elektron. Semakin besar panas yang diterima maka energi kinetiknya akan semakin besar sehingga pergerakan electron semakin cepat dan tidak menentu yang mengakibatkan electron tersebut terlepas dari permukaan bahan material. Bahan yang digunakan sebagai sumber electron disebut sebagai emitter atau lebih sering disebut katoda sedangkan bahan yang menerima electron disebut sebagai anoda atau plate dalam instrument SEM-EDS. Lensa magnetic yang terdiri dari dua buah (kodensator) bekerja untuk memfokuskan arah elektron. Selain itu, lensa magnetik juga berfungsi untuk menguatkan elektron sehingga informasi gambar yang dihasilkan memiliki kualitas yang

2.8.2 XRD

26

paduan gelombang tersebut saling menguatkan atau melemahkan. Atomatom yang ada dalam zat padat dapat menghamburkan sinar-x. Ketika sinar-x jatuh pada kristal maka akan terjadi hamburan ke segala arah. Hamburan sinar-x ini bersifat koheren sehingga saling menguatkan atau saling melemahkan (Warren, 1969). Data yang diperoleh dari karakterisasi XRD adalah harga intensitas dan panjang celah pada sudut 2θ tertentu seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6. Setiap unsur atau senyawa memiliki harga lebar celah (d) dan intensitas yang berbeda dan spesifik. Dari posisi besar sudut 2θ puncak-puncak yang dihasilkan saat pengujian XRD ZnO (Wahyuningsih et al., 2016).



Gambar 2.9 Hasil XRD TiO_2 (Jasim & Hassan, 2009)

Data yang diperoleh dari pengujian XRD akan digunakan untuk mengestimasi ukuran kristal struktur nano TiO_2 melalui analisa nilai broadening atau pelebaran beberapa titik puncak dari tiap sampel dengan menggunakan perangkat lunak origin sehingga diperoleh masing-masing nilai FWHM (full width at half maximum) dan besar nilai 2θ pada tiap puncak (peak). Penentuan analisa puncak-puncak sampel dan nilai FWHM dari suatu data hasil pengujian XRD dapat diilustrasikan pada Gambar 2.10 (Leroy dan Harold, 1950).

Besarnya ukuran kristal dapat diketahui dengan menggunakan persamaan Scherrer, dengan nilai $k = 0,90$ dan $\lambda = 0,15406$ nm. Adapun persamaan Scherrer adalah sebagai berikut :

$$D \text{ (nm)} = \frac{k\lambda}{b \cos \theta} \quad (2.14)$$

Dimana t adalah ukuran diameter kristal ; k adalah konstanta proporsionalitas; λ adalah panjang gelombang dari difraksi Sinar-x yang digunakan; B adalah lebar dari setengah puncak difraksi maksimum (FWHM) dan θ adalah sudut Bragg yang terbaca oleh mesin XRD (Leroy dan Harold, 1950).

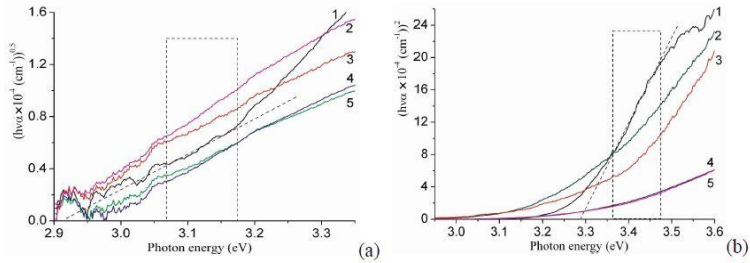
2.8.3 UV-Vis DRS

Besarnya energi gap dapat ditentukan dengan metode spektrofotometri UV-Vis Difusi Reflektansi. Metode ini didasarkan pada pengukuran intensitas UV-Vis yang direfleksikan oleh sampel.

Pengukuran celah energi misalnya untuk semikonduktor dihubungkan dengan koefisien absorpsi α melalui persamaan Tauc plot berikut (Sirohi dan Sharma, 1999) ;

$$(\alpha h\nu)^{1/r} = A(h\nu - E_g) \quad (2.15)$$

dimana $h\nu$ adalah energi foton, A merupakan konstanta yang terkait dengan struktur kristal yang dipesan, dan r adalah eksponen tergantung pada jenis transisi optik. Secara khusus, nilai r terdiri dari berbagai nilai dimana $r = 2$ untuk transisi pengalihan tidak langsung, $3/2$ untuk transisi terlarang langsung, dan $1/2$ untuk transisi yang diizinkan secara langsung. Dengan menggunakan persamaan 2.15, dapat mengevaluasi nilai celah energi untuk kurva $(\alpha h\nu)^{1/r}$ dan energi foton $h\nu$, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10 Plots $(\alpha h\nu)^{1/r}$ versus $h\nu$ untuk material murni (a) dan didoping (b) anatase TiO₂: (a) $r = 2$: A (1), A/Co (2), A/Cr (3), A/Cu (4), dan A/Fe (5); (b) $r = 1/2$: A (1), A/Fe (2), A/Cr (3), A/Cu (4), dan A/Co (5).

Untuk menetapkan jenis transisi bandgap yang terjadi pada sampel anatase yang disintesis di sini, kita telah memasang spektrum penyerapan eksperimental ke Persamaan. (2.15), dengan menggunakan nilai eksponen $r = 2$ dan $r = 1/2$ untuk transisi yang diizinkan secara tidak langsung dan diperbolehkan secara langsung. Ketergantungan $(\alpha h\nu)^{1/r}$ vs $(h\nu)$ yang diperoleh untuk sampel A murni dan terdoping ditunjukkan pada Gambar 2.10 a dan Gambar 2.10 b.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu micropipette, gelas beaker, pipet tetes, pipet ukur 10 mL; 1 mL, *autoclave*, gelas ukur 50 mL, kaca arloji, pengaduk kaca, MEMMERT *Universal Oven*, corong, botol semprot, pemotong kaca, *magnetic stirrer*, *ultrasonic cleaner* Jeken PS 30, neraca analitik, *centrifuge*, *hotplate*, 21100 *Tube Furnace Barnstead Thermolyne*, *PerkinElmer Diffuse Reflectance UV-Visible Spectrometer Lambda 35*, instrument *X-Ray Diffraction (XRD) X'pert PROPANalytical*, instrument *Scanning Electron Microscopy (SEM) FEI Inspect S50*.

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu aqua DM, asam asetat, butanol, *plastic wrap*, etanol 70%, Tetrabutyl titanat, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, aseton.

3.1.3 Perangkat Keras

Penelitian ini menggunakan seperangkat komputer untuk penyelesaian perhitungan. Spesifikasi komputer yang diperlukan adalah cluster komputer total 32 core. Terdapat 4 buah komputer masing-masing 8 core dengan memori 32 GB.

3.1.4 Perangkat Lunak

Perangkat GAUSSIAN09 dengan lisensi dari Universiti Teknologi Malaysia digunakan untuk perhitungan komputasi. Penggambaran molekul menggunakan perangkat Chemsketch (struktur 2 dimensi) dan Avogadro (struktur 3 dimensi). Perangkat Avogadro juga digunakan untuk visualisasi molekul. Selanjutnya, untuk persiapan input file digunakan metapad. Selain itu, digunakan Gabedit untuk visualisasi DFT, sehingga diperoleh sifat elektronik dan panjang ikatan dari molekul TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mg}$.

3.2 Prosedur Kerja Laboratorium

3.2.1 Sintesis TiO_2

Sintesis TiO_2 dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal berdasarkan literatur jurnal karangan Liu, dkk (2014). Adapun prosedur sintesis TiO_2 sebagai berikut, 2 ml asam asetat, 14 ml butanol dan 2 ml tetrabutyl titanat dicampurkan kedalam gelas beaker sesuai dengan urutan dan di aduk secara konstan (campuran A). Kemudian ditambahkan (campuran B) yang berisi 10,5 ml butanol dan 0,7 ml aqua DM yang sebelumnya telah dicampurkan terlebih dahulu kedalam campuran A. Proses selanjutnya dilakukan pengadukan selama 30 menit menggunakan stirer. Campuran kemudian dipindahkan ke dalam *autoclave* untuk dilakukan reaksi hidrotermal pada temperatur 210°C selama 6 jam sehingga didapatkan campuran koloid. Kemudian, hasil sintesis hidrotermal berupa slurry TiO_2 yang sangat encer didinginkan pada suhu ruang. Selanjutnya dilakukan proses didalam *centrifuge* dengan kecepatan 2000 rpm selama 10 menit dan dilanjutkan dengan mendekatansi larutan TiO_2 untuk mendapatkan pasta TiO_2 . Kaca lapis tipis TiO_2 selanjutnya dilakukan proses *annealing* pada temperatur 500°C selama 30 menit.

3.2.2 Sintesis $\text{TiO}_2\text{-Mg}$

Sintesis $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ menggunakan prosedur sama dengan sintesis TiO_2 dengan menambahkan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pada campuran sebelum dimasukkan ke *autoclave* (Liu, 2014). Dibuat variasi konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ yaitu 0,5 mol %, 1 mol %, dan 1,5 mol %. Dimana pada sintesis $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ ditimbang $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ secara berturut sebesar 0,00754 gram, 0,01508 gram, 0,02262 gram. Campuran hasil *centrifuge* berupa pasta koloid didepositkan pada permukaan kaca dengan teknik *doctor blade* dan di keringkan didalam oven dengan temperature 125°C . Kaca lapis tipis TiO_2 selanjutnya dilakukan proses *annealing* pada temperatur 500°C selama 30 menit.

3.3 Prosedur Kerja Komputasi

3.3.1 Pembuatan Model Struktur dan File Input

Tahap awal diperlukan struktur 3 dimensi (3D) dengan konfigurasi yang tepat. Pada struktur TiO_2 merujuk dari data COD (Crystallography Open Database) yang mana kemudian diolah pada program Material Studio untuk dilakukan pemotongan molekul menjadi bentuk anatase 101.

Selanjutnya, senyawa TiO_2 di olah menggunakan program software Avogadro untuk memperoleh struktur 3 dimensi. Berdasarkan struktur 3 dimensi tersebut akan diperoleh titik koordinat sebagai file input dalam penelitian ini.

3.3.2 Optimasi Geometri

Optimasi geometri dilakukan melalui metode teori fungsional kerapatan atau DFT (*Density Fungsional Theory*) dan fungsi korelasi-pertukaran B3LYP . Basis set yang diterapkan yaitu 3-21G untuk tahap awal, selanjutnya ditingkatkan menjadi 6-31G(d) (Oprea, dkk, 2012).

3.3.3 Perhitungan DFT (*Density Fungsional Theory*)

Orbital molekul dan transisi elektronik pada senyawa TiO_2 dihitung melalui metode DFT dan fungsional B3LYP (Oprea, dkk, 2012). Berdasarkan perhitungan DFT akan diperoleh data berupa serapan maksimum pada spektra UV-visible dan diagram tingkat celah energi dengan menggunakan software GABEDIT sedangkan data panjang ikatan antar molekul Ti , O, dan Mg diperoleh melalui software Avogadro.

3.4 Karakterisasi Hasil Sintesis TiO_2 dan TiO_2 – Mg

3.4.1 X-Ray Diffraction

Material hasil sintesis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X. Analisis dilakukan pada sudut 2θ antara 5 - 80° . Hasil karakterisasi berupa data (kurva) antara intensitas puncak difraksi sampel dan sudut 2θ . Difraktogram TiO_2 dan TiO_2 -Mg yang didapatkan dibandingkan dengan referensi.

3.4.2 Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

Material hasil sintesis dikarakterisasi struktur morfologi kristal, ukuran partikel dan persebaran unturnya dengan instrumen SEM-EDX. Preparasi sampel TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ dilakukan dengan peletakkan sedikit sampel pada permukaan pan yang telah diberi copper tipe. Kemudian dilakukan coating agar permukaan sampel menjadi konduktif. Sampel yang telah dicoating kemudian dimasukkan dalam spesimen chamber untuk dideteksi oleh SEM-EDX.

3.4.3 UV-Vis DRS

Material hasil sintesis dikarakterisasi untuk mendapatkan data absorban dan transmitan dengan instrumen UV-Vis DRS. Preparasi sampel TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ dilakukan dengan meletakkan sampel *thin films* TiO_2 kedalam alat instrumen UV-Vis DRS dengan rentang panjang gelombang 200-900 nm untuk dideteksi nilai absorban serta nilai transmitan untuk mendapatkan data nilai celah energi.

BAB IV

Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini dilakukan sintesis TiO_2 dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal berdasarkan literatur Liu, dkk (2014). Sintesis dilakukan selama 6 jam pada suhu 210°C dengan logam Mg sebagai dopan dengan variasi mol% 0,5; 1; dan 1,5. Hasil sintesis TiO_2 dalam bentuk pasta dicetak di kaca menggunakan metode *doctor blade*. Kemudian kaca lapis tipis TiO_2 dikarakterisasi dengan instrumen XRD, SEM-EDX, UV-DRS. Karakterisasi dilakukan untuk mengetahui kristalinitas, gugus fungsi, morfologi permukaan, dan nilai celah energi melalui perhitungan absorbansi.

4.1 Sintesis TiO_2 dan TiO_2 -Mg

Sintesis TiO_2 dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal berdasarkan literatur jurnal karangan Liu, dkk (2014). Sintesis dilakukan selama 6 jam pada suhu 210°C . Penelitian ini menggunakan metode hidrotermal disebabkan metode hidrotermal memiliki keuntungan yaitu persiapannya yang sederhana, suhu reaksi yang relatif rendah, dispersi yang seragam untuk doping ion logam, serta kontrol stoikiometri dan memberikan kehomogenan secara kimia yang baik. (Feng, 2012). Selain itu Pada penelitian ini digunakan tetrabutyl titanat sebagai prekursor titanium serta asam asetat sebagai pemberi suasana asam (Liu, 2014). Selanjutnya hasil sintesis disentrifuge untuk menghilangkan pelarut sehingga terbentuk pasta TiO_2 . Pasta tersebut kemudian didepositkan ke permukaan kaca tipis dengan menggunakan teknik *doctor blade*. Kaca lapis tipis TiO_2 selanjutnya dilakukan proses *annealing* pada temperatur 500°C selama 30 menit. Penggunaan suhu 500°C seperti halnya pada penelitian yang dilakukan oleh Pottier 2001. Kaca lapis tipis TiO_2 masih dalam bentuk amorf. Puncak anatase (101) muncul pada suhu *annealing* 400°C dan kristalinitasnya meningkat dengan meningkatnya suhu *annealing*, seperti yang ditunjukkan oleh kenaikan tinggi puncak. Ini terbukti dari pola XRD film yang dipanaskan pada suhu 500°C , yang

menunjukkan semua puncak anatase (Lin, dkk , 2012). Bentuk anatase dipilih karena besarnya celah energi (E_g) antara anatase dan rutil akan berbeda bila susunan atom Ti dan O dalam kristal TiO_2 berbeda. Pada struktur anatase memiliki celah energi sebesar 3,2 eV dan rutil memiliki celah energi sebesar 3,0 eV (Arutanti et al, 2009). Berdasarkan perbedaan celah energi pada struktur tersebut maka

Sintesis TiO_2 -Mg sama halnya dengan sintesis TiO_2 tetapi pada pencampuran tetrabutyl titanat sebagai prekursor titanium dengan butanol sebagai pelarut ditambahkan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor Mg dengan variasi konsentrasi 0,5 mol%, 1,0 mol%, 1,5 mol%. Penambahan logam Mg bertujuan sebagai dopan, dimana sel DSSC masih mengalami serangkaian kehilangan energi. Sebagai contoh, rekombinasi antara elektron yang disuntikkan dan pewarna teroksidasi atau ion dalam elektrolit menyebabkan pengurangan sekitar 300 mV tegangan rangkaian terbuka (V_{oc}) dibandingkan dengan nilai teoretis, yang menyebabkan penurunan efisiensi konversi yang cepat. Dengan demikian, penambahan Mg sebagai dopan telah diteliti menghasilkan pita konduksi yang lebih tinggi. Pada penelitian ini, TiO_2 didoping dengan Mg dalam kisaran 0,5 mol%, 1,0 mol%, 1,5 mol% untuk mengendalikan karakteristik persimpangan, meningkatkan pengangkutan muatan dan mengurangi laju rekombinasi muatan. Pergeseran celah energi fotoanoda TiO_2 dengan didoping Mg juga diteliti dengan pendekatan metode komputasi.

4.2 Karakterisasi Senyawa

4.2.1 Karakterisasi dengan Difraksi Sinar-X (XRD)

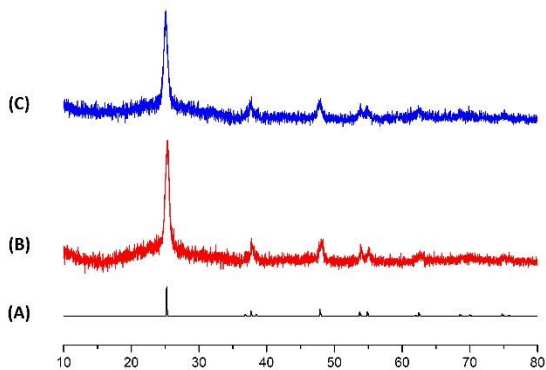
Karakterisasi dengan XRD dilakukan untuk identifikasi kristalinitas TiO_2 anatase hasil sintesis pada penelitian ini. Pola difraksi dimonitor pada rentang $2\theta = 5 - 80^\circ$ dengan panjang gelombang radiasi $\text{Cu K}\alpha$ (1,5406 Å). Penentuan kesesuaian struktur kristal dari sampel dilakukan dengan pencocokan setiap puncak yang muncul pada difraktogram dengan nilai sudut 2θ referensi. Jika semua sudut 2θ teridentifikasi, maka terdapat

kesesuaian struktur kristal hasil sintesis dengan referensi. Data referensi difraktogram TiO_2 anatase berdasarkan sumber data *RUFF*.

Difraktogram dari TiO_2 hasil sintesis yang ditunjukkan pada Gambar 4.1, memiliki puncak karakteristik $2\theta = 25,29^\circ$ dengan intensitas kuat, $37,92^\circ$; $48,12^\circ$; $53,96^\circ$; $55,05^\circ$ untuk semikonduktor TiO_2 sedangkan pada $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ 1,5 mol% memiliki puncak karakteristik $2\theta = 25,12^\circ$ dengan intensitas kuat, $37,72^\circ$; $47,91^\circ$ dengan intensitas sedang, $53,84^\circ$; $54,80^\circ$ dengan intensitas lemah. Puncak karakteristik TiO_2 anatase hasil sintesis tersebut sesuai dengan pola difraktogram TiO_2 pada data XRD TiO_2 *RUFF*, yaitu puncak pada sudut $2\theta = 25,22^\circ$ dengan intensitas kuat, puncak pada sudut $2\theta = 37,77^\circ$ dan $47,78^\circ$ dengan intensitas sedang, serta puncak pada sudut $2\theta = 53,73^\circ$, $54,88^\circ$ dan $62,49^\circ$ dengan intensitas lemah.

Kesesuaian difraktogram TiO_2 hasil sintesis dengan referensi menunjukkan bahwa TiO_2 telah berhasil disintesis. Selain itu intensitas pola difraksi sampel yang cukup tinggi menunjukkan bahwa derajat kristalinitas baik. Berdasarkan hasil XRD dapat diketahui bahwa TiO_2 yang diuji sesuai untuk diaplikasikan dalam DSSC karena fasa kristal anatasesnya memiliki kemampuan fotoaktif yang tinggi dan derajat kristalinitas cukup baik sehingga dapat meningkatkan efisiensi sel surya. Selain itu, TiO_2 dengan struktur nanopori akan menaikkan kinerja sistem karena struktur nanopori mempunyai karakteristik luas permukaan yang lebih tinggi sehingga akan menaikkan jumlah molekul zat warna yang teradsorpsi (Helme, 2002).

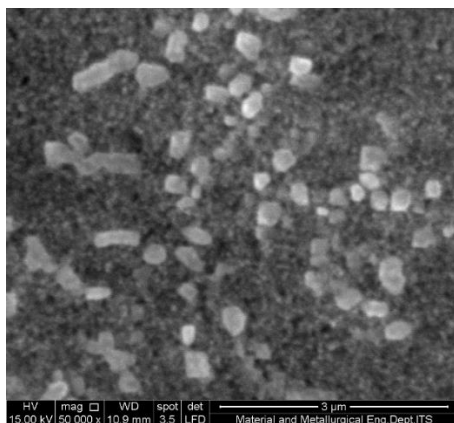
Gambar 4.1 menunjukkan pola difraksi (A) semikonduktor TiO_2 pada kaca berdasarkan referensi, (B) Hasil sintesis TiO_2 (C) Hasil sintesis $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ 1,5 tampak dalam gambar bahwa puncak karakteristik TiO_2 yang muncul pada TiO_2 jika dibandingkan dengan $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ 1,5 tidak terlalu menunjukkan perbedaan puncak karakteristik 2θ . Hal ini disebabkan karena konsentrasi Mg yang rendah, sehingga tidak terlalu berpengaruh terhadap nilai puncak karakteristik 2θ , dengan demikian $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ memiliki struktur kristalinitas yang hampir sama.



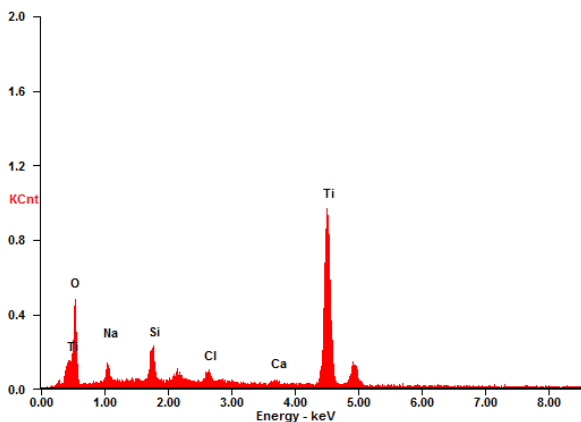
Gambar 4.1 Difraktogram XRD TiO₂ anatase (A) Referensi (B) TiO₂ (C) TiO₂-Mg 1,5

4.2.2 Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)*

Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM EDX)* bertujuan untuk menentukan morfologi permukaan dan persebaran unsur penyusun semikonduktor TiO₂. Pada penelitian ini, karakterisasi SEM hanya dilakukan pada TiO₂ dan TiO₂-Mg 1,5 mol% untuk mengetahui morfologi padatan kristal TiO₂ dan TiO₂-Mg. Berikut merupakan gambar hasil SEM TiO₂



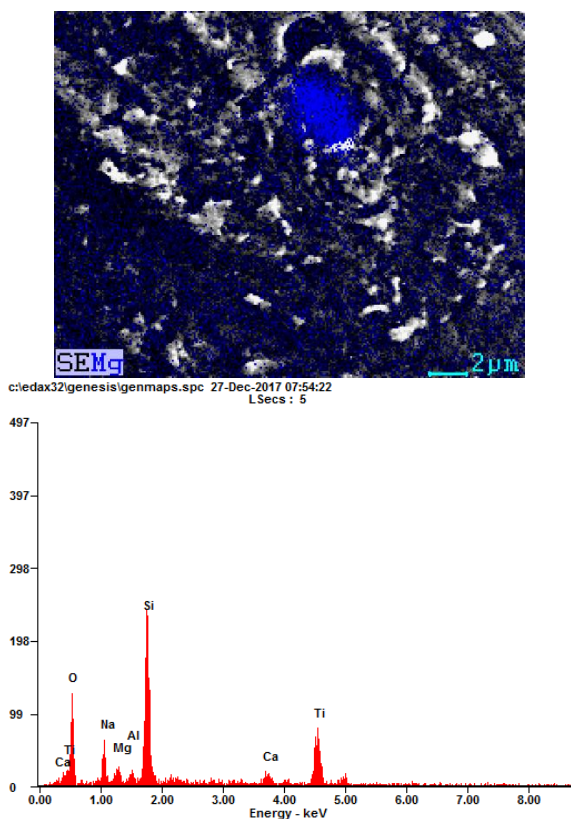
c:\edax32\genesis\genmaps.spc 23-Oct-2017 08:15:14
LSecs : 1



Gambar 4.2 Hasil SEM-EDX TiO_2

Analisis gambar 4.2 menunjukkan morfologi dari senyawa TiO_2 . Diketahui bahwa pada diameter partikel dari TiO_2 yaitu sebesar $0,286 \mu\text{m}$. Sementara ukuran partikel lainnya jauh lebih besar dan berada pada kisaran $0,45\text{-}0,50 \mu\text{m}$. Pengamatan SEM ini mendukung difraktogram XRD TiO_2 hasil sintesis (Gambar 4.1), yang menunjukkan bahwa telah terbentuk senyawa TiO_2 anatase.

Penentuan kadar unsur penyusun TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ dilakukan dengan karakterisasi *Energy Dispersive X-Ray* (EDX). Secara umum unsur penyusun dari material TiO_2 meliputi Ti dan O, sedangkan untuk $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ adalah Ti, O dan Mg. Hasil SEM-EDX pada senyawa TiO_2 seperti gambar 4.2. Berdasarkan Gambar tersebut terdapat Ti dan O dalam jumlah yang besar. Selain itu terdapat Na, Cl, Ca dalam jumlah sedikit, hal ini diprediksi adanya kontaminasi disaat proses sintesis, sedangkan terdapat Si diperkirakan dari kaca yang digunakan sebagai kaca lapis tipis.



Gambar 4.3 Hasil SEM- EDX senyawa $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ (warna biru menunjukan persebaran Mg)

Sedangkan pada Gambar 4.3 menunjukkan adanya kandungan Ti, O dan Mg yang besar. Terdapat kandungan Si yang cukup besar pula yang disebabkan adanya kaca lapis tipis. Pada gambar 4.3 diketahui mapping logam Mg yang ditandai dengan warna biru sebagai hasil sintesis TiO₂-Mg. Dari hasil SEM-EDX tersebut diketahui bahwa logam Mg tersebar tidak merata. Dengan demikian, dari hasil diatas menunjukkan bahwa material TiO₂ dan TiO₂-Mg telah berhasil disintesis.

4.2.3 UV-Vis Difusi Reflektan

Besarnya celah energi dapat ditentukan dengan metode spektrofotometri UV-Vis Difusi Reflektan. Metode ini didasarkan pada pengukuran intensitas UV-Vis yang direfleksikan oleh sampel. Pengukuran celah energi untuk semikonduktor TiO₂ dihubungkan dengan koefisien absorpsi α melalui persamaan 2.15.

Hubungan $(\alpha h\nu)^{1/r}$ vs $(h\nu)$ yang diperoleh untuk sampel TiO₂ ditunjukkan pada Gambar 4.5 dengan ekstrapolasi bagian linier dari kurva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ untuk TiO₂ anatase. Sehingga didapat hasil celah energi seperti pada tabel 4.1

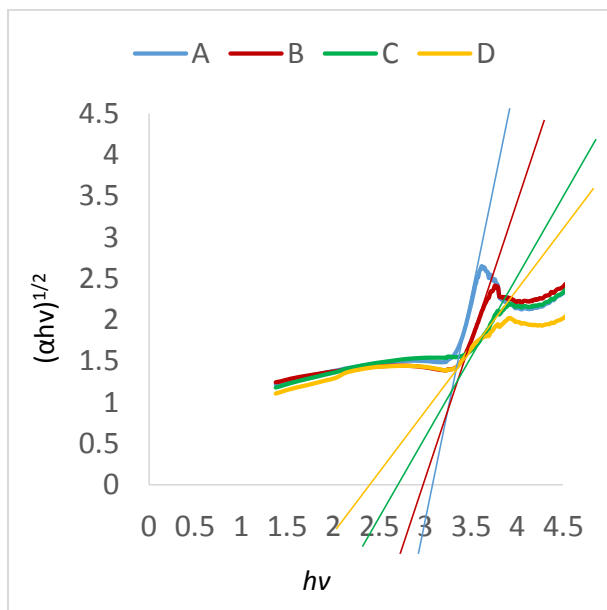
Tabel 4.1 Pita Celah Energi TiO₂ dan TiO₂-Mg

No	Semikonduktor	Celah Energi
1.	TiO ₂	3,1 eV
2.	TiO ₂ -Mg 0,5 mol%	2,9 eV
3.	TiO ₂ -Mg 1 mol%	2,6 eV
4.	TiO ₂ -Mg 1,5 mol%	2,2 eV

Nilai celah energi TiO₂ sebesar 3,1 eV yang sangat dekat dengan nilai eksperimen 3,2 eV yang ditemukan untuk kristal tunggal anatase penelitian Kernazhitsky 2012.

Nilai bandgap yang diperoleh pada sampel TiO₂, TiO₂-Mg 0,5 mol%, TiO₂-Mg 1 mol%, dan TiO₂-Mg 1,5 mol% menunjukkan bahwa nilai celah energi semakin turun. Hal ini dikarena adanya penambahan logam Mg. Walaupun dengan adanya penambahan

logam Mg tidak terlalu mempengaruhi nilai dari puncak karakteristik XRD tetapi mempengaruhi pada penurunan nilai celah energi.



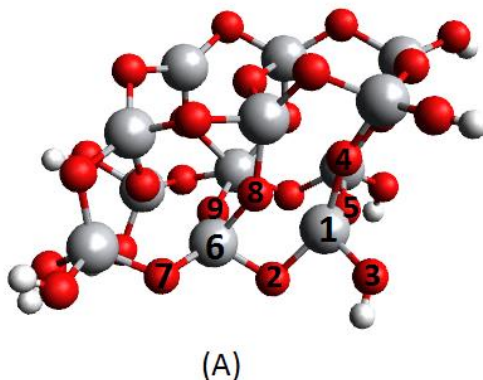
Gambar 4.4 Celah Energi A(TiO₂), B (TiO₂-Mg 0,5 mol%), C (TiO₂-Mg 1 mol%), D B (TiO₂-Mg 1,5 mol%)

4.3 Permodelan Struktur

Dalam penelitian ini menggunakan senyawa TiO₂ sebagai semikonduktor, selain itu TiO₂ yang di doping dengan logam Mg. Pemodelan senyawa semikonduktor TiO₂ pada penelitian ini merujuk dari data COD (Crystallography Open Database) yang selanjutnya dilakukan pemotongan menjadi struktur anatase 1 0 1. Struktur anatase merupakan fase yang banyak digunakan dalam literatur DSSC karena konduktivitasnya yang baik (Hagfeldt, dkk., 2010; Reyes-Coronado, dkk., 2008). Selain itu, permukaan anatase (101) memiliki energi permukaan yang paling rendah yang akan membantu adsorpsi zat warna (Fisher, dkk., 2000).

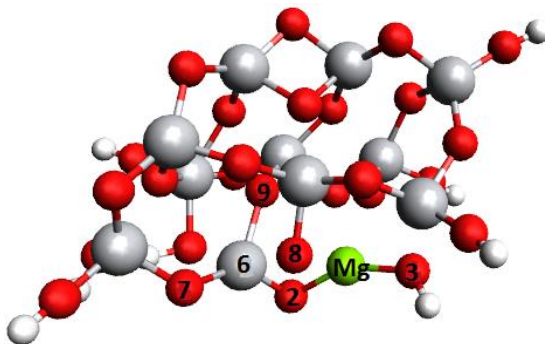
4.4 Optimasi Geometri

Prosedur pertama kali dalam perhitungan kimia komputasi adalah optimasi geometri. Fungsi dari optimasi geometri yaitu untuk menemukan molekul yang paling stabil. Keadaan paling stabil suatu molekul diperoleh pada tingkat energi terendah (Floudas dan Pardalos, 2000). Optimasi geometri pada penelitian ini menggunakan fungsi B3LYP dan basis set STO-3G hingga 6-31G(d) untuk semua senyawa. Optimasi geometri dilakukan untuk senyawa TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ sehingga diperoleh struktur yang stabil sebelum menyelidiki sifat elektroniknya.



Gambar 4.5 Hasil Optimasi Geometri TiO_2

Gambar 4.5 merupakan hasil optimasi geometri pada senyawa TiO_2 . Sedangkan untuk hasil optimasi geometri pada $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ adalah berikut.



Gambar 4.6 Hasil Optimasi Geometri $\text{TiO}_2\text{-Mg}$

4.5 Hasil Penyelidikan Panjang Ikatan

Pada perhitungan DFT memberikan penjelasan mengenai panjang ikatan molekul Ti-O sekaligus kontribusi transisi elektronik pada molekul TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mg}$. Panjang ikatan dari molekul Ti-O pada senyawa TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ dijelaskan pada tabel 4.2.

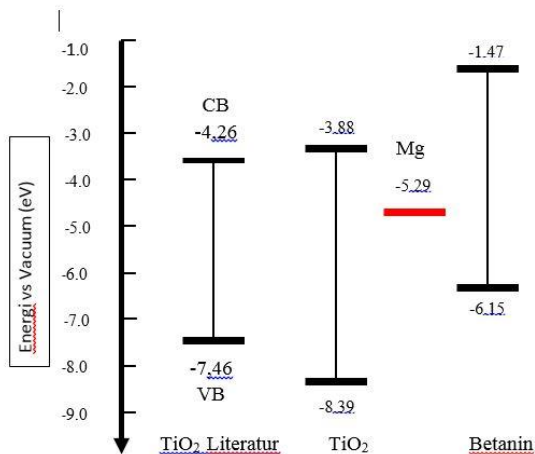
Tabel 4.2 menunjukkan bahwa nilai dari panjang ikatan TiO_2 setelah di doping Mg mengalami penurunan. Menurut data *database of ionic radii* nilai radius dari Mg^{2+} lebih besar yaitu 0,57 Å daripada molekul Ti^{4+} yaitu sebesar 0,42 Å. Hal tersebut yang membuat panjang ikatan pada $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ lebih pendek daripada TiO_2 . Semakin pendek ikatan akan mempengaruhi ikatan ionic pada TiO_2 . Semakin pendek jari jari atom maka energi ikatan ionic akan semakin kuat.

Tabel 4.2 Panjang Ikatan Molekul TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mg}$

Panjang $\text{TiO}_2\text{-Mg}$		Panjang TiO_2	
$\text{Mg-O}_{(2)}$	1,614 Å	$\text{Ti}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$	1,899 Å
		$\text{Ti}_{(1)}\text{-O}_{(3)}$	1,800 Å
$\text{Mg-O}_{(3)}$	1,675 Å	$\text{Ti}_{(1)}\text{-O}_{(5)}$	1,799 Å
		$\text{Ti}_{(1)}\text{-O}_{(4)}$	2,000 Å
$\text{Ti}_{(6)}\text{-O}_{(7)}$	1,753 Å	$\text{Ti}_{(5)}\text{-O}_{(7)}$	1,820 Å
$\text{Ti}_{(6)}\text{-O}_{(2)}$	1,623 Å	$\text{Ti}_{(5)}\text{-O}_{(2)}$	1,780 Å
$\text{Ti}_{(6)}\text{-O}_{(9)}$	1,757 Å	$\text{Ti}_{(5)}\text{-O}_{(8)}$	1,851 Å
$\text{Ti}_{(6)}\text{-O}_{(8)}$	1,660 Å	$\text{Ti}_{(21)}\text{-O}_{(9)}$	1,890 Å

4.6 Penyelidikan Sifat Elektronik

Sifat elektronik TiO_2 dan Mg diselidiki melalui perhitungan komputasi dengan metode DFT. Dengan menggunakan perhitungan komputasi didapatkan beberapa hasil yaitu, energi pada pita valensi, energi pada pita konduksi serta jarak ikatan antar molekul TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mg}$. Dari hasil perhitungan maka peneliti dapat menyelidiki sifat elektronik dari TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mg}$. nilai energi pada kondisi pita valensi dan konduksi senyawa TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ dijelaskan pada diagram energi berikut,



Gambar 4.7 Diagram Energi TiO₂ dan TiO₂-Mg

Diagram celah energi di atas menjelaskan bahwa pada TiO₂ pada posisi VB (*Valence Band*) sebesar -7,46 eV sedangkan pada posisi CB (*Conduction Band*) TiO₂ yaitu -4,26 eV, sehingga nilai celah energi TiO₂ yaitu sebesar 3,2 eV. (Beranek, 2011). Sedangkan celah energi TiO₂ hasil komputasi sebesar 4,51 eV dengan nilai energi sebesar -3,88 eV pada posisi pita konduksi dan -8,39 eV pada pita valensi. Perbedaan ini diduga karena model yang digunakan dalam perhitungan komputasi adalah 12 atom Ti. Penggunaan model TiO₂ dengan 12 atom atas pertimbangan waktu perhitungan. Tetapi dengan perhitungan tersebut kami memperoleh posisi tingkat energi diantara pita valensi dan pita konduksi yang dapat menjelaskan terjadinya penurunan celah pita energi hasil eksperimen yang dijelaskan pada bagian 4.2.3.

Sedangkan dengan adanya dopan logam Mg pada TiO₂ pada posisi pita konduksi memiliki nilai energi yaitu -5,29 eV sehingga celah energi yang dimiliki yaitu sebesar 3,1 eV. Penurunan celah energi tersebut menguntungkan untuk di aplikasikan dalam DSSC. Hal ini disebabkan karena *driving force* yang akan semakin kuat serta berpengaruh terhadap injeksi elektron dari LUMO pewarna ke pita konduksi semikonduktor. Hal

ini mampu meminimalisasi terjadinya rekombinasi zat warna pada DSSC (Feldt, dkk., 2011). Selain itu, pada penelitian yang telah dilakukan Liu, 2014 menyebutkan bahwa dengan mendoping TiO_2 dengan logam Mg akan mempengaruhi nilai J_{sc} yang semakin meningkat.

Adapun data nilai celah energi senyawa betanin yang diperoleh dari penelitian Zulfah, 2016 seperti pada gambar 4.8 menjelaskan bahwa posisi LUMO senyawa betanin jauh diatas posisi CB dari $\text{TiO}_2\text{-Mg}$. Hasil tersebut sejalan dengan hasil penelitian dari Ham dan Kim, bahwa posisi energi LUMO zat warna yang berada di atas pita konduksi TiO_2 mampu menjamin kecukupan gaya dorong saat injeksi elektron ke permukaan semikonduktor (Ham & Kim, 2010) sehingga proses regenerasi zat pewarna dapat dilakukan jika di bandingkan dengan menggunakan TiO_2 . Selisih nilai energi LUMO betanin menuju semikonduktor TiO_2 adalah 3,82 sedangkan pada TiO_2 dengan betanin sebesar 2,41.

“ Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat diperoleh kesimpulan bahwa ;

1. Melalui studi eksperimen diperoleh nilai celah energi secara berturut yaitu TiO_2 sebesar 3,1 eV, $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ 0,5 mol% sebesar 2,9 eV, $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ 1 mol% sebesar 2,6 eV dan $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ 1,5 mol% sebesar 2,2 eV.
2. Berdasarkan studi komputasi menggunakan model TiO_2 dengan 12 atom Ti diperoleh diagram tingkat energi dengan nilai pita valensi untuk TiO_2 adalah sebesar -8,39 eV dan untuk pita konduksi sebesar -3,88 eV. Sedangkan tingkat energi dari Mg adalah sebesar -5,29 eV. Adanya tingkat energi Mg ini membuat *driving force* injeksi elektron dari LUMO pewarna ke TiO_2 semakin meningkat pada $\text{TiO}_2\text{-Mg}$.
3. Nilai celah energi TiO_2 yang diperoleh melalui perhitungan komputasi yaitu 4,51 eV dan untuk $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ sebesar 3,1 eV. Hal ini telah menunjukkan kesesuaian dengan eksperimen bahwa dengan adanya penambahan Mg dapat menurunkan nilai celah energi. Tetapi pada studi komputasi nilai celah energi yang didapat lebih besar dibandingkan dengan hasil eksperimen, hal ini menghendaki pilihan model TiO_2 yang lebih baik dengan menggunakan jumlah atom yang lebih banyak.

5.2 Saran

1. Studi lebih lanjut pada perhitungan komputasi untuk perbaikan model TiO_2 dengan menggunakan jumlah atom Ti yang lebih banyak.
2. Penelitian lebih lanjut dengan menggunakan beberapa variasi dopan untuk semikonduktor TiO_2 .

“ Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, A., Buzby, S., Ni, C., dkk. (2008). Effect of Nb and Sc doping on the phase transformation of sol-gel processed TiO₂ nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol 8. 2410–2418.
- Anders Hagfeldt, G. B. (2010). Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry*, 6595-6663.
- Ariswan,(2013). Semikonduktor, Handout Kuliah. Yogyakarta: FMIPA UNY.
- Bagher, A. M., Vahid, M. M., & Mohsen, M. (2015). Types of Solar Cells and Application. *American Journal of Optics and Photonics*, 94-113.
- Bai, Y., Zhang, J., Zhou, D., Wang, Y., Zhang, M., & Wang, P. (2011). Engineering Organic Sensitizers for Iodine-Free Dye-Sensitized Solar Cells: Red-Shifted Current Response Concomitant with Attenuated charge Recombination. *Journal of The American Chemical Society*, 11442-11445.
- Berglund, S., Hoang, S., Minter, R., Fullon, R., dan Mullins, C. (2013). Photoelectrochemical oxidation of water using nanostructured BiVO₄ films. *Journal Phys. Chem. C*. 25248–25258.
- Brinker, C., Scherer, G. (1990). The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, Boston.
- Chen, Y. S., Lee, J. N., Tsai, S. Y., and Ting, C. C. (2008). Manufacture of Dye-Sensitized Nano Solar Cells and Their I-V Curve Measurements. *In Materials Science Forum*, Vol. 594, Pp. 324-330. Trans Tech Publ.
- Cheng, L.L, Liu, M.H, Wang, M.X, Wang, S.C, Wang, G.D, Zhou, Q.Y, Chen, Z.Q. (2012). Preparation of SnS films using solid sources deposited by the PECVD method with controllable film characters. *Journal of Alloys and Compounds*, 545 122-129. Hlm. 1-8.
- Duan, Y., Fu, N., Zhang, Q., dkk. (2013). Sn-doped TiO₂ photoanode for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry*. 473–480.

- Duan, Y., Lin, Y., Liu, Q., Wang, M., Zhou, Y. (2013). Improved photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells (DSSCs) by Zn + Mg co-doped TiO₂ electrode. *Journal Electrochimica Acta*. 48 - 53.
- E. Stathatos, (2011). *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*. InTech 471-492.
- Feng H., M.H. Zhang, and L.E. Yu. (2012). Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Performance of Metal- Ions Doped TiO₂. *App. Cat. A : General* 413-414 238-244.
- Fisher, A. C., Peter, L. M., Ponomarev, E. A., Walker, A. B., & Wijayantha, K. G. (2000). Intensity dependence of the back reaction and transport of electrons in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. *J. Phys. Chem. B* 104 , 949-958.
- Floudas, C. A., & Pardalos, P. M, *Optimization in Computational Chemistry and Molecular Biology* (2000) Dordrecht: Springer-Science+Business Media B. V.
- Grätzel, M. (2003). Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol 4, 145-153.
- Grätzel, M. (2004). Conversion of Sunlight to Electric Power by Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol 164, 3-14.
- Hastuti, E. (2012). Analisa Difraksi Sinar X TiO₂ dalam Penyiapan Bahan Sel Surya Tersensitisasi Pewarna. *Jurnal Neutrino*. Vol 4, 93-100.
- Ham, H. W., & Kim, Y. S. (2010). Theoretical Study of Indoline Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Thin Solid Films*, 6558-6563.
- Hoye, R., Musselman, K., MacManus, J., (2013). *APL Mater.* 1(6), 060701.
- Huang, J., Liu, J., Tan, L., dkk. (2015). Novel carbazole based sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells: role of the hexyl chain. *Dyes Pigmen* 18 - 23.

- Huang, Z., Iqbal, Z., Kuang, D., Meier H, dkk. (2016). Trilateral pconjugation extensions of phenothiazine-based dyes enhance the photovoltaic performance of the dye-sensitized solar cells. *Journal Dyes Pigment*. 63-71.
- Karlsson, K.M. (2011). Design, Synthesis and Properties of Organic Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cells. Doctoral Thesis, KTH Chemical Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden
- Ko, K., Lee, Y., Jung, Y. (2005). Enhanced efficiency of dyesensitized TiO₂ solar cells (DSSC) by doping of metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science*. vol. 283. 482-487.
- Kohtani, S., Yoshioka, E., Miyabe, H., (2012). Photocatalytic Hydrogenation on Semiconductor Particles. InTech, 292-304.
- Kernazhitsky, L., Shymanovska, V., Gavrilko, T., Naumov, V., Kshnyakin V. (2012). Optical absorption of polydisperse TiO₂: Effect of surface doping by transition metal cations. *Ukr. J. Phys. Opt.* Vol. 14, Issue 1.
- Kusumawati, Y. (2015). *Oxide And Composite Electron Transport Layers For Efficient Dye-Sensitized Solar Cells*. Tesis. Paris: Universit e Pierre et Marie Curie
- Kusumawati, Y., Hosni, M., Martoprawiro, M. A., Cassaignon, S., & Pauport e, T. (2014). Charge Transport and Recombination in TiO₂ Brookite-Based Photoelectrodes. *The Journal of Physical Chemistry*, 23459-23467.
- Lamberti, A., Sacco, A., Bianco, S., dkk. (2013). Charge transport improvement employing TiO₂ nanotube arrays as front-side illuminated dye-sensitized solar cell photoanodes. *Journal Physical Chemistry Chemical Physics*. Vol 15. 2596–2602.
- Liu, Q. (2014). Photovoltaic Performance Improvement of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Mg-Doped TiO₂ Thin Films. *Journal Electrochimica Acta*. 459–462.

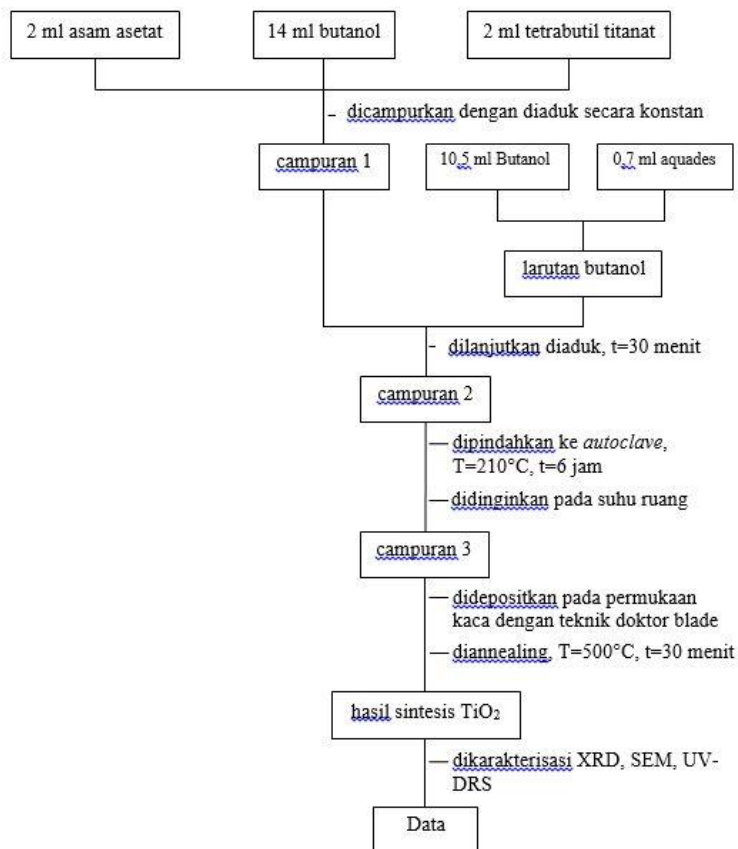
- Noh, J., Lee, S., Kim, J., dkk. (2009). Nb-doped TiO₂: a new compact layer material for TiO₂ dye-sensitized solar cells. *Journal Phys. Chem. C*. Vol 113. 1083–1087.
- Nygren, K., (2010). Solar cells based on synthesized nanocrystalline ZnO thin films sensitized by chlorophyll a and photopigments isolated from spinach. Master's Thesis. Linköping University. Sweden.
- Marques, M. A., & Gross, E. K. (2004). Time-Dependent Density Functional Theory. *Annu. Rev. Phys. Chem*, 427-455.
- Marques, M. A., T, M. N., S, N. F., U, G. E., & A, R. (2012). *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*. Berlin: Springer-Verlag.
- Meidan Ye, X. W. (2015). Recent advance in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Materials Today*, 155-162.
- Meng, S., Kaxiras, E. (2010). *Nano Lett.* 10(4), 1238–1247.
- O'Regan, Brian., & Gratzel, M. (1991). A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 737-740.
- Parisi, M., Maranghi, S., Basosi, R. (2014). The evolution of the dye sensitized solar cells from Grätzel prototype to up-scaled solar applications: A life cycle assessment approach. *Journal Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 124-138.
- Reyes-Coronado, D., Rodriguez-Gattamo, G., Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C., Coss, R. d., & Oskam, G. (2008). Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology* 19 , 145605.
- Slamet Widodo, G. W. (2015). Fabrication of dye sensitized solar cells with spray coated carbon nano tube (CNT) based counter electrode. *Energy Procedia*, 37-44.
- Tjahjanto RT dan Gunlazuardi J. (2001). Preparasi Lapisan Tipis TiO₂ Sebagai Fotokatalis: Keterkaitan Antara Ketebalan dan Aktivitas Fotokatalis. *Makara, Jurnal Penelitian Universitas Indonesia*, 5 (2): 81-91.

- Thiel, W. (2005). Semiempirical Quantum-Chemical Methods in Computational Chemistry. In C. Dykstra, *Theory and Application of Computational Chemistry* (pp. 559-580). Mülheim: Elsevier B. V.
- Wang, H., He, J., Boschloo, G., Lindstrom, H., Hagfeldt, A., Lindquist, S. (2001). Electrochemical investigation of traps in a nanostructured TiO₂ film. *Journal of Physical Chemistry B*. 2529-2533.
- Young, D. C. (2001). *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. New York: John Wiley & Son.
- Zhang, D., Lanier, S. M., Downing, J. A., Avent, J. L., Lum, J., & McHale, J. L. (2008). Betalain Pigments for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 72-80.
- Zhang, G., Bala, H., Cheng, Y., Shi, D., Lv, X., Yu, Q., & Wang, P. (2009). High Efficiency and Stable Dye-Sensitized Solar Cells with An Organic Chromophore Feature A Binary π -Conjugated Spacer. *ChemComm*, 2198-2200.
- Zhang, H., Banfield, J. (2000). Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *Journal J Phys Chem B*, vol. 104, pp. 3481.
- Zhang, L., & Cole, J. M. (2015). Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Material and Interfaces*, 1-82.
- Zhang, J., Han, Z., Li, Q., Yang, X., dkk. (2011). N, S-doped TiO₂ anode effect on performance of dye-sensitized solar cells. *Journal Phys.Chem. Solids*. 1239-1244.
- Zhu, X., Tsuji, H., Yella, A., Chauvin, A.-S., Gratzel, M., & Nakamura, E. (2012). New Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells Featuring A Carbon-Bridge Phenylenevinylene. *ChemComm*, 1-3.

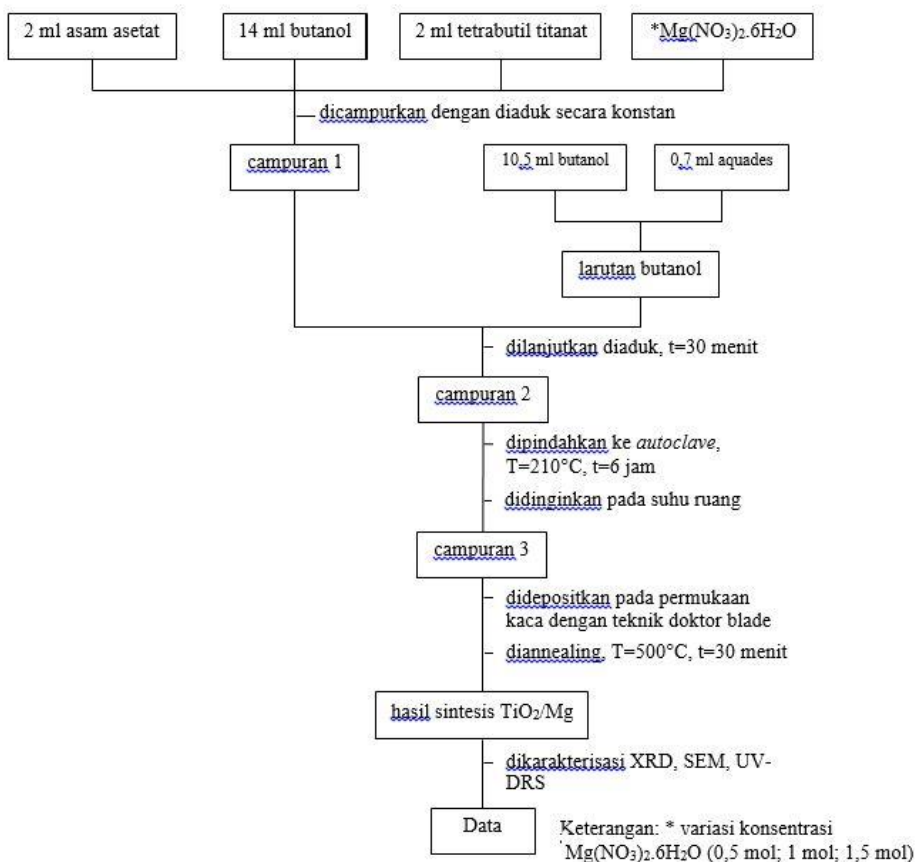
“ Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN

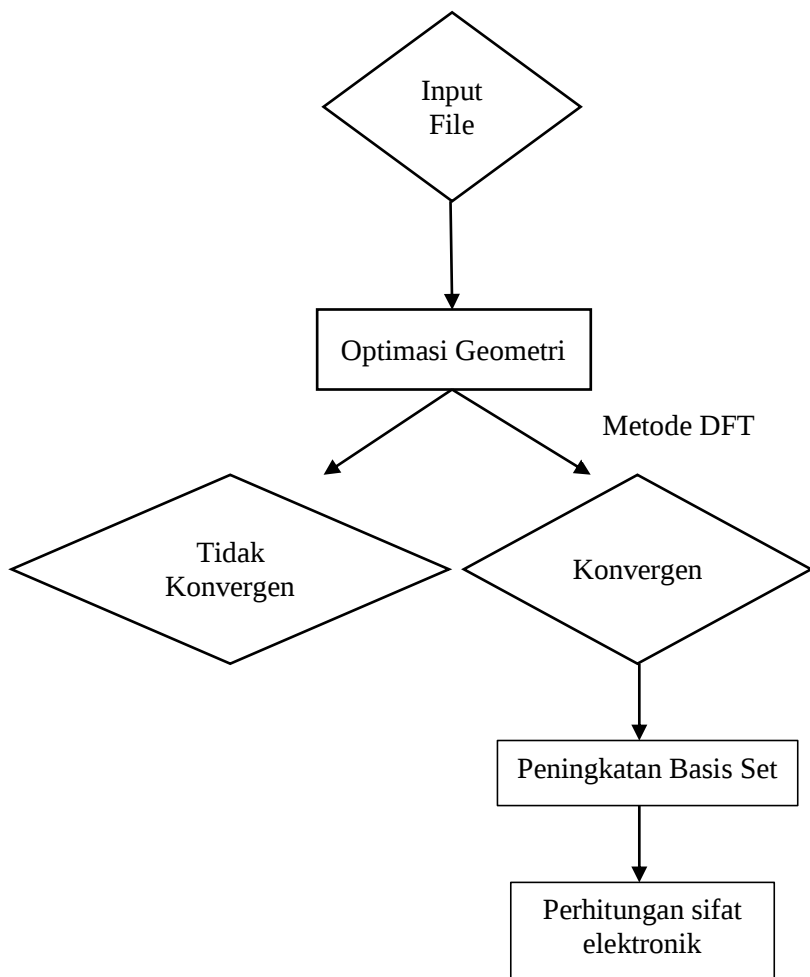
1. Sintesis TiO_2



2. Prosedur Kerja $\text{TiO}_2\text{-Mg}$



3. Skema kerja perhitungan TDDFT



5. Pengolahan Data Eksperimen

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \log \left(\frac{100}{R + T} \right)$$

nm	%T	%T kaca	%R	%R kaca	%A	%A kaca
900	8.91381	4.69715	10.1077	5.97164	1.04994	1.32817
899	8.91324	4.69035	10.1066	5.96714	1.04997	1.3288
898	8.91213	4.68441	10.1054	5.95698	1.05002	1.32935
897	8.9101	4.67809	10.1047	5.9448	1.05012	1.32994
896	8.90917	4.6727	10.1045	5.93609	1.05016	1.33044
895	8.90791	4.66723	10.1037	5.92872	1.05022	1.33095
894	8.90781	4.66318	10.1033	5.9233	1.05023	1.33133
893	8.90719	4.65924	10.1024	5.92469	1.05026	1.33169
892	8.907	4.6545	10.1026	5.91032	1.05027	1.33213
.....						

6. Penjelasan Data Input Optimasi Struktur

Contoh data input optimasi senyawa TiO₂

```
%nproc=8
%mem=30GB
#P GFINPUT IOP(6/7=3) B3LYP/6-31G(d) opt test
optimasi geometri senyawa TiO2
```

Ti12O28H

0 1

O	0	1.55153700	-0.77635200	2.13621400	H
O	0	4.37221700	1.45164600	-0.09512000	H
O	0	-0.59312900	1.03685400	0.72084600	H
O	0	-1.03369200	0.08856700	2.95607900	H
Ti	0	0.55669500	0.69596000	2.34999800	H
O	0	1.10266800	1.67807000	3.76179000	H
O	0	1.98818700	2.86473700	-1.13691700	H
O	0	1.63266500	1.89967600	1.14059600	H
Ti	0	3.08413600	2.64177600	0.28079600	H
O	0	3.69065400	4.05452700	1.04378600	H
Ti	0	-2.99357000	-2.07581500	-0.54306600	H
O	0	-1.72537500	-1.71121500	1.05777600	H
Ti	0	-0.21907600	-0.32036300	-2.25251400	H
O	0	1.12653600	0.22686200	-1.06485300	H
O	0	-5.74656300	0.11685300	0.57207500	H
O	0	-1.11438300	-1.48948200	-1.33187500	H
O	0	-4.44024200	-2.55258300	0.37439400	H
Ti	0	-4.39832900	1.17034600	0.30949400	H
O	0	-3.30206400	2.19431100	-1.04855800	H
O	0	-5.37909700	2.72823000	0.12629600	H
O	0	-3.41206800	1.24560400	1.83938000	H
Ti	0	-2.05204800	0.09977500	1.43411700	H
O	0	-3.12091700	-0.17392100	-0.21742900	H
O	0	-3.58459500	-2.15831700	-2.27184100	H
Ti	0	-1.86667300	2.79956700	-1.68035400	H

O	0	-0.71162300	3.40794600	-0.51604000	H
Ti	0	0.53127000	1.97130500	-0.46473500	H
O	0	-0.72108100	1.49696500	-2.23327500	H
Ti	0	2.01444500	-2.28666200	1.27499600	H
O	0	1.31293500	-2.51277100	-0.59717800	H
O	0	3.35919000	-3.17696000	1.99693500	H
O	0	0.51915300	-3.29299600	1.56209800	H
Ti	0	4.59817700	-0.24826100	-0.62567600	H
O	0	3.80065000	-0.54127700	-2.23006100	H
O	0	6.20524600	-0.82957700	-0.45994800	H
O	0	3.25917900	-1.24211300	0.10804100	H
Ti	0	-0.52304000	-2.78980500	0.14790400	H
O	0	-1.91212700	-3.69583000	-0.45636700	H
Ti	0	2.22349300	-1.21235100	-1.58228400	H
O	0	1.08776700	-1.22061500	-3.06356000	H
H	-1	3.97693000	4.86388200	1.55122900	H
H	-1	0.65695800	1.50178400	4.65519600	H
H	-1	-6.49046800	-0.41989700	0.96810900	H
H	-1	-4.65753600	-3.46411600	0.72670300	H
H	-1	-6.30859700	2.50129400	0.46553800	H
H	-1	-4.47074600	-2.65340100	-2.33207100	H
H	-1	3.44719800	-3.87210300	2.71643900	H
H	-1	7.13269500	-1.19258300	-0.40830100	H

Penjelasan:

- Baris pertama : %nproc=4 artinya limit maksimum proses perhitungan.
- Baris kedua : Memori maksimum file output.
- Baris ketiga : Kode perintah.

1. #P GFINPUT IOP(6/7=3)

Kode untuk hasil output yang dapat divisualisasikan dengan beberapa software visualisasi.

2. B3LYP

Teori level yang digunakan dalam perhitungan molekul.

3. 6-31G(d)

Basis set untuk semua molekul.

4. opt test

Kode instruksi untuk optimasi molekul.

- Baris kelima : Judul proses
- Baris keenam :
 1. Kolom 1 : Total Muatan Molekul = 0
 2. Kolom 2 : Multiplisitas molekul = 1
- Baris ketujuh :
 1. Kolom 1 : Nama atom
 2. Kolom 2, 3 dan 4 : Koordinat molekul, dapat ditulis dalam koordinat kartesian atau Z-matrix.

Contoh data input optimasi senyawa TiO_2

%nproc=8

%mem=30GB

#P GFINPUT IOP(6/7=3) B3LYP/6-31G(d) opt test

optimasi geometri senyawa $\text{TiO}_2\text{-Mg}$

Ti12O28H

0 1

O	0	1.55153700	-0.77635200	2.13621400	H
O	0	4.37221700	1.45164600	-0.09512000	H
O	0	-0.59312900	1.03685400	0.72084600	H
O	0	-1.03369200	0.08856700	2.95607900	H
Ti	0	0.55669500	0.69596000	2.34999800	H
O	0	1.10266800	1.67807000	3.76179000	H
O	0	1.98818700	2.86473700	-1.13691700	H
O	0	1.63266500	1.89967600	1.14059600	H
Ti	0	3.08413600	2.64177600	0.28079600	H
O	0	3.69065400	4.05452700	1.04378600	H
Ti	0	-2.99357000	-2.07581500	-0.54306600	H
O	0	-1.72537500	-1.71121500	1.05777600	H
Ti	0	-0.21907600	-0.32036300	-2.25251400	H
O	0	1.12653600	0.22686200	-1.06485300	H
O	0	-5.74656300	0.11685300	0.57207500	H
O	0	-1.11438300	-1.48948200	-1.33187500	H
O	0	-4.44024200	-2.55258300	0.37439400	H
Mg	0	-4.39832900	1.17034600	0.30949400	H
O	0	-3.30206400	2.19431100	-1.04855800	H
O	0	-5.37909700	2.72823000	0.12629600	H
O	0	-3.41206800	1.24560400	1.83938000	H
Ti	0	-2.05204800	0.09977500	1.43411700	H
O	0	-3.12091700	-0.17392100	-0.21742900	H
O	0	-3.58459500	-2.15831700	-2.27184100	H
Ti	0	-1.86667300	2.79956700	-1.68035400	H
O	0	-0.71162300	3.40794600	-0.51604000	H

Ti	0	0.53127000	1.97130500	-0.46473500	H
O	0	-0.72108100	1.49696500	-2.23327500	H
Ti	0	2.01444500	-2.28666200	1.27499600	H
O	0	1.31293500	-2.51277100	-0.59717800	H
O	0	3.35919000	-3.17696000	1.99693500	H
O	0	0.51915300	-3.29299600	1.56209800	H
Ti	0	4.59817700	-0.24826100	-0.62567600	H
O	0	3.80065000	-0.54127700	-2.23006100	H
O	0	6.20524600	-0.82957700	-0.45994800	H
O	0	3.25917900	-1.24211300	0.10804100	H
Ti	0	-0.52304000	-2.78980500	0.14790400	H
O	0	-1.91212700	-3.69583000	-0.45636700	H
Ti	0	2.22349300	-1.21235100	-1.58228400	H
O	0	1.08776700	-1.22061500	-3.06356000	H
H	-1	3.97693000	4.86388200	1.55122900	H
H	-1	0.65695800	1.50178400	4.65519600	H
H	-1	-6.49046800	-0.41989700	0.96810900	H
H	-1	-4.65753600	-3.46411600	0.72670300	H
H	-1	-6.30859700	2.50129400	0.46553800	H
H	-1	-4.47074600	-2.65340100	-2.33207100	H
H	-1	3.44719800	-3.87210300	2.71643900	H
H	-1	7.13269500	-1.19258300	-0.40830100	H

Penjelasan:

- Baris pertama : %nproc=4 artinya limit maksimum proses perhitungan.
- Baris kedua : Memori maksimum file output.
- Baris ketiga : Kode perintah.

5. #P GFINPUT IOP(6/7=3)

Kode untuk hasil output yang dapat divisualisasikan dengan beberapa software visualisasi.

6. B3LYP

Teori level yang digunakan dalam perhitungan molekul.

7. 6-31G(d)

Basis set untuk semua molekul.

8. opt test

Kode instruksi untuk optimasi molekul.

- Baris kelima : Judul proses
- Baris keenam :
 1. Kolom 1 : Total Muatan Molekul = 0
 2. Kolom 2 : Multiplisitas molekul = 1
- Baris ketujuh :
 1. Kolom 1 : Nama atom
 2. Kolom 2, 3 dan 4 : Koordinat molekul, dapat ditulis dalam koordinat kartesian atau Z-matrix.

7. Ouput File TiO₂

File hasil perhitungan terdiri dari

1. Membaca input file
2. Kekonvergenan
3. Koordinat akhir
4. Nilai eigen

.....
Ti12O28H

Charge = 0 Multiplicity = 1

O	0,1.751016	-0.2246	2.442543
O	0,4.450932	1.611883	-0.691813
O	0,-0.430619	1.464273	0.745486
O	,0,-0.819827	0.8502	3.050152
Ti	0,0.838621	1.315584	2.294923
O	0,1.347416	2.607531	3.44184
O	0,1.852613	2.783746	-1.664484
O	0,1.917425	1.994996	0.695529
Ti	0,3.150025	2.810102	-0.349218
O	0,3.690302	4.439649	0.152915
Ti	0,-2.938926	-2.160771	0.090201
O	0,-1.433458	-1.240201	1.254311

.....
Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-08
within 128 cycles.
Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-06.
Requested convergence on energy=1.00D-06.
→ Kekonvergenan

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.812208	-0.049082	2.422721
2	8	0	4.405801	1.545212	-0.789264
3	8	0	-0.400787	1.444434	0.648913
4	8	0	-0.749933	1.046843	3.011805
5	22	0	0.906944	1.489521	2.196874
6	8	0	1.326598	2.809754	3.346909
7	8	0	1.769343	2.684499	-1.854528
8	8	0	1.897589	2.052826	0.553727
9	22	0	3.114727	2.786424	-0.567379
10	8	0	3.694868	4.425038	-0.169876

```

.....
Alpha occ. eigenvalues -- -0.33830 -0.33702 -0.33638 -
0.33442 -0.33388
Alpha occ. eigenvalues -- -0.33157 -0.33025 -0.32600 -
0.32552 -0.32416
Alpha occ. eigenvalues -- -0.32226 -0.31445 -0.30966
Alpha virt. eigenvalues -- -0.14026 -0.13756 -0.13504 -
0.12844 -0.12479
Alpha virt. eigenvalues -- -0.12249 -0.12111 -0.11706 -
0.11367 -0.11128
Alpha virt. eigenvalues -- -0.10925 -0.10728 -0.10617 -
0.10495 -0.09858
.....

```

8. Output TiO₂-Mg

File hasil perhitungan terdiri dari

1. Membaca input file
2. Kekonvergenan
3. Koordinat akhir
4. Nilai eigen

.....

Ti12O28H

Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

O	1.53302	-0.15575	2.15765
O	4.29108	1.67577	-0.35441
O	-0.25715	1.47229	0.84976
O	-1.12027	1.0635	3.20364
Mg	0.62403	1.33661	2.64605
O	1.76449	2.7679	2.91539
O	1.64661	2.74126	-0.57302
Ti	3.20096	2.91779	0.26069
O	3.91292	4.35474	-0.38403
Ti	-2.67488	-2.02143	0.31791
O	-1.26529	-1.07344	1.38726
Ti	-0.43817	-1.1964	-2.42346

.....

Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-08
within 128 cycles.
Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-06.
Requested convergence on energy=1.00D-06.
Kekonvergenan

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.709987	1.097425	0.566419
2	8	0	4.153683	1.229837	-0.873382
3	8	0	-0.604831	2.288432	-0.182670
4	8	0	-1.065689	2.521657	2.287198
5	12	0	0.529116	2.547173	1.330780
6	8	0	2.039004	3.455761	0.683913
7	8	0	1.453756	1.680797	-1.887523
8	22	0	2.697018	2.346514	-0.784655
9	8	0	3.329429	3.703507	-1.649629
10	22	0	-2.602100	-1.294774	1.287448

.....

Alpha occ. eigenvalues -- -0.15104 -0.14924 -0.14682 -
0.14005 -0.13844

Alpha occ. eigenvalues -- -0.13278 -0.12993 -0.12954 -
0.12760 -0.11568

Alpha occ. eigenvalues -- -0.11296 -0.10772 -0.10066 -
0.09325

Alpha virt. eigenvalues -- 0.00011 0.04111 0.06480
0.07300 0.08329

Alpha virt. eigenvalues -- 0.09050 0.10021 0.10121
0.11170 0.11204

Alpha virt. eigenvalues -- 0.12023 0.12187 0.12788
0.12943 0.13803

.....

8. Data Energi TiO₂

No	Energi	Occ.
1	-0,34046	1
2	-0,33815	1
3	-0,33771	1
4	-0,33449	1
5	-0,33366	1
6	-0,33210	1
7	-0,33023	1
8	-0,32953	1
9	-0,32721	1
10	-0,32461	1
11	-0,32394	1
12	-0,32149	1
13	-0,32046	1
14	-0,31176	1
15	-0,30841	1
16	-0,14259	0
17	-0,13726	0
18	-0,13369	0
19	-0,12632	0
20	-0,12485	0
21	-0,12051	0
22	-0,11810	0
23	-0,11704	0
24	-0,11253	0
25	-0,10969	0
26	-0,10912	0
27	-0,10609	0
28	-0,10575	0
29	-0,10328	0
30	-0,09953	0
31	-0,09709	0
32	-0,09577	0

Biodata Penulis



Penulis bernama Linda Wati Oktavia. Penulis yang dilahirkan di Jombang, 28 Oktober 1995 ini, merupakan anak ketiga dari tiga bersaudara pasangan Ridwan dan Sri Mudjiati. Penulis telah menempuh pendidikan formalnya di TK Kemala Bhayangkari (1999-2002), SDN Jombatan V (2002-2008), SMP Negeri 2 Jombang (2008-20011) dan SMA Negeri 2 Jombang (20011-2014). Penulis melanjutkan jenjang pendidikan S1 di Jurusan Kimia FMIPA ITS dan terdaftar dengan Nomor Registrasi Pokok (NRP) 01211440000105. Pada tahun kedua penulis aktif menjadi staf Hubungan Luar Negeri (HUBLU) serta staf ITS Expo 2015. Pada tahun ketiga penulis juga aktif mengikuti kepanitiaan berbagai acara kampus, seperti menjadi Koordinator ITS Expo 2016, yang di lanjutkan pada tahun ke empat menjadi konseptor ITS Expo 2017 dan Konseptor Chemweek 9 Kimia ITS. Penulis pernah menjalani kerja praktik di Laboratorium Katalis dan Material *Refinery Directorate And Development* Pertamina (Persero), Jakarta Timus. Selama kerja praktik, penulis ditempatkan pada bidang pengolahan Hidrotreating (HDS) Oil . Penulis menyelesaikan program Sarjana dengan mengambil tugas akhir di bidang Kimia Fisik dibawah bimbingan Dr. Yuly Kusumawati, S. Si., M. Si. Penulis dapat dihubungi melalui email: lindaoctaviaa@gmail.com