



Tesis - TF142520

MODIFIKASI FOTOANODA DSSC (*DYE SENSITIZED SOLAR CELLS*) DENGAN NANOPARTIKEL STRUKTUR *CORE-SHELL* Au@TiO₂@SiO₂ BERBASIS SiO₂ EKSTRAKSI LUMPUR SIDOARJO

NUR FADHILAH
NRP. 02311650020005

DOSEN PEMBIMBING
Dr. -Ing. Doty Dewi Risanti, S.T.,M.T.

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN REKAYASA ENERGI TERBARUKAN
DEPARTEMEN TEKNIK FISIKA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar Magister
Teknik (M.T.)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

oleh:

Nur Fadhilah

NRP. 02311650020005

Tanggal Ujian: 16 Juli 2018

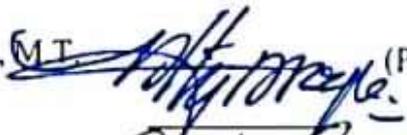
Periode Wisuda: September 2018

Disetujui oleh:

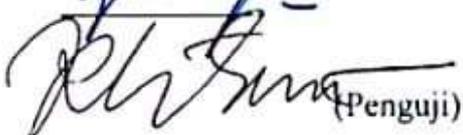
1. Dr. -Ing. Doty Dewi Risanti, S.T., M.T. (Pembimbing)
NIP. 19740903 199802 2 001

2. Dr. Ridho Hantoro, S.T., M.T.
NIP. 19761223 200501 1 001

3. Gunawan Nugroho, S.T., M.T., Ph.D.
NIP. 19771127 200212 1 002



(Pembimbing)



(Penguji)



(Penguji)

Dekan Fakultas Teknologi Industri,

Dr. Bambang Lelono Widjiantoro, S.T., M.T.
NIP. 19690507 199512 1 001

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

MODIFIKASI FOTOANODA DSSC (*DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS*) DENGAN NANOPARTIKEL STRUKTUR *CORE-SHELL* Au@TiO₂@SiO₂ BERBASIS SiO₂ EKSTRAKSI LUMPUR SIDOARJO

Nama Mahasisw : Nur Fadhillah
NRP : 02311650020005
Pembimbing : Dr. -Ing. Doty Dewi Risanti, S.T., M.T.

ABSTRAK

Salah satu cara untuk meningkatkan performa Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) yaitu dengan penambahan nanopartikel SiO₂ sebagai partikel penghambur dan nanopartikel emas (Au) sebagai material plasmonik. Pada penelitian ini, akan dipelajari karakteristik *core-shell* Au@SiO₂ dan Au@TiO₂@SiO₂ dan pengaruhnya terhadap performansi DSSC. Dilakukan variasi fraksi SiO₂ ekstrak lumpur Sidoarjo terhadap Au dan TiO₂. Dari hasil pengujian yang telah dilakukan, penambahan SiO₂ di atas tingkat tertentu menyebabkan terjadinya penggumpalan dan persebaran *core-shell* yang tidak merata. Volume SiO₂ terbaik yang menghasilkan persentase terbentuknya *core-shell* tertinggi pada Au@SiO₂ dan Au@TiO₂@SiO₂ berturut-turut adalah 60 dan 90 ml. Dibandingkan DSSC dengan fotoanoda dasar TiO₂, kedua *core-shell* tersebut mengalami peningkatan efisiensi masing-masing sebesar 36,1% dan 128,2% dengan nilai efisiensi berturut-turut sebesar 0,0381% dan 0,0639%..

Kata kunci: DSSC, fotoanoda, struktur *core-shell*, SiO₂ ekstrak Lumpur Sidoarjo

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

***Au@TiO₂@SiO₂ CORE-SHELL STRUCTURE NANOPARTIKEL
BASED FROM SiO₂ EXTRACTED SIDOARJO MUD VULCANO
MODIFIED PHOTOANODE DSSC (DYE-SENSITIZED SOLAR
CELLS)***

Nama Mahasisw : Nur Fadhilah
NRP : 02311650020005
Pembimbing : Dr. -Ing. Doty Dewi Risanti, S.T., M.T.

ABSTRACT

One of the methods to enhance the performance of Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) is by adding SiO₂ nanoparticles as scattering particles and gold nanoparticles (Au) as plasmonic material. In this study, the core-shell characteristics of Au@SiO₂ and Au@TiO₂@SiO₂ and their effects on DSSC performance were investigated. The fractions of SiO₂ extracted from Sidoarjo mud to Au and TiO₂ were varied. The result revealed that the addition of SiO₂ above a certain level leads to agglomeration and uncertainty distribution of core-shell. The samples which have the highest percentage of core-shell formed on Au@SiO₂ and Au@TiO₂@SiO₂ were 60 ml and 90 ml SiO₂ volume, respectively. Compared to DSSC using basic photoanode TiO₂, the two core-shells have increased the efficiency of 36.1% and 128.2%, respectively by efficiency values of 0.0381% and 0.0639%, respectively.

Keyword: DSSC, photoanode, core-shell structure, extracted SiO₂ from Sidoarjo mud

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

KATA PENGANTAR

Segala puji bagi Allah SWT, yang senantiasa melimpahkan rahmat serta karunia-Nya kepada penulis sehingga dalam menyelesaikan penelitian dan laporan tesis dengan judul “Modifikasi Fotoanoda DSSC (*Dye-Sensitized Solar Cells*) dengan Nanopartikel Struktur *Core-Shell* Au@TiO₂@SiO₂ Berbasis SiO₂ Ekstraksi Lumpur Sidoarjo”.

Penelitian dan laporan tesis ini tidak dapat diselesaikan oleh penulis tanpa bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang memberikan bantuan secara moral maupun materi, terutama kepada:

1. Allah SWT yang telah memberikan kemudahan serta kemampuan untuk mengerjakan tesis ini.
2. Orang tua tercinta beserta saudara yang mendukung dalam pekerjaan tesis ini.
3. Ibu Dr.-Ing Doty Dewi Risanti, ST, MT. selaku dosen pembimbing yang telah sabar dalam memberikan dukungan, bimbingan dan arahan dalam menyelesaikan program Magister dan tesis ini.
4. Bapak Dr. Ridho Hantoro, S.T., M.T dan Bapak Gunawan Nugroho, S.T, M.T, Ph.D selaku dosen penguji yang telah memberikan saran-saran yang sangat bermanfaat,
5. Mas Maktum Muharja yang telah sabar dan penuh pengertian dalam membimbing dan memotivasi kepada penulis
6. Bapak dan Ibu dosen Teknik Fisika ITS yang telah memberikan ilmu yang bermanfaat,
7. Ibu Martha Hardiyah, S.Pd, dan Erna Septianingrum S.T, M.T selaku admin Pascasarjana Teknik Fisika
8. Mba Intan Parmudita sebagai partner tesis atas kerjasamanya dan bantuannya selama pengerjaan penelitian
9. Rekan seperjuangan penelitian DSSC; Wira, Devita, Mba Friska dan Mba Ifa, serta Rekan asisten Laboratorium Rekayasa Bahan atas semangat dan dukungan yang telah diberikan

10. Teman-teman kuliah, Mas Wildan, Brian, Erna, Rinda, Mbak Levana, Nela, Putri, Ainun, Mas Achmadi, Pak Denny, Mas Ken Ray, Damien, Endah, Mbak Wiji, Mbak Romma, Intan P, Lilik, Miftah, Intan T, Nyoman, Yugor, Kholid yang selalu memberikan waktunya untuk berdiskusi dan memberikan motivasi bagi penulis.
11. Laboratorium Instrumentasi dan Sains Analitik Kimia ITS, Laboratorium Fotonika Jurusan Fisika ITB, Pusat Penelitian Fisika LIPI dan Laboratorium XRD Jurusan Material dan Metalurgi ITS telah membantu melakukan pengujian dalam tesis ini
12. Laboratorium Rekayasa Bahan dan Laboratorium Fotonik, Teknik Fisika ITS yang telah memberikan pinjaman alat dan fasilitas untuk menyelesaikan tesis ini.
13. Semua pihak yang telah membantu dalam penelitian dan penyusunan laporan tesis ini.

Apabila terdapat kekurangan dalam penelitian dan laporan tesis ini, penulis memohon kritik dan saran demi penelitian yang lebih baik. Semoga laporan tesis ini dapat memberikan manfaat dan ilmu bagi banyak orang.

Surabaya, Juli 2018

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	iii
ABSTRAK	v
<i>ABSTRACT</i>	vii
KATA PENGANTAR	ix
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL	xvii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
BAB 2 DASAR TEORI	5
2.1 Prinsip Kerja Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)	5
2.2 Pengaruh Modifikasi Fotoanoda terhadap Efisiensi DSSC	10
2.3 Pengaruh Struktur <i>Core-shell</i> Fotoanoda Terhadap Absorbansi	12
2.4 Efek Scattering pada Nanopartikel <i>Core-Shell</i>	13
2.5 Pengaruh <i>Core-shell</i> Ketebalan Silika terhadap Peformansi DSSC	15
2.6 Efek LSPR (<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>)	16
2.7 SiO ₂ Ekstraksi Lumpur Sidoarjo	18
BAB 3 METODE PENELITIAN	21
3.1 Metode	21
BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN	33
4.1 Karakterisasi Material Nanopartikel TiO ₂	33
4.2. Karakterisasi nanopartikel struktur <i>Core-shell</i> Au@SiO ₂	35
4.3. Karakterisasi nanopartikel struktur <i>Core-shell</i> Au@TiO ₂ @SiO ₂	47
4.4. Peformansi DSSC dengan <i>Core-Shell</i> Au@SiO ₂	60
4.4. Pembahasan	70
BAB V KESIMPULAN	73
DAFTAR PUSTAKA	75
LAMPIRAN A	A-1
LAMPIRAN B	B-1

LAMPIRAN C	C-1
LAMPIRAN D	D-1
LAMPIRAN E	E-1
LAMPIRAN F	F-1
LAMPIRAN G	G-1
LAMPIRAN H	H-1
LAMPIRAN J	J-1
LAMPIRAN K	K-1
LAMPIRAN L	L-1

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1	Hasil uji HRD-TEM (a) $\text{TiO}_2(\text{SY})$ (b) $\text{TiO}_2(\text{DP25})$ dengan pembesaran sudut 60,000x (Amir, 2016)	6
Gambar 2. 2	Prinsip kerja dan skema tingkatan energi DSSC (Grätzel, 2003)	8
Gambar 2. 3	Proses transfer fotoinduksi pada fotoanoda yang ditambahkan logam mulia (Lim dkk., 2015)	9
Gambar 2. 4	Peningkatan Efisiensi DSSC dengan Modifikasi Fotoanoda	10
Gambar 2. 5	Hasil uji TEM morfologi nanopartikel struktur <i>core-shell</i> $\text{Au@SiO}_2\text{@TiO}_2$ (Sheehan dkk., 2013)	12
Gambar 2. 6	Skema penyerapan foton tanpa mesopori SiO_2 dan dengan mesopori SiO_2 (Tanvi dkk., 2016)	12
Gambar 2. 7	Karakterisasi UV-Vis Fotoanoda tanpa Larutan Pewarna (Niu dkk., 2012)	13
Gambar 2. 8	Skema hamburan cahaya pada struktur <i>core-shell</i> (Son dkk, 2013)	14
Gambar 2. 9	(a) Spektrum absorbansi <i>core-shell</i> Au@SiO_2 dengan variasi ketebalan SiO_2 pada polimer plasmonik PEDOT:PSS/PTB7. (b) Karakteristik IPCE tanpa dan dengan <i>core-shell</i> Au@SiO_2 (Zhang dkk., 2016)	16
Gambar 2. 10	Skema LSPR (Willets & Duyne, 2006)	17
Gambar 2. 11	Skema Ilustrasi Peningkatan Arus Foto karena Efek LSPR dan Penghambur (Jang dkk., 2014)	18
Gambar 3. 1	Flowchart penelitian	21
Gambar 3. 2	Skema nanopartikel struktur <i>core-shell</i> Au @SiO_2 dan $\text{Au@TiO}_2\text{@SiO}_2$	24
Gambar 3. 3	Penentuan optical bandgap (Efelina, 2017)	26
Gambar 3. 4	Pelapisan pasta <i>core-shell</i> pada kaca TCO (Transparent Conducting Oxide)	28

Gambar 3. 5	Perakitan DSSC (a) Penumpukan kaca TCO yang berlapis <i>core-shell</i> dan pewarna dengan kaca TCO berlapis platina (b) Struktur sandwich DSSC	29
Gambar 3. 6	Kurva arus-tegangan (I-V) pada DSSC (PV education.org)	29
Gambar 3. 7	Pengujian IPCE (a) Skema pengujian (b) Set up alat pengujian di Laboratorium Fotonika	32
Gambar 4. 1	Hasil XRD TiO ₂ fasa anatase	33
Gambar 4. 2	Hasil FTIR nanopartikel TiO ₂	34
Gambar 4. 3	Hasil XRD SiO ₂ dari lumpur Sidoarjo	35
Gambar 4. 4	Hasil XRD <i>core-shell</i> Au@SiO ₂ (a) Variasi volume SiO ₂ dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume 120 ml	36
Gambar 4. 5	Distribusi ukuran partikel <i>core-shell</i> Au@SiO ₂ (a) Variasi volume SiO ₂ dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume SiO ₂ 120ml	39
Gambar 4. 6	Hasil FTIR <i>core-shell</i> Au@SiO ₂ (a) Variasi volume SiO ₂ dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume 120	41
Gambar 4. 7	Hasil FESEM-EDX dari <i>core-shell</i> Au@SiO ₂ (a) 30ml (b) 120ml	44
Gambar 4. 8	Hasil UV-Vis dari <i>core-shell</i> Au@SiO ₂ (a) Variasi volume SiO ₂ dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume 120ml	45
Gambar 4. 9	Tauc plot <i>core-shell</i> Au@SiO ₂ a) Variasi volume SiO ₂ dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume 120ml	46
Gambar 4. 10	Hasil XRD <i>core-shell</i> Au@TiO ₂ @SiO ₂ (a) Lumpur Sidoarjo (b) TEOS	48
Gambar 4. 11	Hasil FTIR <i>core-shell</i> Au@TiO ₂ @SiO ₂	50
Gambar 4. 12	Distribusi ukuran partikel <i>core-shell</i> Au@TiO ₂ @SiO ₂ dengan variasi (a) volume SiO ₂ (b) pH sintesis <i>core-shell</i>	51
Gambar 4. 13	Hasil FESEM-EDX dari <i>core-shell</i> Au@SiO ₂ (a) 30ml (b) 90ml (c)120ml	53
Gambar 4. 14	Hasil uji TEM <i>core-shell</i> Au@TiO ₂ @SiO ₂	54

Gambar 4. 15	Hasil UV-Vis dari <i>core-shell</i> Au@SiO ₂ @SiO ₂ a) Variasi volume SiO ₂ dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume 120ml	55
Gambar 4. 16	Tauc plot <i>core-shell</i> Au@TiO ₂ @SiO ₂ a) Variasi volume SiO ₂ dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume 120ml	56
Gambar 4. 17	Spektrum Raman nanopartikel TiO ₂	57
Gambar 4. 18	Hasil uji Raman pada nanopartikel struktur <i>core-shell</i>	58
Gambar 4. 19	Hasil uji photoluminescence pada nanopartikel struktur <i>core-shell</i>	59
Gambar 4. 20	Kurva rapat arus-tegangan untuk DSSC dengan penambahan <i>core-shell</i> Au@SiO ₂ (a) Variasi volume SiO ₂ dengan pH7	61
Gambar 4. 21	Kurva rapat arus-tegangan untuk DSSC dengan penambahan <i>core-shell</i> Au@SiO ₂ dengan variasi pH volume 120ml	61
Gambar 4. 22	Kurva rapat arus-tegangan untuk DSSC dengan penambahan <i>core-shell</i> dengan Au@TiO ₂ @SiO ₂ variasi volume SiO ₂ dengan pH7	63
Gambar 4. 23	Kurva rapat arus-tegangan untuk DSSC dengan penambahan <i>core-shell</i> dengan Au@TiO ₂ @SiO ₂ variasi pH 4 dan pH 7 dengan volume 120ml	64
Gambar 4. 24	Kurva rapat arus-tegangan untuk DSSC fotoanoda dasar TiO ₂ P25 dengan penambahan <i>core-shell</i> Au@SiO ₂ dan Au@TiO ₂ @SiO ₂	65
Gambar 4. 25	Hasil uji IPCE pada DSSC <i>core-shell</i> Au@SiO ₂ (a) Variasi volume SiO ₂ dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume 120ml	66
Gambar 4. 26	Hasil uji IPCE pada DSSC <i>core-shell</i> Au@TiO ₂ @SiO ₂	68
Gambar 4. 27	Hasil uji IPCE pada DSSC variasi struktur <i>core-shell</i>	68

Gambar 4. 28	Perubahan rapat arus terhadap daya DSSC dengan penambahan <i>core-shell</i> Au@SiO ₂ (a) Variasi volume SiO ₂ dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume 120 ml	69
Gambar A. 1	Diagram skematik pengujian XRD (b) XRD Philips X'pert MPD	A-1
Gambar B. 1	Skema pengujian FT-IR spectrometer	B-1
Gambar C. 1	(a) Zetasizer (b) Ilustrasi gerak Brownian (Alan, 2005)	C-1
Gambar D. 1	Quantachrome Nova 1200e	D-1
Gambar E. 1	Diagram skematik pengujian UV-Vis spectrophotometer	E-1
Gambar F. 1	Prinsip kerja FESEM	F-1
Gambar G. 1	Skematis dari EDX	G-1
Gambar H. 1	Prinsip kerja TEM	H-1
Gambar I. 1	Rayleigh, Stokes, dan Anti-Stokes pada Raman	I-1
Gambar I. 2	Skema Raman Spektroskopi	I-2
Gambar J. 1	Prinsip kerja <i>Photoluminescence Spektroscopy</i>	J-1
Gambar J. 1	Blok Diagram Photoluminescence Spektroscopy	J-2
Gambar J. 2	Mekanisme Rekombinasi Exciton	J-3
Gambar K. 1	Perancangan komponen solar simulator	K-1
Gambar K. 2	Perancangan komponen solar simulator di ITB	K-2
Gambar K. 3	Rangkaian ekuivalensi sel surya	K-3
Gambar K. 4	efek pergeseran kurva I-V pada sel surya	K3

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1	Perbandingan TiO ₂ Sintesis dengan TiO ₂ P-25 Degussa (Amir, 2016)	6
Tabel 2. 2	Modifikasi fotoanoda DSSC pada penelitian sebelumnya	10
Tabel 2. 3	Komposisi SiO ₂ ekstraksi lumpur (Puspitasari dkk, 2015)	19
Tabel 3. 1	Sampel DSSC untuk nanopartikel dan struktur core-shell	27
Tabel 4. 1	Ukuran kristal TiO ₂	34
Tabel 4. 2	Perhitungan XRD core-shell Au@SiO ₂	37
Tabel 4. 3	Data ukuran partikel serbuk <i>core-shell</i> Au@SiO ₂	40
Tabel 4. 4	Bilangan Gelombang dan gugus fungsi teramati pada <i>Core-Shell</i> Au@SiO ₂ (Saikia & Parthasarathy, 2017; Fesenko & Yatsenko, 2013)	42
Tabel 4. 5	Data Luas permukaan, volume pori, dan diameter pori core-shell Au@SiO ₂	43
Tabel 4. 6	Persentase unsur hasil EDX <i>core-shell</i> Au@SiO ₂ dengan variasi volume SiO ₂	44
Tabel 4. 7	Perhitungan XRD <i>core-shell</i> Au@TiO ₂ @SiO ₂	49
Tabel 4. 8	Bilangan Gelombang dan Gugus Fungsi Teramati Pada <i>Core-Shell</i> Au@TiO ₂ @SiO ₂ (Saikia & Parthasarathy, 2017, Fesenko & Yatsenko, 2013)	50
Tabel 4. 9	Data ukuran partikel serbuk <i>core-shell</i> Au@TiO ₂ @SiO ₂	52
Tabel 4. 10	Persentase unsur hasil EDX <i>core-shell</i> Au@TiO ₂ @SiO ₂ dengan variasi volume SiO ₂	53
Tabel 4. 11	Performansi DSSC dengan penambahan <i>core-shell</i> Au@SiO ₂	62
Tabel 4. 12	Performansi DSSC dengan penambahan <i>core-shell</i> Au@TiO ₂ @SiO ₂	64
Tabel 4. 13	Performansi DSSC fotoanoda dasar TiO ₂ P25 dengan penambahan <i>core-shell</i> Au@SiO ₂ dan Au@TiO ₂ @SiO ₂	65

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Salah satu energi alternatif yang saat ini sedang dikembangkan adalah DSSC (*Dye-sensitized solar cell*). DSSC banyak dikembangkan dikarenakan proses fabrikasi yang terbilang sederhana, biaya yang lebih murah, dan ramah lingkungan (Grätzel, 2003). Beberapa penelitian yang dilakukan untuk meningkatkan performa DSSC yaitu dengan memodifikasi fotoanoda DSSC. Modifikasi fotoanoda dilakukan dengan penambahan nanopartikel SiO_2 sebagai partikel penghambur dan nanopartikel emas (Au). Hal ini disebabkan oleh efek LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*) dari partikel Au yang dapat meningkatkan *light harvesting*, serta adanya pusat hamburan cahaya pada partikel SiO_2 (Jiang dkk., 2014). Akan tetapi nanopartikel emas (Au) harus dalam bentuk *core-shell* agar elektron tidak terjebak di Au dan bergerak ke elektroda.

DSSC yang menggunakan nanopartikel $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ hasil ekstraksi lumpur Sidoarjo menghasilkan efisiensi yang lebih tinggi yaitu 0,0020% dibandingkan efisiensi SiO_2 dari prekursor TEOS 0,0003%. Hal ini disebabkan karena pada nanopartikel SiO_2 ekstraksi lumpur memiliki kandungan lain, yakni $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ yang berfungsi untuk menghambat laju rekombinasi dan sebagai partikel penghambur sehingga kemampuan absorpsi cahaya oleh *dye* lebih besar (Puspitasari dkk, 2015). Penambahan SiO_2 tersebut dapat mengkonversi photon menjadi electron lebih besar sehingga dapat meningkatkan nilai arus foto dan tegangan yang dihasilkan karena adanya efek penghamburan (Niu dkk., 2012a).

Budiarti pada tahun 2016, membuat nanopartikel *core-shell* dari ekstraksi Lumpur Sidoarjo $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ dan $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Diperlukan komposisi yang tepat, disebabkan SiO_2 tidak sepenuhnya melingkupi TiO_2 sehingga struktur *core-shell* tidak terbentuk secara sempurna (Budiarti, dkk, 2017). Dari distribusi ukuran pori menunjukkan bahwa pada *core-shell* $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ merupakan material mesopori dan memiliki luas permukaan yang lebar, sehingga dapat meningkatkan adsorpsi pewarna dan photosensitivitas terhadap radiasi matahari. Lapisan antara nanopartikel TiO_2 dengan SiO_2 , akan menyebabkan perbedaan indeks bias (Ye dkk,

2013)

Modifikasi fotoanoda DSSC dengan penambahan nanopartikel *core-shell* $\text{SiO}_2@Au@TiO_2$ dapat meningkatkan performansi DSSC 13% lebih besar daripada struktur nanopartikel *core-shell* $\text{SiO}_2@TiO_2@Au$. Hal ini disebabkan adanya kontak langsung antara TiO_2 dan nanopartikel emas yang memungkinkan terjadinya transfer hot elektron (Puspitasari dkk, 2017). Fungsi Au sebagai *core* pada nanopartikel struktur dapat meningkatkan *light harvesting* pada cahaya tampak yang disebabkan oleh efek plasmonik Au, bertindak sebagai daerah rekombinasi dan menambah elektron yang tereksitasi dapat ditransfer ke pita konduksi TiO_2 (Zhang dkk., 2011). Adanya Titanium pada lapisan luar berfungsi untuk mencegah kontak langsung nanopartikel dengan elektrolit.

Ukuran semikonduktor TiO_2 sebagai fotoanoda dasar DSSC juga perlu diperhatikan. Hal ini dikarenakan ukuran nanopartikel dapat meningkatkan luas permukaan dan jumlah zat warna, sementara partikel yang lebih besar dibutuhkan untuk meningkatkan penyerapan cahaya merah melalui hamburan cahaya (Jung, 2011).

Berdasarkan atas penelitian-penelitian terdahulu tersebut, maka pada penelitian ini akan dilakukan modifikasi fotoanoda DSSC dengan fotoanoda dasar nanopartikel semikonduktor TiO_2 sintesis dan TiO_2 P25 Degussa yang tersedia secara komersial, serta penambahan nanopartikel struktur *core-shell* $Au@SiO_2$ dan $Au@TiO_2@SiO_2$. Penambahan struktur *core-shell* tersebut diharapkan menghasilkan performansi DSSC yang tinggi, yang diperoleh dari adanya efek LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*) nanopartikel Au. Lapisan antara nanopartikel TiO_2 dengan SiO_2 , akan menyebabkan efek hamburan dan perbedaan indeks bias sebagai indikasi terjadinya efek plasmonik. Sehingga diharapkan nilai arus foto DSSC diharapkan menjadi tinggi.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah dipaparkan di atas, maka dapat diambil permasalahan yang akan dibahas dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana karakteristik dari nanopartikel struktur *core-shell* $Au@SiO_2$ dan $Au@TiO_2@SiO_2$?

2. Bagaimana performansi DSSC menggunakan fotoanoda nanopartikel struktur *core-shell* Au@SiO₂ dan Au@TiO₂@SiO₂?

1.3 Tujuan

Berdasarkan permasalahan yang telah dipaparkan di atas, ditetapkan tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Diketahui karakteristik dari dari nanopartikel struktur *core-shell* Au@SiO₂ dan Au@TiO₂@SiO₂.
2. Diketahui performansi DSSC menggunakan fotoanoda nanopartikel struktur *core-shell* Au@SiO₂ dan Au@TiO₂@SiO₂.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB 2 DASAR TEORI

2.1 Prinsip Kerja Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)

Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) adalah devais yang digunakan untuk mengkonversi energi cahaya tampak ke energi listrik, berdasarkan sensitivitas dari lebar celah pita semikonduktor. DSSC memiliki kelebihan dibandingkan dengan sel surya konvensional yaitu ramah lingkungan, biaya pembuatannya murah dan mudah serta mempunyai performansi yang tinggi. Berbeda dengan sel surya konvensional, DSSC menyerap foton dengan menggunakan molekul pewarna yang sudah diadsorb oleh partikel TiO_2 yang bekerja sebagai donor elektron dan pompa fotoelektrokimia. DSSC terdiri dari empat bagian yaitu fotoanoda yang dilapisi semikonduktor TiO_2 , pewarna sebagai fotosensitizer, larutan elektrolit, dan *counter* elektroda yang dilapisi platina.

a. Semikonduktor TiO_2

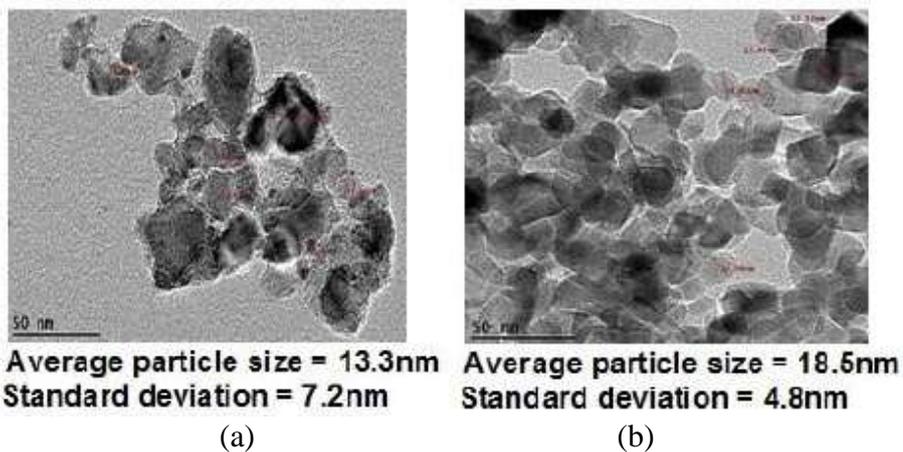
Dalam *dye sensitized solar cell*, semikonduktor oksida digunakan untuk mengkonversi energi cahaya matahari menjadi energi listrik. TiO_2 memiliki stabilitas kimia yang baik saat terkena cahaya matahari. Selain itu, TiO_2 memiliki harga yang murah, tersedia dan tidak beracun. Pita konduksi TiO_2 berada sedikit di bawah level energi keadaan tereksitasi berbagai pewarna, kondisi ini membuat injeksi elektron lebih efisien. TiO_2 memiliki 3 struktur kristal, yaitu rutil, anatase dan brookite. Energi pita celah dari rutil adalah 3,0 eV setara dengan energi cahaya dengan panjang gelombang 413 nm, sedangkan energi pita celah dari anatase adalah 3,2 eV setara dengan energi cahaya dengan panjang gelombang 388 nm. Pada kenyataannya, TiO_2 fase anatase seringkali digunakan karena mempunyai ukuran yang paling kecil. Struktur nanopartikel yang semakin kecil dapat meningkatkan kinerja sistem, dikarenakan memiliki permukaan yang luas sehingga dapat meningkatkan jumlah pewarna yang teradsorb yang dampaknya dapat meningkatkan penyerapan cahaya atau foton (Nath dkk., 2012).

Semikonduktor TiO_2 yang digunakan pada penelitian sebelumnya yaitu TiO_2 sintesis dari prekursor TiCl_3 dan TiO_2 P25 komersil. Pada tabel 2.1. merupakan beberapa data dari hasil karakterisasi TiO_2 sintesis dengan TiO_2 P-25

Degussa. $\text{TiO}_2(\text{DP25})$ memiliki ukuran kristal yang lebih besar dibandingkan $\text{TiO}_2(\text{SY})$. Energi celah pita untuk $\text{TiO}_2(\text{SY})$ dan $\text{TiO}_2(\text{DP25})$ masing-masing 3,20 eV dan 3,18 eV. Pada $\text{TiO}_2(\text{SY})$ ditemukan hampir 10% lebih rendah pada unsur Ti dibandingkan sampel komersial. Sebaliknya, elemen O₂ yang jauh lebih besar pada $\text{TiO}_2(\text{SY})$. Adanya unsur Ti akan lebih reaktivitas terhadap sampel. Dari hasil uji EDS menunjukkan bahwa kedua sampel tersebut dianggap sebagai TiO_2 murni.

Tabel 2. 1 Perbandingan TiO_2 Sintesis dengan TiO_2 P-25 Degussa (Amir, 2016)

	Ukuran kristal dan komposisi fasa			Energi band gap (eV)	Persentase berat komponen (%)	
	Anatase	Rutile	Brookite		O	Ti
$\text{TiO}_2(\text{SY})$	100%	-	-	3.20	37.17	62.83
$\text{TiO}_2(\text{DP25})$	99.9%	0.1%	-	3.18	23.29	76.71



Gambar 2. 1 Hasil uji HRD-TEM (a) $\text{TiO}_2(\text{SY})$ (b) $\text{TiO}_2(\text{DP25})$ dengan pembesaran sudut 60,000x (Amir, 2016)

Dari Gambar 2.1 menunjukkan kedua TiO_2 memiliki dispersi homogen dan ciri yang sama, dengan ukuran partikel masing-masing 5-30 nm dan 10-25 nm untuk $\text{TiO}_2(\text{SY})$ dan $\text{TiO}_2(\text{DP25})$. $\text{TiO}_2(\text{SY})$ memiliki ukuran partikel rata-rata ~ 13,3 nm pada standar deviasi 7,2 nm, sedangkan $\text{TiO}_2(\text{DP25})$ memiliki ukuran partikel rata-rata ~ 18,5 nm, dengan standar deviasi 4,8 nm. Hal itu menunjukkan $\text{TiO}_2(\text{DP25})$ memiliki distribusi ukuran partikel yang lebih homogen dan seragam dibandingkan dengan $\text{TiO}_2(\text{SY})$, disebabkan adanya aglomerasi pada $\text{TiO}_2(\text{SY})$, mengakibatkan inhomogeneity dari ukuran dan distribusi partikel. Ukuran partikel akan

mempengaruhi volume dan permukaan rekombinasi elektron-hole, serta banyaknya foton yang diterima (Amir, 2016).

b. Pewarna (*Dye*)

Pewarna yang telah diadsorpsi oleh TiO_2 berfungsi untuk menyerap cahaya atau foton. Hingga saat ini pewarna yang mampu memproduksi efisiensi tertinggi adalah *Ruthenium complex* yang mencapai 11-12% (Nath dkk., 2012). Fotosensitizer yang efisien harus memenuhi beberapa persyaratan seperti penyerapan yang terjadi berada pada rentang cahaya tampak, terjadi adsorpsi yang kuat pada permukaan semikonduktor, elektron yang diinjeksikan kedalam pita konduksi semikonduktor harus efisien (Halme, 2002).

c. Elektrolit

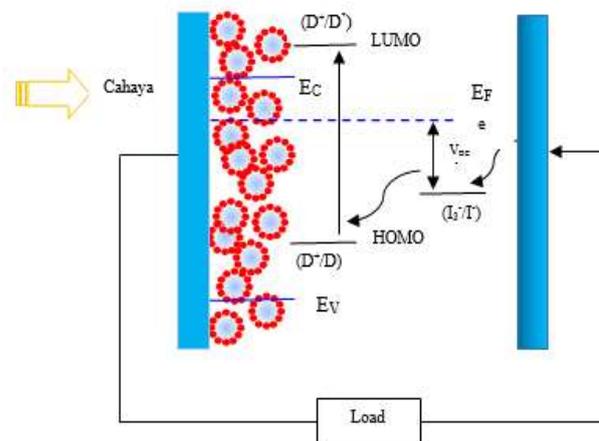
Elektrolit adalah larutan yang mengandung partikel-partikel bermuatan (ion) yang dapat menghantarkan arus listrik. Di dalam DSSC elektrolit digunakan sebagai medium transport muatan antara semikonduktor TiO_2 dan elektroda lawan, elektrolit yang biasa digunakan adalah iodine (I^-) dan triiodide (I_3^-) sebagai pasangan redoks karena menghasilkan performansi yang paling baik (Halme, 2002).

d. Elektroda lawan

Elektroda lawan membantu perpindahan elektron dari sirkuit eksternal kembali ke elektrolit redoks. Untuk mempercepat reaksi reduksi triiodide pada kaca TCO, dibutuhkan sebuah katalis. Umumnya, digunakan platina (Pt) yang digunakan sebagai katalis karena efisiensi kataliknya yang tinggi. Pendekomposisian platina pada TCO dapat dilakukan dengan berbagai metode diantaranya adalah elektrokimia, *sputtering*, *spin coating* atau *pyrolysis*. Selain platina, digunakan juga karbon sebagai katalis. Hal ini dikarenakan karbon memiliki luas permukaan yang besar dan harganya yang tergolong murah jika dibandingkan dengan platina (Halme, 2002).

Prinsip kerja *Dye-sensitized Solar Cell* (DSSC) menggabungkan tiga proses yang berbeda yaitu eksitasi *fotosensitizer* oleh foton, pemanfaatan pita konduksi, reaksi redoks pada larutan elektrolit. Siklus kerja *Dye sensitized solar cell* ditunjukkan pada gambar 2.2. Molekul pewarna mengumpulkan foton dan memproduksi elektron tereksitasi (S^*), dari HOMO (*highest occupied molecular*

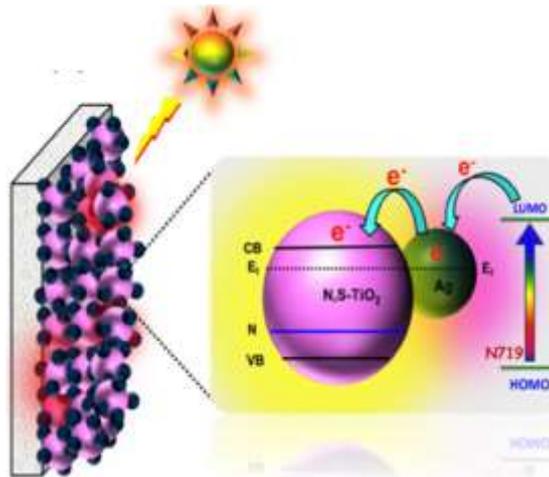
orbital) dalam keadaan dasar (*ground state*) ke LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) dalam keadaan tereksitasi (*excited state*). Kemudian pewarna menginjeksikan elektron tereksitasi ke dalam pita konduksi lapisan semikonduktor. Molekul pewarna yang kehilangan elektron akan teroksidasi. Elektron yang terinjeksi akan melewati nanopartikel semikonduktor menuju kaca TCO, dan secara bersamaan diambil untuk beban yang dikirim sebagai energi listrik. Akhirnya, elektron melewati beban eksternal dan mencapai elektroda lawan. Elektron ditransfer ke elektrolit pada katoda. Elektrolit yang mengandung I^-/I_3^- digunakan sebagai pemisah antara katoda dan fotoelektroda (semikonduktor). Hal ini menyebabkan pewarna yang teroksidasi menerima elektron dari ion I^- untuk mengganti elektron yang hilang, dan molekul iodide akan teroksidasi menjadi ion Tri-iodide (I_3^-). Ion I_3^- akan melayang-layang sampai mencapai katoda untuk mengganti elektron yang hilang dari elektroda lawan. Lalu I^- dibangkitkan kembali dengan mereduksi I_3^- pada katoda dan siklus akan selesai dengan adanya imigrasi elektron melewati beban eksternal.



Gambar 2. 2 Prinsip kerja dan skema tingkatan energi DSSC (Grätzel, 2003)

Selain proses di atas, terdapat beberapa reaksi yang tidak diinginkan. Reaksi ini akan menurunkan efisiensi dari sel yaitu rekombinasi dari elektron yang terinjeksi dengan pewarna teroksidasi atau pasangan redoks yang teroksidasi pada permukaan TiO₂. Pelapisan pasta fotoanoda juga perlu diperhatikan terkait ketebalan lapisan TiO₂ mempengaruhi tegangan yang dihasilkan oleh *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC). Pada ketebalan $\approx 129 \mu\text{m}$ hingga $\approx 387 \mu\text{m}$, tegangan

yang dihasilkan semakin meningkat. Ketebalan akan meningkatkan jumlah *dye*. Besarnya kontak antara *dye* dengan cahaya yang datang akan meningkatkan arus elektron yang dihasilkan sehingga performa sel juga meningkat. Namun pada ketebalan $\approx 645 \mu\text{m}$ pelapisan sampel mulai mengalami penurunan tegangan. Dimana pasta TiO_2 yang terlalu tebal akan membuat semakin sedikit elektron yang dapat mengalir ke lapisan kaca konduktif. Hal ini disebabkan karena sebagian electron ditangkap kembali oleh *dye* yang teroksidasi (rekombinasi).



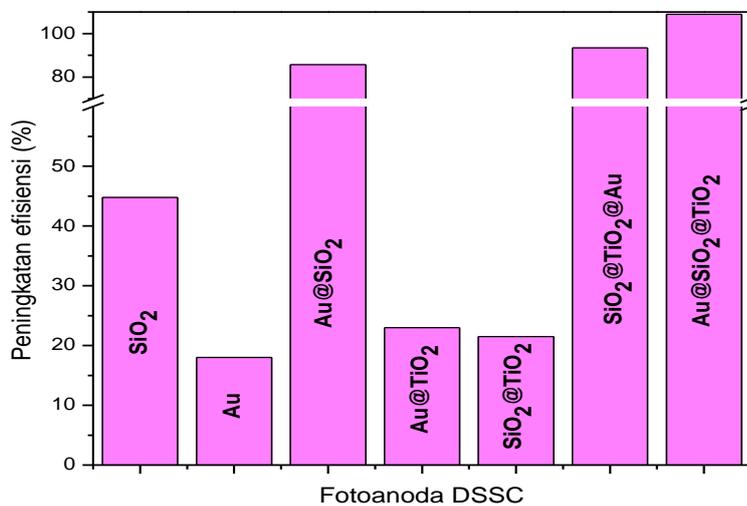
Gambar 2. 3 Proses transfer fotoinduksi pada fotoanoda yang ditambahkan logam mulia (Lim dkk., 2015)

Pada DSSC yang ditambahkan logam mulia memiliki skema transfer elektron yang agak berbeda seperti yang ditunjukkan pada Gambar. 2.3. Ketika terkena cahaya, molekul pewarna (N719) yang terabsorpsi mengalami eksitasi foton. Elektron yang tereksitasi menuju ke dalam pita konduksi dari nanokomposit N,S-TiO₂. Molekul pewarna teroksidasi menerima elektron dari elektrolit melalui reaksi redoks dan teregenerasi. Elektrolit sendiri diregenerasi melalui elektroda lawan platinum oleh elektron yang melewati rangkaian eksternal. Pengendapan Ag ke permukaan N,S-TiO₂ tidak hanya bertindak sebagai elektron saat pengisian muatan, tetapi juga digunakan sebagai elemen penghambur pada hamburan plasmonik untuk menangkap cahaya dari molekul pewarna. Hal ini akan meningkatkan penyerapan foton dari pewarna, sehingga menghasilkan peningkatan arus foton yang signifikan. Elektron dalam pita konduksi TiO₂ mampu secara efektif ditangkap oleh Ag dan mampu meminimalkan proses rekombinasi, dimana hal tersebut akan

meningkatkan kinerja DSSC. Dengan adanya nanopartikel Ag juga berhasil mengurangi band gap, membantu untuk menggeser absorbansi menuju daerah tampak dan efektif untuk meminimalisir proses rekombinasi elektron (Lim dkk., 2015).

2.2 Pengaruh Modifikasi Fotoanoda terhadap Efisiensi DSSC

Dalam DSSC, molekul pewarna diserap oleh lapisan permukaan dari TiO_2 porous. Nantinya cahaya tampak akan diserap oleh *sensitizer dye* untuk menghasilkan elektron yang tereksitasi. Injeksi elektron dari *dye* ke pita konduksi dari TiO_2 diikuti oleh regenerasi dari *dye* oleh pasangan redoks I^-/I_3^- . Salah satu cara untuk meningkatkan efisiensi yaitu dengan meminimalisir kemungkinan terjadinya rekombinasi elektron. Terdapat dua faktor terjadinya rekombinasi antara lain elektron yang telah tereksitasi dengan molekul *dye* yang teroksidasi atau dengan pasangan redoks yang telah teroksidasi (Ganapathy, dkk., 2010). Oleh karena itu, dilakukan beberapa modifikasi pada fotoanoda DSSC untuk menurunkan laju dari rekombinasi yang disajikan pada gambar 2.4 dan tabel 2.2.



Gambar 2. 4 Peningkatan Efisiensi DSSC dengan Modifikasi Fotoanoda

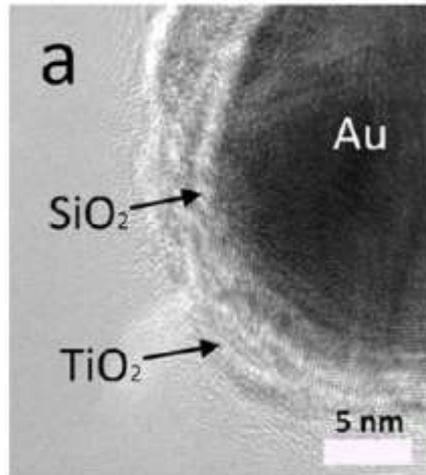
Tabel 2. 2 Modifikasi fotoanoda DSSC pada penelitian sebelumnya

Fotoanoda	Ukuran partikel (nm)	Efisiensi akhir	Kenaikan efisiensi DSSC	Refrensi
TiO ₂ P25 + SiO ₂	20	8,4%	44,8%	(Niu dkk., 2012)
TiO ₂ kom + Au	5-36	7,7% - 8,7%	18-20%	(Chander dkk., 2014)
TiO ₂ + N-CS Au@SiO ₂	3	1,95%	85,7%	(Brown dkk., 2011)
TiO ₂ + N-CS Au@TiO ₂	5.2	7,38%	23%	(Liu dkk., 2013)
TiO ₂ + N-CS SiO ₂ @TiO ₂	10	7,9%	21,5%	(Son dkk, 2013)
TiO ₂ + N-CS SiO ₂ @TiO ₂ @Au	50	0,41%	93,4%	(Puspitasari dkk., 2017)
TiO ₂ + N-CS Au@SiO ₂ @TiO ₂	8.6	6,42%	109%	(Sheehan dkk., 2013)

DSSC yang ditambahkan SiO₂ dan nanopartikel emas mengalami peningkatan efisiensi masing-masing sebesar 44,8% dan 20%. SiO₂ sebagai material penghambur dapat meningkatkan penyerapan cahaya, yang secara tidak langsung akan menaikkan nilai arus foto dan tegangan yang dihasilkan.

Sedangkan untuk penambahan nanopartikel Au sebagai material plasmonik menimbulkan efek LSPR (*Localized Surface Plasma Resonance*) yang juga dapat meningkatkan penyerapan cahaya tampak. Selain itu juga dapat mempercepat transfer elektron ke elektroda sehingga transfer muatan menjadi efisien dan menurunkan rekombinasi muatan (Pandikumar dkk., 2016).

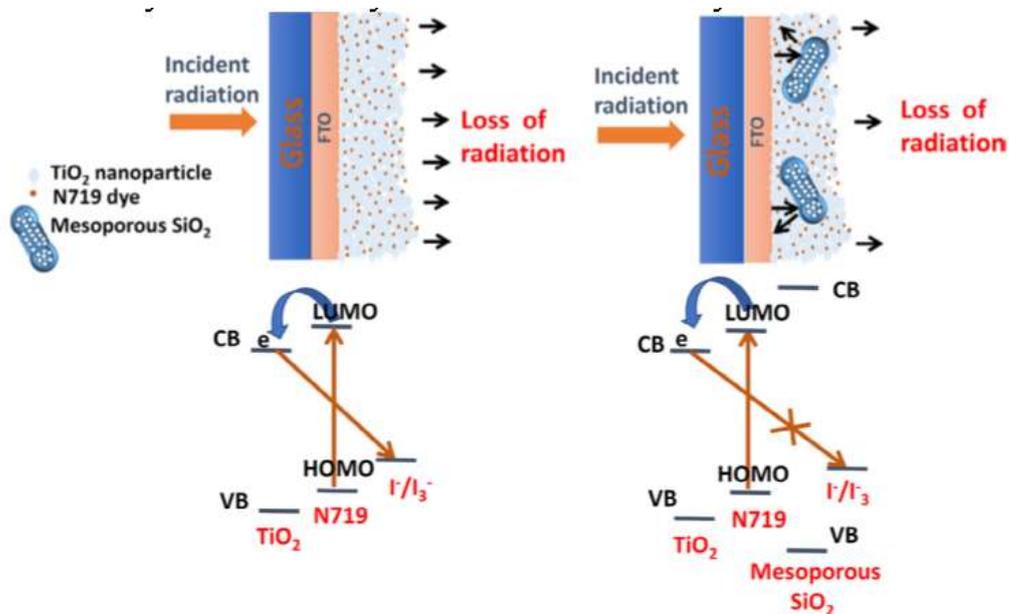
Terlihat bahwa DSSC yang ditambahkan Au dalam bentuk *core-shell* memiliki efisiensi yang lebih tinggi dibandingkan dengan yang hanya Au saja, dimana Au@SiO₂ dan Au@TiO₂ adalah 85,7% dan 23%. Begitu pula dengan *core-shell* yang memiliki struktur Au berada di lapisan paling dalam memiliki peningkatan efisiensi yang lebih tinggi dibandingkan berada di lapisan paling luar. Secara keseluruhan DSSC yang memiliki peningkatan efisiensi tertinggi ketika ditambahkan *core-shell* Au@SiO₂@TiO₂ sebesar 109%. Dengan morfologi struktur *core-shell* ditunjukkan pada gambar 2.5



Gambar 2. 5 Hasil uji TEM morfologi nanopartikel struktur *core-shell* Au@SiO₂@TiO₂ (Sheehan dkk., 2013)

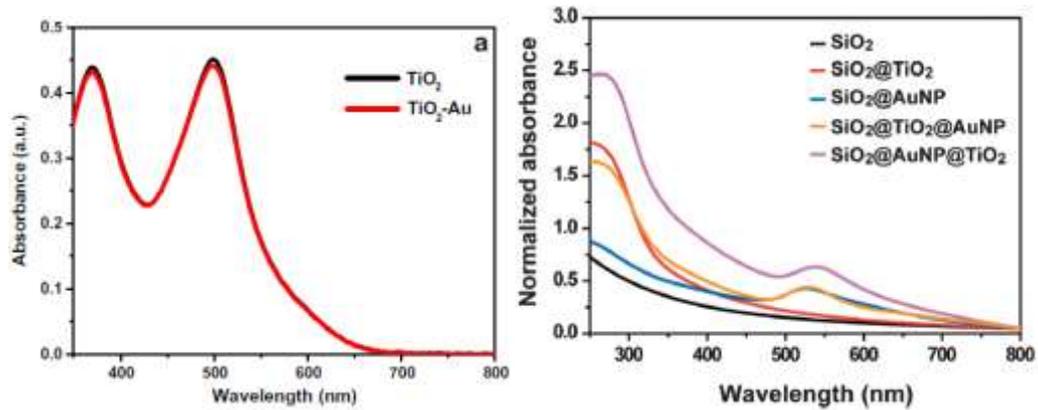
2.3 Pengaruh Struktur *Core-shell* Fotoanoda Terhadap Absorbansi

Modifikasi fotoanoda pada DSSC dapat meningkatkan absorbansi atau penyerapan terhadap panjang gelombang tampak, baik dengan penambahan partikel penghambur maupun material *plasmonik*. Seperti pada Gambar 2.6 yang menunjukkan perbandingan penyerapan foton dengan dan tanpa SiO₂. Peningkatan absorbansi dengan penambahan SiO₂ disebabkan oleh peningkatan pemanenan cahaya karena adanya sifat hamburan cahaya.



Gambar 2. 6 Skema penyerapan foton tanpa mesopori SiO₂ dan dengan mesopori SiO₂(Tanvi dkk., 2016)

Besarnya intensitas absorpsi pada struktur *core-shell* disebabkan karena efek penghambur yang lebih kuat. Teori hamburan Mie menyatakan bahwa, efek penghambur dipengaruhi oleh besarnya perbedaan indeks bias antara partikel penghambur dengan media di sekitarnya (Wang dkk., 2013).



Gambar 2. 7 Karakterisasi UV-Vis Fotoanoda tanpa Larutan Pewarna (Niu dkk., 2012)

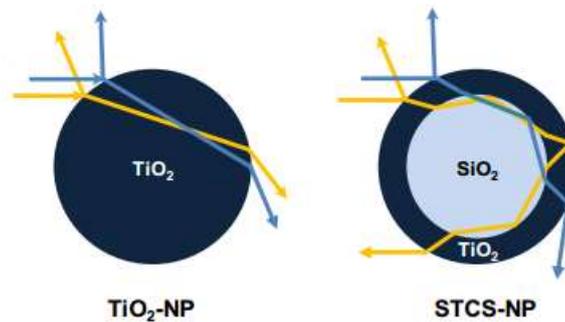
Berdasarkan Gambar 2.7 di atas dapat diketahui bahwa intensitas absorpsi fotoanoda dengan struktur *core-shell* lebih tinggi dibandingkan dengan fotoanoda TiO₂ dan TiO₂/Au saja. Hal ini dikarenakan struktur *core-shell* SiO₂@TiO₂ dapat bertindak sebagai partikel penghambur cahaya (Wang dkk., 2013). Sedangkan dengan penambahan nanopartikel Au dapat memunculkan puncak pada daerah cahaya tampak, dikarenakan adanya efek LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*). Efek LSPR ini menyebabkan terjadinya pergeseran merah dan perluasan pada struktur *core-shell* (Jang dkk., 2014). Sedangkan untuk nilai absorpsi pewarna *Ruthenium* N-719 sendiri memiliki 2 puncak absorpsi yakni pada panjang gelombang 394 nm dan 531 nm (Niu dkk., 2012).

2.4 Efek Scattering pada Nanopartikel *Core-Shell*

Fotoanoda DSSC pada umumnya menggunakan lapisan nanocrystalline TiO₂, yang pada dasarnya transparan untuk cahaya tampak (terutama hamburan Rayleigh), sehingga sebagian besar cahaya yang masuk ke DSSC ditransmisikan melalui lapisan TiO₂ tanpa berinteraksi dengan sensitizer. Oleh karena itu,

diperlukan lapisan penghambur yang memiliki struktur yang berbeda dengan TiO_2 . Hal ini bertujuan agar cahaya akan terhambur balik ke lapisan aktif.

Efek hamburan cahaya yang kuat sebagian besar tergantung pada ukuran partikel dan perbedaan indeks bias antara lapisan aktif dan penghambur layer. Efisiensi dari hamburan balik dapat merepresentasikan peningkatan penyerapan cahaya karena lebih banyak cahaya yang terperangkap ke dalam DSSC, dan akan semakin meningkat dengan perbedaan indeks bias yang lebih besar (Son dkk, 2013)



Gambar 2. 8 Skema hamburan cahaya pada struktur *core-shell* (Son dkk, 2013)

Gambar 2.8 menggambarkan jalannya cahaya hamburan pada nanopartikel TiO_2 dan struktur *core-shell* $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ secara optik geometris. Cahaya yang datang pada struktur *core-shell* akan dipantulkan dengan cara yang hampir sama dengan nanopartikel TiO_2 , karena permukaan kedua nanopartikel tersebut sama-sama TiO_2 . Namun demikian pada struktur *core-shell* cahaya yang dibiaskan dalam struktur *core-shell* akan melewati jalur pantulan internal karena adanya perbedaan indeks bias antara *core* dan *shell*. Hal itu menyebabkan jalannya cahaya hamburan pada *core-shell* semakin panjang. Dengan demikian penambahan struktur *core-shell* diharapkan dapat meningkatkan *light harvesting* sehingga efisiensi DSSC menjadi lebih tinggi (Son dkk, 2013)

SiO_2 berfungsi sebagai partikel penghambur karena SiO_2 dan TiO_2 memiliki perbedaan indeks bias yang besar. SiO_2 memiliki indeks bias 1,46 sedangkan TiO_2 memiliki indeks bias 2,56. Berdasarkan teori fresnel, mekanisme potensial dari peningkatan transmisi pada *photoanode* TiO_2 dengan SiO_2 ditunjukkan oleh persamaan (2.1), persamaan dispersi optik dari TiO_2 ditunjukkan oleh persamaan (2.2), sedangkan persamaan dispersi optik dari SiO_2 ditunjukkan oleh persamaan (2.3) (Wang dkk., 2015).

$$n = \sqrt{n_0 n_s} \quad (2.1)$$

$$n_s^2 = 5,913 + \frac{0,2441}{\lambda^2 - 0,802} \quad (2.2)$$

$$n^2 = 1,286 + \frac{1,0704\lambda^2}{\lambda^2 - 0,01} + \frac{1,102\lambda^2}{\lambda^2 - 100} \quad (2.3)$$

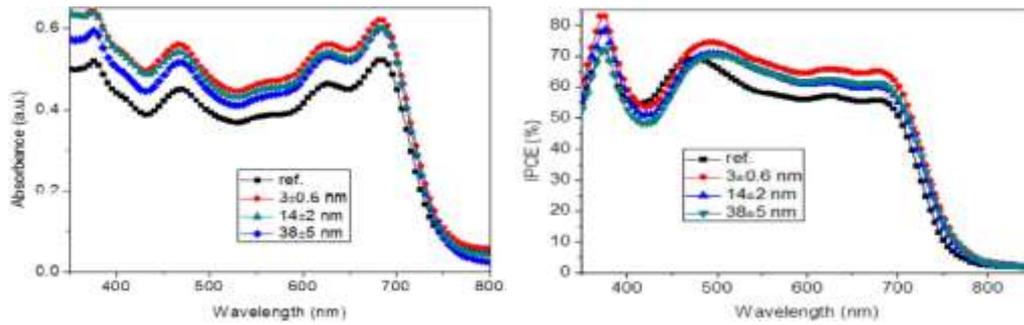
2.5 Pengaruh Struktur *Core-shell* Ketebalan Silika terhadap Peformansi DSSC

Nanopartikel emas (Au) harus dalam bentuk *core-shell* untuk mencegah terjadinya korosi ketika Au berinteraksi langsung dengan larutan elektrolit. Selain itu keuntungan menggunakan nanopartikel *core-shell* ke dalam DSSC yaitu menyediakan penyebaran medan jauh dan panjang jalur optik yang lebih efektif.

Nanostruktur *core-shell* mengandung paling tidak dua bahan semikonduktor dalam struktur seperti bawang. Dalam nanostruktur *core-shell*, *shell* berperan sebagai penghalang fisik antara *core* dengan medium sekitarnya, sehingga struktur ini tidak terlalu terpengaruh dengan perubahan lingkungan, permukaan kimia, dan foto-oksidasi. Pada penelitian sebelumnya dilakukan beberapa variasi struktur lapisan Au seperti TiO₂, SiO₂ dan TiO₂/SiO₂.

Lapisan TiO₂ memungkinkan terjadinya akumulasi muatan dan transfer *hot electron* yang dihasilkan oleh fotoeksitasi dari struktur nano logam ke lapisan aktif mesopori. Silika sebagai isolator dapat mengisolasi NP Au dari sekitarnya. Hal ini diperlukan dikarenakan NP Au yang curam dapat menjebak elektron dan memudahkan reduksi I₃⁻ ke I⁻ yang merupakan suatu kerugian mekanisme transport elektron. Serta dimungkinkan untuk menumbuhkan lapisan yang sangat tipis sehingga zat molekul pewarna berada cukup dekat dengan NP logam untuk meningkatkan plasmonik.

DSSC yang ditambahkan *core-shell* Au@TiO₂ cenderung mengalami kenaikan pada V_{oc} akibat *photocharging*. Sedangkan DSSC yang ditambahkan *core-shell* Au@SiO₂ cenderung mengalami kenaikan pada J_{sc} dari kontribusi efek plasmon. Sedangkan lapisan SiO₂/TiO₂ pada Au memiliki dipol yang lebih besar untuk menghasilkan medan lokal (*local field*) yang lebih luas, sehingga J_{sc} yang diperoleh lebih tinggi dibandingkan terlapsi oleh TiO₂ atau SiO₂ saja.



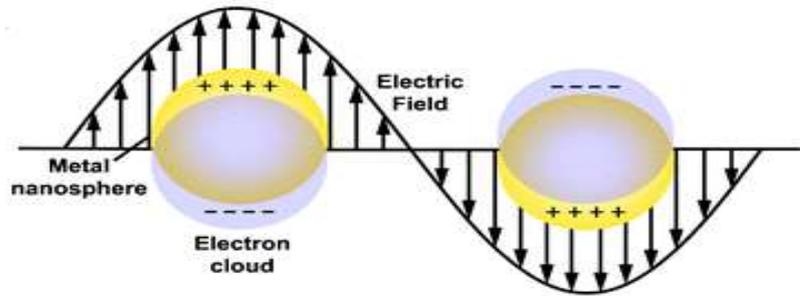
Gambar 2. 9 (a) Spektrum absorbansi *core-shell* Au@SiO₂ dengan variasi ketebalan SiO₂ pada polimer plasmonik PEDOT:PSS/PTB7. (b) Karakteristik IPCE tanpa dan dengan *core-shell* Au@SiO₂ (Zhang dkk., 2016)

Penambahan *core-shell* Au@SiO₂ pada lapisan fotoaktif dapat berfungsi memaksimalkan permukaan energi plasmon dan meningkatkan efisiensi konversi daya (PCE) pada sel surya. Gambar 2.9a menunjukkan bahwa dengan lapisan silika yang lebih tipis akan menyebabkan kenaikan daya serap (nilai absorbansi) yang lebih tinggi. *Core-shell* dengan tebal lapisan silika 2-3 nm, dapat menginduksi kerapatan arus tertinggi 21,2 mA.cm⁻² dan PCE 9,55%. Sebaliknya, dengan kenaikan ketebalan lapisan SiO₂ sebesar 38 nm secara signifikan menurunkan PCE dan Jsc menjadi 8,25% dan 18,5 mA.cm⁻². Hal ini disebabkan karena *core-shell* Au@SiO₂ dengan tebal lapisan silika 3 nm memiliki medan dekat yang kuat yang dihasilkan oleh NR-Au dengan lapisan silika yang tipis. Selain itu, redaman LSPR yang lebih lamban di sekitar NR-Au membuat intensitas medan dekat tetap bernilai tinggi pada lapisan fotoaktif. Sehingga mampu meningkatkan penyerapan cahaya, yang disertai dengan peningkatan Jsc dan PCE yang signifikan pada gambar 2.8b. Medan dekat yang diinduksi oleh NR-Au tidak cukup digunakan dalam keadaan lapisan *core-shell* silika sangat tebal. Sebaliknya, medan dekat berada pada tingkat yang tinggi ketika dilapisi silika yang sangat tipis pada lapisan aktif (Zhang dkk., 2016).

2.6 Efek LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*)

LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*) merupakan suatu fenomena optik yang disebabkan oleh gelombang cahaya yang terperangkap dalam nanopartikel konduktif yang memiliki ukuran lebih kecil dari pada panjang

gelombang cahaya tersebut. Fenomena ini merupakan hasil dari interaksi antara cahaya masuk dengan awan elektron dalam pita konduksi. Interaksi ini menghasilkan osilasi plasmon lokal yang koheren dengan frekuensi resonansi yang sangat bergantung pada komposisi, ukuran, geometri, lingkungan dielektrik dan jarak pemisahan partikel-partikel dari nanopartikel Gambar 2.10.

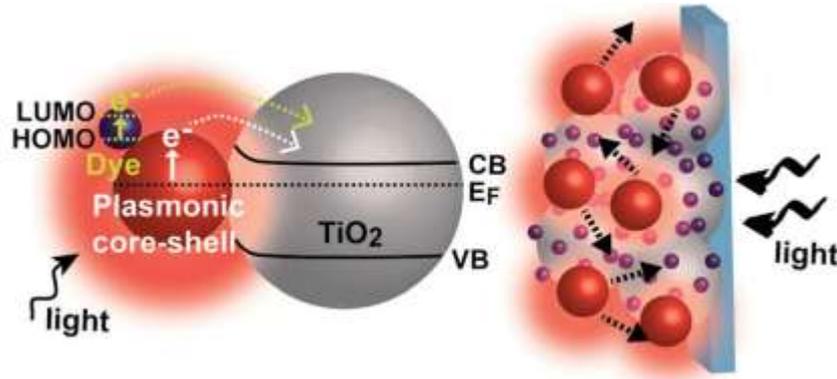


Gambar 2. 10 Skema LSPR (Willets & Duyne, 2006)

Bahan yang umum digunakan untuk produksi nanopartikel adalah logam mulia seperti Ag dan Au, hal ini berkaitan dengan level energi yang menunjukkan LSPR dalam rentang spektrum cahaya tampak. Interaksi nanopartikel dengan cahaya memungkinkan sebagian foton akan diserap dan sebagian akan dihamburkan. Nanopartikel dengan efek LSPR dapat memiliki koefisien *extinction* molar yang tinggi untuk absorpsi, yaitu sampai $\sim 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, dan hamburan Rayleigh menjadi lebih kuat dari pada tanpa LSPR. Medan elektromagnetik yang sangat intens dan lokal, yang disebabkan oleh LSPR membuat nanopartikel menjadi transduser yang sangat sensitif terhadap sedikit perubahan indeks bias lokal. Untuk beberapa molekul organik dengan indeks bias yang relatif tinggi, menyebabkan nanopartikel pada pergeseran merah (Willets dkk, 2006).

Berdasarkan Gambar 2.11 dapat diketahui bahwa peningkatan kerapatan arus tidak hanya disebabkan oleh eksitasi pewarna karena efek LSPR yang berkaitan dengan peningkatan *near-field* dan hamburan saja. Tetapi juga dipengaruhi oleh pembangkitan arus foto tambahan yang diberikan oleh transfer *hot electron* dari struktur *core-shell plasmonic* ke pita konduksi TiO_2 (Jang dkk., 2014). Dimana *hot electron* dan *hole* yang dihasilkan dari eksitasi permukaan plasmon dapat diinjeksikan secara bersamaan ke dalam pita konduksi TiO_2 dan padatan elektrolit dalam selang waktu *femtosecond*. Salah satu tipe pembawa *hot charge*, seperti

pasangan *electron-hole* tereksitasi dapat ditransfer dan akumulasi muatan yang berlawanan akan mendorong ke arah pergeseran Fermi level pada titik dimana memungkinkan terjadi transfer secara termal ke pita konduksi TiO₂ atau padatan elektrolit (Jang dkk., 2014).



Gambar 2. 11 Skema Ilustrasi Peningkatan Arus Foto karena Efek LSPR dan Penghambur (Jang dkk., 2014)

2.7 SiO₂ Ekstraksi Lumpur Sidoarjo

SiO₂ merupakan material penghambur yang berfungsi untuk meningkatkan peyerapan cahaya oleh pewarna 3 kali lebih kuat dibandingkan tanpa adanya material penghambur. Penambahan SiO₂ dapat mengkonversi photon menjadi elektron lebih besar sehingga dapat meningkatkan nilai arus foto dan tegangan yang dihasilkan karena adanya efek penghamburan (Niu dkk., 2012).

SiO₂ hasil ekstraksi dari lumpur Sidoarjo memiliki puncak pada $2\theta = 24,968^\circ$, memiliki puncak yang tidak tajam dan cenderung melebar, sehingga mengindikasikan nanopartikel SiO₂ dari lumpur Sidoarjo merupakan SiO₂ amorf. Nanopartikel SiO₂ ekstraksi lumpur memiliki butiran-butiran nanopartikel yang berbentuk bulatan tidak sempurna, kecil, dan polidisperse, dengan ukuran partikel antara lain 51,97 nm, 56,61 nm 59,78 nm, 60,30 nm, 64,59 nm, dan 64,84 nm.

Selain puncak utama milik SiO₂, pada ekstraksi lumpur ditemui 2 puncak lain pada $2\theta = 45,556^\circ$ yang merupakan milik γ -Al₂O₃ dan pada $2\theta = 31,786^\circ$ yang merupakan milik albite (NaAlSi₃O₈) yang berfungsi untuk menghambat laju rekombinasi dan sebagai partikel penghambur sehingga kemampuan absorpsi *dye* lebih besar (Puspitasari dkk, 2015). Komposisi SiO₂ ekstraksi lumpur Sidoarjo disajikan pada tabel 2.3.

Tabel 2. 3 Komposisi SiO₂ ekstraksi lumpur (Puspitasari dkk, 2015)

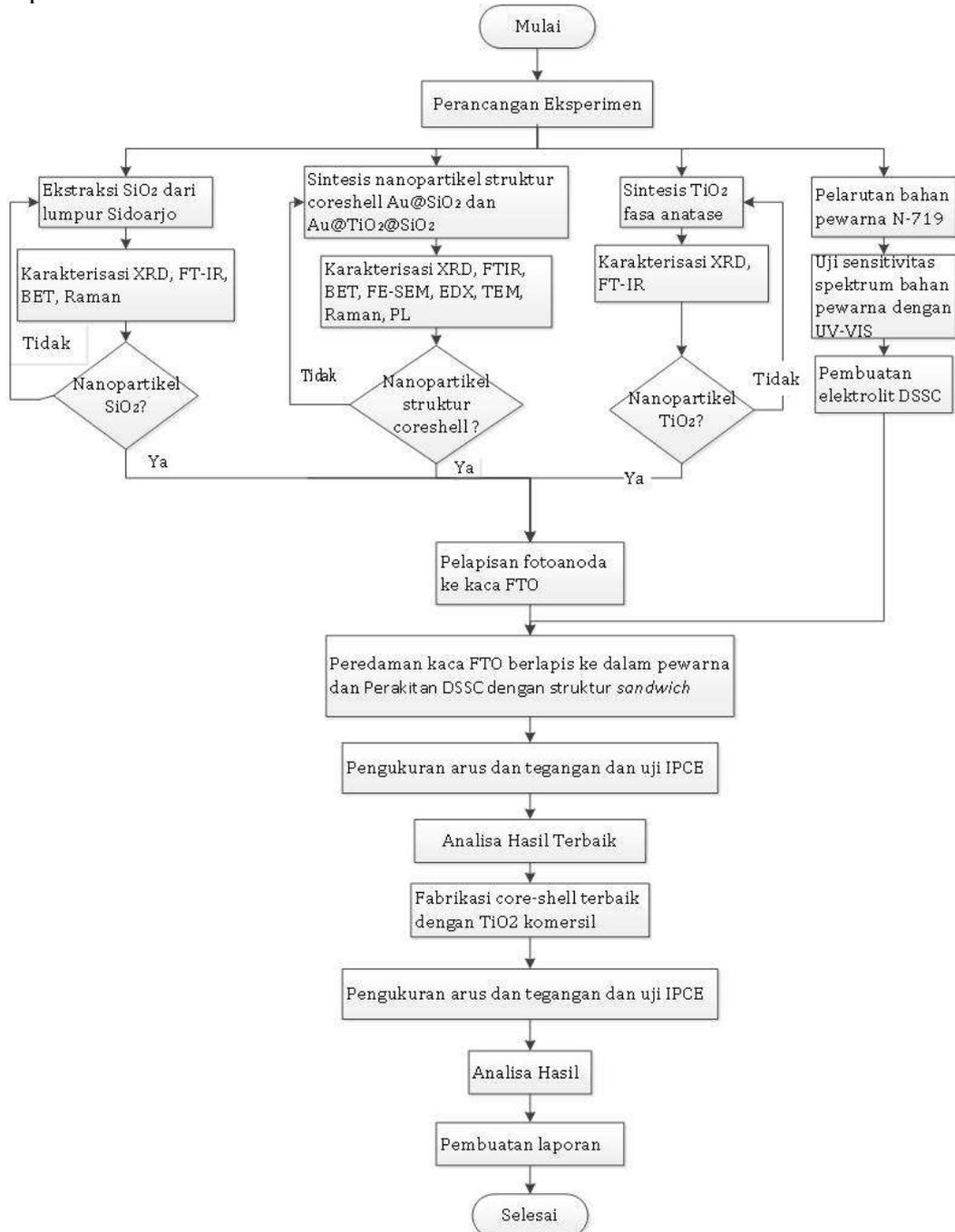
Elemen	Weight %	Atomic %
C	13,95	20,47
O	53,74	59,24
Na	3,82	2,70
Al	5,21	3,14
Si	15,17	8,78

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Metode

Secara umum tahapan penelitian ini dapat digambarkan dalam diagram alir seperti Gambar 3.1. di bawah ini.



Gambar 3. 1 Flowchart penelitian

- **Sintesis Nanopartikel SiO₂ dari Lumpur Sidoarjo**

Nanopartikel SiO₂ dari lumpur Sidoarjo diekstrak dengan menggunakan metode kopresipitasi. Lumpur Sidoarjo direndam dalam larutan HCl selama 24 jam. Kemudian lumpur tersebut dicuci dengan menggunakan aquades dan dikeringkan dan dihaluskan hingga 250 mesh. 10 gram lumpur Sidoarjo dan 60 ml NaOH (7 M) dicampur dan diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama satu jam dengan suhu 70°C. Ditambahkan aquades sebanyak 250 ml ditambahkan ke dalam larutan lumpur sebelum disaring menggunakan kertas saring. Selanjutnya HCl 37% ditambahkan ke dalam larutan hasil penyaringan hingga didapatkan larutan dengan pH 7. Setelah didapatkan pH 7 dan terbentuk endapan putih SiO₂, selanjutnya dicuci dengan menggunakan aquades untuk menghilangkan kandungan asam, basa, maupun garam yang terkandung di dalamnya. Endapan SiO₂ ini disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama 24 jam (Pribadi, 2013).

- **Sintesis Nanopartikel TiO₂ dari Prekursor TiCl₃**

Nanopartikel TiO₂ disintesis dari prekursor TiCl₃ dengan metode kopresipitasi. 10 ml TiCl₃, 4,7 ml aquades, dan 0,3 ml HCl diaduk selama 3 menit dengan suhu 45°C. Setelah itu, 20 ml HCl 37% ditambahkan ke dalam larutan tersebut. Setelah beberapa saat, larutan akan berubah warna menjadi ungu tua kemudian 50 ml NH₄OH 25% ditambahkan ke dalam larutan sambil diaduk hingga larutan berwarna ungu kehitaman. Selanjutnya 50 ml larutan amonia ditambahkan hingga larutan berwarna putih terbentuk. Suspensi yang mengandung endapan putih dicuci dengan menggunakan aquades hingga suspensi tidak berbau amonia. Selanjutnya untuk mendapatkan TiO₂ fasa anatase maka endapan putih dikalsinasi pada suhu 400°C selama 5 jam (Castro dkk, 2008, Chen & Mao, 2007).

- **Sintesis Nanopartikel Struktur Au@SiO₂.**

- **Reduksi Au**

Nanopartikel Au direduksi menggunakan metode Turkevich, 2,5 ml larutan HAuCl₄.3H₂O (0,2% w/v) dalam 50 ml DI-water dipanaskan pada temperatur 150°C hingga mendidih. Kemudian ditambahkan 2 ml *trisodium citrate* (1% w/v)

sambil diaduk dengan kecepatan tinggi. Larutan tersebut tetap dipanaskan selama 10 menit, sambil terus diaduk hingga warnanya berubah menjadi merah keunguan (*red wine*) dan mencapai temperatur ruang (Ziegler, dkk, 2011; Kimling dkk., 2006).

- **Sintesis Nanopartikel Struktur Au@SiO₂**

Nanopartikel Au@SiO₂ disintesis dengan metode kopresipitasi. Sebelum sintesis, larutan APTMS (1mM) dipersiapkan, dimana 18,3 µl APTMS ditambahkan pada 100 ml gelas ukur dan tambahkan DI-water hingga penuh, dan dapat langsung digunakan. Sintesis Au@SiO₂, masukkan 30 ml larutan Au ke dalam gelas beker, tambahkan 0,4 larutan APTMS (1mM) dan diaduk selama 15 menit (Li, et al., 2012). Kemudian ditambahkan 30 ml, 60 ml, 120 ml larutan hasil ekstraksi SiO₂ dari lumpur Sidoarjo. Kemudian terus diaduk sampai terbentuk endapan putih. Endapan tersebut dipisahkan dengan kertas saring, lalu dicuci dengan aquades untuk menghilangkan kadar asam, basa, dan garam. Kemudian dikeringkan pada temperatur 80°C selama 24 jam.

- **Sintesis Nanopartikel Struktur Au@TiO₂@SiO₂.**

- **Nanopartikel Struktur Au₂@TiO₂**

Koloid emas (500ml, 5x10⁻⁴M) HAuCl₄.4H₂O dan trinitriumsitrat digunakan sebagai bahan awal dan pereduksi. Asam mercaptoundecanoic (MUA=1mM) dilarutkan ke dalam 2,5% larutan amonia. Larutan MUA kemudian ditambahkan ke dalam koloid emas dan diinkubasi selama 2 jam. Selanjutnya ditambahkan 1M HCl tetes demi tetes sampai pH sama dengan 3. Emas yang dihasilkan dicuci menggunakan air dengan sentrifugasi 3800 rpm. Partikel emas dicampurkan ke dalam 20ml air dan 20 mL larutan amonia. Untuk mendapatkan larutan Ti⁴⁺ yaitu dengan mencampur titanium (IV) isopropoxide (TTIP) dengan trietanolamin (TEOA) di bawah atmosfer nitrogen pada rasio molar TEOA / TTIP = 2/1. Senyawa Ti⁴⁺ diletakkan di suhu kamar dengan menambahkan TEOA. Kemudian ditambahkan air untuk membuat larutan Ti⁴⁺ 0.50M. Sebelum digunakan larutan tersebut disaring melalui membran PTFE dengan ukuran pori 0,2µm. 0.4 ml. Larutan MUA ditambahkan ke dalam 30ml koloid emas dan diinkubasi selama 2

jam. Kemudian ditambahkan koloid MUA-Au ke dalam 30ml larutan Ti^{4+} . Larutan yang disimpan selama 24 jam pada $80^{\circ}C$ (Lim dkk., 2015).

- Nanopartikel Struktur $Au_2@TiO_2@SiO_2$

Nanopartikel struktur *core-shell* $Au@TiO_2@SiO_2$ dari lumpur Sidoarjo disintesis dengan memodifikasi metode kopresipitasi dengan menambahkan nanopartikel $Au@TiO_2$ sebelum dilakukan titrasi HCl. Koloid $Au@TiO_2$ yang telah disiapkan lalu ditambahkan dengan larutan SiO_2 hasil ekstraksi. Volume larutan SiO_2 hasil ekstraksi yang ditambahkan merupakan variabel pada penelitian ini yaitu 30ml, 60ml, 90ml dan 120ml. Selanjutnya dititrasi dengan HCl hingga pH larutan mencapai 7. Kemudian terus diaduk sampai terbentuk endapan putih. Endapan tersebut dipisahkan dengan kertas saring, lalu dicuci dengan aquades untuk menghilangkan kadar asam, basa, dan garam. Kemudian dikeringkan pada temperatur $80^{\circ}C$ selama 24 jam.



Gambar 3. 2 Skema nanopartikel struktur *core-shell* $Au @SiO_2$ dan $Au@TiO_2@SiO_2$

- Karakterisasi Nanopartikel

Untuk mengetahui pola difraksi nanopartikel yang diperoleh dari hasil ekstraksi dan sintesis dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD). Pengujian XRD ini menggunakan alat Philips X'pert MPD (30 kV, 40 MA) yang terdapat di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi ITS dengan radiasi panjang gelombang $Cu-K\alpha$ pada sudut 10° sampai dengan 90° . Cara kerja XRD dapat dilihat pada lampiran A. Dilakukan uji BET (*Brunnauer-Emmet-Teller*) untuk mengetahui ukuran pori dan *surface area* dari suatu sampel yang berbentuk, menggunakan alat Quantachrome Nova 1200e (gambar 3.25) dalam atmosfer N_2 pada temperatur 77K dengan cara kerja pada lampiran D. Pengujian PSA (Particle Size Analyzer ini

dilakukan pada sampel $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ *core-shell powder* untuk mengetahui ukuran partikel. Permukaan antarmuka dari sampel dikarakterisasi menggunakan spektroskopi FTIR (dengan prinsip kerja yang ditunjukkan dalam lampiran B) menggunakan alat Thermo Nicolet i510 yang terdapat di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi ITS. Analisa kuantitatif dan kualitatif dari nanopartikel yang dihasilkan diketahui dengan karakterisasi Raman menggunakan Renishaw inVia Raman Microscope pada rentang pergeseran raman $100 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, dengan laser power 1%, *exposure time* 10 detik, dan *accumulation* 1. Adapun cara kerja pada pengujian PSA, FTIR dan Raman masing-masing dapat dilihat pada lampiran C, B dan I. Berdasarkan hasil karakterisasi FTIR dan Raman dapat diperkirakan terbentuknya struktur *core-shell* dengan mengetahui ikatan antar atom yang terbentuk pada masing-masing sampel. Namun demikian, untuk memastikan morfologi dan struktur *core-shell* beserta unsur yang dikandungnya maka sampel dikarakterisasi menggunakan FESEM-EDX (Hitachi SU3500 dengan perbesaran maksimal s.d. 300k) dan TEM (FEI Tecnai G2 20 S-Twin bertegangan 200kV). Dengan masing-masing cara kerja dipaparkan pada lampiran F-G. Untuk mengetahui kualitas suatu kristal hubungannya dengan rekombinasi dilakukan uji *Photoluminescence Spectroscopy (PL)*. Dengan spesifikasi alat yaitu Perkin Elmer Luminescence Spectrometer LS 50 B, dimana mekanisme kerja uji PL terdapat pada lampiran J.

Nilai adsorbansi dari nanopartikel hasil ekstraksi dan sintesis diketahui dari hasil pengujian dengan menggunakan UV-Vis Lambda 750 *spectrophotometer* pada rentang cahaya tampak 380 – 700 nm (prinsip kerja di lampiran E). Data yang dihasilkan pada uji UV-Vis yang berupa absorbansi tersebut dianalisis untuk mengetahui besarnya energi *gap*. Penentuan energi *gap* dapat ditentukan dengan metode *Tauc plot*. Metode *Tauc Plot* yaitu dengan menarik ekstrapolasi pada daerah linier ($h\nu$) dari grafik hubungan sebagai absis dan $(\alpha h\nu)^2$ sebagai ordinat hingga memotong sumbu energi (hingga $(\alpha h\nu)^2 = 0$) (Belahmar & Chouiyakh, 2016). Perhitungan tersebut menggunakan persamaan $(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n$. Jika transisi terjadi secara langsung (hanya dibutuhkan sebuah foton), maka $n = \frac{1}{2}$. Hubungan

antara koefisien absorpsi (α) dan energi foton datang ($h\nu$) dapat ditulis sebagai berikut :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

$$(\alpha h\nu)^2 = (A)^2(h\nu - E_g) \quad (3.2)$$

$$(\alpha h\nu)^2 = A^2 h\nu - A^2 E_g \quad (3.3)$$

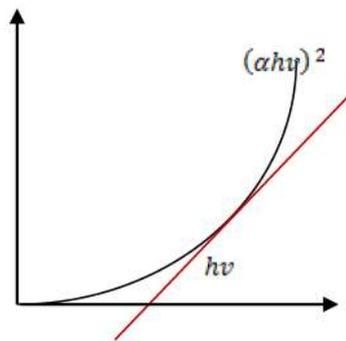
dengan menggunakan persamaan garis $Y = mx + C$, maka

$$0 = A^2 h\nu - A^2 E_g \quad (3.4)$$

$$0 = h\nu - E_g \quad (3.5)$$

$$E_g = h\nu \quad (3.6)$$

A adalah sebuah konstanta dan E_g adalah lebar celah pita optik bahan semikonduktor. Dengan h konstanta planck, ν frekuensi foton dengan $\nu = c/\lambda$. Gambar 3.3 dibawah ini menggambarkan hubungan antara dengan yang digunakan untuk menentukan energi *gap*.



Gambar 3. 3 Penentuan *optical bandgap* (Efelina, 2017)

Koefisien absorpsi (α) merupakan hubungan antara transmitansi sebagai fungsi gelombang dengan ketebalan lapisan tipis yang diukur

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.7)$$

$$T = 10^{-A} \quad (3.8)$$

Ketebalan wadah sampel (t) adalah 1 cm, T adalah transmisi dan A adalah absorptansi.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.9)$$

- **Prosedur Perakitan DSSC**

- **Pembuatan Elektrolit**

Elektrolit yang digunakan dalam penelitian ini adalah pasangan iodide/triiodide. Langkah pertama dalam pembuatan elektrolit adalah 0,8 gram kalium iodida (KI) dilarutkan dalam 10 ml *acetonitrile* hingga larut sepenuhnya. Setelah itu, 0,127 gram iodide (I_2) ditambahkan kedalam larutan elektrolit sambil terus diaduk hingga I_2 larut sepenuhnya. PEG 4000 sebanyak 7 gram dilarutkan dalam 25 ml *chloroform* hingga larut sempurna dan membentuk gel. Kemudian larutan elektrolit dicampur dengan gel tersebut dan diaduk di atas *magnetic stirrer* selama 1 jam pada suhu 80°C .

- **Pembuatan Pewarna**

Pewarna yang digunakan dalam penelitian ini adalah ruthenium kompleks N-719 yang merupakan pewarna industri standar. Pewarna ini memiliki warna merah bata. Pewarna yang digunakan adalah 0,3 mM larutan $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{N}_{80}\text{RuS}_2$.

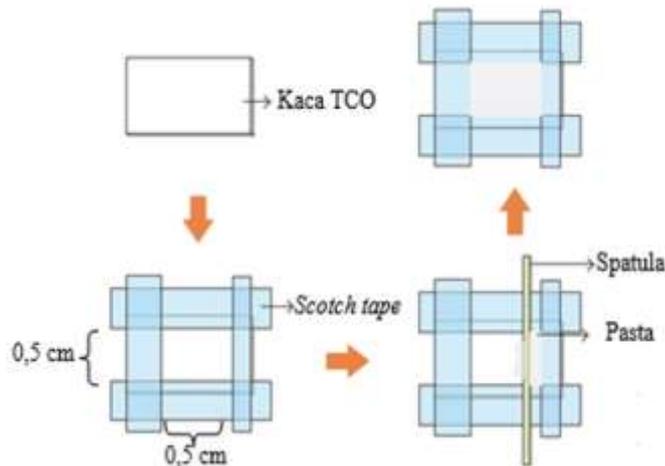
- **Fabrikasi DSSC**

Langkah pertama yang dilakukan dalam fabrikasi DSSC adalah pembuatan pasta dengan dasar nanopartikel TiO_2 . Serbuk nanopartikel sebanyak 0,25 gram yang telah dihaluskan kemudian dilarutkan dengan 87,5 μL aquades, 125 μL CH_3COOH , and 12,5 μL Triton X-100.

Tabel 3. 2 Sampel DSSC untuk nanopartikel dan struktur *core-shell*

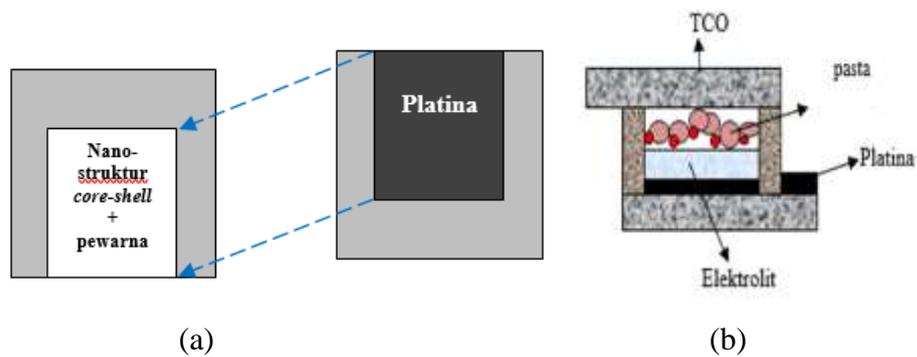
Fotoanoda Dasar	NP-struktur <i>Core-Shell</i>	Volume SiO_2
Nanopartikel TiO_2 prekursol TiCl_3	Au@SiO_2	30ml
		60ml
		90ml
		120ml
	$\text{Au@TiO}_2\text{@SiO}_2$	30ml
		60ml
		90ml
		120ml
TiO_2 Komersil	Au@SiO_2	Terbaik
	$\text{Au@TiO}_2\text{@SiO}_2$	Terbaik

Pelapisan pasta fotoanoda ke kaca FTO menggunakan metode *doctorblade*. Pada metode ini pasta diteteskan ke kaca FTO dan dilapiskandengan menggunakan spatula kaca. Luasan aktif fonoanoda adalah 0,5 cm x 0,5 cm seperti pada gambar 3.4. Setelah pasta dilapiskan dan mengering, kaca FTO yang telah dilapiskan dipanaskan pada suhu 225°C selama 2 menit menggunakan *hot plate*.



Gambar 3. 4 Pelapisan pasta *core-shell* pada kaca TCO (Transparent Conducting Oxide)

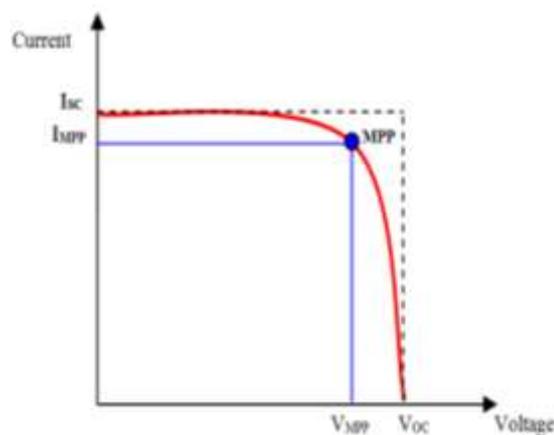
Kaca FTO yang telah dipanaskan kemudian direndam dalam larutan pewarna ruthenium kompleks N-719 selama 12 jam. Selanjutnya yakni proses penyusunan komponen-komponen DSSC dengan struktur *sandwich*. Susunan ini terdiri dari kaca FTO yang telah terlapis fotoanoda yang direndam dalam larutan pewarna, larutan elektrolit, dan kaca FTO berlapis platina yang bertindak sebagai elektroda lawan pada gambar 3.5 Pemberian larutan elektrolit dilakukan dengan menuangkan elektrolit secukupnya menutupi luasan aktif fotoanoda dan tidak melebihi luasan tersebut. Selanjutnya susunan DSSC ini direkatkan menggunakan penjepit.



Gambar 3. 5 Perakitan DSSC (a) Penumpukan kaca TCO yang berlapis *core-shell* dan pewarna dengan kaca TCO berlapis platina (b) Struktur sandwich DSSC

- Pengujian Performansi DSSC

Performansi DSSC diketahui melalui pengukuran arus (I) dan tegangan (V) yang dihasilkan oleh DSSC dibawah irradiasi 100 mW/cm^2 . Berdasarkan hasil pengukuran akan didapatkan kurva I-V dan nilai *fill factor* pada persamaan (2.7), yang digunakan untuk menghitung nilai efisiensi dari DSSC. Pengukuran arus dan tegangan dilakukan dengan menggunakan *solar simulator* yang menggunakan lampu halogen sebagai sumbernya dan terhubung dengan via PXI-E1073 & SMU PXI-4130 untuk dapat mengetahui kurva I-Vnya. Performansi dari *dye sensitized solar cell* dapat diketahui dengan menggunakan kurva arus-tegangan (I-V) seperti Gambar 3.6.



Gambar 3. 6 Kurva arus-tegangan (I-V) pada DSSC (PV education.org)

Dari kurva I-V (Gambar 3.5) dapat diketahui nilai *fill factor* (FF). Nilai ini merupakan parameter yang ikut menentukan efisiensi DSSC. Secara grafik *fill factor* adalah luas maksimum dari persegi panjang yang dapat dibentuk pada daerah dibawah kurva I-V. Daya maksimal (P_{max}) diperoleh dari hasil perhitungan arus dan tegangan terukur yang jika dikalikan menghasilkan nilai terbesar. V_{MPP} dan I_{MPP} adalah arus dan tegangan dari daya maksimum hasil pengujian DSSC. Semakin besar nilai daya maksimum dan semakin tajam siku kurva I-V maka nilai FF akan semakin besar. Nilai FF juga dapat menghitung daya listrik maksimum (P_{max}) yang dihasilkan oleh DSSC dengan persamaan (3.10). Kemudian untuk mengetahui efisiensi (η) dari DSSC dapat menggunakan persamaan (3.12).

Untuk mengetahui nilai *fill factor* (FF) dapat menggunakan persamaan berikut,

$$FF = \frac{V_{MP} \times I_{MPP}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (3.10)$$

Dengan:

V_{MPP} = tegangan pada saat daya maksimal/*maximum power point* (volt)

I_{MPP} = arus pada saat daya maksimal/*maximum power point* (ampere)

V_{oc} = tegangan pada saat arus bernilai nol (volt)

I_{sc} = arus pada saat tegangan bernilai nol (ampere)

$$P_{MAX} = V_{oc} \times I_{sc} \times FF \quad (3.11)$$

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{cahaya} \times A} \times 100\% \quad (3.12)$$

Dengan:

P_{max} = daya maksimal yang merupakan perhitungan arus dan tegangan terukur yang jika dikalikan menghasilkan nilai terbesar (watt)

P_{cahaya} = daya cahaya matahari yang diukur melalui *pyranometer* atau luxmeter yakni ($watt/m^2$). Satu lux setara dengan $0,0079 W/m^2$

A = luas permukaan DSSC (m^2)

Efisiensi DSSC tergantung dengan tingkat penyerapan spektrum cahaya oleh pewarna dan pelekatan pewarna pada permukaan semikonduktor. Nilai arus saat kondisi *short circuit* (I_{sc}) tergantung dengan jumlah foton saat penyinaran dan performansi pewarna, sedangkan nilai tegangan pada kondisi *open circuit* (V_{oc})

ditentukan oleh perbedaan potensial antara pita konduksi TiO₂ dengan potensial dari pasangan elektrolit redoks yaitu I⁻/I₃⁻ (Halme, 2002).

Selain dilakukan uji I-V, juga dilakukan pengujian IPCE (*Incident Photon to Current Conversion Efficiency*). Dari hasil IPCE menunjukkan proses transfer elektron dari pewarna ke semikonduktor dan dari I⁻ yang teroksidasi ke pewarna. Selain itu juga sebagai parameter yang digunakan untuk mengukur seberapa efektifitas DSSC dalam mengkonversi foton menjadi arus. IPCE memberikan rasio antara hasil generasi arus yang dikonversikan elektron pada DSSC dengan banyaknya foton yang mengenai luasan aktif pada panjang gelombang tertentu. IPCE dihitung dengan mengukur arus dari DSSC pada variasi panjang gelombang dengan kerapatan daya yang diketahui pada masing-masing panjang gelombang. Nilai IPCE akan 100 % ketika semua foton menghasilkan pasangan elektron-hole. Akan tetapi pada kenyataannya nilai IPCE selalu kurang dari 100 %, hal ini disebabkan karena adanya refleksi foton, semikonduktor yang tidak dapat menyerap pewarna secara sempurna, rekombinasi elektron pada semikonduktor dan sebagainya. Untuk menghitung nilai IPCE dapat menggunakan persamaan berikut (Varghese & Grimes, 2008).

$$IPCE [\%] = \frac{1240[eV \cdot nm] \times J_{SC} [\mu A cm^{-2}]}{\lambda [nm] \times P_{cahaya} [\mu W cm^{-2}]} \quad (3.13)$$

Dengan:

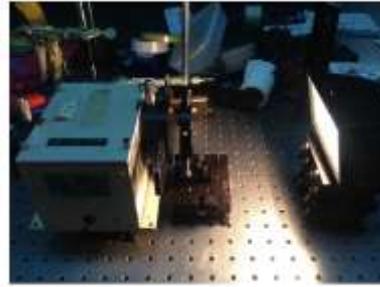
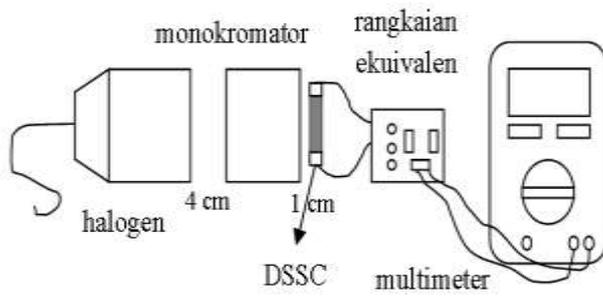
1240= Faktor konversi cahaya ke arus

J_{SC} = Kerapatan arus (μA cm⁻²)

λ = Panjang gelombang yang diubah-ubah pada monokromator (nm),

P_{cahaya}= Kerapatan daya yang diukur pada setiap panjang gelombang (μWcm⁻²).

Gambar 3.7a merupakan skema dari alat yang digunakan untuk mengukur IPCE. Untuk melakukan pengukuran IPCE diperlukan monokromator (CT-10T, JASCO) dan lampu halogen (GR-150). Jarak antara lampu halogen ke monokromator adalah 4 cm, sedangkan jarak antara DSSC ke monokromator adalah 1 cm. Daya pada setiap panjang gelombang cahaya lampu halogen diukur menggunakan *Optical Power Meter* (Thorlab S-120C).



(a)

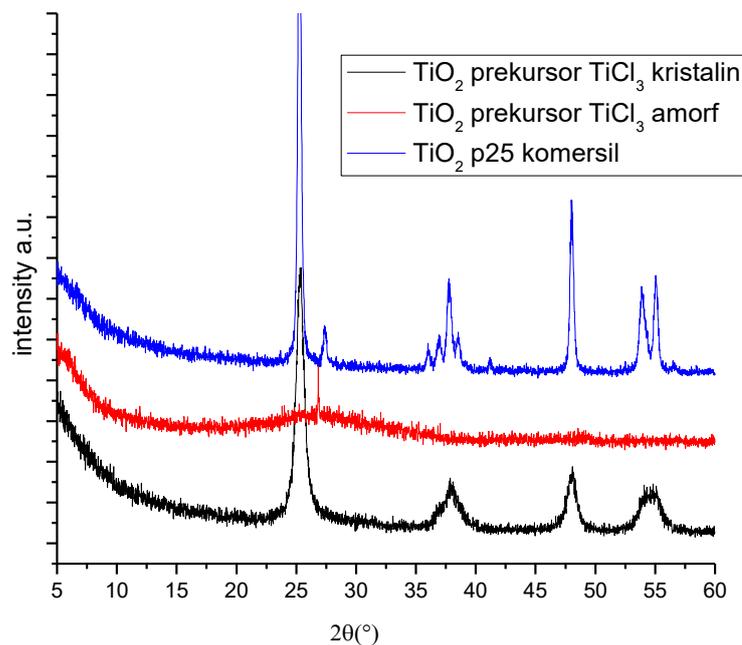
(b)

Gambar 3. 7 Pengujian IPCE (a) Skema pengujian (b) Set up alat pengujian di Laboratorium Fotonika

BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakterisasi Material Nanopartikel TiO₂

Dari gambar 4.1 hasil pengujian XRD TiO₂ sintesis maupun komersil memiliki fasa anatase yaitu pada puncak utama $2\theta = 25,48^\circ$ sesuai acuan standar JCPDS 00-021-1272. Keseluruhan puncak dengan mayoritas dimiliki oleh TiO₂ anatase ini menunjukkan bahwa hampir tidak terdeteksi pengotor pada sampel dan menunjukkan kemurnian yang cukup tinggi. Semakin tajam puncak difraksi maka mengindikasikan semakin kristalin suatu nanopartikel. Pada TiO₂ P25 komersil memiliki puncak tertinggi yang mengindikasikan bahwa TiO₂ tersebut sangat kristalin. Sedangkan pada TiO₂ hasil sintesis prekursor TiCl₃ memiliki puncak yang rendah dan cenderung melebar, dimana hal ini menunjukkan TiO₂ yang amorf.



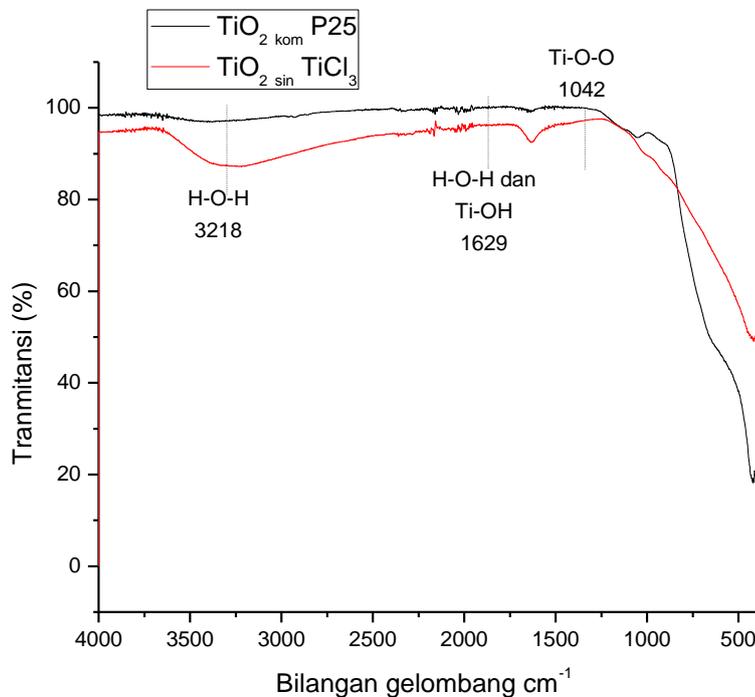
Gambar 4. 1 Hasil XRD TiO₂ fasa anatase

Dari hasil pengujian XRD serbuk TiO₂ tersebut dilakukan perhitungan ukuran kristal pada tabel 4.1. Ukuran TiO₂ yang diperoleh yaitu dengan rentang

40nm - 80 nm. Menurut (Zhang & Banfield, 2000), TiO₂ pada fase *anatase* umumnya stabil pada ukuran partikel sekitar 11 nm. Semakin kecil struktur nanopore, *surface area* akan semakin luas sehingga memiliki tingkat penyerapan yang besar yang secara tidak langsung dapat meningkatkan efisiensi DSSC.

Tabel 4. 2 Ukuran kristal TiO₂

Jenis TiO ₂	Ukuran kristal (nm)
TiO ₂ syntesis amorf	82,026
TiO ₂ syntesis kristalin	60,164
TiO ₂ komersil P25	48,1

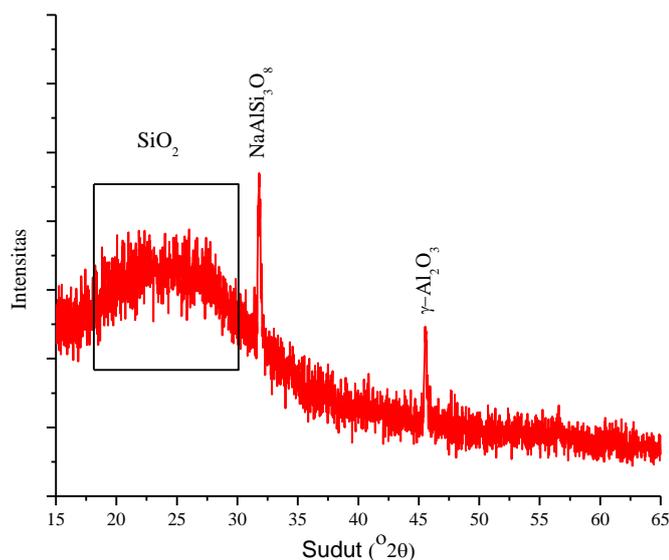


Gambar 4. 2 Hasil FTIR nanopartikel TiO₂

Grafik spektra FTIR untuk TiO₂ sintesis dari precursor TiCl₃ dan TiO₂ P25 komersil pada panjang gelombang 500-4000 cm⁻¹ ditunjukkan oleh Gambar 4.2. Berdasarkan hasil spektra FT-IR, pada puncak lebar 3218 cm⁻¹ menunjukkan ikatan H-OH dikarenakan penyerapan air dalam nanopartikel (Saikia & Parthasarathy, 2017). Puncak pada 1636,61 cm⁻¹ dan 1042 masing-masing disebabkan karena adanya *bending vibration* dari Ti-OH dan Ti-O-O (Karuppuchamy & Jeong, 2006)

4.2. Karakterisasi nanopartikel struktur *Core-shell* Au@SiO₂

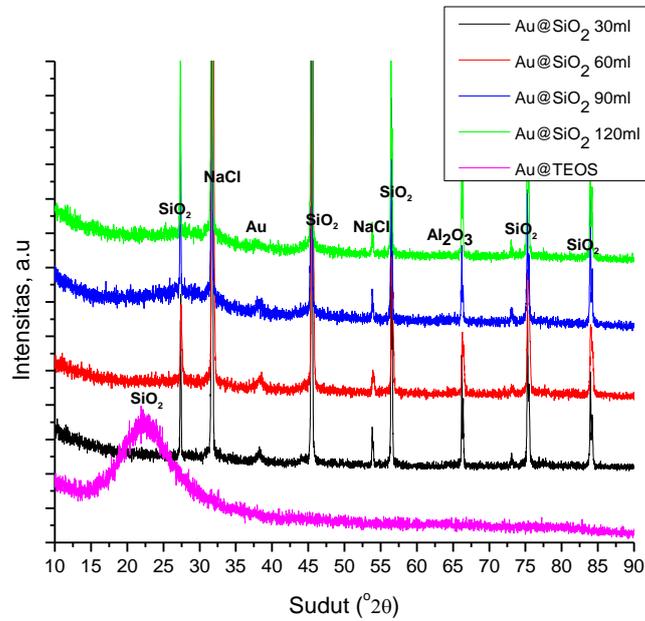
Hasil XRD untuk SiO₂ ekstraksi dari lumpur Sidoarjo pada Gambar 4.3 menunjukkan hanya satu puncak pada $2\theta = 26,81656^\circ$, dimana berdasarkan *ICDD (International Centre for Diffraction Data)* No.00-005-0490 menunjukkan bahwa pada puncak tersebut merupakan puncak SiO₂. Puncak difraksi SiO₂ ekstraksi lumpur memiliki puncak yang tidak tajam dan cenderung melebar, sehingga mengindikasikan jenis nanopartikel SiO₂ ini merupakan SiO₂ amorf. Selain puncak utama milik SiO₂, pada ekstraksi lumpur ditemui 2 puncak lain pada $2\theta = 45,556^\circ$ yang merupakan milik γ -Al₂O₃ dan pada $2\theta = 31,786^\circ$ yang merupakan milik albite (NaAlSi₃O₈).



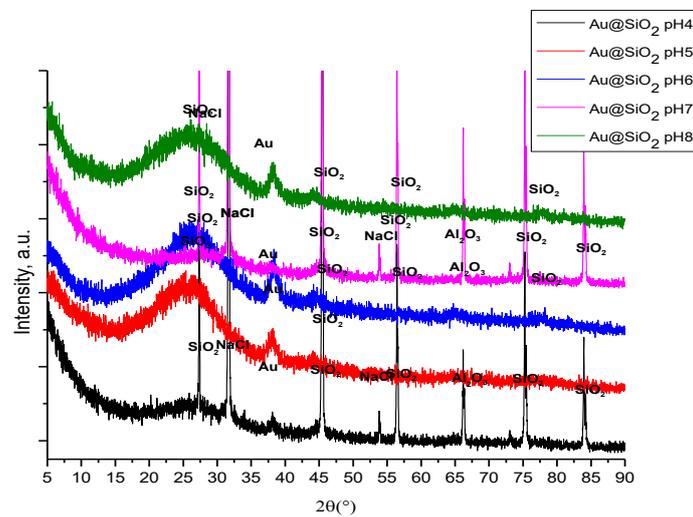
Gambar 4.3 Hasil XRD SiO₂ dari lumpur Sidoarjo

Pola XRD *core-shell* Au@SiO₂ dengan variasi volume SiO₂ dan pH sintesis struktur *core-shell* ditunjukkan pada Gambar 4.4. Semua hasil XRD *core-shell* Au@SiO₂ menunjukkan adanya puncak SiO₂ yaitu $2\theta = 26,64^\circ$, $45,79^\circ$, $57,24^\circ$, $65,80^\circ$, $75,65^\circ$, $83,83^\circ$ (JCPDS 039-1425), serta puncak Au di $2\theta = 38^\circ$ (JCPDF 004-784). Selain puncak milik Au dan SiO₂, ditemukan juga puncak lain yaitu puncak pada $2\theta = 31,7^\circ$, $53,8^\circ$ dan $2\theta = 66,3^\circ$ yang mengindikasikan puncak milik

$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS. 00-029-1486) dan NaCl (JCPDS 5-0628). Sesuai hasil XRD pada gambar 4.5, puncak $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ pada *core-shell* diperoleh dari SiO_2 ekstrasi lumpur. Sedangkan NaCl terbentuk oleh reaksi NaOH dengan HCl pada proses reduksi dan titrasi Au (Panda & Chattopadhyay, 2007).



(a)



(b)

Gambar 4. 4 Hasil XRD *core-shell* Au@SiO₂ (a) Variasi volume SiO₂ dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume 120 ml

Pada hasil XRD *core-shell* Au@SiO₂ terjadi penurunan intensitas kristalinitas dan ukuran pada nanopartikel Au dibandingkan pada hasil penelitian (Panda & Chattopadhyay, 2007). Hal ini diduga disebabkan oleh nanopartikel Au yang terlapsi oleh nanopartikel SiO₂ yang bersifat amorf. Hasil penelitian tersebut sesuai dengan yang dipaparkan oleh penelitian (Sun dkk., 2017)

Tabel 4. 3 Perhitungan XRD *core-shell* Au@SiO₂

<i>Core-shell</i>	Sampel	Jenis	Persentase (%)	Ukuran kristal (nm)
Au@SiO ₂ Variasi volume SiO ₂ dengan pH7	30ml	Au	0,428	24,842
		NaCl	33,825	48,793
		SiO ₂	64,062	(amorf)
		γ -Al ₂ O ₃	1,685	115,011
	60ml	Au	0,371	12,426
		NaCl	38,489	81,320
		SiO ₂	59,270	(amorf)
		γ -Al ₂ O ₃	1,870	76,699
	90ml	Au	0,235	11,896
		NaCl	38,023	100,038
		SiO ₂	60,827	(amorf)
		γ -Al ₂ O ₃	0,915	115,013
	120ml	Au	0,050	8,484
		NaCl	39,320	133,380
		SiO ₂	42,880	(amorf)
		γ -Al ₂ O ₃	17,750	153,337
Au@SiO ₂ Variasi pH dengan volume 120ml	pH 4	Au	6,25	16,975
		NaCl	25	100,035
		γ -Al ₂ O ₃	18,75	114,996
	pH 5	Au	67,14	15,516
		SiO ₂	7,67	(amorf)
		γ -Al ₂ O ₃	25,18	51,854
	pH 6	Au	100	7,279
	pH 7	Au	0,050	8,484
		NaCl	39,320	133,380
		SiO ₂	42,880	(amorf)
γ -Al ₂ O ₃		17,750	153,337	
pH 8	Au	100	8,49	

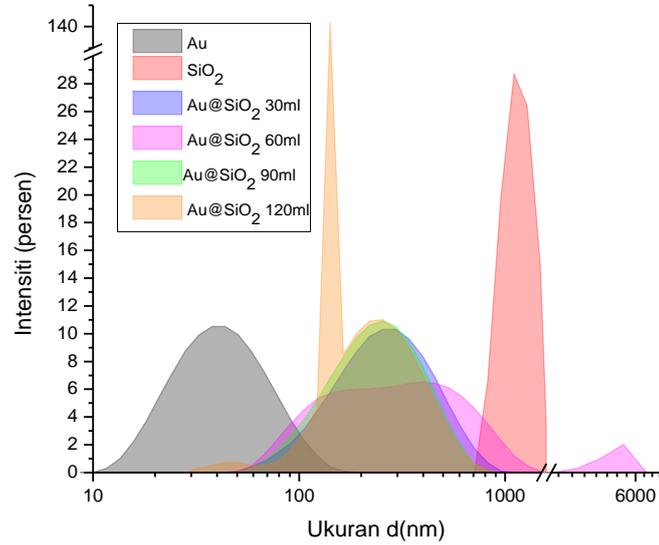
Persentase jenis kristal dan ukuran diameter kristal dari hasil XRD core-shell Au@SiO₂ ditunjukkan pada tabel 4.2. Semakin sedikit fraksi SiO₂ dari 120ml menjadi 30ml untuk pH7 dan dari pH8 ke pH4 persentase dan ukuran nanopartikel *core* Au pada *core-shell* semakin besar. Hal ini tidak sama dengan mekanisme Ostwald Ripening yang menyatakan semakin rendah pH titrasi, maka semakin kecil ukuran nanopartikel Au yang didapatkan dan fraksi yang lebih banyak (Polte dkk., 2010, Ji dkk., 2007). Hal ini disebabkan pada saat sintesis, laju titrasi tidak konsisten sehingga pembentukan partikel Au yang diperoleh tidak linier terhadap besar pH.

Di sisi lain, pada penelitian (Liao dkk., 2015) menemukan bahwa penambahan 1% NaCl larutan ditambahkan ke dalam pasta TiO₂ akan meningkatkan efisiensi DSSC juga meningkat. Hal ini disebabkan dapat meningkatkan banyaknya rongga pori dari TiO₂ yang untuk memperbesar penyerapan pewarna pada TiO₂, sehingga dapat meningkatkan hamburan cahaya dan perangkap cahaya yang mampu meningkatkan *photocurrent* (arus listrik yang disebabkan oleh cahaya) pada DSSC.

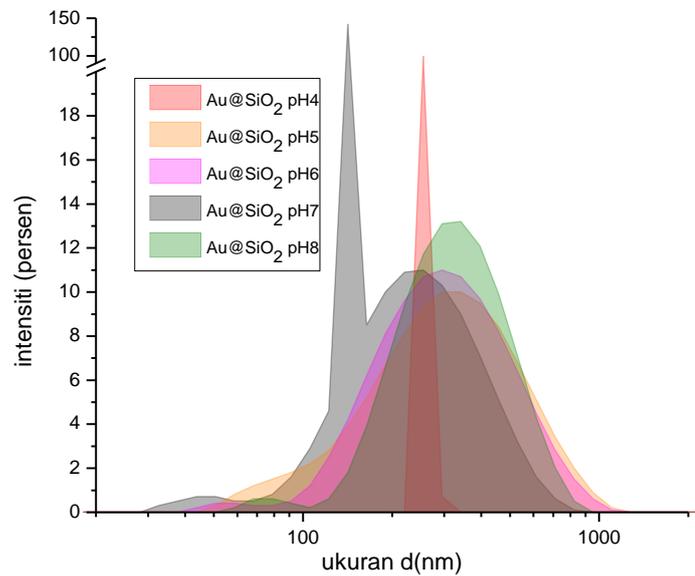
Distribusi ukuran rata-rata partikel dari hasil pengujian PSA disajikan pada gambar 4.5 dan tabel 4.3. *Core-shell* Au@SiO₂ dengan sampel volume 30ml dan 90ml, serta pada sampel dengan pH 4 dan pH 5, memiliki distribusi unimodal dengan nilai prosentase paling besar berada pada rentang ukuran 90 nm-300 nm. Yaitu rentang antara distribusi ukuran Au dengan SiO₂. Dari hasil yang demikian, dapat terlihat bahwa pada *core-shell* tersebut terbentuk *core-shell* secara sempurna (Au terlapsi secara penuh oleh SiO₂).

Sedangkan pada *core-shell* Au@SiO₂ dengan pH di atas pH5 dan volume SiO₂ sebesar 60ml dan 120ml rata-rata didapatkan distribusi bimodal. Dari multi-distribusi ini dapat disimpulkan bahwa struktur *core-shell* yang didapatkan tidak sempurna, karena muncul puncak pada daerah di sekitar 50nm dan 1500nm. Daerah ini merupakan daerah dari ukuran partikel Au rentang 50nm dan SiO₂ rentang 1100nm. Sehingga dalam sampel tersebut diperkirakan terdapat partikel Au yang tidak terlapsi sempurna oleh SiO₂ (partikel SiO₂ ada yang terlepas) atau bahkan sama sekali tidak terlapsi oleh SiO₂. Tidak terlapsinya Au oleh SiO₂ disebabkan

karena fraksi nanopartikel SiO_2 yang besar sehingga memiliki kecenderungan menggumpal lebih tinggi.



(a)



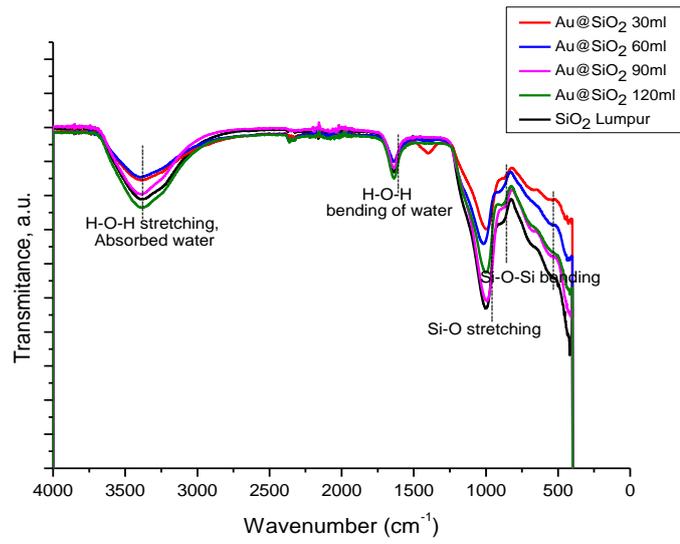
(b)

Gambar 4. 5 Distribusi ukuran partikel *core-shell* Au@SiO₂ (a) Variasi volume SiO₂ dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume SiO₂ 120ml

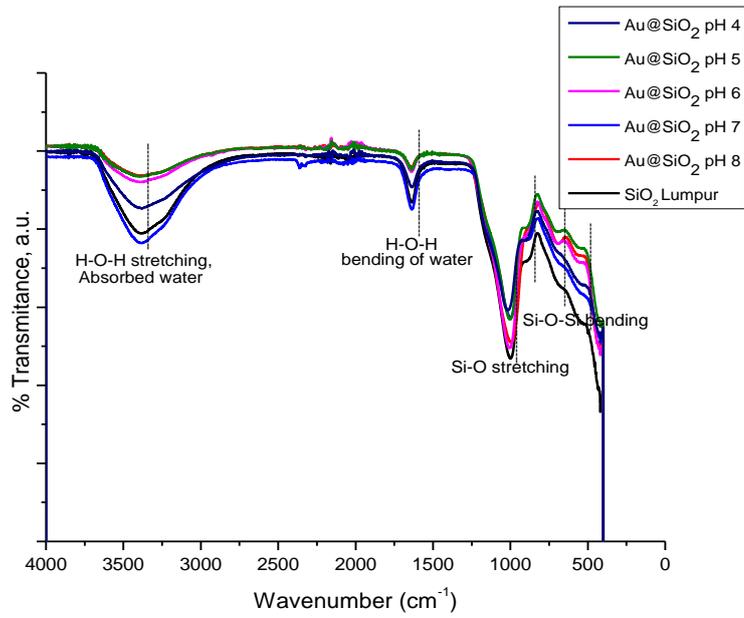
Tabel 4. 4 Data ukuran partikel serbuk *core-shell* Au@SiO₂

Variasi	Sampel	Puncak 1		Puncak 2		Puncak 3	
		Ukuran (nm)	Intensitas	Ukuran (nm)	Intensitas	Ukuran (nm)	Intensitas
	SiO ₂ lumpur	1182	100				
	Reduksi Au	46,48	98,8	4548	1,2		
Variasi volume SiO ₂ (ml)	30	289,4	100				
	60	353,8	96,7	5194	3,3		
	90	262	100				
	120	264,5	93,9	49,47	3,2	4795	2,9
Variasi pH	4	255,3	100				
	5	337,7	100				
	6	334,5	98,4	60,37			
	7	264,5	93,9	49,47	3,2	4795	2,9
	8	345	96,4	78,32	2	5261	1,7

Gambar 4.6 dan tabel 4.4 merupakan hasil pengujian FTIR dari sampel *core-shell* Au@SiO₂ dengan variasi volume SiO₂ dan pH sintesis *core-shell*. Pola spektra FTIR untuk semua sampel hampir sama, hanya terdapat sedikit pergeseran pita untuk beberapa ikatan. Berdasarkan hasil spektra FTIR, terdapat puncak lebar menunjukkan ikatan H-OH karena penyerapan air. Ikatan S-H *vibration* pada 2161,28 cm⁻¹, H-O-H *bending of water* pada 1636,50 cm⁻¹ dan Si-O *stretching* pada 1015.27 cm⁻¹. Sedangkan di sekitar 442.10 cm⁻¹ merupakan Si-O-Si *bending*. Adanya nanopartikel Au ditunjukkan dengan puncak vibrasi M-O *stretching* pada bilangan gelombang 677 cm⁻¹. Akan tetapi pada *core-shell* tersebut tidak dapat dijumpai, hal ini dimungkinkan karena nanopartikel Au telah dilapisi nanopartikel SiO₂.



(a)



(b)

Gambar 4. 6 Hasil FTIR *core-shell* Au@SiO₂ (a) Variasi volume SiO₂ dengan pH7
(b) Variasi pH dengan volume 120

Tabel 4. 5 Bilangan Gelombang dan gugus fungsi teramati pada *Core-Shell* Au@SiO₂ (Saikia & Parthasarathy, 2017; Fesenko & Yatsenko, 2013)

Bilangan gelombang pada <i>core-shell</i> sengan variasi										Gugus Fungsi Teramati
SiO ₂	30ml	60ml	90ml	120ml	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	
3378,28	3388,27	3392,82	3384,75	3388,76	3378,45	3400,06	3394,78	3388,76	3372,35	H-O-H stretching, Absorbed water
2161,28	-	2358,27	-	2363,30	-	-	-	2363,30	-	S-H vibration
1635,76	1636,50	1636,66	1636,91	1636,30	1635,92	1637,05	1639,34	1636,30	1637,53	H-O-H bending of water
1000,00	999,70	1015,27	996,31	999,40	1015,70	1003,64	1003,87	999,40	995,86	Si-O stretching
-	442,10	436,75	-	-	-	-	-	-	-	Si-O-Si bending
418,42	428,04	-	-	418,13	417,89	-	418,65	418,13	-	Si-O-Si bending
409,17	405,37	-	402,29	-	-	-	-	-	-	Si-O-Si bending

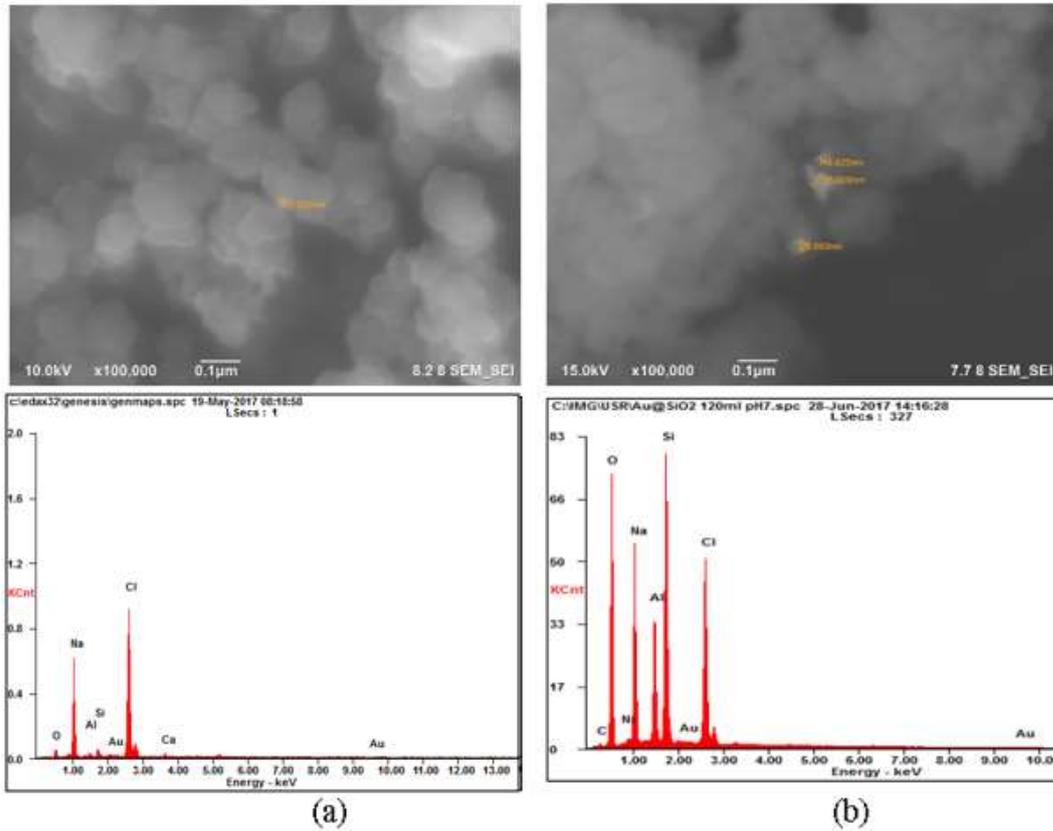
Pengujian BET serbuk *core-shell* Au@SiO₂ bertujuan untuk mengetahui, volume pori, ukuran pori dan luas permukaan dari serbuk *core-shell* Au@SiO₂ yang digunakan. Dari data tabel 4.5 ini dapat dilihat bahwa seluruh sampel termasuk dalam sampel mesopori. Hal ini dikarenakan ukuran pori pada rentang 2-50 nm (Brdička dkk., 2002). Pada hasil pengujian BET ini memiliki trend yang sesuai dengan hasil XRD, pori *core-shell* Au@SiO₂ semakin kecil ketika persentase dan pertumbuhan Au semakin besar. Hal ini disebabkan ukuran nanopartikel *core-shell* secara keseluruhan dipengaruhi oleh ukuran *core* di dalamnya.

Tabel 4. 6 Data Luas permukaan, volume pori, dan diameter pori *core-shell* Au@SiO₂

Sampel (<i>core-shell</i>)		surface area (m ² /g)	pore volume (cc/g)	pore diameter (Å)
Au		6,4	0,044	8,2
SiO ₂		69	0,366	4,32
Variasi volume	30ml	2,508	0,05793	93,206
	60ml	61,298	0,1733	17,075
	90ml	28,125	3,406	76,956
	120ml	37,506	0,1963	21,565
Variasi pH	4	49,725	0,2873	31,293
	5	35,459	0,3663	24,451
	6	123,868	1,052	24,461
	7	37,506	0,1963	21,565
	8	19,138	0,3966	120,331

Gambar 4.7 menunjukkan hasil FESEM dari nanopartikel struktur *core-shell* Au@SiO₂ ekstraksi lumpur dengan variasi volume SiO₂. Pada nanopartikel Au@SiO₂, nanopartikel emas dijumpai sebagai bintik-bintik kecil lebih putih. Sedangkan nanopartikel SiO₂ dijumpai sebagai awan-awan putih keabu-abuan. Pada morfologi *core-shell* Au@SiO₂ sampel 30ml terlihat nanopartikel SiO₂ memiliki ukuran yang lebih kecil dan lebih tersebar merata dibandingkan dengan *core-shell* Au@SiO₂ yang mengumpul menjadi gumpalan besar. Semakin banyak SiO₂ yang ditambahkan menyebabkan penggumpalan SiO₂ yang lebih besar. Sehingga semakin banyak Au yang tidak terlindungi secara sempurna. Pada tabel

4.6 menunjukkan hasil yang sesuai dengan hasil XRD bahwa semakin banyak SiO₂ yang ditambahkan semakin kecil persentase Au.



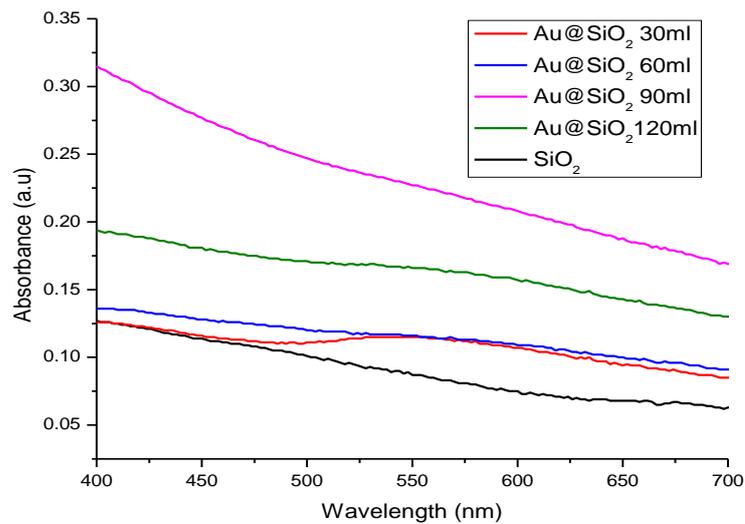
Gambar 4. 7 Hasil FESEM-EDX dari *core-shell* Au@SiO₂ (a) 30ml (b) 120ml

Tabel 4. 7 Persentase unsur hasil EDX *core-shell* Au@SiO₂ dengan variasi volume SiO₂

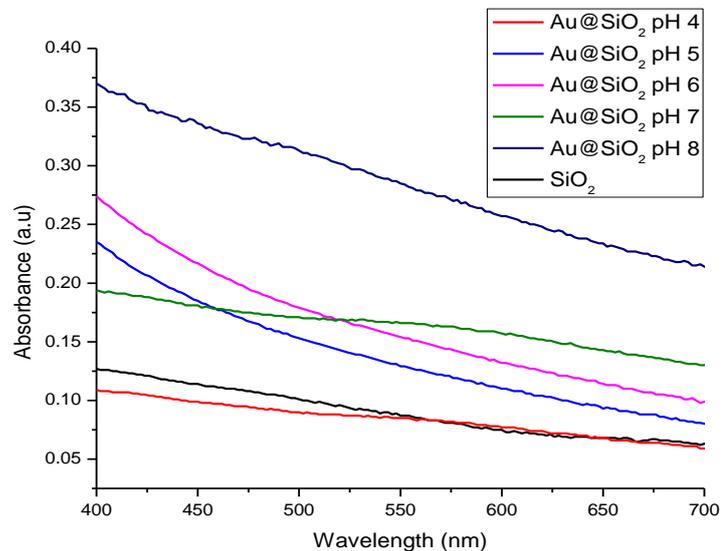
Volume SiO ₂	Unsur wt %					
	O	Na	Al	Si	Cl	Au
30ml	09,21	29,00	01,59	02,96	53,80	01,63
60ml	17,29	12,68	04,47	11,07	36,26	04,03
90ml	39,73	09,76	11,69	30,35	02,65	02,96
120ml	38,17	14,46	08,53	19,22	16,29	01,73

Pengujian UV-vis dilakukan untuk mengetahui absorbansi pada nanopartikel. Hasil UV-Vis *core-shell* Au@SiO₂ ditunjukkan pada Gambar 4.8

Puncak *Localized surface plasmon resonance* (LSPR) nanopartikel emas pada *core-shell* Au@SiO₂ muncul pada panjang gelombang sekitar 530nm. Pada *core-shell* dengan variasi volume SiO₂, sampel yang memiliki absorbansi tertinggi terdapat pada sampel dengan volume SiO₂ 30 ml. Sedangkan pada *core-shell* dengan variasi pH, yaitu terdapat pada pH4. Dengan terlapisinya *core*-Au dengan SiO₂, dapat menyebabkan kenaikan pada intensitas absorbansi plasmon.

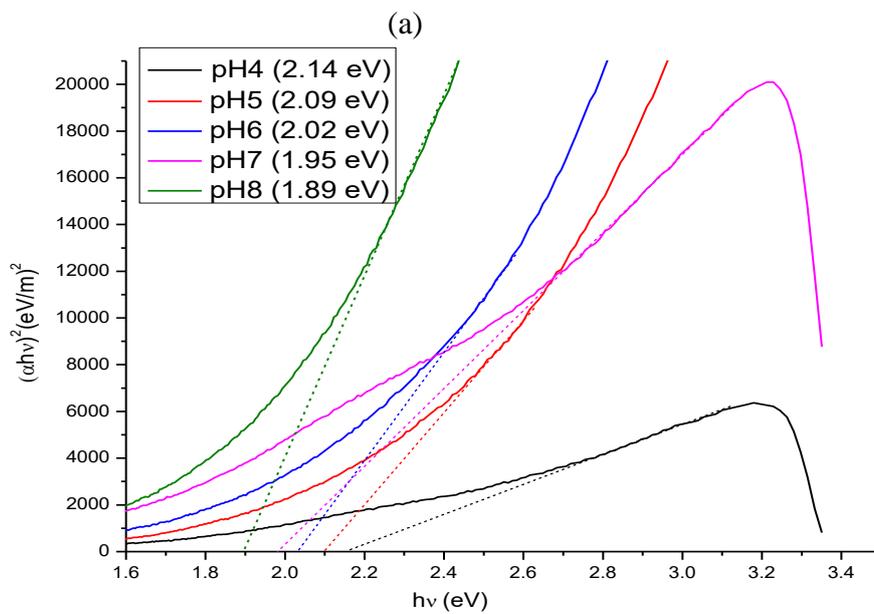
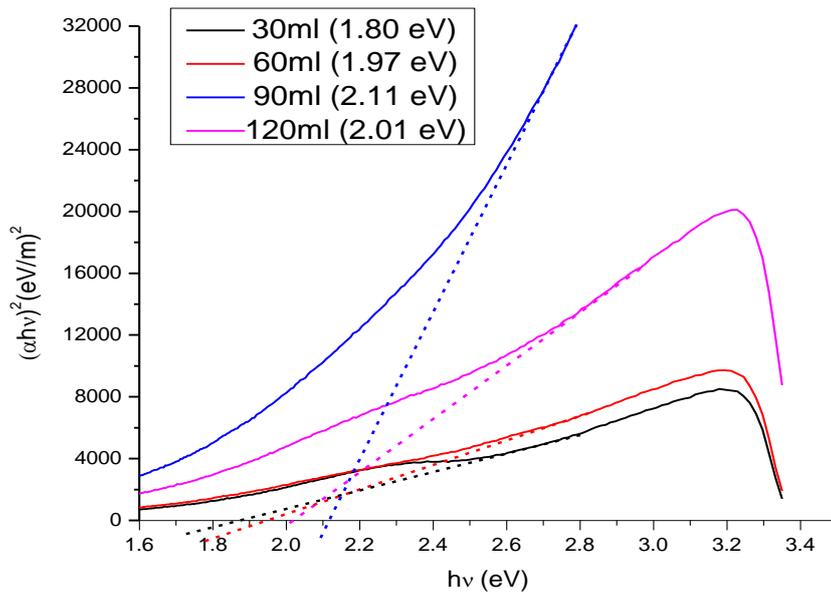


(a)



(b)

Gambar 4. 8 Hasil UV-Vis dari *core-shell* Au@SiO₂ (a) Variasi volume SiO₂ dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume 120ml



(a)
 (b)
 Gambar 4. 9 Tauc plot core-shell Au@SiO₂ a) Variasi volume SiO₂ dengan pH7
 (b) Variasi pH dengan volume 120ml

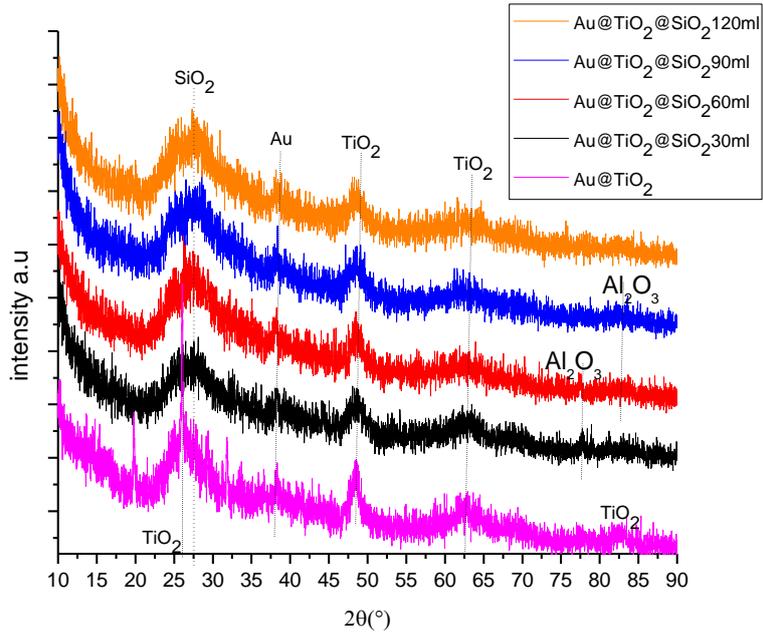
Hasil pengujian UV-vis dapat digunakan untuk mengetahui energi celah pita optik dengan menggunakan Tauc plot. Gambar 4.9 menunjukkan Tauc plot dari core-shell Au@SiO₂. Dari hasil tersebut menunjukkan bahwa pada sampel dengan 30ml volume SiO₂ memiliki energi celah pita optik yang paling sempit

sebesar 1.8 eV. Kemudian pada sampel diurutkan sampel dari yang sampel yang berenergi celah pita optic tersempit hingga terlebar berturut turut adalah 60ml = 1,97 eV; 120ml = 2,01 eV dan 90 ml = 2,11 eV. Sedangkan pada variasi pH titrasi dari pH 4 sampai pH 8 masing – masing sebesar 2,14 eV dan 1,89 eV. Energi celah pita optik yang lebih lebar pada sampel dengan volume SiO₂ 30ml disebabkan karena pada sampel tersebut nanopartikel Au lebih terlapisi oleh SiO₂. Dimana SiO₂ memiliki energi celah pita yang lebih lebar dibandingkan Au.

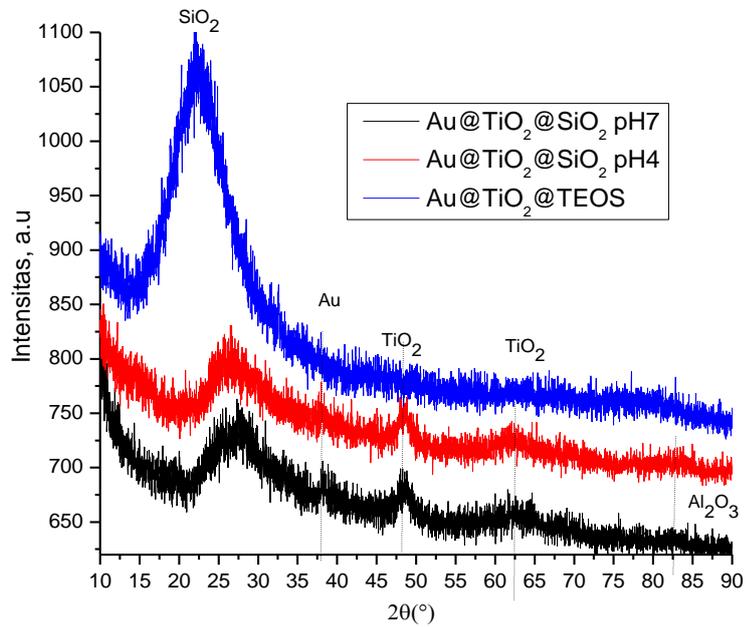
4.3. Karakterisasi nanopartikel struktur *Core-shell* Au@TiO₂@SiO₂

Berdasarkan dari pola difraksi pada gambar 4.10, *core-shell* Au@TiO₂ memiliki puncak utama TiO₂ anatase pada $2\theta = 25,869^\circ$, dan puncak Au pada $2\theta = 38,296^\circ$. Selain puncak utama TiO₂ juga ditemukan puncak lain milik Al₂O₃, dimana puncak tersebut hanya dimiliki oleh *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ dari SiO₂ lumpur Sidoarjo (gambar 4.10(b)). Dan tidak ditemukan pada *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ dari SiO₂ TEOS.

Dengan adanya SiO₂ puncak utama tersebut bergeser ke arah panjang gelombang yang lebih besar di sekitar $2\theta = 26,692^\circ$, dimana puncak tersebut merupakan puncak milik SiO₂. Selain itu, Jika dibandingkan dengan *core-shell* Au@TiO₂ yang belum dilapisi SiO₂, semakin besar fraksi SiO₂ yang ditambahkan (30ml ke 120ml) semakin rendah intensitas puncak Au dan TiO₂. Mengindikasikan bahwa SiO₂ yang bersifat amorf telah menyelimuti *core-shell* Au@TiO₂. Hal ini didukung oleh hasil pengujian PSA pada gambar yang mana *core-shell* Au@TiO₂ memiliki distribusi ukuran yang lebih besar dibandingkan *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂.



(a)



(b)

Gambar 4. 10 Hasil XRD *core-shell* $\text{Au@TiO}_2@\text{SiO}_2$ (a) Lumpur Sidoarjo (b) TEOS

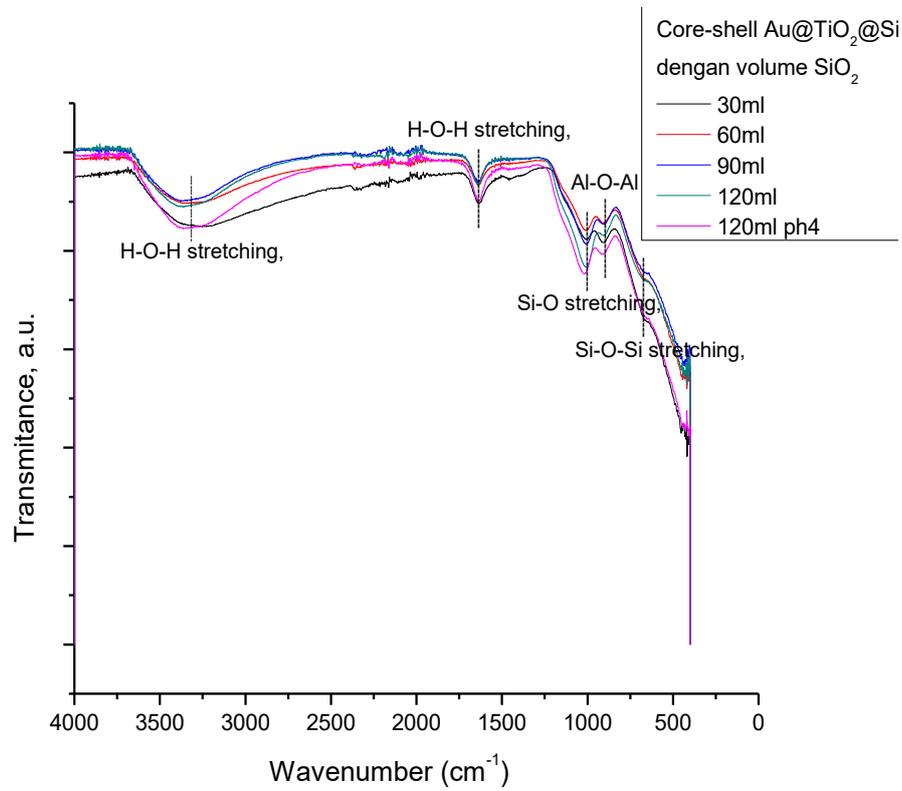
Persentase jenis kristal dan ukuran diameter kristal dari hasil XRD *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ ditunjukkan pada tabel 4.7. Pada *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ intensitas peak nanopartikel Au sangat lemah, sehingga dalam perhitungan tidak ditemukan persentase dan ukuran kristal Au. Hal ini dimungkinkan lapisan TiO₂ dan SiO₂ yang menyelimuti Au terlalu tebal.

Tabel 4. 8 Perhitungan XRD *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂

<i>Core-shell</i>	Jenis	Persentase (%)	Ukuran kristal (nm)
30ml	Au	61,084	15,529
	SiO ₂	11,999	(amorf)
	γ -Al ₂ O ₃	26,924	25,11
60	Au	17,456	26,972
	SiO ₂	49,681	(amorf)
	TiO ₂	32,862	95,689
90ml	SiO ₂	53,066	(amorf)
	γ -Al ₂ O ₃	7,923	82,071
	TiO ₂	39,01	95,689
120ml	Au	4,721	10,186
	SiO ₂	41,15	(amorf)
	TiO ₂	54,129	95,62
120ml ph4	Au	3,667	10,35
	SiO ₂	38,33	89,678
	γ -Al ₂ O ₃	37,316	101,727
Au@TiO ₂	Au	6,162	24,83
	NaCl	17,09	40,68
	TiO ₂	65,87	10,22
Au/TEOS	Au	3,74	19,19
	SiO ₂	96,26	(amorf)
Au@TiO ₂ @TEOS	Au	28,79	10,35
	TiO ₂	71,21	9,19

Hasil FTIR pada gambar 4.11 dan tabel 4.8 terlihat mengalami pergeseran ke panjang gelombang yang lebih besar, baik pada puncak Ti-OH dan Si-O. Hal ini mengindikasikan bahwa ikatan antar atom pada TiO₂ dan SiO₂ lebih *rigid*, terjadi ikatan dengan atom lainnya, dibandingkan dengan puncak gugus fungsi nanopartikel SiO₂ saja. Sama halnya dengan *core-shell* Au@SiO₂, pada *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ juga tidak dijumpai puncak vibrasi M-O *stretching* pada bilangan

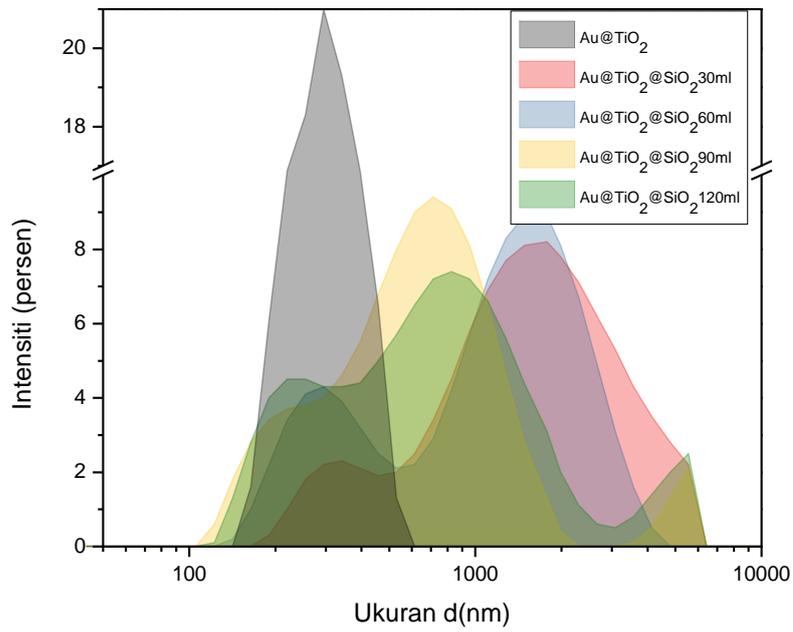
gelombang 677 cm^{-1} disebabkan lapisan TiO_2 dan SiO_2 yang melapisi Au terlalu tebal.



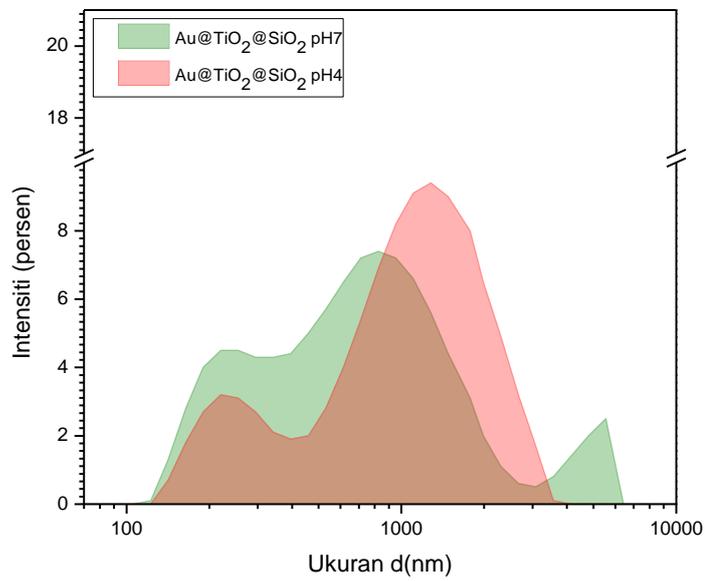
Gambar 4. 11 Hasil FTIR *core-shell* $\text{Au@TiO}_2@\text{SiO}_2$

Tabel 4. 9 Bilangan Gelombang dan Gugus Fungsi Teramati Pada *Core-Shell* $\text{Au@TiO}_2@\text{SiO}_2$ (Saikia & Parthasarathy, 2017, Fesenko & Yatsenko, 2013)

Bilangan gelombang pada <i>core-shell</i> dengan variasi					Gugus Fungsi Teramati
30ml	60ml	90ml	120ml	120ml pH 4	
3251,1	3348,47	3365,39	3366,22	3362,21	H-O-H stretching
1636,04	1636,21	1636,83	1637,24	1636,7	H-O-H bending of water dan Ti-OH
1001,58	1007,56	1007,68	1008,05	1019,47	Si-O stretching dan <i>Symmetric bending mode</i> dari ikatan Al-O-Al
904,17	903,43		900,26		Si-O stretching
			441,44		Si-O-Si bending
			432,88		Si-O-Si bending



(a)



(b)

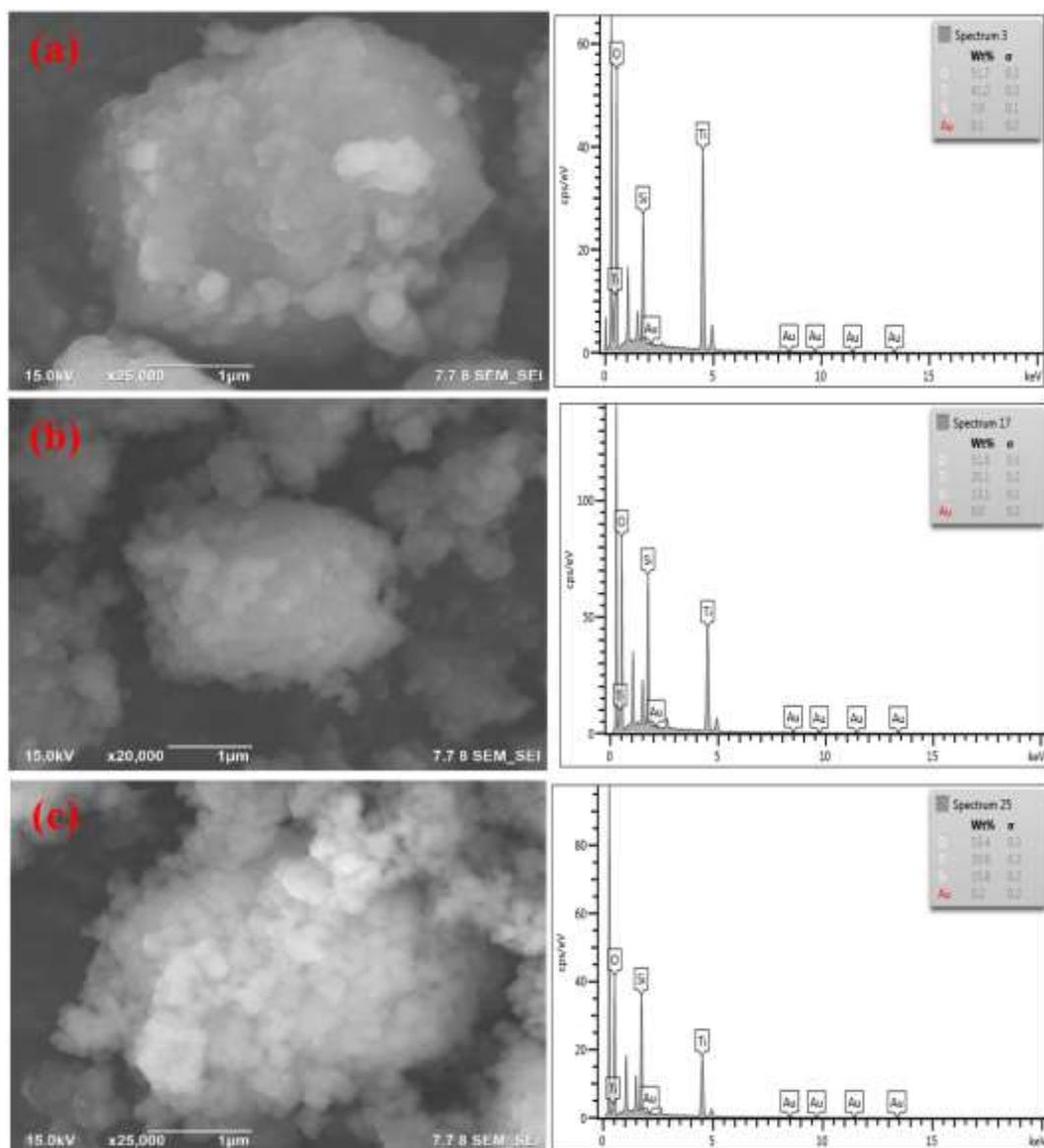
Gambar 4. 12 Distribusi ukuran partikel *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ dengan variasi (a) volume SiO₂ (b) pH sintesis *core-shell*

Pada nanopartikel Au@TiO₂@SiO₂ semua sampel rata-rata didapatkan distribusi bimodal seperti ditunjukkan pada gambar 4.12. Hal ini disebabkan karena pada *core-shell* memiliki lebih banyak lapisan yang cenderung untuk menggumpal (tidak tersebar merata). Dari tabel 4.19 *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ dengan volume SiO₂ 90ml yang memiliki intensitas tertinggi sebesar 94.4% pada puncak pertama dibandingkan sampel lainnya, yang berarti memiliki persentase terbentuknya *core-shell* tertinggi.

Tabel 4. 10 Data ukuran partikel serbuk *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂

<i>Core-shell</i>	Variasi volume SiO ₂ (ml)	Puncak 1		Puncak 2		Puncak 3	
		Ukuran (nm)	Intensitas	Ukuran (nm)	Intensitas	Ukuran (nm)	Intensitas
		306,5	100				
Au@SiO ₂ @TiO ₂	30	1989	88,6	334,3	11,4		
	60	1628	73,7	316,8	26,3		
	90	657.5	96	5108	4		
	120	932,9	68,4	243,2	24,6	4670	7
	120 pH4	1350	82,2	256,6	17,8		

Gambar 4.13 dan tabel 4.10 menampilkan hasil uji FESEM-EDX *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ dengan variasi volume SiO₂. Nanopartikel emas dijumpai sebagai bintik-bintik paling putih. Sedangkan nanopartikel TiO₂ dan SiO₂ masing-masing terlihat sebagai awan-awan putih dan keabu-abuan. *Core-shell* dengan volume SiO₂ 90ml dengan persentase Au sebesar 0 Wt%. Mengindikasikan bahwa tidak ada nanopartikel Au yang berada di luar, hanya tampak awan keabu-abuan yang merupakan milik SiO₂.

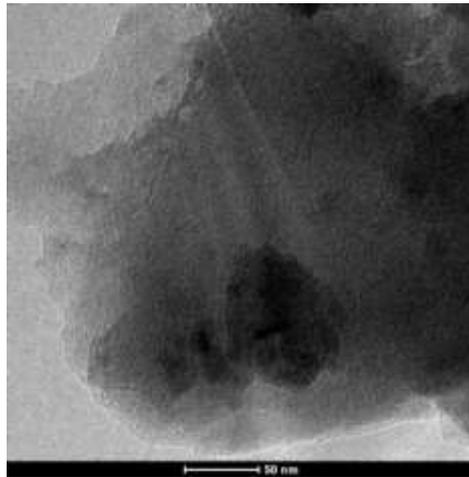


Gambar 4. 13 Hasil FESEM-EDX dari *core-shell* Au@SiO₂ (a) 30ml (b) 90ml (c)120ml

Tabel 4. 11 Persentase unsur hasil EDX *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ dengan variasi volume SiO₂

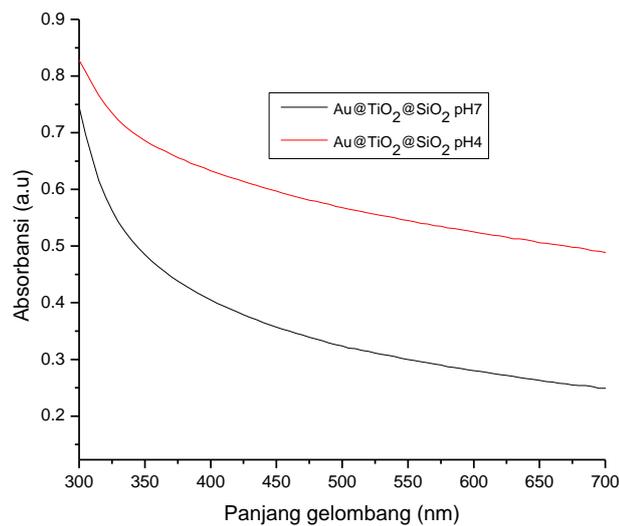
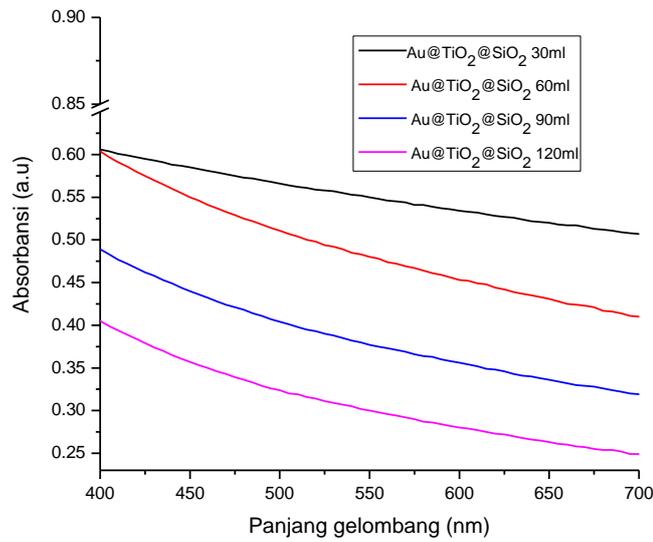
Volume SiO ₂	Unsur wt %			
	O	Ti	Si	Au
30ml	51,7	41,2	7	0,1
60ml	60,1	31,1	8,6	0,2
90ml	51,8	35,1	13,1	0
120ml	53,4	30,6	15,8	0,2

Terbentuknya *core-shell* pada Au@TiO₂@SiO₂ dibuktikan dari hasil uji TEM pada gambar 4.14. Hasil pengujian tersebut menunjukkan bahwa nanopartikel Au terlihat sebagai butiran kecil warna hitam sebesar 25 nm, nanopartikel TiO₂ seperti awan abu-abu menyelimuti nanopartikel Au dengan ukuran 41 nm, serta nanopartikel SiO₂ di bagian terluar berwarna putih keabuan melapisi TiO₂ dengan ukuran lebih besar 53 nm. Hal ini juga didukung oleh penelitian (Sheehan dkk., 2013) yang menghasilkan morfologi struktur *core-shell* seperti lapisan bawang.



Gambar 4. 14 Hasil uji TEM *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂

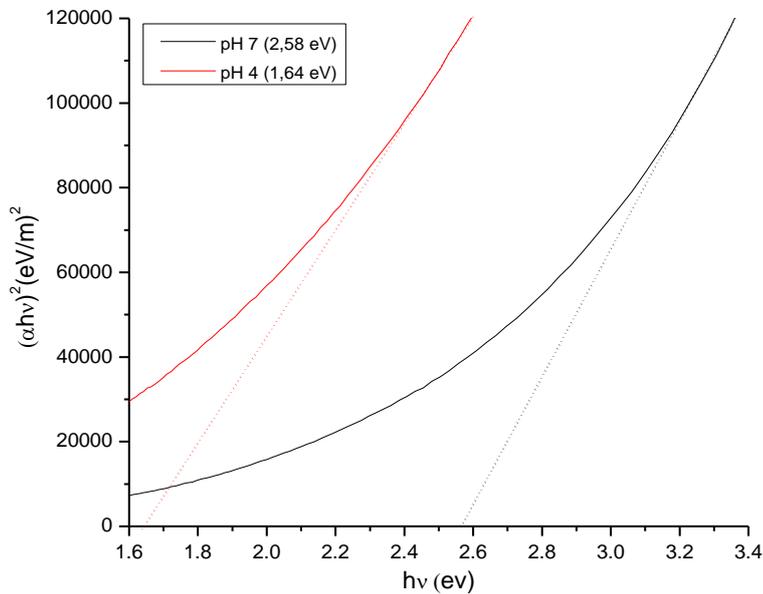
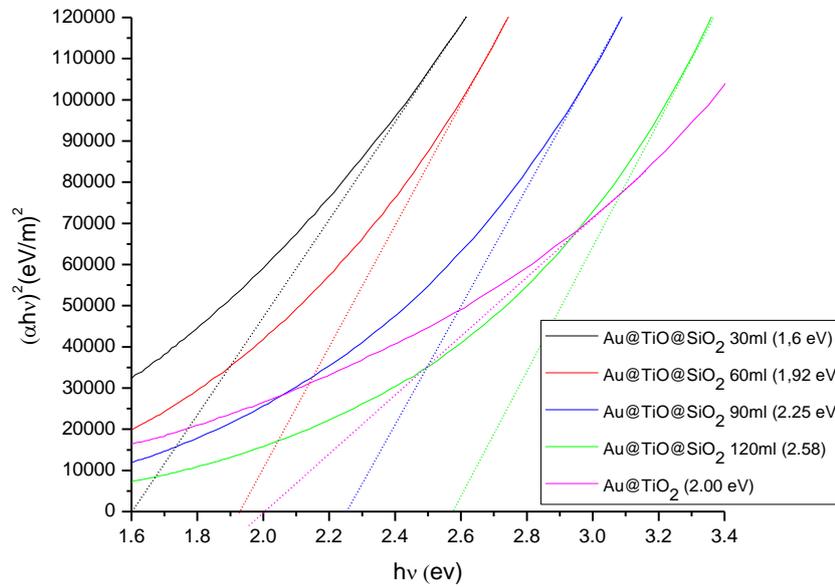
Dari hasil UV-Vis *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ pada gambar 4.15, baik pada sampel variasi volume dan pH tidak dapat ditemui puncak (LSPR) pada nanopartikel emas di sekitar panjang gelombang sekitar 500 nm - 550 nm. Hal ini disebabkan lapisan TiO₂ dan SiO₂ yang melapisi Au terlalu tebal jika dibandingkan dengan *core-shell* Au@SiO₂. Dengan kecenderungan yang diperoleh yaitu semakin banyak volume SiO₂ yang ditambahkan dari 30 ml – 120 ml, serta dari pH 4 sampai pH 7, intensitas absorbansinya yang semakin menurun.



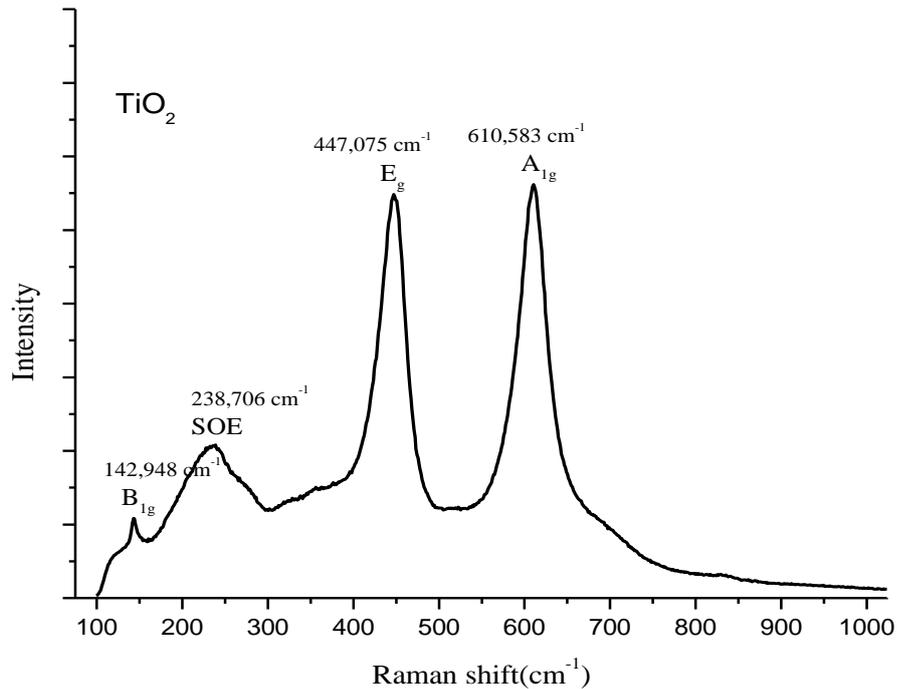
Gambar 4. 15 Hasil UV-Vis dari *core-shell* Au@SiO₂@SiO₂ a) Variasi volume SiO₂ dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume 120ml

Hasil pengujian UV-vis di atas dapat digunakan untuk mengetahui *optical bandgap* dengan menggunakan *Tauc plot*. Gambar 4.16 menunjukkan *Tauc plot* *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ dengan variasi volume SiO₂ dan pH sintesis. Semakin banyak volume SiO₂ yang ditambahkan dari 30 ml ke 120 ml, semakin lebar energi celah pita optik yang dimiliki *core-shell* yaitu 1,6 eV menjadi 2,58 eV. Sedangkan apabila pH titrasi sintesis diturunkan akan terjadi menyempitan pada *core-shell* dari

pH 7 sebesar 2,58 eV menjadi 1,64 eV untuk pH4. Jika dibandingkan dengan *core-shell* Au@SiO₂, *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ memiliki energi celah pita optik yang lebih lebar masing-masing sebesar 2,03 eV dan 2,58 eV.

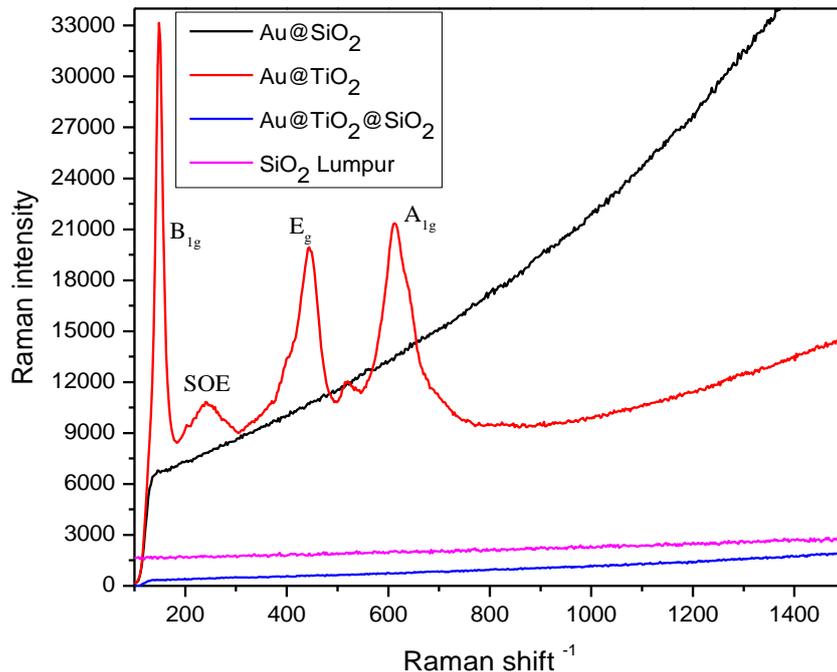


Gambar 4. 16 Tauc plot *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ a) Variasi volume SiO₂ dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume 120ml



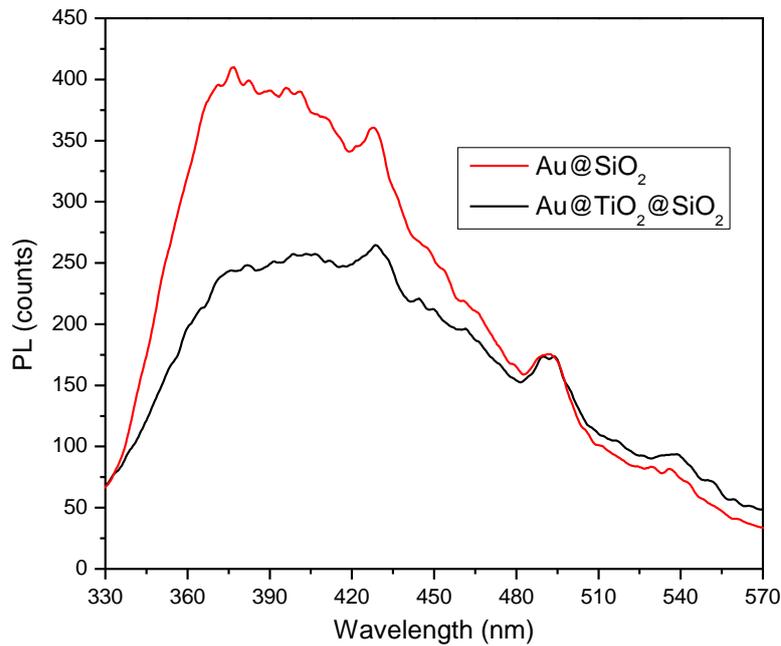
Gambar 4. 17 Spektrum Raman nanopartikel TiO₂

Gambar 4.17 berikut merupakan spektrum Raman dari nanopartikel TiO₂. Nanopartikel TiO₂ memiliki memiliki puncak Raman antara lain pada B_{1g} (142,948 cm⁻¹), E_g (447,075 cm⁻¹), A_{1g} (610,583 cm⁻¹), dan SOE (*second-order effect*) pada 238,706 cm⁻¹. Mode B_{1g} merupakan kombinasi dari *asymmetric bending* dari ikatan O – Ti – O. Mode E_g adalah *asymmetric bending* dari ikatan O – Ti – O yang disebabkan oleh gerakan berlawanan dari atom O pada ikatan O – Ti – O. Mode A_{1g} merupakan *symmetric stretching* dari ikatan O – Ti – O pada bidang {110}, yang disebabkan pergerakan berlawanan dari atom O di dekat ikatan O – Ti – O. Sedangkan untuk pergerakan atom SOE masih sulit untuk dipahami (Zhang, dkk., 2013).



Gambar 4. 18 Hasil uji Raman pada nanopartikel struktur *core-shell*

Dari hasil penelitian (Samantilleke, dkk., 2013; Lim dkk., 2015) yang melakukan pencampuran TiO₂ dengan logam mulia Ag menunjukkan bahwa pengendapan Ag pada TiO₂ tidak menyebabkan transisi fase apapun terhadap TiO₂. Tetapi intensitas puncak meningkat dengan adanya Ag di posisi puncak Raman yang sama, yang menjelaskan peningkatan medan elektromagnetik. Hal tersebut juga terjadi pada hasil pengujian Raman penelitian ini (Gambar 4.18). Spektrum Raman dari struktur *core-shell* Au@TiO₂ memiliki puncak vibrasi yang sama dengan spektrum Raman nanopartikel TiO₂. Sedangkan untuk struktur *core-shell* Au@SiO₂ dan Au@TiO₂@SiO₂ tidak ditemui adanya puncak raman disebabkan adanya nanopartikel SiO₂ amorf di sekitar nanopartikel Au dan TiO₂ (Rasalingam, dkk., 2014). Namun terjadi kenaikan puncak intensitas raman yang cukup signifikan dari *core-shell* Au@SiO₂. Kenaikan tersebut diduga berasal dari nanopartikel Au yang tidak terlindungi berdasarkan hasil FESEM.



Gambar 4. 19 Hasil uji *photoluminescence* pada nanopartikel struktur *core-shell*

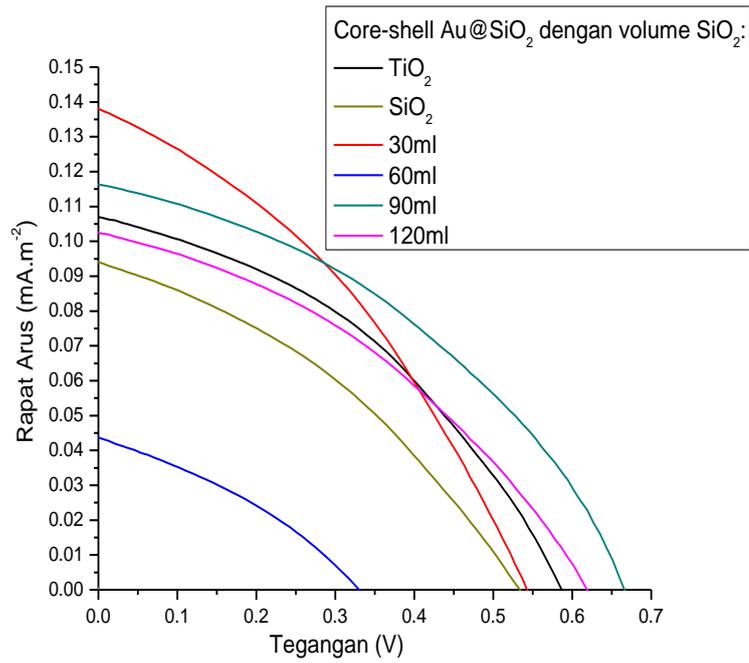
Dari hasil uji photoluminescence (PL) pada gambar 4.19 dapat mengidentifikasi mekanisme transfer muatan dan rekombinasi. Saat sejumlah energi foton mengenai suatu material, elektron di dalam material ini akan berpindah dari pita valensi menuju pita konduksi biasanya disebut dengan eksitasi yang. Elektron pada pita valensi akan kembali menuju keadaan dasar biasanya disebut dengan rekombinasi dengan memancarkan energi foton. Sehingga semakin tinggi intensitas PL yang dihasilkan mengindikasikan semakin tingginya rekombinasi yang terjadi. *Core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ memiliki intensitas PL yang lebih rendah dibandingkan *core-shell* Au@SiO₂. Semakin rendah intensitas PL yang dimiliki *core-shell* dikaitkan dengan penurunan *exciton binding energy* (EB) yang artinya rendahnya kemungkinan terjadinya rekombinasi (Zhangdkk., 2013; Meidan, dkk., 2013).

4.4. Peformansi DSSC dengan *Core-Shell* Au@SiO₂

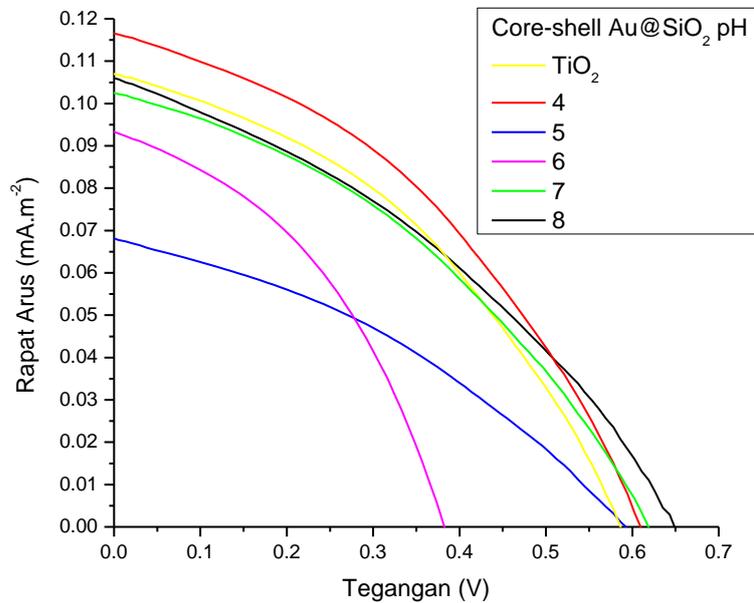
Gambar 4.20 dan 4.21 merupakan karakteristik kurva rapat arus dan tegangan dari DSSC dengan penambahan *core-shell* Au@SiO₂ baik variasi volume dan pH sintesis. Sedangkan parameter – parameter dari photovoltaik disajikan pada tabel 4.11. Berdasarkan gambar 4.20, DSSC dengan penambahan nanopartikel struktur *core-shell* Au@SiO₂ memiliki efisiensi yang lebih tinggi daripada hanya ditambahkan SiO₂ masing-masing sebesar 0,0273% dan 0,0182%.

Peningkatan efisiensi tertinggi dihasilkan oleh *core-shell* dengan volume SiO₂ 90ml memiliki sebesar 22% dibandingkan DSSC TiO₂ saja, dengan efisiensi akhir 0,0305%; $V_{OC} = 0,6594$ V dan nilai $I_{SC} = 0,0290$ mA. Nilai V_{OC} milik sampel DSSC dengan volume SiO₂ 90 ml merupakan nilai V_{oc} paling tinggi diantara keempat sampel. Sedangkan untuk nilai J_{sc} tertinggi diperoleh oleh volume SiO₂ 30 ml. V_{oc} yang diperoleh pada sampel volume SiO₂ 30 ml bernilai kecil disebabkan proses fabrikasi pelapisan pasta fotoanoda yang kurang tipis sehingga terjadi rekombinasi. Nilai J_{sc} yang tinggi diperoleh dari efek plasmon Au dan hamburan SiO₂. Disisi lain, dapat diamati bahwa DSSC yang ditambahkan nanopartikel SiO₂, mengakibatkan J_{sc} yang menurun dari semua sampel. Penurunan tersebut disebabkan ketika komposisi SiO₂ yang sangat besar dan tidak dalam struktur *core-shell*, SiO₂ lebih cenderung berperan sebagai material insulator (menghambat konversi foton ke arus).

Untuk *core-shell* dengan variasi pH dengan volume SiO₂ 120ml terdapat pada Gambar 4.21, yang memiliki peningkatan efisiensi tertinggi yaitu pada sampel dengan pH 4 sebesar 12,8% dibanding DSSC TiO₂ saja, dengan efisiensi akhir 0,0282%; $V_{OC} = 0,6024$ V dan $I_{SC} = 0,0291$ mA. Hal tersebut berkaitan dengan hasil distribusi ukuran partikel pada pengujian PSA yang mengidentifikasi persentase terbentuknya *core-shell* lebih tinggi pada sampel 30 ml dan pH4.



Gambar 4. 20 Kurva rapat arus-tegangan untuk DSSC dengan penambahan *core-shell* Au@SiO₂ (a) Variasi volume SiO₂ dengan pH7

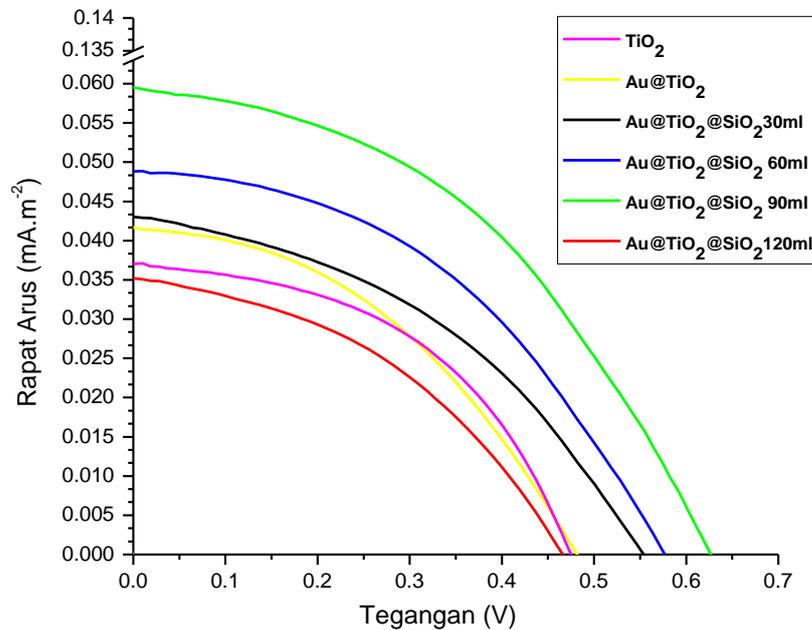


Gambar 4. 21 Kurva rapat arus-tegangan untuk DSSC dengan penambahan *core-shell* Au@SiO₂ dengan variasi pH volume 120ml

Tabel 4. 12 Performansi DSSC dengan penambahan *core-shell* Au@SiO₂

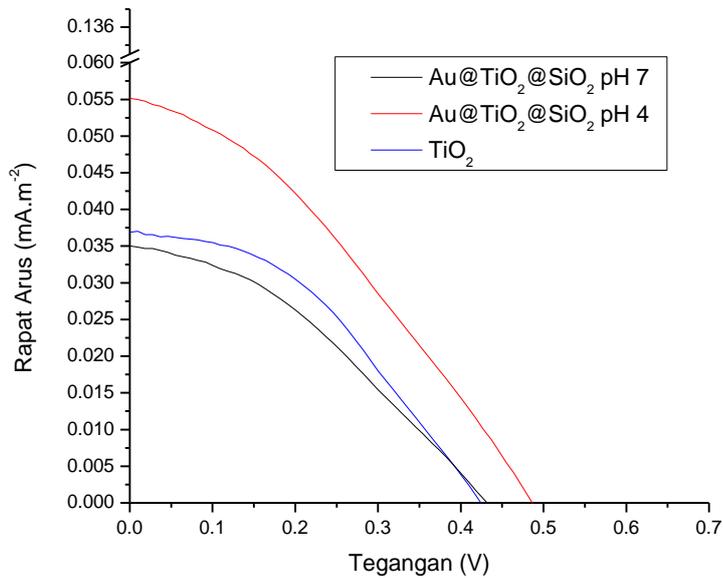
<i>Core-shell</i>	Variasi	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA)	J _{sc} (mA.cm ⁻¹)	Pmax (mW)	FF (%)	η (%)	Kenaikan (%)
TiO ₂		0,5861	0,0267	0,1068	0,0062	39,8765	0,0250	-
SiO ₂		0,5286	0,0012	0,0049	0,0045	69,9464	0,0182	-27,2
Au@SiO ₂ Variasi volume SiO ₂	30ml	0,5371	0,0344	0,1375	0,0068	36,9850	0,0273	9,2
	60ml	0,3242	0,0108	0,0433	0,0012	34,4929	0,0048	-80,8
	90ml	0,6594	0,0290	0,1161	0,0076	39,8242	0,0305	22
	120ml	0,6102	0,0256	0,1022	0,0060	38,3243	0,0239	-4,4
Au@SiO ₂ Variasi pH	pH 4	0,6024	0,0291	0,1163	0,0071	40,27878	0,0282	12,8
	pH 5	0,5859	0,0169	0,0678	0,0036	36,24533	0,0144	-42,4
	pH 6	0,3814	0,0232	0,0929	0,0036	40,93213	0,0145	-42
	pH 7	0,6102	0,0256	0,1022	0,0060	38,32428	0,0239	-4,4
	pH 8	0,6432	0,0264	0,1057	0,0061	36,1779	0,0246	-1,6

Performansi DSSC yang ditambahkan dengan *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ disajikan pada gambar 4.22 dan 4.23 dan tabel 4.12. DSSC yang dimodifikasi dengan *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ memiliki efisiensi yang lebih tinggi dibandingkan dengan DSSC fotoanoda dasar ataupun DSSC + Au@TiO₂. Dimana efisiensi yang dimiliki yakni DSSC TiO₂ = 0,0084%; DSSC + Au@TiO₂ = 0,0084%; DSSC + Au@TiO₂@SiO₂ = 0,0098%. Pada DSSC+Au@TiO₂ tidak terjadi peningkatan efisiensi. Kemudian setelah dilakukan pembentukan SiO₂ sebagai struktur *shell* terluar, efisiensi cenderung meningkat hingga di volume SiO₂ 90 ml. Pada sampel dengan 120 ml SiO₂ terjadi penurunan J_{sc} maupun V_{oc}, diakibatkan fraksi SiO₂ yang terlalu besar yang menjadi penghambat dalam mengkonversi arus. Sehingga diperoleh peningkatan efisiensi tertinggi DSSC dengan penambahan *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ yaitu pada sampel 90 ml volume SiO₂ sebesar 92,9%. Nilai yang dimiliki antara lain J_{sc} = 0,0595; V_{oc} = 0,6188, efisiensi (η) = 0,0162%. Seperti pada hasil PSA dan FESEM-EDX di atas, *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ dengan volume SiO₂ 90ml yang mengindikasikan persentase tertinggi terbentuknya *core-shell*.



Gambar 4. 22 Kurva rapat arus-tegangan untuk DSSC dengan penambahan *core-shell* dengan $\text{Au@TiO}_2\text{@SiO}_2$ variasi volume SiO_2 dengan pH7

Sedangkan grafik rapat arus – tegangan (J_{sc} - V_{oc}) untuk DSSC + *core-shell* $\text{Au@TiO}_2\text{@SiO}_2$ dengan variasi pH dapat dilihat pada gambar 4.23. Pada sampel ini diambil hanya 2 variasi pH yaitu 4 dan 7, dimana pH yang sangat berpengaruh meningkatkan performa DSSC pada *core-shell* Au@SiO_2 sebelumnya. Sama halnya dengan DSSC+ Au@SiO_2 , kenaikan efisiensi tertinggi dimiliki sampel pH 4 sebesar 31% dengan nilai $V_{oc} = 0,5004\text{V}$, $J_{sc} = 0,0553$ dan efisiensi = 0,0110. Akan tetapi jika dibandingkan dengan variasi volume, variasi pH sintesis ini tidak terlalu signifikan dalam meningkatkan efisiensi DSSC. Selain itu, rentang nilai rapat arus yang dihasilkan pada DSSC + $\text{Au@TiO}_2\text{@SiO}_2$ ($0.03 - 0.05 \text{ mA.cm}^{-2}$) lebih rendah dibandingkan rentang nilai rapat arus pada DSSC+ Au@SiO_2 ($0.1 - 0.2 \text{ mA.cm}^{-2}$). Kecilnya rapat arus yang terjadi pada struktur *core-shell* 3 lapis ini dikarenakan nanopartikel semikonduktor TiO_2 untuk fotoanoda dasar yang digunakan bersifat amorf (Gambar 4.1). Sehingga selanjutnya dilakukan perbandingan di antara kedua struktur *core-shell* tersebut menggunakan TiO_2 P25 komersil.



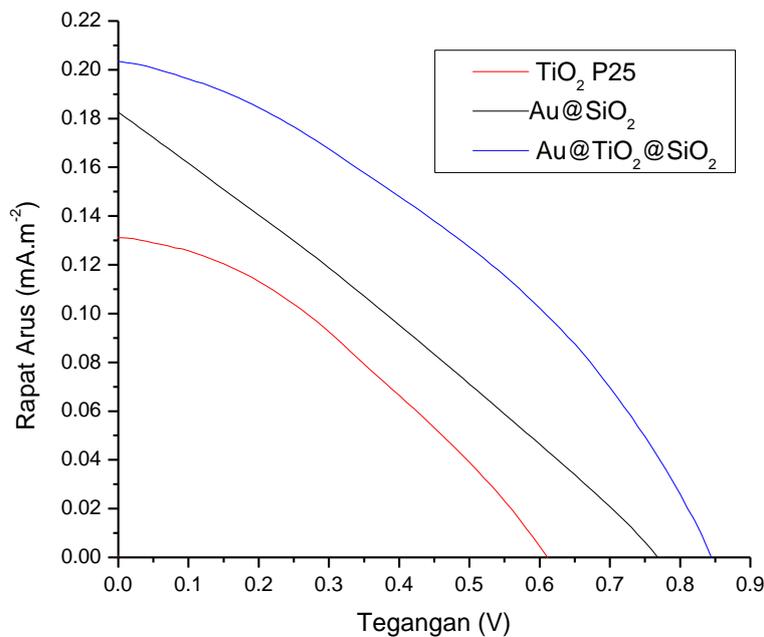
Gambar 4. 23 Kurva rapat arus-tegangan untuk DSSC dengan penambahan *core-shell* dengan Au@TiO₂@SiO₂ variasi pH 4 dan pH 7 dengan volume 120ml

Tabel 4. 13 Performansi DSSC dengan penambahan *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂

<i>Core-shell</i>	Variasi	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA)	J _{sc} (mA.cm ⁻¹)	P _{max} (mW)	FF (%)	η (%)	Kenaikan (%)
TiO ₂		0,4736	0,0093	0,0371	0,0021	47,5984	0,0084	-
Au@TiO ₂		0,4823	0,0104	0,0417	0,0146	41,6415	0,0084	0
Au@TiO ₂ @SiO ₂ variasi volume dan pH	30ml	0,5460	0,0108	0,0430	0,0024	41,6595	0,0098	16,7
	60ml	0,5733	0,0122	0,0488	0,0031	43,7662	0,0123	46,4
	90ml	0,6188	0,0149	0,0595	0,0040	43,9677	0,0162	92,9
	120ml	0,4642	0,0088	0,0352	0,0017	41,6791	0,0068	-19,1
	120ml ph4	0,5004	0,0138	0,0553	0,0027	39,6403	0,0110	31

Dari hasil terbaik pada DSSC + *core-shell* Au@SiO₂ dan Au@TiO₂@SiO₂ diaplikasikan pada TiO₂ P25 komersil yang bersifat lebih kristal dan stabil. Dari gambar 4.24 dan tabel 4.13, DSSC yang ditambahkan dengan *core-shell* mengalami peningkatan efisiensi daripada fotoanoda dasar TiO₂ saja. Sedangkan *core-shell*

yang memiliki kenaikan tertinggi yaitu pada Au@TiO₂@SiO₂ sebesar 128,2%, dengan nilai $V_{oc} = 0,8403$ V; $J_{sc} = 0,0430$ mA.cm⁻¹ dan $\eta = 0,0639\%$. Hal ini sesuai dengan hasil uji PL yang menunjukkan bahwa pada *core-shell* Au@SiO₂ lebih besar kemungkinan mengalami rekombinasi.



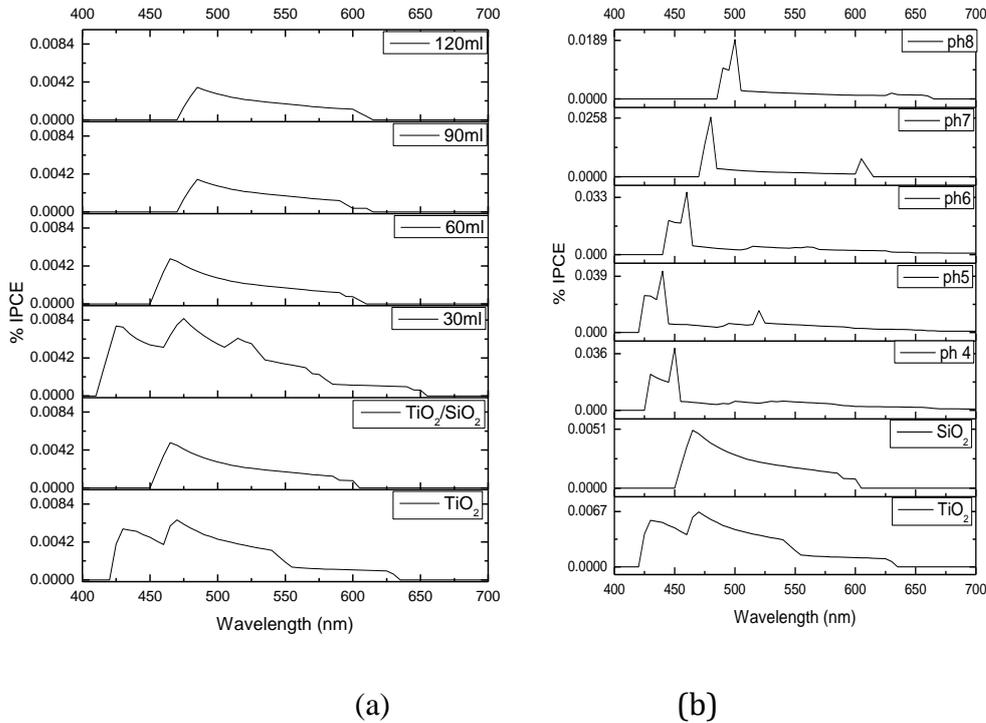
Gambar 4. 24 Kurva rapat arus-tegangan untuk DSSC fotoanoda dasar TiO₂ P25 dengan penambahan *core-shell* Au@SiO₂ dan Au@TiO₂@SiO₂

Tabel 4. 14 Performansi DSSC fotoanoda dasar TiO₂ P25 dengan penambahan *core-shell* Au@SiO₂ dan Au@TiO₂@SiO₂

<i>Core-shell</i>	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mA.cm ⁻¹)	Pmax (mW)	FF (%)	η (%)	Kenaikan (%)
TiO ₂	0,6200	0,1311	0,0430	0,0070	8,5982	0,0280	-
Au@SiO ₂	0,7604	0,1823	0,0430	0,0095	6,8713	0,0381	36,1
Au@TiO ₂ @SiO ₂	0,8403	0,2034	0,0430	0,0160	9,3387	0,0639	128,2

Selain menggunakan pengukuran rapat arus tegangan (J-V), *Incident photon-to-electron conversion efficiency* (IPCE) juga dilakukan untuk mengetahui performansi DSSC dengan photoanode yang telah dimodifikasi. Nilai IPCE menunjukkan proses transfer elektron dari pewarna ke semikonduktor dan dari I⁻

yang teroksidasi ke pewarna (Qi dkk., 2011). Semakin besar nilai IPCE menunjukkan bahwa transfer elektron berlangsung secara efektif dan ketika nilai IPCE mencapai 100%, semua foton yang diserap oleh pewarna akan diubah menjadi arus (Varghese & Grimes, 2008).

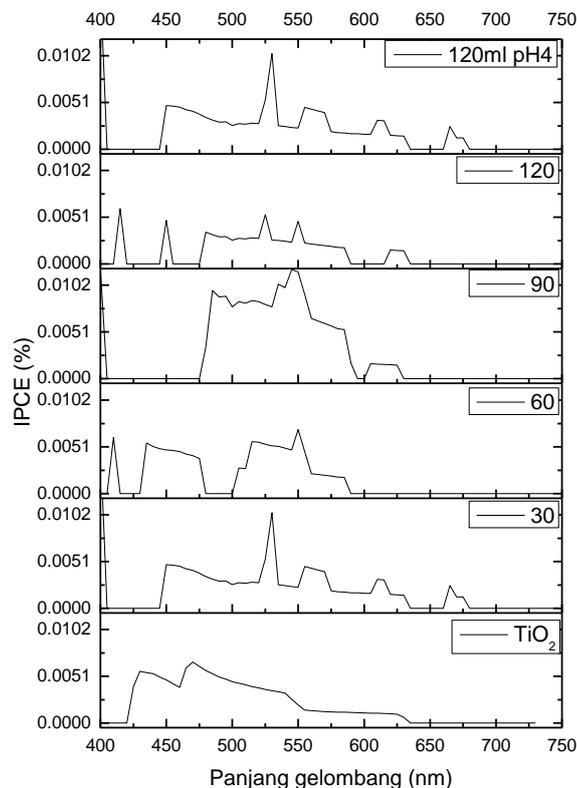


Gambar 4. 25 Hasil uji IPCE pada DSSC *core-shell* Au@SiO₂ (a) Variasi volume SiO₂ dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume 120ml

Gambar 4.25 merupakan hasil IPCE sampel DSSC + *core-shell* Au@SiO₂ terhadap panjang gelombang. Dibandingkan dengan DSSC yang hanya menggunakan fotoanoda dasar TiO₂ dan TiO₂+SiO₂, DSSC dengan penambahan *core-shell* Au@SiO₂ pada sampel 30ml dan sampel pH4 mengalami peningkatan IPCE masing – masing sebesar 42% dan 80,45%. Pada penelitian ini, TiO₂ yang digunakan adalah TiO₂ dengan fasa anatase (tanpa TiO₂ fasa rutile) yang cenderung memiliki ukuran kristal yang kecil. Dimana fasa rutile memiliki karakteristik sebagai partikel scattering dan efektif dalam light harvesting. Sehingga kenaikan arus yang diperoleh pada penelitian ini disebabkan oleh *core-shell* Au@SiO₂. Semakin besar pH dan volume SiO₂ yang ditambahkan, nilai IPCE semakin

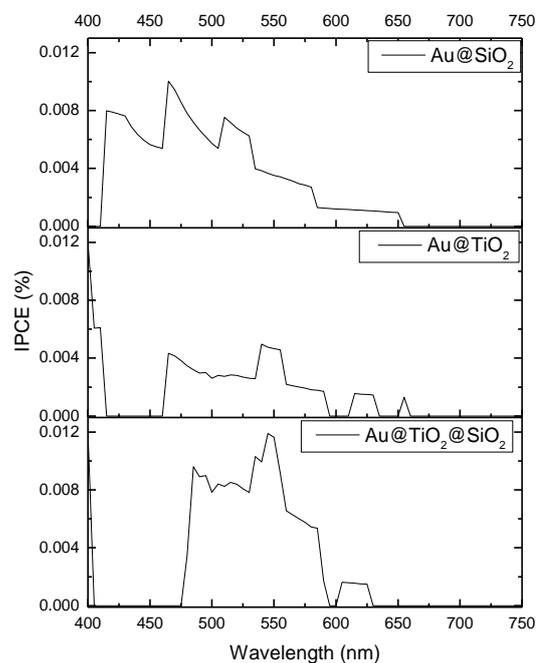
menurun dan puncak plasmon bergeser ke panjang gelombang yang lebih besar. Pada penelitian (Ung & Liz-marza, 1998) dilaporkan bahwa semakin tinggi pH SiO₂ shell akan semakin tebal.

Sedangkan hasil IPCE sampel DSSC + *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ terhadap panjang gelombang dapat dilihat pada gambar 4.26. Hubungan hasil uji IPCE dan Uv-vis tidak sesuai, berdasarkan hasil uji UV-vis, tidak terjadi adanya puncak pada panjang gelombang di sekitar 500 nm, namun dapat diindikasikan bahwa puncak terjadi dikarenakan pewarna N719. Sama halnya dengan DSSC + *core-shell* Au@SiO₂, semakin besar pH titrasi nilai IPCE semakin menurun yakni dari 0,01% menjadi 0,006%. Serta puncak plasmon bergeser ke panjang gelombang yang lebih besar. Dari hasil tersebut dapat diketahui bahwa DSSC + *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ dengan volume SiO₂ 90ml, pada letak puncak utama yang sama yaitu pada panjang gelombang 500 nm, memiliki nilai IPCE tertinggi yaitu 0,012%. Hal ini sebanding dengan hasil pengujian rapat arus-tegangan (J-V).



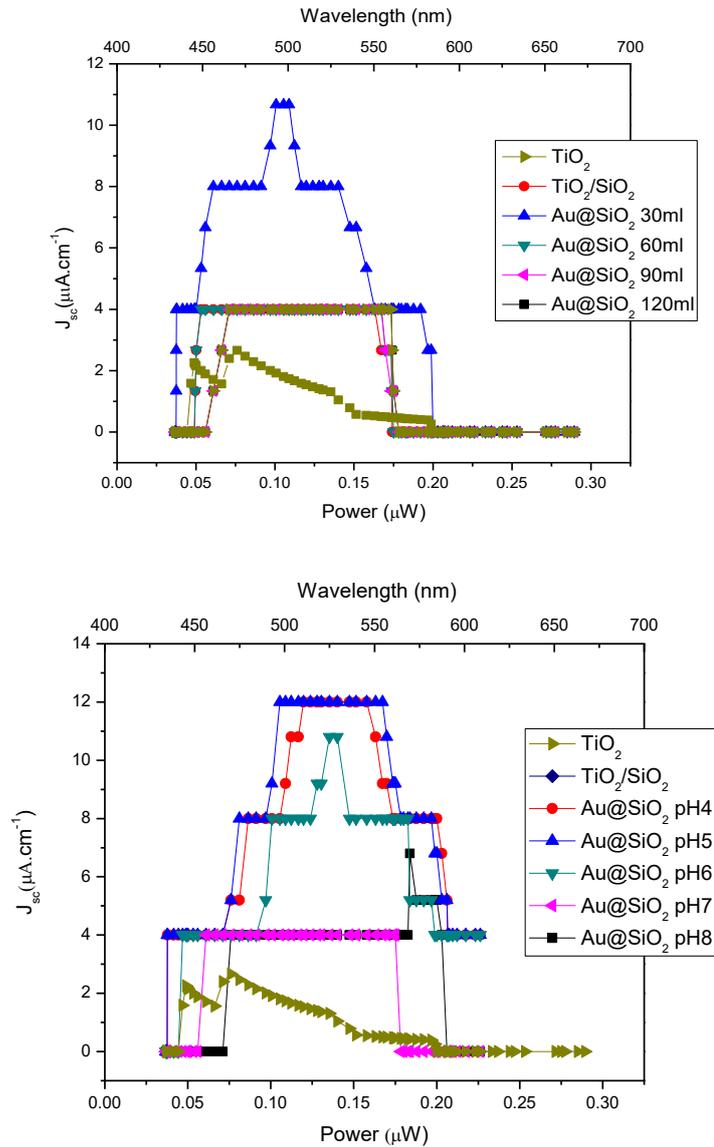
Gambar 4. 26 Hasil uji IPCE pada DSSC *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂

Sementara pada gambar 4.28 merupakan hasil IPCE perbandingan antara struktur *core-shell*. Pada DSSC dengan penambahan *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ memiliki puncak yang lebih banyak dibandingkan dengan *core-shell* Au@SiO₂, disebabkan puncak pada daerah 300 nm – 400 nm merupakan puncak absorpsi milik TiO₂. Sebanding dengan hasil pengukuran arus-tegangan yang menyatakan bahwa performa DSSC + core shell Au@TiO₂@SiO₂ merupakan yang terbaik.



Gambar 4. 27 Hasil uji IPCE pada DSSC variasi struktur *core-shell*

Fraksi SiO₂ dan pH *core-shell* sangat mempengaruhi transfer hot electron ke TiO₂. Kerapatan arus yang terjadi semakin menurun dengan bertambahnya ketebalan SiO₂. Hal ini disebabkan karena elektron terperangkap di permukaan SiO₂ dan sedikit yang dapat ditransfer ke semikonduktor TiO₂. Oleh sebab itu lapisan SiO₂ harus tipis, karena elektron dapat terperangkap di Au sehingga memicu terjadinya rekombinasi. Selain karena ketebalan SiO₂, tingginya nilai IPCE yang dihasilkan juga disebabkan oleh banyaknya persentase dan ukuran Au yang semakin tinggi, sehingga menghasilkan efek LSPR yang semakin kuat.



Gambar 4. 28 Perubahan rapat arus terhadap daya DSSC dengan penambahan *core-shell* Au@SiO_2 (a) Variasi volume SiO_2 dengan pH7 (b) Variasi pH dengan volume 120 ml

Partikel emas yang telah berkontak langsung dengan elektrolit akan terkorosi sehingga mengurangi *lifetime* efek LSPR dari partikel emas, serta mengurangi penyerapan cahaya dan pembentukan pasangan elektron-*hole*. Hal ini dibuktikan dengan laju kinetika regenerasi dye dalam menghasilkan arus dari photon yang diserap pada Gambar 4.28. Semakin besar daya yang diberikan

semakin tinggi kerapatan arus yang dihasilkan, dan mulai menurun pada panjang gelombang 550nm (daya = 0,128 μ W). Pada panjang gelombang 550 nm merupakan batas *lifetime* dari efek LSPR nanopartikel Au untuk dapat memancarkan photon dan menghasilkan elektron *hole*.

A. 4.4. Pembahasan

Pada penelitian ini dilakukan sintesis *core-shell* Au@SiO₂ dan Au@TiO₂@SiO₂, dimana pada masing-masing *core-shell* dilakukan variasi volume SiO₂ sebagai shell, untuk memperoleh struktur *core-shell* yang sempurna dan meningkatkan peformansi DSSC secara optimum. Dari pengukuran I-V pada DSSC yang ditambahkan *core-shell* Au@SiO₂ berdasarkan variasi volume dan variasi pH masing-masing memiliki peningkatan efisiensi tertinggi sebesar 22% (sampel 30 ml) dan 12,8% (sampel pH4). Terlihat bahwa pada variasi volume lebih signifikan menaikkan efisiensi DSSC. Hal ini disebabkan dari uji hasil PSA menunjukkan pada sampel 30ml SiO₂ memiliki persentase terbentuknya *core-shell* terbesar, dan memiliki nilai absorbansi tertinggi pada panjang gelombang di sekitar 530 nm (puncak LSPR Au). Pada beberapa sampel, mengalami penurunan efisiensi disebabkan terjadi rekombinasi akibat masih terdapat nanopartikel Au di luar (ditunjukkan dari hasil FESEM-EDX). Semakin banyak SiO₂ yang ditambahkan menyebabkan penggumpalan SiO₂ yang lebih besar. Sehingga semakin banyak Au yang tidak terlindungi secara sempurna. Tren yang sama dapat terlihat di hasil IPCE. Semakin besar pH dan volume SiO₂ yang ditambahkan, nilai IPCE semakin menurun dan puncak plasmon bergeser ke panjang gelombang yang lebih besar. Dilaporkan oleh (Ung & Liz-marza, 1998) bahwa semakin tinggi pH SiO₂ shell akan semakin tebal. Dimana ketebalan SiO₂ mempengaruhi kerapatan arus disebabkan elektron terperangkap di permukaan SiO₂ dan sedikit yang dapat ditransfer ke semikonduktor TiO₂.

Kemudian juga dilakukan penambahan *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ dengan variasi volume dan pH. Dimana pada variasi pH ini hanya diambil pH terbaik berdasarkan hasil dari *core-shell* Au@SiO₂ sebelumnya, yaitu pH 7 dan pH 4. Trend yang sama dengan sebelumnya, pada *core-shell* ini juga diperoleh peningkatan efisiensi yang lebih signifikan dengan menggunakan variasi volume,

yaitu pada sampel 90ml sebesar 92,9%. Semakin besar pH dan volume SiO₂ yang ditambahkan dari 30ml sampai 120ml, nilai IPCE semakin menurun yakni dari 0,01% menjadi 0,006%. Hal ini didukung oleh hasil karakterisasi PSA dan FESEM-EDX bahwa pada sampel 90 ml memiliki persentase *core-shell* terbesar.

Dari hasil terbaik dari Au@SiO₂ dan Au@TiO₂@SiO₂, diaplikasikan pada fotoanoda DSSC menggunakan TiO₂ P25 komersil yang bersifat lebih stabil. Apabila dibandingkan antara kedua struktur tersebut, yang memiliki efisiensi tertinggi yaitu pada DSSC yang ditambahkan *core-shell* Au@TiO₂@SiO₂ masing-masing sebesar 36,1% dan 128,2%. Jika dilihat dari hasil spektrum Raman, seharusnya yang menghasilkan efisiensi tertinggi adalah pada sampel Au@SiO₂ yang memiliki medan elektromagnetik atau efek plasmon yang semakin besar. Intensitas medan yang lebih besar ditimbulkan dari nanopartikel Au yang berada di luar (tidak terlapsi SiO₂). Namun ketika dilakukan pengujian PL, nanopartikel Au yang tidak terlapsi tersebut berperan sebagai pemicu terjadinya rekombinasi. Sehingga dapat ditarik kesimpulan bahwa efisiensi yang lebih rendah pada DSSC yang ditambahkan Au@SiO₂ tersebut disebabkan terjadinya rekombinasi.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB V

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan antara lain:

1. Semakin banyak SiO_2 yang ditambahkan, semakin banyak terjadi penggumpalan dan persebaran *core-shell* yang tidak merata. Volume SiO_2 terbaik yang menghasilkan persentasi tertinggi terbentuknya *core-shell* yakni 30ml pada Au@SiO_2 dan 90ml pada $\text{Au@TiO}_2@\text{SiO}_2$.
2. DSSC yang ditambahkan *core-shell* Au@SiO_2 dan $\text{Au@TiO}_2@\text{SiO}_2$ memiliki efisiensi berturut-turut sebesar 0,0381% dan 0,0639%. Dibandingkan DSSC dengan fotoanoda dasar TiO_2 saja, keduanya mengalami peningkatan efisiensi masing-masing sebesar 36,1% dan 128,2%. Peningkatan efisiensi yang lebih tinggi pada DSSC+ NCS $\text{Au@TiO}_2@\text{SiO}_2$, disebabkan pada *core-shell* Au@SiO_2 mengalami kecenderungan rekombinasi yang lebih tinggi.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR PUSTAKA

- Amir, M. N. I. Bin. (2016). *Chitosan-Titanium Dioxide (Cs-Tio₂) Catalyst Synthesized On Glass Substrate For Photodegradation*.
- Belahmar, A., & Chouiyakh, A. (2016). Investigation of Surface Plasmon Resonance and Optical Band Gap Energy in Gold / Silica Composite Films Prepared by RF-Sputtering. *Nanoscience and Technology*, 2(2), 81–84.
- Brdička, R., Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M., Ertl, G., ... Weitkamp, J. (2002). Surface area and pore size determination Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research. *Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research*, 1(1910).
- Brown, M. D., Suteewong, T., Kumar, R. S. S., D'Innocenzo, V., Petrozza, A., Lee, M. M., ... Snaith, H. J. (2011). Plasmonic dye-sensitized solar cells using core-shell metal-insulator nanoparticles. *Nano Letters*, 11(2), 438–445. <https://doi.org/10.1021/nl1031106>
- Budiarti, H. A., Puspitasari, R. N., Hatta, A. M., Sekartedjo, & Risanti, D. D. (2017). Synthesis and Characterization of TiO₂@SiO₂ and SiO₂@TiO₂ Core-Shell Structure Using Lapindo Mud Extract via Sol-Gel Method. *Procedia Engineering*, 170, 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.013>
- Castro, A. L., Nunes, M. R., Carvalho, A. P., Costa, F. M., & Flore, M. H. (2008). Synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity. *Solid State Sciences*, 10, 602–606. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.10.012>
- Chander, N., Khan, A. F., Thouti, E., & Sardana, S. K. (2014). ScienceDirect Size and concentration effects of gold nanoparticles on optical and electrical properties of plasmonic dye sensitized solar cells. *SOLAR ENERGY*, 109, 11–23. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.08.011>
- Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications.
- Efelina, V. (2017). Preparasi Dan Penentuan Energi Gap Film Tipis TiO₂ : Cu Yang Ditumbuhkan Menggunakan Spin Coating. *Jurnal Pendidikan Fisika Dan Keilmuan (JPFK)*, 3(1).

- Fesenko, O., & Yatsenko, L. (2013). *Nanomaterials Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications*. (M. Brodin, Ed.), *Springer Proceedings in Physics* (Vol. 146). <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7675-7>
- Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells, *4*, 145–153. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1)
- Halme, J. (2002). Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells : technical review and preliminary tests Master's thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Technology Supervisor : Professor Peter Lun.
- Jang, Y. H., Jang, Y. J., Kochuveedu, S. T., Byun, M., Lin, Z., & Kim, D. H. (2014). Plasmonic dye-sensitized solar cells incorporated with Au – TiO₂ nanostructures with tailored configurations. *Royal Society of Chemistry*, *6*, 1823–1832. <https://doi.org/10.1039/c3nr05012b>
- Ji, X., Song, X., Li, J., Bai, Y., Yang, W., & Peng, X. (2007). Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: The third role of citrate. *Journal of the American Chemical Society*, *129*(45), 13939–13948. <https://doi.org/10.1021/ja074447k>
- Jiang, Q., Gao, J., Tao, H., Fang, G., Wei, H., & Yi, L. (2014). Enhanced performance of dye-sensitized solar cells using silica / gold core – shell spheres modified photoanodes. *Materials Letters*, *134*, 16–19. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.007>
- Jung, H. (2011). Characterization of TiO₂ Nanocrystalline Films for High Performance Dye-Sensitized Solar Cells, *12*(3), 123–126. <https://doi.org/10.4313/TEEM.2011.12.3.123>
- Karuppuchamy, S., & Jeong, J. M. (2006). Synthesis of Nano-particles of TiO₂ by Simple Aqueous Route. *Journal of Oleo Science*, *55*(5), 263–266.
- Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., Kotaidis, V., Ballot, H., & Plech, A. (2006). Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited.pdf. *Journal of Physical Chemistry B*, *110*(95 mL), 15700–15707. <https://doi.org/10.1021/jp061667w>
- Liao, W., Yang, Y., Hsu, C., Hsu, C., Cheng, I., & Chen, J. (2015). Atmospheric-pressure-plasma-jet sintered dual-scale porous TiO₂ using an economically

- favorable NaCl solution. *Journal of Power Sources*, 281(1), 252–257. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.160>
- Lim, S. P., Pandikumar, A., Lim, H. N., Ramaraj, R., & Huang, N. M. (2015). Boosting Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Using Silver. *Nature Publishing Group*, (April), 1–14. <https://doi.org/10.1038/srep11922>
- Liu, W.-L., Lin, F.-C., Yang, Y.-C., Huang, C.-H., Gwo, S., Huang, M. H., & Huang, J.-S. (2013). The influence of shell thickness of Au@TiO₂ core–shell nanoparticles on the plasmonic enhancement effect in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 5(17), 7953. <https://doi.org/10.1039/c3nr02800c>
- Nath, N. C. D., Sarker, S., Saleh Ahammad, A. J., & Lee, J.-J. (2012). Spatial arrangement of carbon nanotubes in TiO₂ photoelectrodes to enhance the efficiency of dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(13), 4333. <https://doi.org/10.1039/c2cp00035k>
- Niu, H., Liu, L., Wang, H., Zhang, S., Ma, Q., Mao, X., ... Xu, J. (2012a). Electrochimica Acta Significant influence of nano-SiO₂ on the performance of dye-sensitized solar cells based on P25. *Electrochimica Acta*, 81, 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.028>
- Niu, H., Liu, L., Wang, H., Zhang, S., Ma, Q., Mao, X., ... Xu, J. (2012b). Significant influence of nano-SiO₂ on the performance of dye-sensitized solar cells based on P25. *Electrochimica Acta*, 81, 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.028>
- Panda, B. R., & Chattopadhyay, A. (2007). Synthesis of au nanoparticles at “all” pH by H₂O₂ reduction of HAuCl₄. *J Nanosci Nanotechnol*, 7(6), 1911–1915. <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.740>
- Pandikumar, A., Lim, S. P., Jayabal, S., Huang, N. M., Lim, H. N., & Ramaraj, R. (2016). Titania@gold plasmonic nanoarchitectures: An ideal photoanode for dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 408–420. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.107>
- Polte, J., Ahner, T. T., Delissen, F., & Sokolov, S. (2010). Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled In Situ XANES and SAXS Evaluation. *Jacs*, (9), 1296–1301.

<https://doi.org/10.1021/ja906506j>

- Pribadi, A. J. H. (2013). Pengaruh Ph Akhir Larutan Pada Sintesis Nanosilika Dari Bahan Lusi Dengan Metode Kopresipitasi Ahmad Arifudin Z ., Munasir, 2(3), 7–10.
- Puspitasari, R. N., Budiarti, H. A., Hatta, A. M., & Risanti, D. D. (2017). Enhanced Dye-Sensitized Solar Cells Performance through Novel core- shell Structure of Gold Nanoparticles and nano-Silica Extracted from Lapindo Mud Vulcano. *Procedia Engineering*, 170(31), 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.018>
- Puspitasari, R. N., Budiarti, H. A., Hatta, A. M., Sekartedjo, & Risanti, D. D. (2017). Enhanced Dye-Sensitized Solar Cells Performance through Novel Core-shell Structure of Gold Nanoparticles and Nano-Silica Extracted from Lapindo Mud Vulcano. *Procedia Engineering*, 170(31), 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.018>
- Puspitasari, R. N., Budiarti, H. A., Sekartedjo, & Dewi, R. D. (2015). Novel Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) using TiO₂ - nano SiO₂ Extracted from Sidoarjo Mud Vulcano Photoanode. In *The 2nd International Conference on Materials and Metallurgical Technology 2015 (ICOMMET 2015)* (pp. 2989–2994).
- Qi, J., Dang, X., Hammond, P. T., & Belcher, A. M. (2011). Highly Efficient Plasmon-Enhanced Dye-Sensitized Solar Cells through. *ACS Nano*, 5(9), 7108–7116. <https://doi.org/10.1021/nn201808g>
- Rasalingam, S., Peng, R., & Koodali, R. T. (2014). Removal of hazardous pollutants from wastewaters: Applications of TiO₂-SiO₂ mixed oxide materials. *Journal of Nanomaterials*, 2014(January 2014). <https://doi.org/10.1155/2014/617405>
- Saikia, B. J., & Parthasarathy, G. (2017). Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya , Northeastern ... Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and. *Journal of Modern Physics*, 1(January 2010), 206–210. <https://doi.org/10.4236/jmp.2010.14031>
- Samantilleke, A., Vasilevskiy, M., Rodrigues, N., Cerqueira, F., & Mari, B. (2013). Surface plasmon resonance of sparsely dispersed au nanoparticles in TiO₂

- photoanode of dye sensitized solar cells, 480–484. Retrieved from <http://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/22549>
- Sheehan, W., Noh, H., Brudvig, G. W., Cao, H., & Schmittenmaer, C. A. (2013). Plasmonic Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells Using Core – Shell – Shell Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry*, *117*, 927–934. <https://doi.org/10.1021/jp311881k>
- Son, S., Hwang, S. H., Kim, C., Yun, J. Y., & Jang, J. (2013). Designed synthesis of SiO₂/TiO₂ core/shell structure as light scattering material for highly efficient dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *5*(11), 4815–4820. <https://doi.org/10.1021/am400441v>
- Sun, J., Xu, K., Shi, C., Ma, J., Li, W., & Shen, X. (2017). Influence of core/shell TiO₂@SiO₂nanoparticles on cement hydration. *Construction and Building Materials*, *156*, 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.124>
- Tanvi, Mahajan, A., Bedi, R. K., Kumar, S., Saxena, V., & Aswal, D. K. (2016). Efficiency enhancement in dye sensitized solar cells using dual function mesoporous silica as scatterer and back recombination inhibitor. *Chemical Physics Letters*, *658*, 276–281. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.06.071>
- Ung, T., & Liz-marza, L. M. (1998). Controlled Method for Silica Coating of Silver Colloids . Influence of Coating on the Rate of Chemical Reactions. *Langmuir*, *14*(10), 3740–3748.
- Varghese, O. K., & Grimes, C. A. (2008). Appropriate strategies for determining the photoconversion efficiency of water photoelectrolysis cells: A review with examples using titania nanotube array photoanodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *92*(4), 374–384. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.11.006>
- Wang, Y., Chen, E., Lai, H., Lu, B., Hu, Z., Qin, X., ... Du, G. (2013). Enhanced light scattering and photovoltaic performance for dye-sensitized solar cells by embedding submicron SiO₂ / TiO₂ core / shell particles in photoanode. *Ceramics International*, *39*(5), 5407–5413. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.12.048>
- Wang, Z., Tang, Q., He, B., Chen, H., & Yu, L. (2015). Accepted. *Electrochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.120>
- Willetts, K. A., & Duyne, R. P. Van. (2006). Localized Surface Plasmon Resonance

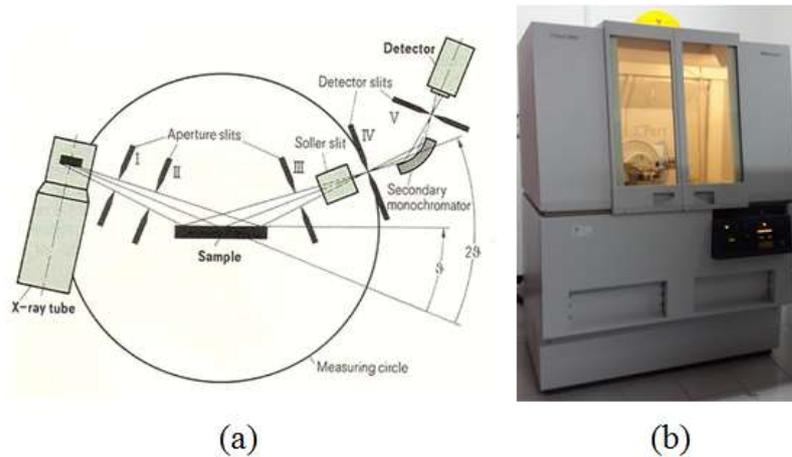
- Spectroscopy and Sensing, (October), 267–297.
<https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607>
- Ye, M., Zheng, D., Lv, M., Chen, C., Lin, C., & Lin, Z. (2013). Hierarchically structured nanotubes for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 25(22), 3039–3044. <https://doi.org/10.1002/adma.201205274>
- Ye, M., Zhou, H., Zhang, T., Zhang, Y., & Shao, Y. (2013). Preparation of SiO₂@Au@TiO₂ core–shell nanostructures and their photocatalytic activities under visible light irradiation, 226, 209–216.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.064>
- Zhang, H., & Banfield, J. F. (2000). Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(15), 3481–3487. <https://doi.org/10.1021/jp000499j>
- Zhang, Q., Lima, D. Q., Lee, I., Zaera, F., Chi, M., & Yin, Y. (2011). A Highly Active Titanium Dioxide Based Visible-Light Photocatalyst with Nonmetal Doping and Plasmonic Metal Decoration **, 7088–7092.
<https://doi.org/10.1002/anie.201101969>
- Zhang, R., Zhou, Y., Peng, L., Li, X., Chen, S., Feng, X., ... Huang, W. (2016). Influence of SiO₂ shell thickness on power conversion efficiency in plasmonic polymer solar cells with Au nanorod@SiO₂ core-shell structures. *Scientific Reports*, 6(1), 25036. <https://doi.org/10.1038/srep25036>
- Zhang, W., Saliba, M., Stranks, S. D., Sun, Y., Shi, X., Wiesner, U., & Snaith, H. J. (2013). Enhancement of perovskite-based solar cells employing core-shell metal nanoparticles. *Nano Letters*, 13(9), 4505–4510.
<https://doi.org/10.1021/nl4024287>
- Zhang, Y., Harris, C. X., Wallenmeyer, P., Murowchick, J., & Chen, X. (2013). Asymmetric lattice vibrational characteristics of rutile TiO₂ as revealed by laser power dependent raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(45), 24015–24022. <https://doi.org/10.1021/jp406948e>
- Ziegler, C., & Alexander, E. (2011). Seeded Growth Synthesis of Uniform Gold Nanoparticles with Diameters of 15 - 300 nm. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(11), 4502–4506. <https://doi.org/10.1021/jp1106982>

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

LAMPIRAN A

X-Ray Diffraction (XRD)

XRD merupakan alat uji material yang memanfaatkan hamburan sinar-X untuk mengetahui ukuran kristal sekaligus fasa dari sebuah nanopartikel yang berbentuk serbuk. Prinsip kerja pengujian material menggunakan XRD (Gambar A-1) yaitu elektron yang dihasilkan oleh suatu filamen panas dalam keadaan vakum dan pada tegangan tinggi, ditumbukkan pada permukaan logam (Cu) dengan kecepatan tinggi akan menghasilkan sinar-X. Sinar-X tersebut ditembakkan pada sampel uji, sehingga terjadi penyerapan dan hamburan intensitas sinar-X oleh atom-atom dalam material sampel uji. Berkas sinar-X tersebut ada yang saling melemahkan karena fasenya berbeda dan ada yang saling menguatkan karena fasenya sama, sehingga terjadi difraksi ke segala arah. Detektor bergerak sepanjang lintasan 2θ dengan kecepatan sudut konstan untuk mendeteksi berkas-berkas sinar-X yang didifraksikan oleh sampel uji. Grafik karakterisasi sampel uji yang dihasilkan berupa puncak-puncak difraksi dengan intensitas relatif sepanjang nilai 2θ . Pola difraksi tiap padatan kristalin akan berbeda sehingga dapat diketahui material apa saja yang ada pada sampel uji.



Gambar A. 2 (a) Diagram skematik pengujian XRD (b) XRD Philips X'pert MPD

Hasil pengujian XRD ini berupa grafik yang nantinya akan digunakan untuk menghitung ukuran kristal dari nanopartikel dengan menggunakan persamaan Scherrer

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (\text{A.1})$$

Keterangan:

- D_{hkl} = rata-rata ukuran butir suatu bahan (nm)
- k = konstanta ($k=0,89$)
- λ = panjang gelombang sinar-X (Cu : 0,154 nm)
- β_{hkl} = FWHM (*Full Width Half Maximum*) (radian)
- θ = sudut Bragg

Hasil pengujian XRD ini juga dapat digunakan untuk menghitung persentase jenis kristal dari nanopartikel dengan menggunakan persamaan RIR (*Reference Intensity Ratio*)

$$\% = \frac{(I/I_{\max})}{\Sigma(I/I_{\max})} \times 100\% \quad (\text{A.2})$$

Keterangan:

- I = Intensitas dari suatu puncak (cts)
- I_{\max} = Intensitas tertinggi dari seluruh puncak (cts)

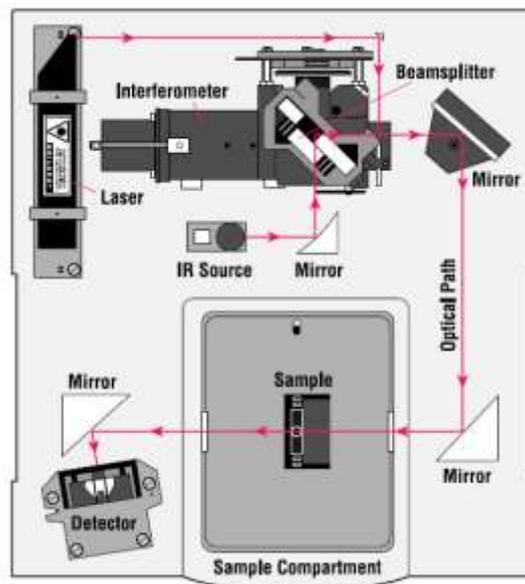
Referensi :

Cullity, B.D. (1956), "Elements of X-Ray Diffraction". *Indiana*, University of Notre Dame.

LAMPIRAN B

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

Fourier Transform Infra Red (FTIR) adalah suatu pengujian material untuk mengetahui permukaan antarmuka dari sampel dengan menggunakan spektroskopi inframerah. Pengujian ini menggunakan alat Thermo Nicolet i510 yang terdapat di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi ITS. Pada spektroskopi *infrared*, gelombang IR diradiasikan melalui sampel. Sebagian dari radiasi inframerah ini diserap oleh sampel dan sebagian akan ditransmisikan. Hasil spektra yang didapatkan merepresentasikan absorpsi molekular dari sampel. Hasil absorpsi molekular ini bersifat unik dan akan berbeda untuk berbagai sampel. Skema pengujian menggunakan FT-IR dapat dilihat pada Gambar B-1 berikut.



Gambar B. 2 Skema pengujian FT-IR spectrometer

Pada Gambar 2 merupakan prinsip kerja FT-IR secara umum yakni energi inframerah diemisikan dari *black-body source*. Sinar ini akan melewati sebuah alat yang berguna untuk mengontrol jumlah energi yang dipancarkan ke sampel. Sinar akan masuk ke interferometer dimana *spectral encoding* akan dilakukan. Setelah itu sinar akan masuk dalam tempat sampel dimana berkas sinar ini akan ditransmisikan atau dipantulkan oleh sampel tergantung pada tipe analisis yang

digunakan. Pada langkah ini, frekuensi energi yang unik untuk sampel akan terserap. Selanjutnya berkas sinar akan melewati detektor pada pengukuran akhir. Detektor digunakan untuk mengukur sinyal interferogram khusus. Selanjutnya sinyal pengukuran akan dikirim ke komputer dimana transformasi Fourier akan digunakan untuk mengolah data hasil pengukuran.

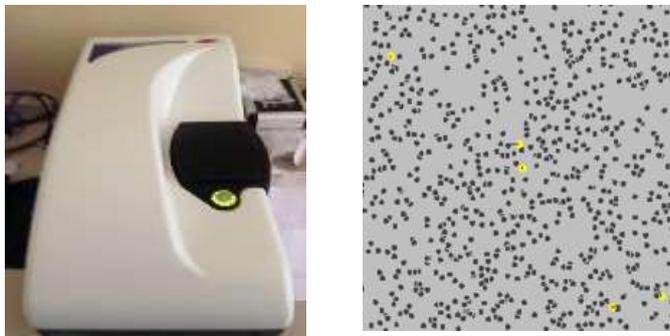
Refrensi :

Vallikkodi Mahalingam . (2018). Synthesis, Growth And Characterization Of Piperazinium P- Aminobenzoate And Piperazinium P Chlorobenzoate Nonlinear Optical Single Crystals. Thesis. Alagappa University.

LAMPIRAN C

Particle Size Analyzer (PSA)

Pengujian PSA dilakukan untuk mengetahui ukuran partikel pada *core-shell*. Prinsip kerja dari alat ini yaitu menggunakan prinsip *dynamic light scattering* dengan memanfaatkan hamburan sinar akibat partikel yang mengalami pergerakan secara acak. Alat yang digunakan dalam pengujian ini adalah alat dari Malvern yaitu Zetasizer (Gambar C-1). Alat ini digunakan untuk mengukur partikel dengan range ukuran dari 1 nm sampai dengan 1 μm . Pengujian ini hanya bisa dilakukan pada sampel yang terdispersi dan tidak sesuai pada sampel kering (*dry sample*).



Gambar C. 2 (a) Zetasizer (b) Ilustrasi gerak Brownian (Alan, 2005)

Secara singkat, tahapan dalam pengujian untuk mendapatkan ukuran partikel melalui proses pengukuran pada hamburan sinar dinamik, antara lain: (i) Sampel yang telah terdispersi dalam pelarut diletakkan di dalam cuvet dan dimasukkan ke dalam alat. (ii) Sumber cahaya monokromatik ditembakkan pada sampel yang diuji. (iii) Partikel yang mengalami gerak *Brownian* akan menyebabkan hamburan pada sinar yang ditembakkan. Hamburan ini yang akan ditangkap oleh detektor dan akan diolah hingga mendapatkan nilai diameter dari partikel sampel yang diuji.

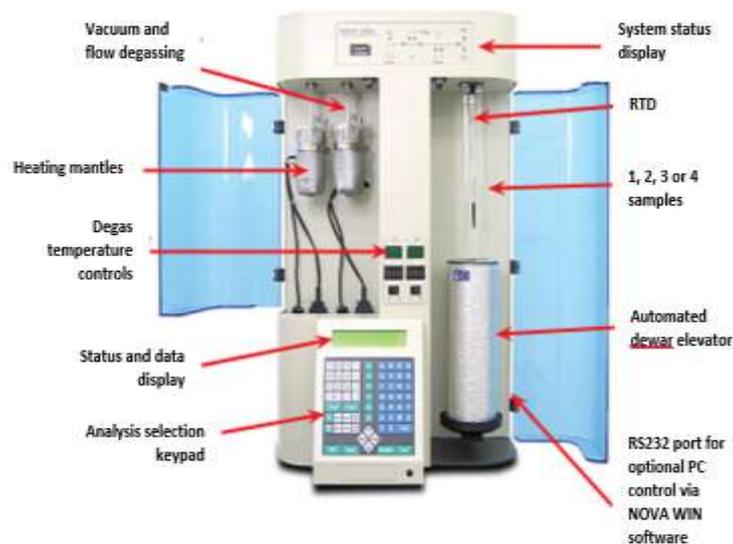
Refrensi:

R, Alan. (2005). *Basic Principles Of Particle Size Analysis*. Malvern Instruments Limited, Enigma Business Park, Grovewood Road, Malvern, Worcestershire.

LAMPIRAN D

Brunauer Emmet Teller (BET)

Metode BET (*Brunnauer-Emmet-Teller*) ini dilakukan untuk mengetahui ukuran pori dan *surface area* dari suatu sampel yang berbentuk serbuk yang ditentukan dari nilai serapan udara (N_2) pada permukaan *core-shell*. Pengujian dilakukan dengan menggunakan alat Quantachrome Nova 1200e (gambar D-1) dalam atmosfer N_2 pada temperatur 77K. Alat ini memiliki prinsip kerja yaitu memanfaatkan daya adsorpsi dari material yang diuji terhadap gas N_2 yang diberikan. Banyaknya gas N_2 yang diserap oleh material uji akan diolah untuk mengetahui *surface area*, ukuran, volume dan distribusi pori.



Gambar D. 2 Quantachrome Nova 1200e

Referensi:

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size 103 distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069.

LAMPIRAN E

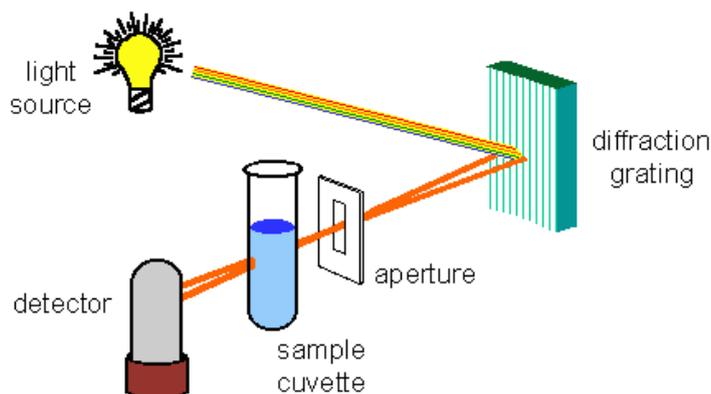
UV-Vis Spectroscopy

Prinsip kerja UV-Vis *spectrophotometer* ditunjukkan pada gambar E-1 yaitu, cahaya tampak atau UV-Vis ditembakkan ke sampel, yang dilewatkan monokromator. Cahaya monokromatis tersebut akan ditransmisikan dan diserap. Cahaya yang diserap akan menghasilkan signal elektrik pada detektor. Nilai dari adsorbansi berbanding terbalik dengan nilai transmisi. Nilai adsorbansi bergantung pada jumlah molekul dari larutan, sesuai dengan hukum Lambert Beer.

$$A = \epsilon \cdot a \cdot b \quad (\text{E.1})$$

A adalah absorbansi, ϵ adalah absorptivitas (absorban larutan 1 M dalam sel cuvette dengan lebar 1 cm), a adalah ketebalan larutan (cm), dan b adalah konsentrasi larutan (M). Hasil dari pembacaan spektrum adsorbansi dari pengujian UV-Vis *spectrophotometer* berupa panjang gelombang yang diadsorbansi.

*Sisa Tauc Plot dan parameter larutannya



Gambar E. 2 Diagram skematik pengujian UV-Vis spectrophotometer

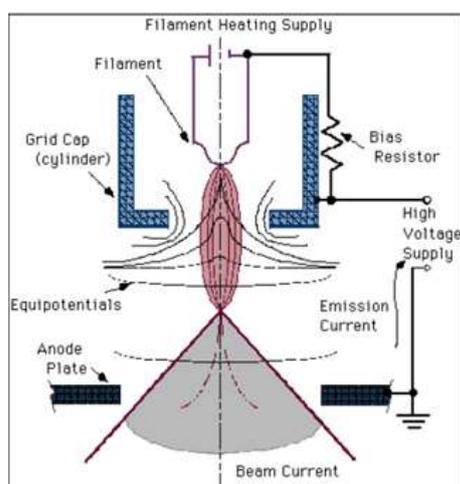
Refrensi :

Vallikkodi Mahalingam . (2018). Synthesis, Growth And Characterization Of Piperazinium P- Aminobenzoate And Piperazinium P Chlorobenzoate Nonlinear Optical Single Crystals. Thesis. Alagappa University.

LAMPIRAN F

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) merupakan salah satu karakterisasi material untuk mengetahui morfologi dari suatu sampel. Hal ini dilakukan dengan cara *scanning* di atas sampel dalam keadaan vakum dengan berkas elektron energi tinggi yang difokuskan (diameter <10 nm) yang ditembakkan oleh *Field Emission Gun*. *Field Emission* merupakan pelepasan elektron dari ujung tungsten *emitter* yang terkena medan listrik (*electric field*) yang kuat pada suhu tertentu. *Field Emission Gun* sendiri memiliki beberapa tipe menurut suhu pemanasan ujung permukaan tungsten yaitu, *Cold Cathode Type* dan *Schottky-type*. FE-SEM JIB-4610F menggunakan *Schottky-type Electron Gun* dengan memanfaatkan efek Schottky dimana penghalang potensial (*barrier potential*) suatu material berkurang di medan listrik yang kuat, sehingga memudahkan emisi termoelektron. *Schottky-type Electron Gun* memanaskan ujung tungsten *emitter* dengan suhu ~1800 K dan dilapisi dengan zirkonium oksida (ZrO) yang mampu memudahkan emisi elektron dengan mengurangi fungsi kerja dari ujung tungsten (~2,7 eV). Gambar hasil FE-SEM dapat digunakan untuk analisa morfologi mikrostruktur dari sampel dan karakteristik komposisi kimianya.



Gambar F. 2 Prinsip kerja FESEM

Cara kerja FE-SEM pada Gambar F-1 adalah menggunakan sinar elektron dari *Field Emission Gun* yang dipercepat dengan anoda dan difokuskan menuju

sampel. Sinar elektron yang terfokus memindai keseluruhan sampel dengan diarahkan oleh koil pemindai. Kumparan pemindai akan melakukan pembelokan pada elektron sehingga menjadi sekumpulan susunan berkas yang lebih kecil yang disebut berkas pemindaian (*scanning beam*) dan lensa obyektif (magnetik) yang akan memfokuskannya pada permukaan sampel. Pantulan elektron sekunder menghasilkan topografi dari benda yang dianalisa, sedangkan pantulan *backscattered* elektron memberikan perbedaan berat molekul dari atom–atom yang menyusun permukaan material.

Refrensi:

Chardin, H., Acevedo, A. C., Risnes, S., Goldbreg, M., Jegat, N., & Six, N. (1998). Scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray analysis of defects in mature rat incisor enamel after thyroparathyroidectomy. *Archives of Oral Biology*, Vol. 43(4), 317-327. doi:10.1016/S0003-9969(97)00106-4

LAMPIRAN G

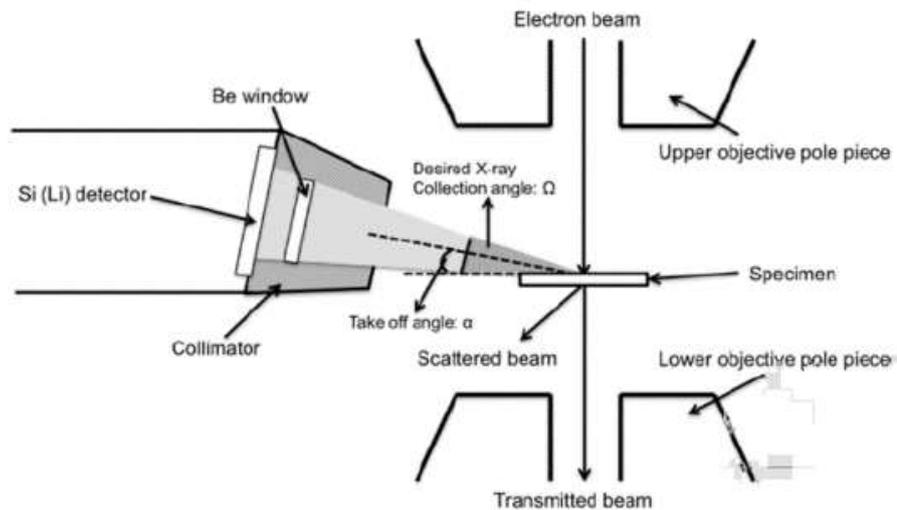
Energy Dispersion X-ray spectroscopy (EDX)

Energy Dispersion X-ray spectroscopy (EDX) merupakan karakterisasi material menggunakan sinar-X yang diemisikan ketika material mengalami tumbukan dengan elektron. Ada empat komponen utama dari susunan EDX: sumber berkas cahaya, detektor sinar-X, pengolah pulsa, dan penganalisis (Gambar G-1). Ketika tegangan tinggi elektron mengenai spesimen, elektron meninggalkan lapisan K atom dalam kondisi tekeksitasi. Elektron dari lapisan luar akan mengisi *hole* dari eksitasi elektron tersebut dan pada saat yang sama melepaskan energi dalam bentuk sinar X. Besar energi yang dilepaskan bergantung pada lapisan elektron mana yang tereksitasi dan memiliki informasi spesifik mengenai karakteristik perbedaan level energi elektron dari atom. Silika-litium semikonduktor digunakan sebagai detektor. Untuk mendapatkan informasi dari unsur yang ada dalam sampel, besar energi dari sumber harus melebihi dari batas ambang energi dari unsur tersebut agar dapat mengeksitasi elektron di dalamnya. Hampir keseluruhan unsur pada tabel periodik, namun unsur H, Li dan He yang memiliki energi transisi yang tidak dapat dideteksi, serta unsur logam mulia tidak dapat dideteksi oleh EDX.

Sebelum mencapai detektor, masukan energi sinar X melewati *collimator* untuk memastikan hanya energi yang tereksitasi dari sampel saja yang masuk, jendela polimer beryllium berfungsi untuk mempertahankan kondisi vakum di dalam detektor disaat sinar X masuk. Akhirnya sinar X yang mencapai kristal silikon menghasilkan muatan sinyal yang dikuatkan oleh FET. Besar muatan yang masuk proposional dengan karakteristik energi dari sinar X mengindikasikan informasi dari sampel telah masuk dan dianalisis sesuai dengan unturnya. Tabung *cryostat* berfungsi untuk mendinginkan detektor dan mengurangi sinyal gangguan.

Sistem EDX yang paling umum ditemukan pada SEM. SEM dilengkapi dengan sebuah katoda dan lensa magnet untuk menciptakan dan memusatkan suatu berkas cahaya elektron, dan sejak 1960-an SEM telah dilengkapi kemampuan untuk menganalisa unsur. EDX detektor sendiri sudah termasuk dalam FESEM JIB-

4610F dalam nama R-BEI detector. Suatu detektor digunakan untuk mengkonversikan energi sinar-X ke dalam sinyal tersebut dan melewati sinyal tersebut ke suatu penganalisis untuk menampilkan data dan analisa luas dari pengembangan cacat permukaan.



Gambar G. 2 Skematis dari EDX

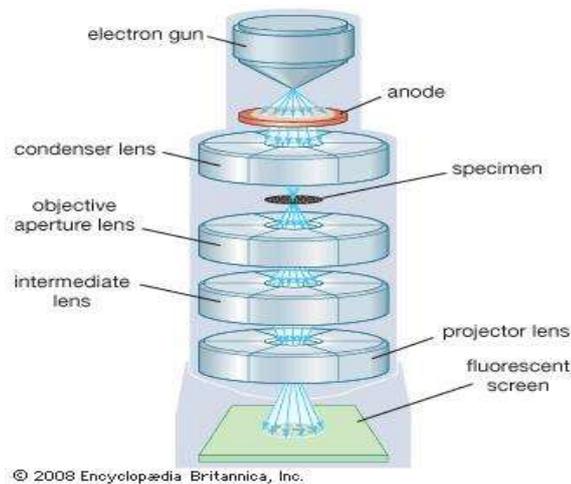
Referensi:

Chardin, H., Acevedo, A. C., Risnes, S., Goldbreg, M., Jegat, N., & Six, N. (1998). Scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray analysis of defects in mature rat incisor enamel after thyroparathyroidectomy. *Archives of Oral Biology*, Vol. 43(4), 317-327. doi:10.1016/S0003-9969(97)00106-4

LAMPIRAN H

TEM (Transmission Electron Microscopy)

TEM digunakan untuk menentukan bentuk dan ukuran partikel yang sangat teliti karena memiliki resolusi yang tinggi serta untuk mengetahui keteraturan lapisan tipis pada permukaan partikel. Dari skema gambar H-1 dapat diterangkan elektron ditembakkan dari electron gun yang kemudian melewati oleh dua lensa kondenser yang berguna menguatkan dari elektron yang ditembakkan. Setelah melewati dua lensa kondenser elektron diterima oleh spesimen yang tipis dan berinteraksi, karena spesimen tipis maka elektron yang berinteraksi dengan specimen. diteruskan pada tiga lensa yaitu lensa objektif, lensa intermediate dan lensa proyektor. Lensa objektif merupakan lensa utama dari TEM karena batas penyimpangannya membatasi dari redolusi mikroskop, lensa intermediate sebagai penguat dari lensa objektif dan untuk lensa proyektor gunanya untuk menggambarkan pada layar flourescent yang ditangkap film fotografi atau kamera CCD.



Gambar H. 2 Prinsip kerja TEM

Refrensi:

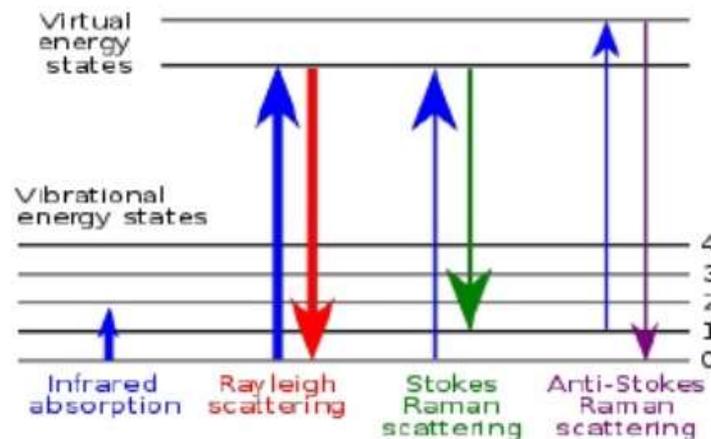
Chardin, H., Acevedo, A. C., Risnes, S., Goldbreg, M., Jegat, N., & Six, N. (1998).

Scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray analysis of defects in mature rat incisor enamel after thyroparathyroidectomy. *Archives of Oral Biology*, Vol. 43(4), 317-327. doi:10.1016/S0003-9969(97)00106-4

LAMPIRAN I

Raman Spektroskopy

Raman Spektroskopy adalah metode penentuan senyawa berdasarkan gerakan molekul, yang dinamakan vibrasi molekul. Senyawa yang terukur pada Raman Spektrometer adalah senyawa yang mengalami perubahan polarisasi karena vibrasi. Spektroskopi ini berhubungan dengan hamburan foton sampel bila disinari dengan laser. Spektroskopi Raman dapat digunakan untuk tujuan analisis kualitatif dan kuantitatif serta sampel dapat berupa fasa padatan, cairan, dan gas. Efek Raman didasarkan dari molekular deformasi pada medan elektrik E oleh polarisasi molekular α . Berkas sinar dapat dikategorikan sebagai gelombang osilasi elektromagnetik dengan vektor elektrik E. Dimana interaksi dengan sampel dapat menginduksi dipol elektrik $P = \alpha E$. Dikarenakan deformasi secara periodik, molekul akan bergetar dengan karakteristik frekuensi ν_m

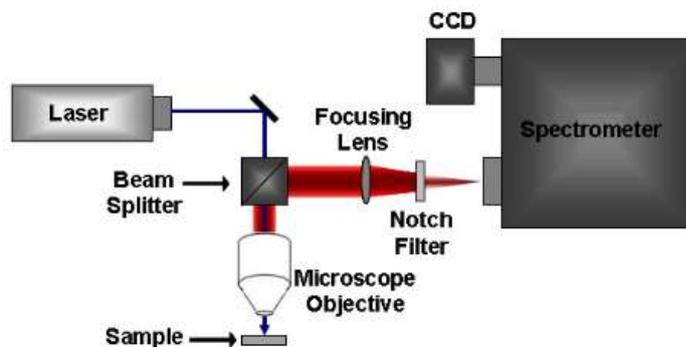


Gambar I. 3 Rayleigh, Stokes, dan Anti-Stokes pada Raman

Amplitudo dari vibrasi dinamakan *nuclear displacement*. Dengan kata lain, cahaya laser monokromatik dengan frekuensi ν_0 mengeksitasi molekul dan merubah mereka menjadi dipole osilasi. Diploe osilasi ini terbagi menjadi tiga frekuensi yang berbeda antara lain (gambar I.1) : (i) Sebuah molekul dengan tidak memiliki mode Raman aktif menyerap foton dengan frekuensi ν_0 . Molekul yang tereksitasi kembali pada keadaan vibrasional yang sama dan memancarkan cahaya

dengan frekuensi yang sama ν_0 dengan sumber eksitasi. Tipe ini dinamakan *Rayleigh Scattering*. (ii) Sebuah foton dengan frekuensi ν_0 diserap oleh molekul Raman aktif dimana waktu interaksinya pada keadaan vibrasional dasar. Sebagian dari energi foton ditransfer ke moda Raman –aktif dengan frekuensi ν_m dan menghasilkan frekuensi cahaya hamburan yang tereduksi menjadi $\nu_0 - \nu_m$. Keadaan ini dinamakan *Stokes frequency*. (iii) Sebuah foton dengan frekuensi ν_0 diserap oleh sebuah molekul Raman-aktif, dimana pada keadaan tersebut telah terjadi pada keadaan vibrasional yang tereksitasi. Energi sisa dari mode Raman-aktif yang tereksitasi kemudian dilepaskan, molekul kembali pada keadaan vibrasional dasar dan frekuensi yang dihasilkan dari hamburan cahaya akan naik ke $\nu_0 + \nu_m$. Keadaan ini dinamakan *Anti-Stokes frequency*.

Sistem Raman (gambar I.2) secara umum terdiri dari 4 komponen utama yakni sumber eksitasi (laser), sistem iluminasi sampel dan kolektor cahaya optis, selektor panjang gelombang (filter atau spektrometer), dan detektor (*photodiode array*, CCD, atau PMT).



Gambar I. 4 Skema Raman Spektroskopi

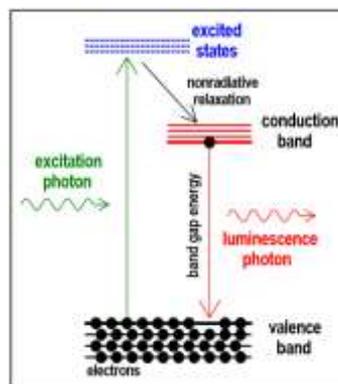
Referensi :

Vallikkodi Mahalingam . (2018). Synthesis, Growth And Characterization Of Piperazinium P- Aminobenzoate And Piperazinium P Chlorobenzoate Nonlinear Optical Single Crystals. Thesis. Alagappa University.

LAMPIRAN J

Photoluminescence Spectrometer

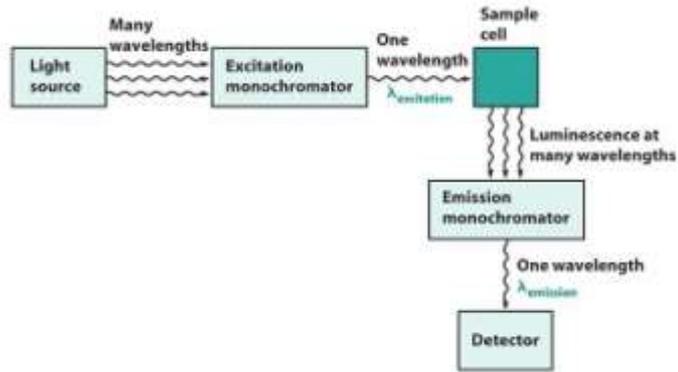
Photoluminescence merupakan proses eksitasi diikuti oleh emisi foton untuk melihat cacat local atau tingkat ketidakmurnian suatu kristal. PL spektra digunakan untuk mengkonfirmasi kemampuan pemisahan muatan oleh material gabungan. PL spektra juga biasa digunakan untuk mempelajari proses yang terjadi pada permukaan yang melibatkan rekombinasi elektron-hole pada semikonduktor. Fotoluminansi adalah terpendarnya (radiasi elektromagnetik yang menghasilkan cahaya) benda oleh suatu energi cahaya. Cahaya diarahkan ke sampel, ketika partikel cahaya (foton) memiliki energi yang lebih besar dari energi celah pita, maka dapat diserap dan dengan demikian menaikkan elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Dalam proses foto eksitasi ini, elektron umumnya memiliki kelebihan energi yang hilang sebelum menuju ke energi terendah dalam pita konduksi. Pada titik ini elektron akhirnya jatuh kembali ke pita valensi. Ketika jatuh, energi yang hilang diubah kembali menjadi fotonluminescent yang dipancarkan dari material. Jadi energi dari foton yang dipancarkan adalah ukuran langsung dari energi celah pita, E_g . Proses eksitasi foton diikuti oleh emisi foton disebut photoluminescence (Gambar J.1)



Gambar J. 3 Prinsip kerja Photoluminescence Spektroscopy

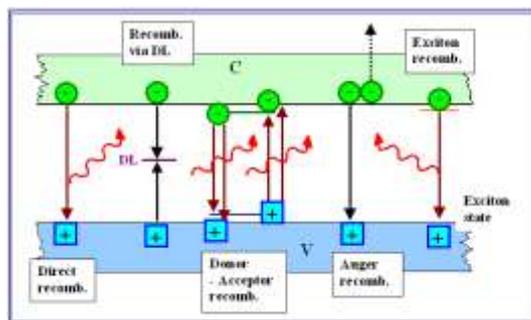
Blok diagram PL diberikan pada Gambar J.2. Panjang gelombang eksitasi dipancarkan oleh monokromator pertama, dan luminescence diamati melalui monokromator kedua, biasanya diposisikan pada 90° dari datangnya cahaya untuk

meminimalkan intensitas cahaya yang tersebar mencapai detector. Setelah eksitasi panjang gelombang dan radiasi yang dipancarkan diamati, selanjutnya dihasilkan sebuah spektrum emisi.



Gambar J. 4 Blok Diagram Photoluminescence Spektroscopy

Sebagai hasil dari penyerapan foton energi yang sama atau lebih besar dari energi celah pita semikonduktor, dihasilkan excitons (elektron dan hole) di masing – masing pita konduksi dan valensi. Exciton sendiri merupakan keadaan terikat elektron dan hole elektron yang tertarik satu sama lain oleh kekuatan Coulomb elektrostatik. Exciton dapat terbentuk di semikonduktor, bergerak dan tidak dapat bertahan lama pada suhu kamar karena energi ikatnya sangat kecil. Sehingga terurai ("terionisasi") menjadi elektron bebas dan lubang bebas. Dan terjebak pada cacat kisi-kisi tertentu dan kemudian bergabung kembali memancarkan cahaya. Mekanisme tersebut merupakan rekominasi exciton seperti pada Gambar J.3 dibawah ini. Peristiwa rekombinasi dalam kesetimbangan menghasilkan cahaya - tetapi sebagian besar foton akan diserap kembali dan, secara umum, tidak akan meninggalkan materi



Gambar J. 5 Mekanisme Rekombinasi Exciton

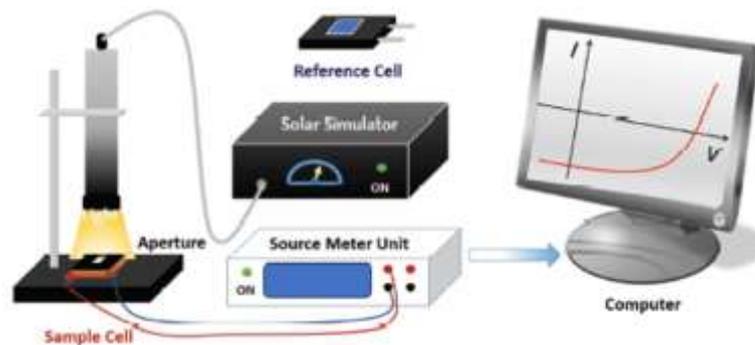
Refrensi :

Vallikkodi Mahalingam . (2018). Synthesis, Growth And Characterization Of Piperazinium P- Aminobenzoate And Piperazinium P Chlorobenzoate Nonlinear Optical Single Crystals. Thesis. Alagappa University.

LAMPIRAN K

SOLAR SIMULATOR

Solar simulator adalah alat yang menghasilkan berbagai besaran iluminasi sebagai pengganti sinar matahari yang sebenarnya pada proses pengujian. Tujuan solar simulator adalah untuk mengetahui atau menguji peralatan surya dalam kondisi terkontrol di laboratorium. Secara umum set up kerja pada solar simulator terdiri dari beberapa komponen (Gambar K.1) antara lain sel referensi, celah lensa, dan komputer sebagai interface yang terhubung dengan source meter. Sesuai standar ASTM (American Society for Testing and Materials) sampel DSSC diukur di bawah suhu referensi 25C yang dimonitor oleh termal detector. Simulasi radiasi yang digunakan sebesar $100\text{mW}/\text{cm}^2$ yang berasal dari lampu Xenon. Pengukuran I-V pada penelitian ini dilakukan di ITB laboratorium fotonika yang ditunjukkan pada Gambar 14.

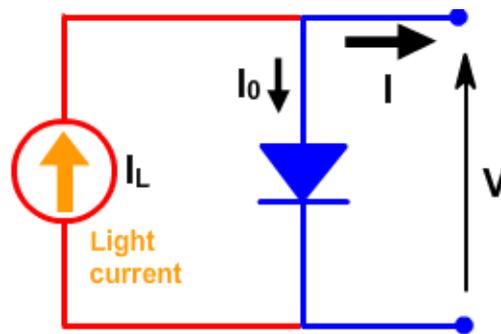


Gambar K. 5 Perancangan komponen solar simulator



Gambar K. 6 Perancangan komponen solar simulator di ITB

Kurva I-V merupakan kurva karakteristik arus-tegangan yang menggambarkan unjuk kerja suatu divais sel surya. Kurva I-V sel surya merupakan superposisi kurva I-V dioda dari sel surya pada keadaan gelap dengan arus yang dibangkitkan oleh cahaya (light generated current). Cahaya memberikan efek pada pergeseran kurva I-V sel surya yang berarti sel surya telah menghasilkan daya . Sel surya biasanya dapat dimodelkan dengan rangkaian pengganti satu diode. Gambar K.3 menunjukkan rangkaian ekivalen sel surya.



Gambar K. 7 Rangkaian ekuivalensi sel surya

Cahaya mengakibatkan kurva I-V diode pada gambar K.4 turun dari kuadran pertama ke kuadran empat dimana daya dapat dihasilkan dari diode melalui arus bocor pada kuadran empat. Dari drafik pada gambar dapat disimpulkan bahwa persamaan sel surya dapat diambil dari persamaan dioda, yaitu :

$$I = I_0 \left(\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right) - I_L \quad (K.1)$$

Dengan

I = arus pada terminal sel surya (A)

I_0 = arus saturasi diode (A)

I_L = arus yang dihasilkan oleh cahaya

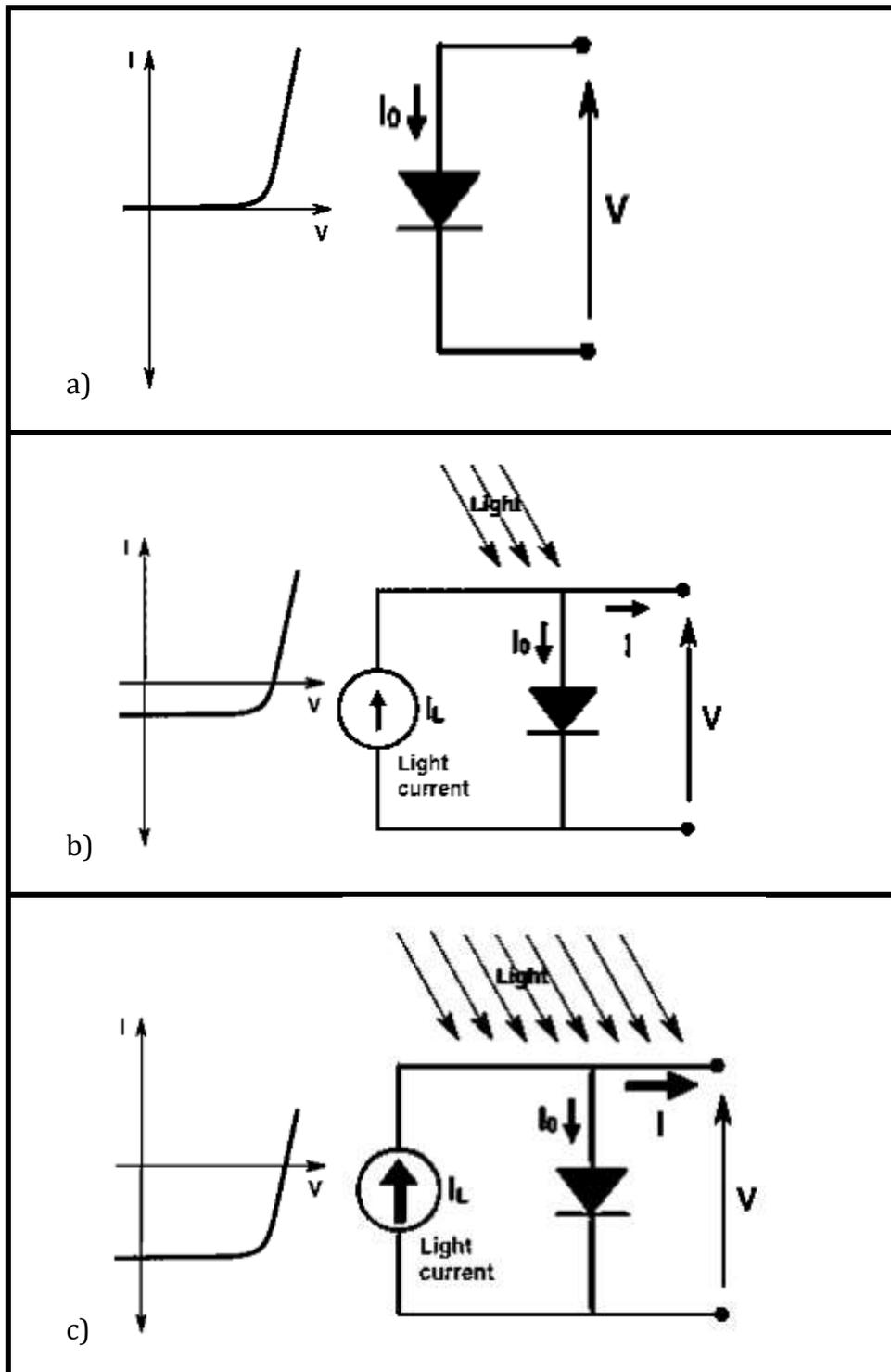
q = muatan electron, $1,6 \times 10^{-19}$

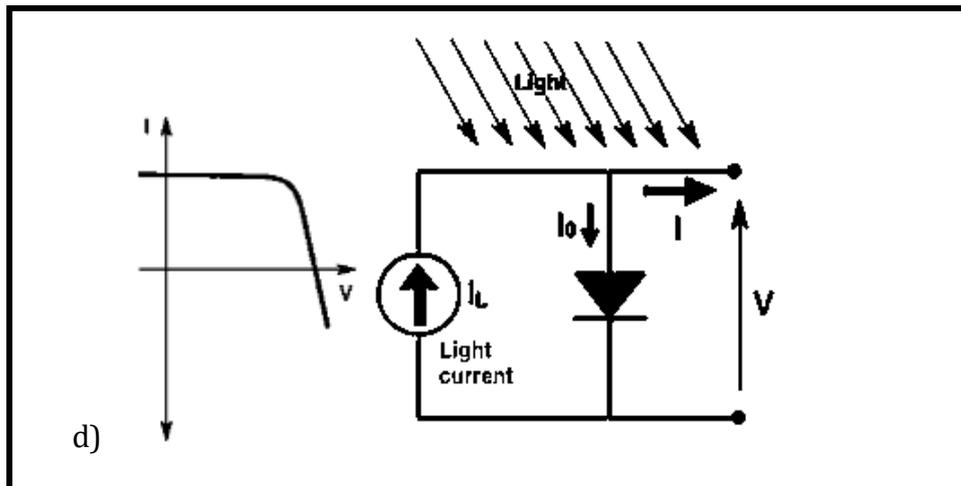
V = tegangan terminal sel surya (V)

n = diode quality factor (nilainya antara 1-2)

k = konstanta Boltzman, $1,38 \times 10^{-23}$ J/K

T = temperature ambien (K)





Gambar K. 8 Efek pergeseran kurva I-V pada sel surya (a). Tanpa iluminasi cahaya, sel surya memiliki karakteristik kelistrikan yang sama dengan sebuah diode (b). ketika cahaya mengenai sel surya, kurva I-V mengalami pergeseran, menunjukkan sel surya mulai menghasilkan daya (energi listrik) (c). Semakin besar iluminasi cahaya yang diterima, semakin besar pula pergeseran kurva I (arus). (d) terjadi ppembalikan arus disebabkan daya konvensi

Gambar kurva dari persamaan ini adalah gambar pada kuadran empat, yaitu sel surya pada keadaan teriluminasi, sehingga persamaannya menjadi

$$I = I_L - I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) \quad (\text{K.2})$$

Konstanta (-1) dalam persamaan di atas biasanya dapat diabaikan. Istilah eksponensial biasanya $\gg 1$ kecuali untuk tegangan di bawah 100 mV. Pada tegangan rendah, I_L cahaya yang dihasilkan saat ini lebih mendominasi daripada I_0 , sehingga dalam keadaan diberikan iluminasi, konstanta (-1) tidak lagi diperluka.

$$I = I_L - I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \right) \quad (\text{K.3})$$

Refrensi :

Zhang, Y. 2017. Precise Characterization of Performance Metrics of Organic Solar Cells. Department of Physics and Organic and Carbon Electronics Lab (ORaCEL),

LAMPIRAN L

PERHITUNGAN EFISIENSI

Berikut adalah contoh perhitungan untuk mencari efisiensi DSSC. Dengan sampel yang digunakan yaitu DSSC yang ditambahkan core-shell Au@SiO₂ dengan volume 30ml SiO₂. Dari hasil pengujian performansi DSSC menggunakan solar simulator, diperoleh kurva arus – tegangan untuk memndapatkan beberapa parameter antara lain:

$$\begin{aligned}
 V_{OC} &= 0,5371 \text{ V (tegangan tertinggi ketika arus = 0)} \\
 I_{sc} &= 0,0108 \text{ mA (arus tertinggi ketika tegangan = 0)} \\
 V_{MPP} &= 0,3162 \text{ V (arus dan tegangan yang dapat menghasilkan daya maksimum)} \\
 I_{MPP} &= 0,0864 \text{ mA (arus dan tegangan yang dapat menghasilkan daya maksimum)}
 \end{aligned}$$

Setelah diperoleh parameter-parameter tersebut kemudian dimasukkan pada persamaan 3.10 – 3.13.

$$\begin{aligned}
 FF &= \frac{V_{MPP} \times I_{MPP}}{V_{oc} \times I_{sc}} \\
 FF &= \frac{0,3162 \text{ V} \times 0,0864 \text{ mA}}{0,5371 \text{ V} \times 0,0108 \text{ mA}} \\
 FF &= 1,1815
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_{MAX} &= V_{oc} \times I_{sc} \times FF \\
 P_{MAX} &= 0,5371 \text{ V} \times 0,0108 \text{ mA} \times 1,1815 \\
 P_{MAX} &= 0,5371 \text{ mW}
 \end{aligned}$$

Sehingga diperoleh nilai efisiensinya:

$$\begin{aligned}
 \eta &= \frac{P_{MAX}}{P_{cahaya} \times A} \times 100\% \\
 \eta &= \frac{0,5371}{100 \text{ mW/cm}^2 \times 0,025 \text{ cm}^2} \times 100\% \\
 \eta &= \frac{0,5371}{100 \text{ mW/cm}^2 \times 0,025 \text{ cm}^2} \times 100\%
 \end{aligned}$$

$$\eta = 0,0273 \%$$

Sedangkan untuk mengetahui peningkatan efisiensi DSSC yang terjadi setelah dilakukan penambahan core-shell sebagai berikut:

$$\Delta\eta = \frac{(\eta_{core-shell} - \eta_{TiO_2})}{\eta_{TiO_2}} \times 100\%$$

$$\Delta\eta = \frac{(0,0273 - 0,0250)}{0,0250} \times 100\%$$

$$\Delta\eta = 9,2\%$$

Tabel 1. Parameter- parameter dan hasil perhitungan efisiensi DSSC

		Voc (V)	Isc (mA)	Jsc (mA.cm ⁻²)	Vmmp (V)	Jmmp (mA/cm ²)	Immp (mA)	Pmax (mW)	FF	FF (%)	Efisiensi (%)	Peningkatan (%)
TiO ₂		0,5861	0,0108	0,0430	0,3488	0,0716	0,0179	0,0062	0,9893	98,9315	0,0250	-
TiO ₂ + SiO ₂		0,5286	0,0108	0,0430	0,3162	0,0574	0,0144	0,0045	0,7980	79,7953	0,0182	-27,2
Core-shell Au@SiO ₂	30ml	0,5371	0,0108	0,0430	0,3162	0,0864	0,0216	0,0068	1,1815	118,1474	0,0273	9,2
	60ml	0,3242	0,0108	0,0430	0,1934	0,0250	0,0063	0,0012	0,3471	34,7093	0,0048	-80,8
	90ml	0,6594	0,0108	0,0430	0,4061	0,0751	0,0188	0,0076	1,0742	107,4162	0,0305	22
	120ml	0,6102	0,0108	0,0430	0,3651	0,0655	0,0164	0,0060	0,9100	91,0024	0,0239	-4,4
	pH 4	0,6024	0,0108	0,0430	0,3650	0,0773	0,0193	0,0071	1,0886	108,8575	0,0282	12,8
	pH 5	0,5859	0,0108	0,0430	0,3404	0,0423	0,0106	0,0036	0,5705	57,0544	0,0144	-42,4
	pH 6	0,3814	0,0108	0,0430	0,2424	0,0598	0,0150	0,0036	0,8835	88,3503	0,0145	-42
	pH 7	0,6102	0,0108	0,0430	0,3651	0,0655	0,0164	0,0060	0,9100	91,0024	0,0239	-4,4
	ph 8	0,6432	0,0108	0,0430	0,3734	0,0659	0,0165	0,0061	0,8886	88,8561	0,0246	-1,6
TiO ₂		0,4736	0,0108	0,0430	0,3101	0,0270	0,0068	0,0021	0,4107	41,0735	0,0084	-
Au@TiO ₂		0,4823	0,0108	0,0430	0,2918	0,0287	0,0072	0,0021	0,4033	40,3257	0,0084	0
Au@TiO ₂ @SiO ₂	30ml	0,5460	0,0108	0,0430	0,3460	0,0283	0,0071	0,0024	0,4166	41,6595	0,0098	16,7
	60ml	0,5733	0,0108	0,0430	0,3550	0,0345	0,0086	0,0031	0,4965	49,6539	0,0123	46,4
	90ml	0,6188	0,0108	0,0430	0,3824	0,0423	0,0106	0,0040	0,6079	60,7927	0,0162	92,9
	120ml	0,4642	0,0108	0,0430	0,2826	0,0241	0,0060	0,0017	0,3408	34,0773	0,0068	-19,1
	120ml ph4	0,5004	0,0108	0,0430	0,3096	0,0354	0,0089	0,0027	0,5093	50,9319	0,0110	31
TiO ₂ P25		0,6200	0,1311	0,0430	0,320	0,0872	0,0218	0,0070	0,0860	8,5982	0,0280	-
TiO ₂ P25 + Au@SiO ₂		0,7604	0,1823	0,0430	0,400	0,0952	0,0238	0,0095	0,0687	6,8713	0,0381	36,1
TiO ₂ P25 + Au@TiO ₂ @SiO ₂		0,8403	0,2034	0,0430	0,5205	0,1227	0,0307	0,0160	0,0934	9,3387	0,0639	128,2

L-4

BIODATA PENULIS



Nama : Nur Fadhilah
Tempat tanggal lahir : Sumenep, 6 Juni 1994
Address : Jl. Hos Cokroaminoto no 30
RT 009/ 005 RW
Pajagalan, Sumenep
Mobile Number : 087850206120
Email : nurfadhilah321@gmail.com

Riwayat Pendidikan

2016 - 2018	S-2 Departemen Teknik Fisika, Bidang Keahlian Rekayasa Energi Terbarukan
2012 – 2016	S-1 Jurusan Teknik Fisika, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
2009 – 2012	SMAN 1 Sumenep
2006 – 2009	SMPN 1 Sumenep
2000-2006	SDN Pangarangan 1

PENELITIAN

- 2016 Modifikasi Fotoanoda DSSC (*Dye-Sensitized Solar Cells*) dengan Nanopartikel Struktur *Core-Shell* Au@TiO₂@SiO₂ Berbasis SiO₂ Ekstraksi Lumpur Sidoarjo – (Tesis)
- 2015 Pengaruh Komposisi *Dispersant* Peg6000 Dan TiO₂ Terhadap Kemampuan *Self Cleaning* Cat Tembok Batu Gamping – (Tugas Akhir)
- 2015 “Rote Livestock Sectot”. Pengembangan Pulau Rote Mandiri Energi Dan Air Bersih Dalam Upaya Mengembalikan Kejayaan NTT Sebagai Pusat Ternak Indonesia - (Program Kreativitas Mahasiswa)
- 2015 Pengaruh Komposisi *Dispersant* PEG 6000 dan Nanopartikel TiO₂ terhadap Sifat Hidrofilik dan *Self Cleaning* Cat Batu Gamping sebagai Optimasi Cat Anti Kotor – (Program Kreativitas Mahasiswa)
- 2014 *Smart Gadget Charger (SMAGER)*: Alat Pemanen Listrik Inovatif dengan Sumber Frekuensi Radio untuk Aplikasi Pada *Gadget* Menggunakan *Selector* Frekuensi Berbasis AVR *Microcontroller* ATtiny13- (Program Kreativitas Mahasiswa)
- 2014 *Tc (Tahfidz Corrector)*: Aplikasi *Mobile* Berbasis *Windows Phone* untuk Koreksi Hafalan Al Quran Dengan Menggunakan *Speech Recognition* - (Program Kreativitas Mahasiswa)
- 2013 Pengaruh Variasi *Dispersant* Terhadap Stabilitas Fotokatalis dan Aglomeritas Nanopartikel TiO₂ Sebagai Optimasi *Dirt-Free Paint* - (Program Kreativitas Mahasiswa)
- 2013 Nusantara Mapklopedia Media Edutainment (Education And Entertainment) Berbasis Visual Basic 2008 Untuk Membentuk Karakter

- Nasionalisme Siswa SDN Pangarangan 01 Sumenep - (Program Kreativitas Mahasiswa)
- 2012 Analisis Pengaruh Komposisi Dan Ukuran Nanokomposit LiFePO_4 Terhadap Performa Baterai Litium Melalui Metode *Flame Spray Pyrolysis* Sebagai Inovasi Teknologi Baterai Hemat Energi - (Program Kreativitas Mahasiswa)

Oral Presentation

- ICOMMET, 2017 Towards Better Light Harvesting Capability for DSSC (Dye Sensitized Solar Cells) Through Addition of Au@SiO₂ Core-Shell Nanoparticles
- ISoC, 2016 Influence of PEG6000 Dispersant Composition to TiO₂ Photocatalysis and Self Cleaning Ability of Limestone Wall Paint
- ICAST, 2015 Analysis Influence of Three Dispersant Types to The Stability of Dirt Free Paint”
- SNAFT, 2014 Effect of Polyethylene Glycol and Triton X100 Dispersant to Photocatalyst Stability and Suspension Agglomerity TiO₂ Nanoparticles for Dirt-Free Paint

Jurnal

- ISSN: 1978- 2993,
Volume 12 Issue 3 Year 2017
Bulletin of Chemical Reaction
Engineering & Catalysis
- Self-Cleaning Limestone Paint Modified by Nanoparticles TiO₂ Synthesized from TiCl₃ as Precursors and PEG6000 as Dispersant
- Proceedings of (ICOMMET 2017)
AIP Conf. Proc. 1945, 020029-1–
020029-6;
<https://doi.org/10.1063/1.5030251>
Published by AIP Publishing. 978-
0-7354-1640-6/\$30.00
- Towards better light harvesting capability for DSSC (Dye Sensitized Solar Cells) through addition of Au@SiO₂ *core-shell* nanoparticles