

TUGAS AKHIR - TF141581

PENGARUH SUHU PADA SINTESIS Al₂O₃@TiO₂ CORE-SHELL POWDER DENGAN METODE SOL-GEL TERHADAP PERUBAHAN FASA Al₂O₃ DAN TiO₂ SEBAGAI SEMIKONDUKTOR DSSC (DYE SENSITIZED SOLAR CELL)

APRILLIA DEWI AGUSTIN NRP. 2412 100 023

Dosen Pembimbing Dr.-Ing Doty Dewi Risanti, S.T., M.T. Dyah Sawitri, S.T., M.T.

JURUSAN TEKNIK FISIKA Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya 2016



FINAL PROJECT - TF141581

TEMPERATURE EFFECT ON SYNTHESIS OF Al₂O₃@TiO₂ CORE-SHELL POWDER BY USING SOL-GEL METHOD TO TiO₂ AND Al₂O₃ PHASE TRANSFORMATION AS SEMICONDUCTOR DSSC (DYE SENSITIZED SOLAR CELL)

APRILLIA DEWI AGUSTIN NRP. 2412 100 023

Supervisor Dr.-Ing Doty Dewi Risanti, S.T., M.T. Dyah Sawitri, S.T., M.T.

DEPARTMENT OF ENGINEERING PHYSICS Faculty of Industrial Technology Sepuluh Nopember Institute of Technology Surabaya 2016

PENGARUH SUHU PADA SINTESIS Al₂O₃@TiO₂ CORE-SHELL POWDER DENGAN METODE SOL-GEL TERHADAP PERUBAHAN FASA Al₂O₃ DAN TiO₂ SEBAGAI SEMIKONDUKTOR DSSC (DYE SENSITIZED SOLAR CELL)

TUGAS AKHIR

Oleh: Aprillia Dewi Agustin NRP: 2412 100 023

Surabaya, 1 Agustus 2016 Mengetahui/Menyetujui

Pembimbing I,

Dr.-Ing. Døty Dewi/R., S.T., M.T. NIP. 19740903 199802 2 001

Pembimbing II, a Dyah Sawitri, S.T., M.T. NIP. 19700101 199512 2 001



PENGARUH SUHU PADA SINTESIS Al₂O₃@TiO₂ CORE-SHELL POWDER DENGAN METODE SOL-GEL TERHADAP PERUBAHAN FASA Al₂O₃ DAN TiO₂ SEBAGAI SEMIKONDUKTOR DSSC (DYE SENSITIZED SOLAR CELL)

TUGAS AKHIR

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar Sarjana Teknik pada Bidang Studi Rekayasa Bahan Program Studi S-1 Jurusan Teknik Fisika Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember

> Oleh : APRILLIA DEWI AGUSTIN NRP. 2412100023

	Disetujui oleh Tim Penguji	Tugas A	khir :
1.	DrIng. Doty Dewi R., S.T., M.T.	MA	(Pembimbing I)
2.	Dyah Sawitri, S.T., M.T.	(X)	(Pembimbing II)
3.	Ir. Zulkifli, MSc	lins	(Penguji I)
4.	Lizda Johar Mawarani, S.T., M.T.	38	(Penguji II)
5.	Bagus Tris Atmaja, S.T., M.T.	eng	(Penguji III)

SURABAYA AGUSTUS 2016

PENGARUH SUHU PADA SINTESIS Al₂O₃@TiO₂ *CORE-SHELL POWDER* DENGAN METODE SOL-GEL TERHADAP PERUBAHAN FASA Al₂O₃ DAN TiO₂ SEBAGAI SEMIKONDUKTOR DSSC (*DYE SENSITIZED SOLAR CELL*)

Nama Mahasiswa	: Aprillia Dewi Agustin
NRP	: 2412 100 023
Jurusan	: Teknik Fisika FTI-ITS
Dosen Pembimbing	: DrIng Doty Dewi Risanti, ST, MT
0	Dyah Sawitri, ST, MT

Abstrak

Sejak pertama kali dikembangkan, usaha untuk meningkatkan efisiensi Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) terus dilakukan. Penelitian ini melakukan modifikasi pada fotoelektroda dengan menggunakan menggunakan Al₂O₃@TiO₂ core-shell sebagai semikonduktor. Sintesis Al₂O₃@TiO₂ core-shell dilakukan dengan metode sol-gel menggunakan 5 variasi suhu untuk melihat pengaruhnya terhadap transformasi fasa. Pada suhu 650°C terjadi transformasi fasa anatase menjadi rutile pada TiO₂ dan pada suhu 850°C untuk transformasi fasa γ - menjadi α -Al₂O₃. Karakterisasi FTIR menunjukkan absorpsi pada bilangan gelombang 439 nm pada semua variasi suhu kecuali pada suhu 1050°C. Karakterisasi ini mengindikasikan bahwa struktur core-shell telah terbentuk. Dari pengujian PSA, didapatkan ukuran partikel pada rentang 350 nm - 480 nm. Dari hasil pengujian di bawah sinar matahari, DSSC vang menghasilkan efisiensi terbaik adalah DSSC yang menggunakan sampel Al₂O₃@TiO₂ core-shell dengan suhu kalsinasi 1200°C dengan efisiensi 0,000046%. Sedangkan DSSC dengan menggunakan sampel Al₂O₃@TiO₂ core-shell dengan suhu kalsinasi 850°C menghasilkan nilai efisiensi paling kecil, vaitu sebesar 0,000017%.

Kata kunci: Al₂O₃@TiO₂ core-shell, metode sol-gel, efisiensi DSSC, transformasi fasa

TEMPERATURE EFFECT ON SYNTHESIS OF Al₂O₃@TiO₂ CORE-SHELL POWDER BY USING SOL-GEL METHOD TO TiO₂ AND Al₂O₃ PHASE TRANSFORMATION AS SEMICONDUCTOR DSSC (DYE SENSITIZED SOLAR CELL)

Name	: Aprillia Dewi Agustin
NRP	: 2412 100 023
Department	: Teknik Fisika FTI-ITS
Supervisor	: DrIng Doty Dewi Risanti, ST, MT
-	Dyah Sawitri, ST, MT

Abstract

Since it was first developed, efforts to improve the efficiency of Dye-sensitized Solar Cell (DSSC) are continously carried out. This study modified photoelectrode using $Al_2O_3(a)TiO_2$ core-shell as semiconductor. Synthesis of Al_2O_3 (a) TiO_2 core-shell was carried out by sol-gel method using 5 temperature variations to observe its effect on the phase transformation. At temperature of 650°C phase transformation occured on TiO_2 from anatase to rutile and at 850°C for Al_2O_3 phase transformation from γ - Al_2O_3 to α - Al_2O_3 . FTIR characterization showed absorption at wavenumbers of 583 cm⁻¹ and 439 cm⁻¹ for all temperature variations except for 1050° C. This characterization indicates that the core-shell structure has been formed. The obtained particle size is in the range of 350 nm to 480 nm. I-V tests under the sunlight result in the best efficiency of DSSC for $Al_2O_3(a)TiO_2$ core-shell calcined at 1200°C i.e. 0.000046%. While the DSSC using *Al₂O₃*(*aTiO₂* core-shell with calcination temperature of 850°C produces the smallest efficiency i.e. 0.000017%.

Keywords: Al₂O₃@TiO₂ core-shell, sol-gel method, DSSC efficiency, phase transformation

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL BAHASA INDONESIA	i
HALAMAN JUDUL BAHASA INGGRIS	ii
LEMBAR PENGESAHAN	iii
LEMBAR PERSETUJUAN	iv
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	XV
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan	
1.3 Tujuan	3
1.4 Batasan Masalah	
BAB II DASAR TEORI	5
2.1 Aluminium Oksida (Al ₂ O ₃)	5
2.2 Titanium Dioksida (TiO ₂)	6
2.3 Metode Sol-Gel	8
2.4 Prinsip Kerja DSSC	9
2.5 Performansi DSSC	11
2.6 Pengujian Unjuk Kerja DSSC	
2.7 Struktur Core-Shell Pada DSSC	15
2.8 Performansi DSSC dengan Modifikasin Fotoanao	da 18
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Persiapan Alat dan Bahan	
3.2 Ekstraksi Pewarna Kulit Manggis	
3.3 Sintesis Al ₂ O ₃ @TiO ₂ Core-Shell Powder dengan	Metode
Sol-Gel	
3.4 Pengujian XRD Al ₂ O ₃ @TiO ₂ Core-Shell Powder	
3.5 Pengujian DSC/TGA Serbuk Al ₂ O ₃	
3.6 Pengujian FTIR Al ₂ O ₃ @TiO ₂ Core-Shell Powder	

3.7 Pengujian PSA Al ₂ O ₃ @TiO ₂ Core-Shell Powder
3.8 Pengujian Zeta Potensial Al ₂ O ₃ @TiO ₂ Core-Shell Powder
3.9 Pelapisan Al ₂ O ₃ @,TiO ₂ Core-Shell Powder pada Kaca
TCO
3.10 Perendaman Kaca TCO Berlapis Al ₂ O ₃ @TiO ₂ Core-Shell
di Larutan Pewarna42
3.11 Perakitan DSSC
3.12 Pengujian Unjuk Kerja DSSC
3.13 Pengujian BET Serbuk Core-Shell
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN
4.1 Pengujian XRD Serbuk Al ₂ O ₃ @TiO ₂ Core-Shell49
4.2 Pengujian DSC/TGA Serbuk Al ₂ O ₃
4.3 Pengujian FTIR Serbuk Al ₂ O ₃ @TiO ₂ Core-Shell53
4.4 Pengujian PSA Serbuk Al ₂ O ₃ @TiO ₂ Core-Shell
4.5 Pengujian Zeta Potensial Serbuk Al ₂ O ₃ @TiO ₂ Core-Shell
4.6 Spektrum IPCE DSSC67
4.7 Performansi DSSC
4.8 Pengujian BET Serbuk Al ₂ O ₃ @TiO ₂ Core-Shell
BAB V KESIMPULAN
DAFTAR PUSTAKA
LAMPIRAN A (HASIL UJI XRD Al ₂ O ₃ @TiO ₂ Core-Shell)
LAMPIRAN B (HASIL UJI PSA Al ₂ O ₃ @TiO ₂ Core-Shell)
LAMPIRAN C (HASIL UJI ZETA POTENSIAL Al ₂ O ₃ @TiO ₂
Core-Shell)
BIODATA PENULIS

DAFTAR GAMBAR

		Hal
Gambar 2.1	Nanokristal TiO_2 (a) Anatase (b) Rutile (c)	
	Brookite	7
Gambar 2.2	Prinsip kerja dan skema tingkatan energi	
	DSSC	10
Gambar 2.3	Kurva arus tegangan (I-V) pada DSSC	12
Gambar 2.4	Rangkaian listrik ekivalen untuk mengukur	
	I _{se} dan V _{oc} pada DSSC	13
Gambar 2.5	Pengaruh hambatan seri terhadap arus-	
	tegangan	14
Gambar 2.6	Diagram skematik dari pita energi dan	
	proses transfer elektron yang terjadi pada	
	TiO ₂ - <i>dye</i> -elektrolit pada DSSC	16
Gambar 2.7	Skema ilustrasi dari hamburan cahaya oleh	
	(a) TiO ₂ -NP (b) STCS-NP	17
Gambar 3.1	Skema diagram alir penelitian	22
Gambar 3.2	Alat dan bahan yang digunakan (a)	
	Beberapa alat yang digunakan dalam	
	fabrikasi DSSC (b) Kulit manggis sebagai	
	bahan yang digunakan sebagai dye	23
Gambar 3.3	Ekstraksi pewarna kulit manggis (a) Bubuk	
	kulit manggis (b) Proses pengadukan	
	dengan magnetic stirrer (c) Penyaringan	
	ekstrak kulit manggis	24
Gambar 3.4	Sampel sebelum dikalsinasi	25
Gambar 3.5	Skema pengujian XRD	26
Gambar 3.6	XRD Philips X'pert MPD	27
Gambar 3.7	Skema pengujian (a) TGA (b) DSC	29
Gambar 3.8	Thermo Nicolet i510	30
Gambar 3.9	Pengujian FTIR (a) Proses analisis sampel	
	(b) Skema sederhana proses pengujian	32
Gambar 3.10	Zetasizer	33
Gambar 3.11	Ilustrasi gerak Brownian	34
Gambar 3.12	Karakteristik light scattering	36

Gambar 3.13	Prinsip Laser Doppler Electrophoresis	37
Gambar 3.14	Skema pengujian zeta potensial	38
Gambar 3.15	Stabilitas dispersi	39
Gambar 3.16	Alat pengujian zeta potensial (a) SZ-100 (b)	
	Peletakkan cuvet pada alat	40
Gambar 3.17	Contoh grafik zeta potensial	40
Gambar 3.18	Pelapisan pasta Al ₂ O ₃ @TiO ₂ core-shell pada kaca TCO dengan menggunakan	
	doctor blade	42
Gambar 3.19	Proses perendaman di dalam dye	42
Gambar 3.20	Hasil perendaman kaca TCO berlapis	
	Al ₂ O ₃ @TiO ₂ core-shell pada pewarna kulit	43
Gambar 3.21	Perakitan DSSC (a) Penumpukkan kaca TCO yang berlapis Al ₂ O ₃ @TiO ₂ <i>core-shell</i>	
	dan pewarna dengan kaca TCO berlapis	
G 1 2 22	grafit/platina (b) Sruktur sandwich DSSC	44
Gambar 3.22	SSC yang telah difabrikasi dengan struktur <i>sandwich</i>	45
Gambar 3.23	Pengujian IPCE (a) Skema pengujian (b) Set up alat pengujian di Laboratorium Fotonika	46
Gambar 3.24	Pengukuran arus dan tegangan di bawah	10
	cahaya matahari	47
Gambar 3.25	Ouantachrome Nova 1200e	48
Gambar 4.1	Hasil uji XRD serbuk Al ₂ O ₃ @TiO ₂ core-	40
Combor 12	Shell Hagil wii DSC/TCA gorbult Al O (a) grafilt	49
Gambal 4.2	Hasii uji DSC/ IGA selbuk Al ₂ O ₃ (a) gialik	
	450°C-1000°C	52
Gambar 4.3	Hasil uji FTIR serbuk Al ₂ O ₃ @TiO ₂ (a)	
	pada seluruh bilangan gelombang (b) pada	
	bilangan gelombang 640 cm ⁻¹ - 400 cm ⁻¹	55
Gambar 4.4	Distribusi ukuran partikel (a), (c), (e), dan	
	(g) hasil penelitian (b), (d), (f), dan (h) data	
	jurnal penelitian	60
Gambar 4.5	Grafik ukuran partikel serbuk Al ₂ O ₃ @TiO ₂	62

core-shell

Gambar 4.6	Ilustrasi struktur <i>core-shell</i> yang terbentuk		
Gambar 4.7	Grafik zeta potensial serbuk Al ₂ O ₃ @TiO ₂		
	core-shell	65	
Gambar 4.8	Spektrum IPCE serbuk Al ₂ O ₃ @TiO ₂ core-		
	shell	68	
Gambar 4.9	Hasil uji I-V (a) sampel suhu kalsinasi		
	450°C, 650°C, 850°C, 1050°C (b) sampel		
	suhu kalsinasi 1200°C	70	
Gambar 4.10	Hasil karakterisasi BET	73	
Gambar 4.11	Karakterisasi BET (a) data luas		
	permukaan (b) data volume dan ukuran		
	pori	76	
Gambar 4 12	Karakterisasi BET (a) data luas	10	
	permukaan (b) data volume dan ukuran		
	perindkaan (b) data volume dan dkuran	70	
	роп	/8	

DAFTAR TABEL

Hal
5
6
47
56
57
61
61
63
66
71
1
74

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Al₂O₃ merupakan senyawa oksida logam yang memiliki beberapa fasa peralihan dengan satu fasa yang stabil secara termodinamika, yaitu fasa α -Al₂O₃. Dalam penelitian ini terdapat dua fasa dari yaitu fasa γ -Al₂O₃ dan fasa α -Al₂O₃. Fasa γ -Al₂O₃ merupakan fasa yang termasuk dalam fasa peralihan dan memiliki energi pita celah sebesar 4,4 eV. Fasa α-Al₂O₃ sendiri memiliki energi pita celah sebesar 9,5 eV (Gangwar, dkk., 2015). Al₂O₃ kini banyak diaplikasikan dalam bentuk paduan dengan senyawa oksida logam yang lain, salah satu contohnya adalah paduan Al₂O₃ dengan TiO₂. Pemanfaatan paduan ini salah satunya adalah dalam bentuk struktur core-shell untuk modifikasi fotoelektroda DSSC dengan tujuan untuk meningkatkan performansi dari DSSC. Modifikasi dengan menambahkan logam oksida, seperti Al₂O₃, telah diakui sebagai cara yang efektif untuk meningkatkan efisiensi dari DSSC dengan mereduksi rekombinasi muatan di dalam struktur fotoanoda (Meidan, dkk., 2015). Salah satunya adalah kenaikan efisiensi DSSC menjadi 35% (Palomares, dkk., 2003).

Dalam penelitian ini dipilih senyawa metal oksida Al₂O₃ selain karena dapat mengurangi laju rekombinasi adalah karena Al₂O₃ juga memiliki kelebihan dari segi struktur kristal yang dimiliki. Struktur kristal dari Al₂O₃ adalah struktur kristal *perovskite*. Struktur kristal ini memiliki energi pita celah yang lebar, sehingga memiliki kemampuan absorpsi cahaya yang baik. Pada material *perovskite*, transportasi muatan listrik dapat terjadi dengan baik. Material ini memiliki energi ikatan eksiton (elektron*hole*) yang lemah, yang artinya eksiton tersebut dapat dipisahkan dengan cepat dan efisien, untuk menghasilkan muatan listrik yang dapat bergerak bebas. Beberapa penelitian yang telah dilakukan mengenai material *perovskite* sebagai material sel surya, yaitu Tsutome Miyasaka dan kelompoknya (2009) di Universitas Tokyo berhasil menggunakan *perovskite* halida timbal metalamonium pada sel PV dan mendapatkan efisiensi sebesar 3,8%, Nam Gyu

Park dan timnya (2011) dari Universitas Sungkyungkwan Korea Selatan berhasil meningkatkan efisiensi dan stabilitas fotovoltaik *perovskite* hingga 6,5%. Penelitian terbaru yang dilakukan oleh Yang di UCLA berfokus pada optimasi transportasi muatan, dengan cara memanipulasi jalur rekombinasi muatan pada antar muka (interface) *perovskite* lapisan tipis. Efisiensi yang berhasil didapat melalui penelitian ini mencapai 19,3% tanpa perlu adanya lapisan anti reflektif (Savage, 2014).

Sedangkan untuk fasa TiO₂ yang digunakan pada penelitian ini adalah fasa anatase dan rutile. TiO₂ rutile adalah fasa yang yang stabil secara termodinamika dan memiliki energi pita celah yang sesuai dengan penyerapan spektrum cahaya matahari. Sedangkan fasa anatase memiliki konduktivitas listrik dan kemampuan adsorbsi pewarna yang tinggi. Selain itu, fasa ini memiliki pita konduksi lebih tinggi 0,1 eV dari fasa rutile, sehingga nilai maksimum tegangan *open circuit*nya juga lebih besar (Lee, 2011)

Dalam perkembangan DSSC sendiri sudah terdapat beberapa penelitian yang telah dilakukan untuk meningkatkan performansi vang bertujuan mendapatkan efisiensi konversi energi listrik yang tinggi. Fabrikasi DSSC dengan rangkaian seri/paralel pada fraksi volume dan ukuran partikel TiO₂ anatase/rutile yang optimum (Randy, 2015). Optimalisasi fraksi volume TiO₂ terhadap efisiensi DSSC (Lestari, 2014). Fabrikasi DSSC berdasarkan fraksi volume TiO₂ anatase-rutile dengan Garcinia mangostana dan Rhoeo Spathacea sebagai dve fotosensitizer (Agustini, 2013). Efisiensi terbesar yang dapat dihasilkan dari masing-masing penelitian tersebut adalah 0,00786%, 0,076%, dan 0,037%. Dari beberapa penelitian tersebut telah dilakukan beberapa modifikasi dari DSSC, yaitu modifikasi dari pewarna atau dye yang digunakan, dari fabrikasinya (DSSC berstruktur bilayer dan rangkaian seri/paralel) dan dari fotoanoda (fraksi volume dari fasa semikonduktor yang digunakan). Oleh karena itu penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh dari struktur core-shell dari paduan TiO₂ dengan Al₂O₃ beserta fasa yang terbentuk akibat pengaruh variasi suhu kalsinasi terhadap efisiensi yang dihasilkan setelah DSSC hasil fabrikasi diuji.

1.2 Permasalahan

Permasalahan yang diangkat dalam tugas akhir ini antara lain:

- a. Bagaimana pengaruh suhu terhadap perubahan fasa Al₂O₃ dan TiO₂ pada sintesis Al₂O₃@TiO₂ *core-shell powder* dengan menggunakan metode sol-gel?
- b. Bagaimana pengaruh Al₂O₃@TiO₂ *core-shell powder* sebagai semikonduktor DSSC (*Dye Sensitized Solar Cell*) terhadap efisiensi konversi energi listrik?

1.3 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menjawab permasalahan yang telah dikemukakan, yakni:

- a. Mengetahui peranan suhu dalam perubahan fasa Al_2O_3 dan TiO_2 pada proses sintesis.
- b. Mengetahui pengaruh Al₂O₃@TiO₂ *core-shell powder* sebagai semikonduktor DSSC (*Dye Sensitized Solar Cell*) terhadap efisiensi konversi energi listrik.

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah yang digunakan dalam pelaksanaan tugas akhir ini adalah :

- a. *Dye* yang digunakan berasal dari ekstrak kulit buah manggis.
- b. Pelapisan TiO₂ pada kaca *transparent conducting oxide* (TCO) menggunakan metode *doctor blade*.
- c. Ketebalan dari pasta Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* yang dilapiskan pada kaca TCO dianggap kostan untuk semua sampel yaitu sebesar 0,5 μm (sama dengan tebal *scotch tape*).
- d. Lamanya perendaman kaca TCO yang terlapisi oleh pasta Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* pada pewarna kulit manggis dibuat konstan, yaitu selama 12 jam.
- e. Pada proses sintesis Al₂O₃@TiO₂ core-shell powder menggunakan 5 variasi suhu, yaitu 450°C, 650°C, 850°C, 1050°C dan 1200°C.

"Halaman ini memang dikosongkan"

BAB II DASAR TEORI

2.1 Aluminium Oksida (Al₂O₃) (Gangwar, dkk., 2015)

Al₂O₃ atau alumina merupakan satu dari banyak nanomaterial yang banyak digunakan baik di bidang penelitian maupun industri. Nano-Al₂O₃ relatif bersifat keras, sangat *inert* terhadap lingkungan, stabil pada suhu tinggi, isolator listrik dan memiliki luas permukaan yang tinggi. Berdasarkan beberapa sifat ini, Al₂O₃ dapat diaplikasikan sebagai adsorben, pelapis permukaan, material tahan listrik dan panas, *advanced ceramics*, material dielektrik pada *microwave*, dan sebagainya.

Al₂O₃ memiliki beberapa struktur kristal dalam beberapa fasa peralihan, seperti γ -, δ -, θ -, t-, σ -, κ -, dan η -Al₂O₃ dengan fasa yang stabil secara termodinamika adalah α -Al₂O₃. Dari beberapa fasa ini, masing-masing memiliki nilai energi pita celah yang berbeda yang mana sangat berhubungan dengan aplikasi yang lebih spesifik untuk setiap fasa nantinya. Berikut ini data dari transisi Al₂O₃ dengan struktur kristal serta energi pita celah yang dimiliki.

Alumina polymorphs	Struktur kristal	Nilai energi pita celah (eV)
α -Al ₂ O ₃	Hexagonal	9,5
γ-Al ₂ O3	Kubik	4,40
δ-Al ₂ O ₃	Tetragonal	-
θ -Al ₂ O ₃	Monoklinik	5,04
1-Al ₂ O ₃	Orthorhombik	3,00
к-Al ₂ O ₃	Orthorhombik	5,49
σ-Al ₂ O ₃	kubik	-

Tabel 2.1 Data beberapa transisi alumina polymorphs (Gangwar,
dkk., 2015)

Beberapa fasa berbeda dari Al₂O₃ secara umum diperoleh dari dehidrasi/dekomposisi dari struktur kristal orthorhombik dari aluminium hidroksida. Persamaan stoikiometrik Al₂O₃ dari

beberapa fasa dapat dideskripsikan dengan urutan di bawah ini, yang mana berdasarkan variasi dari suhu kalsinasi AlOOH (boehmite):

Alooh \rightarrow a-Al₂O₃ \rightarrow γ -Al₂O₃ \rightarrow δ -Al₂O₃ \rightarrow θ -Al₂O₃ \rightarrow α -Al₂O₃

Berikut ini merupakan data suhu dimana struktur Al₂O₃ *polymorphs metastabil* bertransformasi menjadi fasa yang lain.

urr., 2015)		
Fasa (struktur)	Suhu transformasi (°C)	Transformasi ke
η (kubik)	600-800	δ (tetragonal)
χ (kubik)	650-750	κ (orthorhombik)
γ (kubik)	700-800	θ (monoklinik)
κ (orthorhombik)	900-1050	α (heksagonal)
δ (tetragonal)	900-1000	θ (monoklinik)
θ (monoklinik)	1000-1100	α (heksagonal)
α (heksagonal)	2072	Liquid

Tabel 2.2 Data transformasi dari Al₂O₃ *polymorphs* (Gangwar, dkk., 2015)

Pada penelitian ini terdapat 2 macam fasa dari Al₂O₃, yaitu γ -Al₂O₃ dan α -Al₂O₃. Untuk fasa γ -Al₂O₃, tidak seperti bentuk transisi yang lain, fasa ini merupakan material industri yang sangat penting dengan aplikasi pada keramik, katalis, dan adsorben. Sedangkan untuk fasa α -Al₂O₃ biasanya digunakan sebagai substrat dalam penumbuhan lapisan tipis untuk aplikasi mikroelektrik. α -Al₂O₃ *nanopowder* memiliki potensi yang besar pada aplikasi yang mana membutuhkan kekuatan material yang tinggi, pada bahan keramik elektronik dan sensor elektrokimia.

2.2 Titanium Dioksida (TiO₂)

Secara umum TiO_2 memiliki tiga struktur kristal yaitu anatase, rutile dan brookite tampak pada gambar 2.1.



Gambar 2.1 Nanokristal TiO₂ (a) Anatase (b) Rutile (c) Brookite (*http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.htm*)

Anatase merupakan fasa TiO₂ yang terbentuk ketika dikalsinasi pada suhu rendah, fasa ini memiliki struktur tetragonal dengan densitas sebesar 3830 kg/m³. Untuk fase rutile didapatkan ketika dikalsinasi pada suhu tinggi, fase ini memiliki struktur tetragonal dengan densitas sebesar 4240 kg/m³. Sedangkan brookite merupakan fasa yang sulit ditemukan, fasa brookite memiliki struktur rhombohedral dengan densitas sebesar 4170 kg/m³ (Diebold, 2002). Transisi perubahan fasa anatase ke fasa rutile terjadi pada suhu antara 600°C – 700°C (Avci, dkk., 2009).

Fasa TiO₂ anatase lebih fotoaktif dibandingkan dengan fasa rutile, hal ini dikarenakan luas permukaan anatase lebih besar daripada rutile sehingga sisi aktif anatase lebih besar dibandingkan yang dimiliki rutile. Sedangkan fasa brookite merupakan fasa yang paling tidak stabil (Narayan, 2011). TiO₂ pada fasa anatase umumnya stabil pada ukuran partikel kurang dari 11 nm, fasa brookite pada ukuran partikel 11 – 35 nm, dan fasa rutile di atas 35 nm (Zhang, dkk., 2000).

Dalam aplikasi semikonduktor untuk dye sensitized solar cell, semikonduktor oksida merupakan jantung dari DSSC itu

sendiri, karena semikonduktor oksida digunakan untuk mengkonversi energi cahaya matahari menjadi energi listrik. Ukuran partikel semikonduktor oksida yang digunakan harus dalam skala nano, karena jika ukuran partikel dalam skala nano maka luas permukaan partikel secara keseluruhan akan semakin besar, sehingga menaikkan jumlah pewarna yang terserap dan akan menaikkan jumlah cahaya yang terabsorbsi dan membuat efisiensi DSSC akan meningkat.

TiO₂ merupakan semikonduktor oksida yang sering digunakan, karena TiO₂ memiliki memiliki energi pita celah yang besar (>3,00 eV) sehingga mampu menyerap energi foton pada sebagian besar spektrum cahaya matahari (Yuwono, dkk., 2011). Pita celah dari TiO₂ rutile adalah 3,0 eV setara dengan energi cahaya dengan panjang gelombang 413 nm, sedangkan energi pita celah dari TiO₂ anatase adalah 3,2 eV setara dengan energi cahaya dengan panjang gelombang 388 nm (Kalyanasundaram dan Grätzel, 1998 dalam Narayan, 2011).

Titanium dioksida merupakan semikonduktor oksida yang memiliki stabilitas kimia yang baik dibawah sinar cahaya tampak (Luque dkk, 2003 dalam Narayan, 2011). Pita konduksi dari titanium dioksida sangat cocok untuk pewarna antosianin, dimana hal ini mempengaruhi injeksi elektron dari molekul pewarna ke dalam semikonduktor oksida (Kay dan Grätzel, 1996).

2.3 Metode Sol-Gel

Metode sol-gel merupakan salah satu metode sintesis nanopartikel yang cukup sederhana dan mudah. Metode ini merupakan salah satu "*wet method*" atau metode basah. Hal ini dikarenakan pada prosesnya melibatkan larutan sebagai media. Pada metode sol-gel, larutan akan mengalami perubahan fasa menjadi sol (koloid yang mempunyai padatan tersuspensi dalam larutannya) dan kemudian menjadi gel (koloid tetapi mempunyai fraksi solid yang lebih besar daripada sol) (Phumying, dkk., 2010). Berkaitan dengan sintesis nanokomposit Al₂O₃-TiO₂, pada beberapa penelitian telah digunakan beberapa metode sintesis, antara lain sintesis sol-gel, sintesis hidrotermal, sintesis *microwave-combustion*, deposisi uap kimia, dan metode *spin coating*. Diantara beberapa metode tersebut, metode sol-gel merupakan metode terbaik yang memungkinkan untuk dapat mengatur proses pencampuran molekular. Karena metode ini dalam prosesnya melibatkan larutan sebagai media, maka terdapat beberapa keunggulan yang dimiliki dalam hal kemurnian, kehomogenan, kemudahan proses dan pengaturan komposisi.

Melalui proses sol-gel, proses penumbuhan dari partikel TiO₂ dan Al₂O₃ dapat secara efektif dikontrol melalui proses hidrolisis dan kondensasi dari garam titanium dan aluminum dalam media cair (Ahmed dan Abdel-Messih, 2010). Selain itu, metode ini juga memberikan keuntungan dalam hal biaya yang murah, proses pencampuran terjadi pada skala molekular, dan kemungkinan untuk dapat mengontrol komposisi dan struktur (Meidan, dkk., 2015). Oleh karena itu dalam penelitian ini, metode sol-gel digunakan dalam mensintesis nanokomposit Al₂O₃@TiO₂ core-shell powder.

2.4 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 (Wongcharee, dkk., 2007). DSSC memiliki kelebihan dibandingan dengan sel surya konvensional yaitu ramah lingkungan, biaya pembuatannya murah dan mudah serta mempunyai performansi yang tinggi (Lee, dkk., 2011). Efisiensi DSSC tergantung dengan tingkat penyerapan spektrum cahaya oleh pewarna dan pelekatan pewarna pada permukaan semikonduktor. Prinsip kerja Dye-sensitized Sollar Cell (DSSC) menggabungkan tiga proses yang berbeda yaitu eksitasi fotosensitizer oleh foton, pemanfaatan pita konduksi, reaksi redoks pada larutan elektrolit (Akhlus, 2007).



Gambar 2.2 Prinsip kerja dan skema tingkatan energi DSSC

Siklus kerja Dye sensitized solar cell ditunjukkan pada gambar 2.2. Foton akan diserap oleh molekul pewarna yang ada di permukaan semikonduktor titanium dioksida dan elektron akan tereksitasi (D^{*}) dari tingkat Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) ke tingkat Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) ketika molekul pewarna menyerap sejumlah foton dengan energi yang sesuai. Setelah itu elektron akan diinjeksikan ke semikonduktor titanium dioksida dan meninggalkan pewarna (D⁺). Kemudian elektron menuju kontak pada sisi bagian belakang yang terbuat dari transparent conducting oxide (TCO) (elektroda negatif/anoda), dari TCO elektron menuju ke sirkuit eksternal dan akhirnya menuju ke elektroda lawan (elektroda positif/katoda). Setelah dari elektroda lawan, elektron ditransfer ke elektrolit triiodide dan menghasilkan iodine, siklus ditutup dengan proses reduksi yang dialami pewarna yang teroksidasi oleh iodine dalam elektrolit (Halme, 2002).

Berikut adalah siklus operasi pada DSSC dalam bentuk reaksi kimia.

Anode:
$$D+hv \rightarrow D^*$$
 (2.1)

$$D^* + TiO_2 \to D^+ + e_{cb}^-(TiO_2)$$
 (2.2)

$$2D^+ + 3I^- \rightarrow 2D + I_3^- \tag{2.3}$$

Katode :
$$I_3^- + 2e^-(katalis) \rightarrow 3I^-$$
 (2.4)

Selain reaksi kimia di atas, terdapat beberapa reaksi yag tidak diinginkan. Reaksi ini akan menurunkan efisiensi dari sel yaitu rekombinasi dari elektron yang terinjeksi dengan pewarna teroksidasi seperti pada persamaan (2.5) atau pasangan redoks yang teroksidasi pada permukaan TiO₂ seperti pada persamaan (2.6) (Nazeeruddin, dkk., 2011).

$$D^{+}_{(\text{terserap})} + e^{-}_{(\text{TiO2})} \longrightarrow D_{(\text{terserap})}$$
 (2.5)

$$I_3 + 2. e^{-}_{(TiO2)} \longrightarrow 3I^{-}_{(anoda)}$$
 (2.6)

2.5 Performansi DSSC

Performansi dari *dye sensitized solar cell* dapat diketahui dengan menggunakan kurva arus-tegangan (I-V) seperti gambar 2.3. Kurva I-V ini didapatkan dengan cara mengukur arus dan tegangan yang dihasilkan DSSC ketika disinari oleh matahari.



Gambar 2.3 Kurva arus-tegangan (I-V) pada DSSC (Ito, dkk., 2007)

Untuk mengukur arus short circuit (Isc) dan tegangan open circuit (Voc), digunakan rangkaian listrik ekuivalen vang ditunjukkan oleh gambar 2.4. A adalah posisi multimeter untuk mengukur arus dan V adalah posisi multimeter untuk mengukur Pada pengukuran dan tegangan. arus tegangan untuk mendapatkan kurva I-V, nilai yang diubah adalah hambatanya (R). Ketika hambatan yang diberikan maksimal maka tegangannya bernilai maksimal (Voc) dan nilai arusnya mendekati 0, sedangkan apabila hambatan yang diberikan nilainya minimal maka arusnya menjadi maksimal (Isc) dan tegangannya mendekati 0. Hal tersebut memenuhi hukum Ohm yang ditunjukkan oleh persamaan berikut,

$$V = I.R \tag{2.7}$$

Dengan:

V = tegangan (volt)
I = arus (ampere)
R = hambatan (
$$\Omega$$
)



 $\label{eq:Gambar 2.4} \begin{array}{l} \mbox{Rangkaian listrik ekuivalen untuk mengukur } I_{sc} \ dan \\ V_{oc} \ pada \ DSSC \end{array}$

Dari kurva I-V (Gambar 2.3) 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. Untuk mengetahui nilai *fill factor* (FF) dapat menggunakan persamaan berikut,

$$FF = \frac{V_{MP} \times I_{MPP}}{V_{oc} \times I_{sc}}$$
(2.8)

Dengan:

V _{MPP}	= tegangan pada saat daya maksimal/maximum power
	<i>point</i> (volt)
Impp	= arus pada saat daya maksimal/maximum power point
	(ampere)
Voc	= tegangan pada saat hambatan maksimal (volt)
Isc	= arus pada saat hambatan minimal (ampere)

Semakin tajam siku kurva I-V, maka nilai FF semakin mendekati 100% yang artinya unjuk kerja sel surya semakin baik dan efisiensi semakin tinggi. Akan tetapi ketika sel surya memiliki hambatan seri yang besar maka nilai *fill factor* dan arus dari sel surya tersebut akan kecil dan membuat antara arus dan

tegangan yang dihasilkan memiliki hubungan yang linier (Gambar 2.5).



Gambar 2.5 Pengaruh hambatan seri terhadap arus-tegangan (*PV* education.org)

Nilai FF juga dapat menghitung daya listrik maksimum (P_{max}) yang dihasilkan oleh DSSC dengan persamaan (2.9). Kemudian untuk mengetahui efisiensi (η) dari DSSC dapat menggunakan persamaan (2.10).

$$P_{MAX} = V_{oc} \ x \ I_{sc} \ x \ FF \tag{2.9}$$

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{cahaya} x A} x \ 100\% \tag{2.10}$$

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/m²). Satu lux setara dengan0,0079 W/m²
- A = luas permukaan DSSC (m^2)

2.6 Pengujian Unjuk Kerja DSSC

DSSC yang telah difabrikasi kemudian diuji *incident photon* to current conversion efficiency (IPCE) dan diuji arus tegangan keluarannya. IPCE merupakan parameter untuk menentukan efisiensi konversi cahaya pada DSSC. IPCE digunakan untuk mengukur seberapa efektif konversi foton menjadi arus yang mengalir pada DSSC. IPCE akan bernilai 100% ketika semua foton menghasilkan pasangan elektron-*hole*. Namun pada kenyataannya IPCE selalu kurang dari 100% karena adanya refleksi foton, penyerapan elektron yang tidak sempurna oleh semikonduktor dan rekombinasi dalam semikonduktor. Untuk menghitung nilai IPCE digunakan persamaan (2.11).

$$IPCE \ [\%] = \frac{1240 \ [eV.nm] \ x \ J_{sc} \ [\mu A/cm^2)]}{\lambda \ [nm] \ x \ P_{cahaya} \ [\mu W/cm^2)]}$$
(2.11)

Dengan:

1240	= konstanta faktor konversi cahaya ke arus
т	1 4

 J_{sc} = kerapatan arus

 λ = panjang gelombang yang diubah-ubah pada monokromator

 P_{cahaya} = daya yang diukur pada setiap panjang gelombang

2.7 Struktur Core-Shell Pada DSSC

Dalam DSSC, molekul pewarna diserap oleh lapisan permukaan dari TiO₂ porous. Nantinya cahaya tampak akan diserap oleh *sensitizer dye* untuk menghasilkan elektron yang tereksitasi. Injeksi elektron dari *dye* ke pita konduksi dari TiO₂ diikuti oleh regenerasi dari *dye* oleh pasangan redoks I/I_3 ⁻. Efisiensi operasi dari DSSC ini salah satunya dipengaruhi dengan meminimalisir kemungkinan terjadinya rekombinasi elektron. Terdapat dua kemungkinan rekombinasi yang dapat terjadi, yaitu elektron yang telah tereksitasi dengan molekul *dye* yang teroksidasi atau dengan pasangan redoks yang telah teroksidasi (Ganapathy, dkk., 2010). Oleh karena itu, beberapa strategi telah dikembangkan untuk menurunkan laju dari rekombinasi ini, salah satunya dengan cara mengimplementasi struktur *core-shell* pada elektroda-oksida logam. Struktur *core-shell*, dimana potensial pita konduksi dari *shell* memiliki nilai yang lebih negatif daripada *core*, akan membuat elektron tetap dapat terinjeksi sekaligus memberikan penghalang yang signifikan agar proses rekombinasi dapat dihambat (Knauf, dkk., 2015). Struktur *core-shell* ini memiliki dua kemunginan untuk formasinya, yaitu oksida logam sebagai *core* atau dapat juga oksida logam sebagai *shell*. Gambar 2.6 ini merupakan contoh gambar dari struktur *core-shell* pada DSSC dengan TiO₂ sebagai *core* dan Al₂O₃ sebagai *shell*.



Gambar 2.6 Diagram skematik dari pita energi dan proses transfer elektron yang terjadi pada TiO₂-*dye*elektrolit pada DSSC (Ganapathy, dkk., 2010)

Penggunaan lapisan insulasi Al_2O_3 ini memiliki pita konduksi yang lebih tinggi dibandingkan dengan TiO₂. Selain itu IEP (*isoelectric point*) Al_2O_3 memiliki nilai yang lebih tinggi daripada TiO₂. Hal ini akan membuat proses adsorpsi *dye* menjadi lebih tinggi, yang mana akan berdampak pada peningkatan absorpsi cahaya (Ganapathy, dkk., 2010).

Sedangkan pada gambar 2.7, merupakan struktur *core-shell* dengan elektroda (TiO₂) sebagai *shell* dengan bagian *core* adalah SiO_2 (sebagai oksida logam).



Gambar 2.7 Skema ilustrasi dari hamburan cahaya oleh (a) TiO₂-NP (b) STCS-NP (Son, dkk., 2013)

Akan tetapi pada struktur *core-shell* ini lebih menekankan perannya sebagai penghambur cahaya daripada sebagai penghambat rekombinasi elektron. Syarat agar hamburan cahaya dapat terjadi dari struktur *core-shell* oksida logam-elektroda adalah indeks bias *core* memiliki nilai yang lebih rendah daripada nilai indeks bias *shell*. Pada gambar 2.7, pemantulan yang dimiliki oleh TiO₂ (n = 2,49) lebih tinggi daripada SiO₂ (n = 1,47), yang mana mengakibatkan peningkatan pada efisiensi hamburan. Beberapa material penghambur cahaya (LSMs/*Light-scaterring materials*) dengan nilai indeks bias yang berbeda, antara lain TiO₂, SiO₂, dan Al₂O₃. LSMs ini diharapkan dapat meningkatkan absorpsi cahaya di dalam elektroda kerja (Son, dkk., 2013).

Gambar 2.7 ini merupakan gambar ilustrasi dari lintasan hamburan cahaya dari TiO₂ dan SiO₂/TiO₂ *core-shell* (STCS-NP) berdasarkan optikal geometri. Cahaya datang dipantulkan dengan cara yang sama baik pada TiO₂ maupun pada STCS-NP. Akan tetapi pada gambar 2.7b, pembiasan cahaya terjadi pada STC-NP yang menyebabkan terjadinya *internal reflection*. Hal ini disebabkan oleh perbedaan indeks bias antara *core* dan *shell*. Dari

adanya *internal reflection* ini akan memperkuat terjadinya *backscattering*. Hal ini menggambarkan bahwa struktur dari STCS-NP berkontribusi pada peningkatan efisiensi hamburan (Son, dkk., 2013). Hamburan cahaya akibat struktur STCS-NP ini akan menyebabkan cahaya akan lebih lama berada dalam partikel sampel sehingga penyerapan foton oleh *dye* akan semakin tinggi dan akan berdampak pada efisiensi DSSC yang akan menjadi lebih tinggi. Dan jika dibandingkan STCS-NP ini dengan struktur Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* yang disintesis dalam penelitian ini, dimana indeks bias dari Al₂O₃ (n = 1,76) (Svensson, 2010) memiliki nilai yang lebih rendah daripada indeks bias TiO₂. Maka struktur *core-shell* ini juga akan memberikan dampak sebagai penghambur cahaya seperti halnya SCTS-NP.

2.8 Performansi DSSC dengan Modifikasi Fotoanoda

Dalam penelitian ini akan dilakukan upava untuk meningkatkan efisiensi dari DSSC dengan modifikasi fotoanoda menggunakan lapisan logam oksida. Secara teori, pelapisan logam oksida seperti Al₂O₃ pada fotoanoda akan menghambat proses rekombinasi elektron (Meidan, dkk., 2015). Proses rekombinasi adalah suatu proses dimana elektron vang diinjeksikan dari dye ke pita konduksi TiO₂ mengalir kembali ke *dve*, merupakan salah satu fenomena yang banyak terjadi pada sel surva DSSC sehingga perolehan efisiensi menjadi rendah (Saehana dan Muslimin, 2003). Dari bebeberapa penelitian yang telah dilakukan terdapat 4 mekanisme kerja dan fungsi dari Al₂O₃ yang dilapiskan pada TiO₂, yaitu: (Terranova dan Bowler, 2011)

a. Lapisan Al₂O₃ berfungsi sebagai penghalang yang memperlambat seluruh dari reaksi transfer elektron pada interface. Berdasarkan hal ini, maka ketika terjadi injeksi elektron ke dalam semikonduktor, lapisan ini akan memperpanjang dari waktu injeksi. Peristiwa ini akan mengurangi atau memperlambat reaksi rekombinasi pada TiO₂/dve dan TiO₂/elektrolit vang akan mana pada pengurangan berpengaruh loss. membawa konsentrasi yang lebih tinggi dalam lapisan TiO2, dan alhasil akan menyebabkan nilai energi Fermi dan voltase dari *open circuit* (V_{oc}) menjadih lebih tinggi pula.

- b. Lapisan Al_2O_3 akan menghasilkan suatu momen dipol pada oksida/oksida *interface*, atau yang disebut sebagai efek dipol permukaan, yang mana mempengaruhi pergeseran positif dari pita konduksi dan menghasilkan nilai V_{oc} yang lebih tinggi. Momen dipol telah ditemukan pada tindakan dimana beberapa oksida yang digunakan untuk melapisi elektroda TiO₂, dan potensi hubungan telah ditemukan antara sifat isoelektrik dari lapisan oksida dan pengaruhnya terhadap perubahan V_{oc} .
- c. Lapisan Al₂O₃ berfungsi untuk pasivasi permukaan dari TiO₂, yang mana bertanggung jawab pada rekombinasi dari elektron yang diinjeksi dengan *dye* atau pasangan redoks.
- d. Peningkatan performansi dari DSSC timbul dari peningkatan adsorpsi terhadap *dye* akibat adanya lapisan Al₂O₃. Berdasarkan mekanisme ini, jika lapisan logam oksida yang digunakan terlalu tebal, maka akan menyebabkan penurunan dari *photocurrent* (I_{ph}) dan hal ini akan berhubungan terhadap penurunan efisiensi. Sehingga utuk memaksimalkan nilai efisiensi, maka perlu dilakukan optimasi terhadap ketebalan lapisan oksida yang akan digunakan, yaitu antara 0,1 sampai 12 nm.

Dari keempat mekanisme tersebut, dalam penelitian ini akan lebih dibahas mengenai pengaruh dari lapisan Al₂O₃ sebagai lapisan penghalang yang memperlambat terjadinya proses rekombinasi elektron. Perlambatan proses rekombinasi akibat penambahan lapisan oksida sendiri dapat dilakukan dengan beberapa cara, yaitu: (Matt, dkk., 2006)

- a. Menghasilkan energi penghalang yang dapat meningkatkan pemisahan fisik antara elektron fotoinjeksi dan oksidasi redoks dalam elektrolit.
- b. Membentuk suatu terowongan penghalang agar elektron terkumpul dalam inti dari lapisan nanopartikel.

c. Adanya pusat pasivasi rekombinasi yang diakibatkan dari adanya lapisan oksida.

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

Gambar 3.1 merupakan diagram alir penelitian yang dilakukan:





Gambar 3.1 Skema diagram alir penelitian

3.1 Persiapan Alat dan Bahan

Pada penelitian ini alat yang digunakan adalah *crucible*, spatula, pipet, gelas ukur, gelas beker, mortar, *furnace, hot plate Yellow* MAG HS7, *magnetic stirrer*, dan timbangan digital.

Bahan yang dibutuhkan untuk sintesis Al₂O₃@TiO₂ core-shell powder adalah Aluminum trichloride (AlCl₃), Titanium

tetrachloride (TiCl₄), ethanol, ammonia (NH₄OH), Tween 80 dan aquades. Bahan yang dibutuhkan untuk ekstraksi *dye* adalah alcohol 96%, dan bubuk kulit manggis. Sedangkan bahan yang dibutuhkan untuk fabrikasi DSSC adalah adalah CH₃COOH 98%, Triton X-100 (Merck), PEG MW 4000 (Brataco), *chloroform*, *acetonitril* (Hypersolv), *potassium iodide* (KI), iodine (I₂), kaca *transparent conductive oxide* (TCO), dan *scotch tape*.



Gambar 3.2 Alat dan bahan yang digunakan (a) Beberapa alat yang digunakan dalam fabrikasi DSSC (b) Kulit manggis sebagai bahan yang digunakan sebagai *dye*

3.2 Ekstraksi Pewarna Kulit Manggis

Pada penelitian ini, bahan pewarna alami (*dye*) yang digunakan adalah kulit manggis. Kulit manggis dikeringkan pada temperatur 80°C menggunakan *furnace* selama 10 jam. Kemudian kulit manggis yang sudah kering dihaluskan menggunakan blender hingga menjadi bubuk (Gambar 3.3a). Sebanyak 10 gram bubuk kulit manggis dilarutkan dalam 50 ml alkohol 96%. Selanjutnya larutan tersebut diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada temperatur 60°C selama 30 menit (Gambar 3.3b). Larutan tersebut disimpan di dalam botol gelap selama 7 hari kemudian disaring (Gambar 3.3c).


Gambar 3.3 Ekstraksi pewarna kulit manggis (a) Bubuk kulit manggis (b) Proses pengadukan dengan *magnetic stirrer* (c) Penyaringan ekstrak kulit manggis

3.3 Sintesis Al₂O₃@TiO₂ Core-Shell Powder dengan Metode Sol-Gel

Al₂O₃@TiO₂ core-shell powder disintesis menggunakan metode sol-gel. Metode sol-gel merupakan metode terbaik yang memungkinkan untuk dapat mengatur proses pencampuran molekular. Karena metode ini dalam prosesnya melibatkan larutan sebagai media, maka terdapat beberapa keunggulan yang dimiliki dalam hal kemurnian, kehomogenan, kemudahan proses dan pengaturan komposisi. Melalui proses sol-gel, proses penumbuhan dari partikel TiO2 dan Al2O3 dapat secara efektif dikontrol melalui proses hidrolisis dan kondensasi dari garam titanium dan aluminum dalam media cair (Ahmed dan Abdel-Messih, 2010). Selain itu, metode ini juga memberikan keuntungan dalam hal biaya yang murah, proses pencampuran terjadi pada skala molekular, dan kemungkinan untuk dapat mengontrol komposisi dan struktur (Mei, dkk., 2015). Dalam sintesis ini, dibuat terlebih dahulu dua larutan yang berbeda, vaitu:

- a. Larutan A: 0,04 mol AlCl₃ dicampur dengan ethanol hingga menghasilkan 50 ml larutan.
- b. Larutan B: 0,01 mol TiCl₄ dicampur dengan ethanol hingga menghasilkan 50 ml larutan.

Setelah kedua larutan dibuat, mula-mula larutan ammonia 28% sebanyak 20 ml ditambahkan secara perlahan (tetes demi tetes) pada larutan A, yaitu dengan *rate* 2,5 ml setiap menit. Campuran kedua larutan ini akan membentuk Al₂O₃ sol yang berwarna putih dan tidak tembus pandang. Proses pencampuran ini diikuti oleh pengadukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 60 rpm selama 1 jam. Setelah itu larutan B ditambahkan secara perlahan (tetes demi tetes) pada campuran larutan A dan ammonia, serta 1 vol% Tween 80 ditambahkan sebagai dispersan. Setelah diaduk selama 1 jam, campuran larutan tersebut akan menghasilkan struktur *core-shell* yang diakibatkan dari hidrolisis dan kondensasi dari TiCl₄ dan deposisi dari TiO₂ pada Al₂O₃ *core*.

Pada tahap akhir, hasil endapan dicuci dengan akuades dan ethanol sebanyak 5 kali. Endapan yang telah dicuci dikeringkan pada suhu 200°C selama 2 jam di atas *hot plate*. Setelah itu dikalsinasi pada suhu 450°C, 650°C, 850°C, 1050°C dan 1200°C selama 1 jam di dalam *furnace*. Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* yang dihasilkan dari proses kalsinasi dihaluskan menggunakan mortar. Gambar 3.4 merupakan hasil sintesis yang belum dikalsinasi.



Gambar 3.4 Sampel sebelum dikalsinasi

3.4 Pengujian XRD Al₂O₃@TiO₂ Core-Shell Powder

Al₂O₃@TiO₂ *core-shell powder* yang telah disintesis kemudian diuji *X-ray diffraction* (XRD). XRD merupakan alat uji material yang memanfaatkan hamburan sinar-X untuk mengetahui ukuran kristal sekaligus fasa Al₂O₃@TiO₂ *core-shell powder* yang telah disintesis.

Gambar 3.5 menunjukkan bahwa sampel yang diuji diletakkan tepat di tengah dan kemudian disinari sinar-X. Saat pengujian, sampel akan berputar dari sudut terkecil sampai dengan sudut terbesar menurut pengaturan yang diinginkan. Sinar X yang ditembakkan pada sampel uji akan mengalami hamburan setelah bertumbukan dengan kristal dari sampel uji. Pengujian XRD ini menggunakan alat Philips X'pert MPD (30 kV, 40 MA) yang terdapat di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi ITS (gambar 3.6) dengan radiasi panjang gelombang Cu-K α pada sudut 10° sampai dengan 80°.



Gambar 3.5 Skema pengujian XRD

Grafik karakteristik sampel yang diuji berupa besar intensitas terhadap sudut difraksi (2θ). Dari sudut difraksi dapat diketahui fasa material yang terbentuk di dalam sampel uji. Untuk mengidentifikasi fasa yang terbentuk berdasarkan uji XRD digunakan *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) 21-1272 dan 21-1276 untuk TiO₂ fasa anatase dan fasa

rutile serta JCPDS 42-1468 untuk Al₂O₃. Intensitas yang tinggi pada sudut difraksi tertentu menunjukkan bahwa material yang terkandung dalam sampel uji bersifat kristalin. Sebaliknya intensitas yang rendah pada sudut difraksi tertentu menunjukkan bahwa material yang terkandung dalam sampel uji bersifat *amorf*.



Gambar 3.6 XRD Philips X'pert MPD

3.5 Pengujian DSC/TGA Serbuk Al₂O₃

DSC/TGA (*Differential Scanning Calorimetry/ Thermogravimetric Analysis*) adalah pengujian termal yang dilakukan untuk memvalidasi terjadinya transformasi fasa dari hasil pengujian XRD yang sebelumnya telah dilakukan pada sampel Al₂O₃ murni. Pengujian ini dilakukan dengan memanaskan sampel hingga mencapai suhu 1000°C dengan *heating rate* sebesar 10°C/menit.

Pengujian DSC ini mengukur perbedaan laju aliran panas antara sampel yang diuji dengan sampel *inert* (referensi) sebagai fungsi waktu dan suhu (gambar 3.7a). Nantinya pada hasil uji

DSC ini akan didapatkan kurva berwarna merah yang menandakan terjadinya proses endotermik dan eksotermik pada sampel selama proses pemanasan sebagai fungsi dari suhu ataupun waktu. Reaksi eksotermik (grafik cembung) merupakan reaksi yang menandai bahwa pada suhu tersebut sampel mengalami transformasi fasa dan kristalisasi (Singh, 2013). Sedangkan pengujian TGA (kurva hitam) digunakan untuk mengetahui perubahan massa pada sampel selama dipanaskan (gambar 3.7b). Pada pengujian TGA ini terdapat electronic *microbalance*, dimana gaya gravitasi dari sampel secara kontinou disamakan dengan elektromagnetik akan gava (http://pg.gda.pl/info/polimery). Perubahan ketika terjadi transformasi fasa, tidak selalu terjadi pengurangan atau penambahan massa saja. Hal ini bergantung pada densitas yang dimiliki oleh masing-masing fasa.





(b)

Gambar 3.7 Skema pengujian (a) TGA (b) DSC (http://pg.gda.pl/info/polimery)

3.6 Pengujian FTIR Al₂O₃@TiO₂ Core-Shell Powder

Fourier Transform Infra Red (FTIR) adalah suatu pengujian material dengan menggunakan spektroskopi inframerah. Cara kerja dari FTIR adalah dengan meradiasikan sinar inframerah ke sampel yang ingin diuji. Sinar inframerah inilah yang nantinya diserap atau diteruskan oleh sampel sehingga akan ada perbedaan intensitas spektrum yang ditangkap oleh detektor. Spektrum inilah yang akan diolah dengan menggunakan *Fourier Transform* sehingga dihasilkan grafik cahaya yang ditansmisikan terhadap bilangan gelombang. Dari grafik tersebut, karakteristik material dapat diketahui. Pengujian FTIR pada Al₂O₃@TiO₂ *core-shell powder* dilakukan untuk mengetahui ikatan kimia yang terjadi antara unsur Ti, O dan Al (Ti-O-Al). Sehingga dapat dipastikan bahwa sampel memiliki struktur *core-shell* sesuai dengan yang diharapkan.

Pengujian ini menggunakan alat Thermo Nicolet i510 (Gambar 3.8) yang terdapat di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi ITS. Pada pengujian ini, sekitar 1 gram bubuk sampel diletakkan di atas tempat sampel kemudian ditekan hingga permukaannya rata. Grafik yang dihasilkan dapat dilihat di komputer. Namun, apabila grafik tidak ditampilkan pada komputer maka sampel bubuk harus diratakan dan ditekan kembali agar grafik dapat ditampilkan dengan baik.



Gambar 3.8 Thermo Nicolet i510

Secara umum pengujian FTIR ini terdiri dari lima proses instrumental untuk melakukan analisis pada sampel (Thermo Nicolet Corporation, 2001), antara lain:

- a. Sumber cahaya: energi inframerah diemisikan dari suatu sumber *black-body* yang berpijar. Berkas ini akan melalui suatu bukaan yang akan mengatur besarnya energi input untuk sampel
- b. Interferometer: berkas akan memasuki interferometer dimana *spectral encoding* dilakukan.
- c. Sampel uji: berkas akan mengenai sampel uji, dimana akan ada yang diserap dan ditransmisikan. Dari hal inilah akan membedakan sampel yang satu dengan. Hal ini dikarenakan karakteristik yang unik dari sampel akan menghasilkan frekuensi yang diserap dan ditransmisikan berbeda-beda.
- d. Detektor: berkas yang ditransmisikan ini nantinya akan melalui detektor untuk proses pengkukuran akhir. Detektor yang digunakan didesain khusus untuk mengukur atau menangkap sinyal interferogram tertentu.
- e. Komputer: sinyal hasil pengukuran didigitalkan dan dikirim ke komputer dimana akan diproses dengan menggunakan *Fourier transformation*. Sehingga akan dihasilkan informasi spektrum inframerah dari sampel untuk bisa diinterpretasikan sesuai kepentingan dari pengguna (gambar 3.9a).



(a)



Gambar 3.9 Pengujian FTIR (a) Proses analisis sampel (b) Skema sederhana proses pengujian (Thermo Nicolet Corporation, 2001)

3.7 Pengujian *Particle Size Analyzer* (PSA) Al₂O₃@TiO₂ *Core-Shell Powder*

Pengujian ini dilakukan pada sampel Al₂O₃@TiO₂ *core-shell powder* untuk mengetahui ukuran partikel. Dari pengujian ini akan dapat dilihat perubahan ukuran partikel akibat variasi suhu kalsinasi yang digunakan. Prinsip kerja dari alat yang digunakan untuk uji ini yaitu menggunakan prinsip *dynamic light scattering*. Alat yang digunakan dalam pengujian ini adalah alat dari Malvern yaitu Zetasizer.



Gambar 3.10 Zetasizer

Alat ini digunakan untuk mengukur partikel dengan range ukuran dari 1 nm sampai dengan 1 μ m. Pengujian ini hanya bisa dilakukan pada sampel yang terdispersi dan tidak sesuai pada sampel kering (*dry sample*). Hal ini bersesuaian dengan prinsip gerak *brownian* yang diperlukan agar pengujian ini dapat dilakukan, karena persyaratan dari pengujian dengan menggunakan prinsip *dynamic light scattering* adalah dengan memanfaatkan hamburan sinar akibat partikel yang mengalami pergerakan secara acak.



Gambar 3.11 Ilustrasi gerak Brownian (Satrio, 2016)

Pada pengujian PSA ini menggunakan persamaan *Stokes-Einstein* untuk menentukan ukuran partikel dari koefisien difusi, yang mana difusi dari partikel *spherical* di dalam suspensi yang disebabkan oleh gerak *Brownian*. Persamaan *Stokes-Einstein* adalah sebagai berikut,

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_H} \tag{3.1}$$

Dengan,

Pada pegujian ukuran partikel ini, terdapat beberapa asumsi yang digunakan, yang mana disebabkan oleh penggunaan prinsip *dynamic light scattering* sebagai prinsip pengukurannya, antara lain:

a. Semua partikel adalah *spherical* dan homogen secara optik.

- b. Partikel bersifat bebas. Dalam hal ini, partikel mengalami gerakan acak dalam suatu fluida (pelarut) atau yang disebut dengan gerak *Brownian*.
- c. Antar partikel tidak terjadi interaksi (terdispersi secara sempurna dimana antar partikel memiliki jarak yang berjauhan)

Selain terdapat asumsi seperti di atas, penggunaan prinsip ini juga memiliki beberapa persyaratan yang harus dilakukan agar didapatkan hasil uji yang akurat, antara lain:

- a. Sampel terdispersi dalam fluida (cairan).
- b. Sampel tidak larut atau bereaksi dengan fluida dimana sampel tersebut didispersi di dalamnya.
- c. Nilai viskositas dan suhu dari pelarut (fluida) dijaga konstan.
- d. Terdapat perbedaan indeks bias antara sampel dan pelarut.
- e. Konsentrasi partikel yang terdispersi tidak boleh terlalu tinggi (dapat menyebabkan *multiple scattering*) atau terlalu rendah (menyebabkan sinyal yang ditangkap oleh detektor menjadi lemah).
- f. Tidak terjadi pengendapan.
- g. Partikel yang terlalu besar tidak disarankan.
- h. Tidak terjadi fluorescence.

Secara singkat, berikut ini tahapan dalam pengujian untuk mendapatkan ukuran partikel mealui proses pengukuran pada hamburan sinar dinamik, antara lain:

- a. Sampel yang telah terdispersi dalam pelarut diletakkan di dalam cuvet dan dimasukkan kedalam alat.
- b. Sumber cahaya monokromatik ditembakkan pada sampel yang diuji.
- c. 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.

Pada pengujian PSA terdapat karakteristik dari sinar hamburan yang dihasilkan setelah ditembakkan pada sampel.



Gambar 3.12 Karakteristik *light scattering* (Satrio, 2016)

Dari gambar 3.12 dapat terlihat bahwa partikel yang memiliki ukuran diameter kecil akan memiliki sudut scattering besar dan begitu pula sebaliknya. Hal inilah yang menyebabkan pada alat uji PSA terdapat 2 buah detektor dengan penempatan yang berbeda. Detektor yang diletakkan 90° terhadap sampel digunakan untuk mengukur partikel yang ukurannya besar. Sedangkan detektor van diletakkan 173° terhadap sampel digunakan untuk mengukur partikel berukuran kecil. Pengambilan data dari pengujian pengujian dilakukan sebanyak 3 kali.

3.8 Pengujian Zeta Potensial Al₂O₃@TiO₂ Core-Shell Powder

Pengujian dilakukan untuk mengetahui nilai zeta potensial dan nilai electrophoretic mobility. Sebelum mendapatkan nilai zeta potensial, terlebih dahulu harus mendapatkan nilai dari electrophoretic mobility. Untuk mendapatkan nilai tersebut menggunakan prinsip yang disebut dengan Laser Doppler Electrophoresis. Prinsip ini dilakukan dengan mengukur pergeseran frekuensi dari hamburan sinar laser akibat partikel bermuatan yang berada di bawah pengaruh medan listrik.



Gambar 3.13 Prinsip Laser Doppler Electrophoresis (Satrio, 2016)

Berikut ini persamaan yang digunakan untuk menentukan nilai dari *electrophoretic mobility*.

$$U_E = \frac{\lambda \Delta V_d}{2nE[\sin(\theta/2)]}$$
(3.2)

Dengan,

U_E = *electrophoretic mobility*

 λ = panjang gelombang sinar datang

 ΔV_d = perubahan frekuensi dari sinar datang yang oleh efek Doppler

n = indeks bias

E = voltase yang diberikan

 θ = sudut detektor

Setelah nilai dari *electrophoretic mobility* telah ditemukan, zeta potensial dapat ditentukan dari persamaan Henry seperti di bawah ini.

$$\zeta = \frac{3 U_{\rm E} \eta}{(2\epsilon) f(\rm ka)} = \frac{U_{\rm E} \eta}{(\epsilon) H}$$
(3.3)

Dengan,

= zeta potensial ζ *= electrophoretic mobility* UE = viskositas pelarut η = konstanta dielektik pelarut 3 = fungsi Henry, dimana ka adalah rasio dari radius f(ka) partikel dengan ketebalan *electrical double layer* 1/k= *debye length* atau ketebalan *electrical double layer* = radius partikel Α Untuk partikel di dalam media polar, = 1,000 (Smoluchowski approximation) Η Untuk partikel di dalam media non polar, = 0,6667 (Hückel approximation). Η

Secara sederhana pengukuran zeta potensial dapat digambarkan seperti gambar 3.14.



Gambar 3.14 Skema pengujian zeta potensial (Satrio, 2016)

Sesuai dengan gambar 3.14, prisip kerja dari pengukuran zeta potensial adalah dengan menembakkan sinar laser pada partikel yang bergerak akibat adanya voltase yang diberikan pada dua lempengan dan akan menimbulkan adanya medan listrik. Kedua lempengan ini terdiri dari kutub positif dan negatif. Partikelpartikel sampel sendiri memiliki muatan elektrostatik positif atau negatif. Ketika medan listrik dikenai pada partikel yang terdispersi, partikel-partikel ini akan menuju ke arah muatan yang berlawanan. Pergerakan partikel ini akan menyebabkan pergeseran frekuensi dari hamburan sinar laser yang dihasilkan (v_0+v_d) dibandingkan dengan sinar laser yang ditembakan pada cuvet (v_0) . Nantinya hamburan sinar laser ini akan ditangkap oleh detektor yang sebelumnya telah dimodulasi terlebih dahulu. Modulasi ini dilakukan karena pergeseran frekuensi akibat nilainya sangat pergerakan partikel ini kecil. sehingga dikhawatirkan tidak dapat terdeteksi oleh detektor jika tidak dimodulasi.

Pada pengukuran zeta potensial ini hal utama yang perlu diperhatikan adalah proses dispersi. Pendispersian sampel dalam diperhatikan mengenai konsentrasi pelarut harus hasil dispersinya, yaitu tidak boleh terlalu pekat (*high concentration*) maupun terlalu encer (low concentration). Hal ini dikarenakan jika larutan terlalu pekat akan menyebabkan penghamburan ganda dari sinar laser. Sedangkan jika larutan terlalu encer akan menyebakan sinyal yang ditangkap oleh detektor akan terganggu oleh noise, yang mana akan menghasilkan data yang tidak konsisten dan tidak valid. Pada pengujian ini sampel harus terdispersi dengan sempurna di dalam pelarut agar dapat menghasilkan pengujian yang stabil. Stabilitas hasil dispersi ini berhubungan dengan aglomeritas dari sampel yang diuji (gambar 3.15).



Gambar 3.15 Stabilitas dispersi (*www.particulatesystems.com*)

Pengujian zeta potensial pada penelitian ini menggunakan alat dari HORIBA, yaitu SZ-100 yang terdapat di Jurusan Farmasi UII. Pada pengujian Al₂O₃@TiO₂ core-shell, dilakukan pengenceran sebesar 1000 kali pada larutan serbuk sampel yang telah didispersi pada akuades. Hasil pengenceran ini diletakkan pada cuvet dan kemudian dimasukkan pada alat.



Gambar 3.16 Alat pengujian zeta potensial (a) SZ-100 (b) Peletakkan cuvet pada alat (Satrio, 2016)

Grafik yang dihasilkan dapat dilihat di komputer. berikut ini contoh grafik dari pengujian zeta potensial ini. Pengambilan data dari pengujian pengujian dilakukan sebanyak 3 kali.



Gambar 3.17 Contoh grafik zeta potensial (Satrio, 2016)

3.9 Pelapisan Al₂O₃@TiO₂ Core-Shell Powder pada Kaca *Transparent Conductive Oxide* (TCO)

Pada tahap pelapisan Al₂O₃@TiO₂ *core-shell powder* di kaca TCO, Al₂O₃@TiO₂ *core-shell powder* harus terlebih dahulu dijadikan pasta dengan cara melarutkan 2 gram bubuk Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* dalam 0,7 ml akuades sambil digerus di mortar. Kemudian ditambahkan 1 ml CH₃COOH 98% sambil terus dicampur hingga rata. Agar penyebarannya rata ketika dilapiskan di kaca TCO, maka perlu ditambahkan 0,1 ml Triton X-100 (3 tetes pipet). Proses pelapisan Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* pada kaca TCO ditunjukkan oleh gambar 3.18.

Untuk melapiskan pasta Al_2O_3 @TiO₂ *core-shell*, kaca TCO harus dibersihkan dengan menggunakan ethanol. Selanjutnya, sisi-sisi kaca dilapisi dengan *scotch tape* dengan membiarkan bagian tengahnya seluas 0,5 cm x 0,5 cm tetap terlihat. Bagian tengah yang tidak dilapisi *scotch tape* merupakan bagian yang dilapisi pasta Al_2O_3 @TiO₂ *core-shell*.

Kaca TCO yang sudah terlapisi TiO₂ di-*sinter* pada temperatur 225°C selama 2 menit dengan menggunakan *hotplate*. Temperatur *hotplate* diturunkan secara perlahan hingga temperatur ruang.



Gambar 3.18 Pelapisan pasta Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* pada kaca TCO (*Transparent Conducting Oxide*) dengan menggunakan metode *doctor blade*

3.10 Perendaman Kaca TCO Berlapis Al₂O₃@TiO₂ Core-Shell di Larutan Pewarna

Setelah kaca TCO yang berlapis Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* memiliki temperatur yang sama seperti temperatur ruangan. Selanjutnya kaca TCO tersebut direndam di dalam larutan pewarna selama 12 jam.



Gambar 3.19 Proses perendaman di dalam dye

Perendaman tersebut bertujuan agar Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* dapat menyerap *dye* dengan baik, sehingga foton yang diserap oleh DSSC semakin banyak dan efisiensi DSSC semakin besar. Gambar 3.20 merupakan hasil perendaman kaca TCO yang sudah dilapisi Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* dan direndam dalam pewarna kulit manggis. Jika lapisan Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* tidak mengelupas maka dapat dilanjutkan pada tahap perakitan DSSC.



Gambar 3.20 Hasil perendaman kaca TCO berlapis Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* pada pewarna kulit manggis

3.11 Perakitan DSSC

Perakitan DSSC pada penelitian ini menggunakan struktur *sandwich* seperti (gambar 3.21b). Pada struktur tersebut terdapat cairan elektrolit yang berfungsi untuk membantu proses regenerasi siklus DSSC, yaitu mengembalikan elektron *dye* yang sudah tereksitasi agar kembali pada kondisi semula.

Cairan elektrolit dibuat dengan dilarutkannya 0,8 gram KI dan 0,127 gram I₂ dalam 10 ml acetonitril. Larutan tersebut diaduk bersama dengan gel yang terbuat dari 7 gram PEG 4000 dan 25 ml kloform pada temperature 80°C selama satu jam. Sebelum diberi elektrolit, kaca TCO yang sudah dilapisi Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* dan terendam *dye* diberi *scotch tape* pada sisi yang tidak dikenai penjepit untuk mencegah terjadinya rekombinasi dan sebagai ruang untuk elektrolit. Untuk elektroda lawan dibuat dengan TCO yang terdapat Al₂O₃@TiO₂ *coreshell* direkatkan dengan elektroda lawan yang terlapisi platina dengan menggunakan penjepit (klip kertas). Cairan elektrolit yang sudah dibuat disuntikkan melalui celah di antara kedua kaca TCO tersebut. DSSC yang telah difabrikasi ditunjukkan oleh gambar 3.22.



Gambar 3.21 Perakitan DSSC (a) Penumpukan kaca TCO yang berlapis Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* dan pewarna dengan kaca TCO berlapis platina (b) Struktur sandwich DSCC



Gambar 3.22 DSSC yang telah difabrikasi dengan struktur sandwich

3.12 Pengujian Unjuk Kerja DSSC

3.12.1 Pengukuran efisiensi konversi cahaya dengan IPCE

DSSC yang telah difabrikasi kemudian diuji sensitivitasnya terhadap panjang gelombang cahaya tampak dengan menggunakan uji IPCE. Pengujian IPCE dilakukan di laboratorium Fotonika Teknik Fisika ITS.

Gambar 3.23a 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).





(b)

Gambar 3.23 Pengujian IPCE (a) Skema pengujian (b) *Set up* alat pengujian di Laboratorium Fotonika

3.12.2 Pengukuran arus dan tegangan yang dihasilkan DSSC

Pengukuran arus dan tegangan bertujuan untuk mengetahui bentuk kurva I-V dan efisiensi dari setiap DSSC. Parameterparameter yang didapatkan dari pengujian arus dan tegangan adalah tegangan rangkaian terbuka (V_{oc}), arus rangkaian pendek (I_{sc}), *fill factor* (FF), arus dan tegangan pada nilai hambatan geser yang berbeda. Gambar 3.24 merupakan proses pengukuran arus dan tegangan dengan mengubah-ubah hambatan luar pada rangkaian ekuivalen. Ketika hambatan yang diberikan maksimum maka nilai arusnya mendekati 0 dan tegangannya bernilai besar/maksimal, sedangkan hambatan yang diberikan nilainya minimum maka arusnya menjadi maksimal/besar dan tegangannya mendekati 0.

Pengujian arus dan tegangan dilakukan di lantai 2 Gedung E ITS pada jam 10.00 – 14.00 WIB. Untuk pengujian arus dan tegangan tiap DSSC, tabel rancangan penelitiannya ditunjukkan oleh tabel 3.2. Luas permukaan (A) setiap DSSC adalah 0,25 cm².



Gambar 3.24 Pengukuran arus dan tegangan di bawah cahaya matahari

Suhu (°C)	FF(%)	J_{sc} ($\mu A/cm^2$)	V _{oc} (mV)	η (%)
450				
650				
850				
1050				
1200				

 Tabel 3.1 Rancangan penelitian

3.13 Pengujian BET Serbuk Al₂O₃@TiO₂ Core-Shell

Pengujian Brunauer Emmet Teller (BET) pada penelitian ini dilakukan pada sampel dengan variasi suhu kalsinasi 450°C, 850°C, dan 1200°C. Pengujian BET ini akan dilakukan di LPPM (Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat) ITS.

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 (N₂) pada permukaan TiO₂. Pengujian dilakukan dengan menggunakan alat Quantachrome Nova 1200e (gambar 3.25) dalam atmosfir N₂ pada temperatur 77K. Alat ini memiliki prinsip kerja yaitu memanfaatkan daya adsorpsi dari material yang diuji terhadap gas N₂ yang diberikan. Banyaknya gas N₂ yang diserap oleh material uji akan diolah untuk mengetahui *surface area*, ukuran, volume dan distribusi pori.

Dasar perhitungan nilai total *surface area* (S) yang dihasil dari pengujian BET didapatkan dari persamaan 3.3,

$$S = \frac{W_{\rm m} \, x \, N \, x \, A_{\rm cs}}{M} \tag{3.4}$$

dengan N adalah konstanta Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$), M adalah berat molar dari *adsorbate* dan A_{cs} adalah *adsorbate cross* sectional are (16,2 A² untuk N₂) (Leddy, 2012).



Gambar 3.25 Quantachrome Nova 1200e (Leddy, 2012)

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pengujian XRD Serbuk Al₂O₃@TiO₂ Core-Shell

Pengujian XRD serbuk Al_2O_3 @TiO₂ *core-shell* bertujuan untuk mengetahui fasa baik pada Al_2O_3 maupun TiO₂ yang terbentuk serta mengetahui tingkat kristalinitas dari masingmasing sampel akibat pengaruh dari varisasi suhu kalsinasi yang digunakan. Gambar 4.1 merupakan hasil pengujian XRD Al_2O_3 @TiO₂ *core-shell*, dimana terdapat fasa anatase dan fasa rutile untuk TiO₂ serta fasa γ - dan α - untuk Al_2O_3 . Penggolongan fasa anatase dan rutile berdasarkan puncak-puncak yang terbentuk pada nilai 2 θ dan kemudian nilai 2 θ yang ada dicocokkan dengan JCPDS 21-1272 untuk fasa anatase dan JCPDS 21-1276 untuk fasa rutile. Sedangkan penggolongan fasa γ - dan α - pada Al_2O_3 disesuaikan pada jurnal acuan (Yang, dkk., 2015).



Gambar 4.1 Hasil uji XRD serbuk Al₂O₃@TiO₂ core-shell

Pada gambar 4.1 terdapat lima grafik yang berbeda dimana menggambarkan hasil XRD dari sampel berdasarkan perbedaan suhu kalsinasi yang diberikan, yaitu suhu 450°C, 650°C, 850°C, 1050°C, dan 1200°C. Lamanya pemanasan sampel pada penelitian ini dibuat konstan, yaitu selama 1 jam. Indeks A pada grafik menunjukkan bahwa pada sudut 20 tersebut terbentuk fasa anatase dan indeks R menunjukkan fasa yang terbentuk adalah rutile. Sedangkan untuk indeks γ dan α menunjukkan fasa yang terbentuk pada Al₂O₃.

Berdasarkan hasil XRD serbuk Al_2O_3 (*i*) TiO₂ *core-shell* yang dikalsinasi pada suhu 450°C, fasa TiO₂ yang terbentuk adalah fasa anatase. Sedangkan fasa Al_2O_3 yang terbentuk adalah fasa γ -Al₂O₃. Sedangkan sampel yang dikalsinasi pada suhu 650°C mulai terdapat transformasi fasa yang terjadi pada TiO₂, dimana fasa anatase mulai berubah menjadi fasa rutile walaupun tidak bertransformasi secara keseluruhan. Pada suhu ini masih terdapat fasa anatase yang terbentuk. Pada grafik berwarna merah terdapat 3 puncak yang terlihat. Tiga puncak tersebut menunjukkan fasa γ -Al₂O₃, sedangkan untuk puncak yang menunjukkan fasa anatase dan rutile yang terbentuk tidak begitu terlihat karena memiliki intensitas yang kecil.

Pada suhu kalsinasi sebesar 850°C, fasa TiO₂ yang terbentuk keseluruhan sudah berubah menjadi fasa rutile dan pada Al₂O₃ mulai terjadi transformasi fasa dengan terbentuknya fasa α -Al₂O₃. Fasa α -Al₂O₃ masih belum keseluruhan, sehingga pada suhu ini masih terdapat fasa γ -Al₂O₃ yang terbentuk. Sampel yang dikalsinasi pada suhu 1050°C menunjukan transformasi fasa yang terjadi secara sempurna pada Al₂O₃. Pada suhu ini fasa γ -Al₂O₃ sudah berubah seluruhnya menjadi fasa α -Al₂O₃. Sehingga pada sampel yang dikalsinasi pada suhu ini hanya terdapat satu fasa untuk TiO₂ maupun Al₂O₃, yaitu fasa rutile dan fasa α -Al₂O₃. Akan tetapi pada suhu kalsinasi ini terdapat 2 puncak dimana fasa rutile dan fasa α -Al₂O₃ saling tumpang tindih, yaitu terlihat pada puncak di 35,3002° dan 37,1171°. Pada gambar 4.1 juga dapat terlihat tingkat kristalinitas sampel berdasarkan pengaruh dari suhu kalsinasi yang digunakan. Pada suhu 450°C hingga 1050°C

sampel memiliki tingkat kristalinitas yang rendah. Sedangkan pada sampel yang dikalsinasi pada suhu 1200°C, tingkat kristalinitasnya lebih tinggi. Hal ini ditandai oleh *background* yang bersih pada grafik hasil pengujiannya jika dibandingkan dengan 4 variasi suhu kalsinasi yang lain. Selain itu pada suhu 1200°C, *peak* yang dihasilkan memiliki intensitas yang jauh lebih tinggi jika dibandingkan dengan suhu kalsinasi yang lain dan jika dilihat dari fasa yang terbentuk baik itu fasa pada TiO₂ maupun fasa pada Al₂O₃, pada suhu 1200°C, puncak yang menunjukkan fasa α -Al₂O₃ dan fasa rutile TiO₂ muncul lebih banyak dibandingkan pada suhu kalsinasi 1050°C.

Dari pengujian XRD ini tidak dapat dihitung ukuran kristal maupun fraksi dari masing-masing fasa pada TiO₂ maupun Al₂O₃. Hal ini dikarenakan sampel yang diuji memiliki struktur *coreshell*, yang mana dalam satu partikel terdiri dari 2 kristal dengan struktur yang berbeda. Sedangkan perhitungan ukuran kristal dan fraksi fasa hanya bisa dilakukan jika sampel adalah kristal tunggal.

4.2 Pengujian DSC/TGA Serbuk Al₂O₃

Hasil pengujian XRD yang telah dilakukan divalidasi dengan melakukan pengujian DSC/TGA yang dilakukan pada serbuk Al₂O₃ murni.



Gambar 4.2 Hasil uji DSC/TGA serbuk Al₂O₃ (a) grafik keseluruhan (b) hasil uji pada rentang suhu 450°C-1000°C

Pada hasil pengujian XRD yang telah dilakukan, dapat diketahui perubahan fasa akibat perlakuan suhu kalsinasi yang berbeda. Dari hasil DSC/TGA ini akan terlihat pada variasi suhu kalsinasi tertentu memang terjadi perubahan masa atau perubahan energi yang menandakan telah terjadi transformasi fasa. Pada pembahasan mengenai hasil uji DSC/TGA ini akan lebih berfokus pada grafik pada rentang suhu antara 850°C sampai dengan 1000°C. Hal ini dikarenakan pada rentang suhu tersebut, berdasarkan pengujian XRD, mulai terjadi transformasi fasa dari γ -Al₂O₃ menjadi α -Al₂O₃ pada suhu 850°C dan sempurna pada suhu 1050°C, dimana seluruh fase γ -Al₂O₃ berubah menjadi α -Al₂O₃.

Dari gambar 4.2b pada kurva hitam terlihat bahwa pada suhu 850°C suhu terjadi penambahan massa, dimana penambahan massa ini terjadi karena adanya transformasi fasa γ-Al₂O₃ menjadi fasa α -Al₂O₃. Hal ini dikarenakan densitas vang dimiliki fasa α - Al_2O_3 lebih besar jika dibandingkan fasa γ - Al_2O_3 . Nilai densitas fasa α -Al₂O₃ adalah sebesar 3,986 g/cm³, sedangkan fasa γ -Al₂O₃ nilai densitasnya sebesar 3,2 g/cm³ (Yang, dkk., 2015). Hal ini bersesuaian dengan hasil uji XRD, dimana pada suhu 850°C fasa α-Al₂O₃ mulai muncul dan bertransformasi secara sempurna setelah mencapai suhu diatas 1000°C. Akan tetapi di rentang suhu yang sama pada kurva merah tidak terlihat terjadi perubahan energi (reaksi eksotermik) pada suhu 850°C. Akan tetapi pada suhu mendekati 900°C mulai terlihat proses eksotermik yang terjadi. Hal ini menunjukkan bahwa pada rentang mulai dari suhu 850°C hingga 1000°C terjadi transformasi fasa pada Al₂O₃ seperti yang ditunjukkan pada hasil pengujian XRD. Dari hasil pengujian ini jika dibandingkan dengan jurnal penelitian, terjadi pergeseran suhu transformasi fasa γ -Al₂O₃ menjadi fasa α -Al₂O₃. Pada jurnal penelitian ini transformasi fasa terjadi pada suhu antara 811°C sampai dengan 896°C (Rogojan, dkk., 2011).

4.3 Pengujian FTIR Serbuk Al₂O₃@TiO₂ Core-Shell

Gambar 4.3 merupakan hasil pengujian dari sampel Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* dengan variasi suhu kalsinasi. Gambar ini

merupakan gabungan dari 5 grafik yang menunjukkan puncak gelombang dengan nilai bilangan gelombang tertentu dimana nilai tersebut menggambarkan gugus fungsi yang terdapat pada sampel. Pada gambar 4.3a ini merupakan hasil uji FTIR dari sampel secara keseluruhan dimulai dari bilangan gelombang 4000 cm⁻¹ hingga 400 cm⁻¹. Karena pada tujuan dilakukannya uji FTIR ini adalah untuk mengetahui terjadinya ikatan antara Ti-O-Al vang menandai bahwa struktur *core-shell* telah berhasil terbentuk dan berdasarkan jurnal acuan bilangan gelombang yang menunjukkan bahwa gugus fungsi tersebut ada pada sampel berada pada nilai bilangan gelombang di bawah 600 cm⁻¹, maka gambar diperbesar pada rentang skala bilangan gelombang 640 cm⁻¹ hingga 400 cm⁻¹ sehingga menjadi gambar seperti gambar 4.3b. Pada gambar ini daerah pada bilangan gelombang dibawah 600 cm⁻¹ dapat terlihat lebih jelas dan lebih mudah untuk dianalisis



Gambar 4.3 Hasil uji FTIR serbuk Al_2O_3 (a) pada seluruh bilangan gelombang (b) pada bilangan gelombang 640 cm⁻¹ - 400 cm⁻¹

Sebelum melihat pada bilangan gelombang dimana gugus fungsi dari Ti-O-Al terbentuk, terlebih dahulu dianalisis mengenai gugus fungsi yang menunjukkan bahwa pada sampel terdapat TiO₂ dan Al₂O₃. Untuk TiO₂, puncak absorbs Ti-O-Ti berada pada 500-600 cm⁻¹ (Chen, dkk., 2003).

Fasa	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Gugus Fungsi Teramati		
Anatase	1210,92	Vibrasi Ti-O-O		
	1636,61	Bending vibration dari H ₂ O dan Ti-OH		
	2360,83	Defect (Vibrasi CO ₂)		
	3357,26	H-OH menyerap air		
Rutile	2358,65	Defect (Vibrasi CO ₂)		

Tabel 4.1 Bilangan Gelombang dan Gugus Fungsi Teramati FasaAnatase dan Rutile (Wu, dkk., 2012)

Selain data pada tabel 4.1 terdapat beberapa nilai bilangan gelombang yang mana menunjukkan gugus fungsi dari TiO₂, yaitu pada bilangan gelombang 640 cm⁻¹ (Ahmed dan Abdel-Messih, 2011), 694 cm⁻¹ untuk gugus fungsi yang menunjukkan TiO₂ anatase, 656 cm⁻¹ dan 528 cm⁻¹ untuk gugus fungsi yang menunjukkan TiO₂ rutile (Liu, dkk., 2009). Sedangkan data bilangan gelombang untuk gugus fungsi yang menunjukkan terbentuknya Al_2O_3 dapat dilihat pada tabel 4.2 di bawah ini.

m ₂ O ₃ (minied duit model messin, 2011)			
Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Gugus Fungsi Teramati		
1072	Symmetric bending mode dari		
1075	ikatan Al-O-Al		
1163	Asymmetric bending mode		
1105	dari ikatan Al-O-Al		
750	OH torsional mode yang		
750	overlap dengan vibrasi Al-O		
620	Stretching mode dari AlO ₆		
500-750	α-AlO ₆		
890	α-AlO ₄		
640	Al-O-Al		

Tabel 4.2 Bilangan Gelombang dan Gugus Fungsi Teramati PadaAl2O3 (Ahmed dan Abdel-Messih, 2011)

Berdasarkan data mengenai bilangan gelombang beserta gugus fungsi yang teramati ini, maka hasil dari uji FTIR dari sampel untuk masing-masing suhu kalsinasi dapat dianalisis, utamanya untuk melihat terbentuknya struktur core-shell. Struktur core-shell sendiri atau ikatan antara Ti-O-Al akan muncul pada bilangan gelombang 583 cm⁻¹ dan 439 cm⁻¹ (Ahmed dan Abdel-Messih, 2011). Pada sampel yang dikalsinasi pada suhu 450°C, terdapat 4 peak yang terdeteksi, dimana gugus fungsi yang menunjukkan TiO₂ fasa anatase terdeteksi pada bilangan gelombang 1636,98 cm⁻¹. Pada suhu ini belum bisa terdeteksi adanya gugus fungsi yang menunjukkan adanya Al₂O₃. Akan tetapi untuk daerah disekitar 439 cm⁻¹, pada sampel ini menunjukkan adanya puncak walaupun transmitansinya sangat kecil. Hal serupa juga terjadi pada hasil uji sampel yang dikalsinasi pada suhu 650°C dan 850°C. Pada kedua suhu ini muncul *peak* yang menunjukkan gugus fungsi dari TiO₂ anatase vaitu masing-masing 1636,90 cm⁻¹ dan 1636,82 cm⁻¹. Sedangkan gugus fungsi yang menunjukkan Al₂O₃ telah terbentuk tidak terdeteksi, walaupun untuk nilai disekitar bilangan gelombang dimana gugus fungsi *core-shell* (sekitar daerah 439 cm⁻¹) terbentuk, pada kedua suhu ini sudah mulai tampak walaupun tingkat transmitansinya juga sangat kecil.

Sedangkan pada sampel yang dikalsinasi pada suhu 1050°C memiliki hasil pengujian yang berkebalikan dengan sampel yang dikalsinasi pada tiga nilai suhu sebelumnya. Pada suhu ini gugus fungsi yang menunjukkan Al₂O₃ terbentuk muncul pada bilangan gelombang 510,31 cm⁻¹, sedangkan gugus fungsi vang menunjukkan TiO₂ tidak terdeteksi. Akan tetapi jika melihat data pada tabel 4.1, dimana seharusnya jika dalam sampel telah terbentuk TiO₂ fasa rutile maka akan muncul *peak* pada bilangan gelombang di sekitar 2358 cm⁻¹. Dan jika dilihat lebih jauh (diperbesar) pada daerah direntang bilangan gelombang antara 2500 cm⁻¹ hingga 2000 cm⁻¹ terdapat osilasi walaupun tidak terlihat secara signifikan. Hal ini dikarenakan peak yang dihasilkan pada TiO₂ fasa rutile memang tidak sebanyak dan senampak seperti pada TiO₂ fasa anatase. Sehingga pada suhu 1050°C ini, sampel dapat dikatakan telah memiliki TiO₂ rutile meskipun dengan nilai transmitansi yang kecil. Untuk gugus fungsi yang menunjukkan adanya struktur core-shell yang terbentuk, pada suhu ini tidak terdeteksi. Untuk sampel yang dikalsinasi pada suhu 1200°C, gugus fungsi untuk struktur coreshell terdeteksi pada nilai bilangan gelombang 439,42 cm⁻¹ dan juga muncul dua *peak* pada rentang bilangan gelombang antara 650 cm⁻¹ sampai dengan 500 cm⁻¹, yaitu pada bilangan gelombang sebesar 634,36 cm⁻¹ dan 562,83 cm⁻¹. Jika dilihat pada data yang terdapat di tabel 4.2, kedua nilai tersebut masuk dalam rentang dimana gugus fungsi α-AlO₆ terdeteksi dan juga masuk dalam rentang absorbansi dari gugus fungsi dari Ti-O-Ti.

4.4 Pengujian PSA Serbuk Al₂O₃@TiO₂ Core-Shell

Gambar dibawah ini merupakan hasil pengujian PSA dari sampel Al₂O₃@TiO₂ *core-shell*. Dari pengujian ini dapat diketahui pengaruh suhu yang digunakan ketika sampel dimasukkan dalam *furnace* terhadap ukuran partikel yang dihasilkan. Berikut ini yang didapatkan dari hasil pengujian (gambar 4.4a, 4.4c, 4.4e, dan 4.4g) dengan data dari jurnal acuan sebagai perbandingan (Yang, dkk., 2015) (gambar 4.4b, 4.4d,



4.4f, dan 4.4h) dengan masing-masing pada suhu kalsinasi yang sama.


Gambar 4.4 Distribusi ukuran partikel (a), (c), (e), dan (g) hasil penelitian (b), (d), (f), dan (h) data jurnal penelitian (Yang, dkk., 2015)

Berdasarkan gambar 4.4 ini terlihat perbedaan distribusi ukuran partikel antara hasil penelitian dengan data dari jurnal. Pada data hasil penelitian, rata-rata didapatkan distribusi bimodal, sedangkan pada data jurnal didapatkan distribusi unimodal dengan nilai prosentase paling besar berada pada rentang ukuran 100 nm sampai dengan 650 nm. Data hasil penelitian yang didapatkan memiliki rentang dari 100 nm sampai dengan 1000 nm bahkan lebih. Dari perbedaan distribusi ini dapat disimpulkan bahwa struktur core-shell yang didapatkan tidak sempurna, karena muncul puncak pada daerah di atas 1000 nm. Daerah ini merupakan daerah dari ukuran partikel Al₂O₃. Sehingga dalam sampel hasil sintesis diperkirakan terdapat partikel Al₂O₃ yang tidak terlapisi sempurna oleh TiO₂ (partikel TiO₂ ada yang terlepas) atau bahkan sama sekali tidak terlapisi oleh TiO₂. Hal ini bisa disebabkan oleh kesalahan yang terjadi dalam proses sintesis atau terdapat pengaruh dari banyaknya prekursor AlCl₃ yang digunakan terhadap partikel TiO₂ yang terbentuk berdasarkan fungsi suhu. Pada hasil penelitian ini didapatkan rentang ukuran partikel sebesar 350 nm sampai dengan 480 nm (tabel 4.3).

Suhu kalsinasi (°C)	Ukuran diameter (nm)
450	480
650	461,7
850	356,5
1050	371,5
1200	463,63

Tabel 4.3 Data ukuran partikel serbuk Al₂O₃@TiO₂ core-shell

Dan jika dilihat dari gambar 4.4 untuk hasil penelitian, terdapat puncak pada nilai di bawah dan di atas rentang tersebut. hal ini berhubungan dengan ukuran partikel yang dimiliki oleh TiO₂ murni (fasa anatase dan rutile) dan Al₂O₃ (fasa γ - dan α -), seperti pada tabel 4.4.

	··· . · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Sampel	Ukuran diameter (nm)
TiO ₂ Anatase	327,13
TiO ₂ Rutile	499,9
γ-Al ₂ O ₃	969,93
α -Al ₂ O ₃	1038

Tabel 4.4 Data ukuran partikel TiO₂ dan Al₂O₃

Berdasarkan data ini terlihat bahwa puncak yang muncul pada nilai di bawah dan di atas dari nilai rentang yang didapatkan oleh sampel adalah ukuran partikel dari TiO₂ dan Al₂O₃. Hal ini memperkuat bahwa strukur *core-shell* yang terbentuk tidak terdapat pada keseluruhan sampel yang disintesis dikarenakan terdapat partikel TiO₂ dan Al₂O₃ terpisah. Sehingga tidak menutup kemungkinan di dalam sampel hasil sintesis terdapat struktur *core-shell* yang tidak sempurna, dimana Al₂O₃ tidak seluruhnya terlapisi oleh TiO₂. Pada gambar 4.5 adalah grafik dari hasil pengujian PSA pada serbuk Al₂O₃@TiO₂ *core-shell*.



Gambar 4.5 Grafik ukuran partikel serbuk Al₂O₃@TiO₂ coreshell

Dari grafik pada gambar 4.5 didapatkan trend dari plot ukuran partikel terhadap variasi suhu kalsinasi yang digunakan. Pada suhu 450°C ukuran partikel dari sampel Al₂O₃@TiO₂ mengalami penurunan hingga suhu 850°C, kemudian mengalami kenaikan kembali pada suhu diatas 850°C. Titik pada suhu 850°C ini dapat dikatakan merupakan titik balik dari sampel yang hubungannya dengan peningkatan ukuran partikel setelah sebelumnya pada suhu 450°C dan 650°C ukurannya mengalami penurunan, dimana masing-masing ukuran partikel sampelnya sebesar 480 nm dan 461,7 nm. Hal ini dikarenakan pada suhu 850°C ini, pada hasil uji XRD, Al₂O₃ pada sampel mulai mengalami transformasi fasa dari y-Al2O3 menjadi α-Al2O3. Transformasi fasa yang terjadi pada suhu 850°C ini dapat dilihat dari grafik hasil *plot* dari uji DSC/TGA yang telah dilakukan. Pada jurnal acuan juga disebutkan bahwa pada trend plot seperti pada gambar di atas terjadi ada hubungannya dengan densitas

yang dimiliki oleh masing-masing fasa pada TiO₂ dan Al₂O₃ (Yang, dkk., 2015). Diketahui bahwa densitas dari anatase dan rutile adalah 3,83 dan 4,24 g/cm³, serta densitas dari γ -Al₂O₃ dan α -Al₂O₃ adalah 3,2 dan 3,986 g/cm³. Selama proses transformasi fasa ini dari anatase menjadi rutile maupun dari γ -Al₂O₃ menjadi α -Al₂O₃ telah terjadi reduksi volume spesifik dan bentuk fasa yang semakin rapat. Hal inilah yang menyebabkan sampel yang dikalsinasi pada suhu 650°C dan 850°C memiliki ukuran partikel yang semakin kecil. Akan tetapi sampel yang dikalsinasi pada suhu 1050°C, ukuran partikelnya menjadi lebih besar, yang mana ini mengindikasikan proses kalsinasi fasa solid yang terjadi pada partikel sampel (Yang, dkk., 2015).

Terlepas dari hubungan antara grafik antara ukuran partikel terhadap suhu yang digunakan selama proses kalsinasi dengan grafik hasil uji DSC/TGA yang sudah bersesuaian, yang menjadi masalah sebenarnya adalah ukuran partikel dari sampel yang terlalu besar untuk diaplikasikan pada DSSC. Salah satu penyebab dari besarnya ukuran yang didapatkan adalah penambahan surfaktan pada saat proses sintesis. Pada salah satu jurnal dijelaskan bahwa pada proses sintesis Al₂O₃ penambahan surfaktan memiliki peran yang signifikan dalam memperkecil ukuran partikel. Berikut ini data dari penelitian dari jurnal terkait.

Tanpa surfaktan	250-300 nm
Menggunakan Na(AOT)	120-180 nm
Menggunakan SDBS	20-30 nm

Tabel 4.5 Ukuran partikel nano α-Al₂O₃ (Mirjalili, dkk., 2011)

Pada proses sintesis yang dilakukan pada penelitian ini telah menggunakan surfaktan yaitu *Tween* 80. Akan tetapi penggunaanya hanya sedikit sekali, yaitu hanya sebesar 1% dari volume keseluruhan dari sampel yang dihasilkan. Hal inilah yang menjadi penyebab ukuran partikel yang dihasilkan besar.

Dari pengujian ini juga dapat diperkirakan bentuk *core-shell* yang terbentuk dari proses sintesis yang telah dilakukan, yaitu seperti pada gambar di bawah ini. Hal ini berdasarkan dari hasil pengujian ukuran partikel pada TiO₂ dan Al₂O₃ murni (tabel 4.4), dimana partikel Al₂O₃ memiliki ukuran diameter yang lebih besar dibandingkan dengan partikel TiO₂. Dan untuk partikel dari TiO₂ yang tidak dapat melapisi Al₂O₃ secara sempurna (terdapat partikel yang terlepas), hal ini berdasarkan distribusi ukuran partikel yang didapatkan dari pengujian PSA yang memiliki nilai pada daerah 1000 nm.



Gambar 4.6 Ilustrasi struktur core-shell yang terbentuk

4.5 Pengujian Zeta Potensial Serbuk Al₂O₃@TiO₂ Core-Shell

Pada uji ini akan didapatkan nilai tegangan (zeta potensial) dan nilai *electrophoretic mobility*. Nilai zeta potensial yang didapatkan ini merupakan hasil perhitungan dengan menggunakan nilai *electrophoretic mobility* yang didapatkan terlebih dahulu. Data grafik antara nilai zeta potensial yang diperoleh terhadap suhu kalsinasi yang digunakan juga menghasilkan *trend* yang sama dengan grafik PSA (gambar 4.5).



Gambar 4.7 Grafik zeta potensial serbuk Al₂O₃@TiO₂ core-shell

Pada hasil uji zeta potensial keseluruhan uji untuk setiap variasi suhu yang digunakan mendapat hasil yang *monopeak* (lampiran C). Hal ini mengindikasikan bahwa sampel yang diuji bersifat *monodispersed*, yang berarti bahwa sampel yang diuji hanya mengandung satu komponen saja. Sehingga dari informasi ini dapat diperkirakan bahwa sampel yang diuji sudah dalam struktur *core-shell*. Hanya saja untuk mengetahui apakah bagian *core* sudah tertutupi secara sempurna oleh *shell* atau tidak masih belum dapat dipastikan hanya dengan melihat bentuk distribusi dari grafik zeta potensial. Untuk memastikan hal tersebut, penelitian ini mengacu pada data jurnal penelitian (tabel 4.6)

Tabel	4.6	Nilai	zeta	potensial	pada	beberpa	sistem	nanopart	ikel
		(Cho	u, dkl	k., 2008)					

Sistem nanopartikel	Rata-rata zeta potensial (mV)
TiO ₂	40,1
TiO ₂ +ITO	33,7
TiO ₂ +FTO	27,3

Pada data di atas dapat dilihat jika TiO₂ di*dopping* dengan menggunakan ITO atau FTO, maka nilai zeta potensialnya akan semakin rendah. Penelitian ini yang diharapkan adalah seluruh permukaan dari Al₂O₃ terlapisi oleh TiO₂, maka seharusnya nilai zeta potensial ini adalah 40,1 mV atau lebih. Hal ini dikarenakan jika telah terlapisi sempurna, maka yang terukur adalah bagian TiO₂ saja selaku bagian *shell*. Jika dibandingkan antara nilai zeta potensial yang didapatkan dari pengukuran dengan data di atas, maka dapat disimpulkan bahwa tidak semua sampel memiliki struktur *core-shell* yang sempurna, seperti pada sampel suhu kalsinasi 450°C dan 1200°C yang memiliki nilai zeta potensial 33,9 mV dan 32,5 mV.

Sedangkan jika ditinjau dari kestabilan, maka sebagian besar dari sampel berada pada keadaan yang tidak stabil. Diketahui jika nilai zeta potensial untuk metal oxide untuk bisa dikatakan stabil adalah berada pada nilai lebih dari 40 mV (Satrio, 2016). Keadaan stabil di sini adalah sampel akan terdispersi dengan sempurna dan tidak mengalami pengendapan. Akan tetapi keadaan stabil disini berbeda dengan stabilitas yang diingikan dari sampel Al₂O₃@TiO₂ core-shell, karena nilai di atas 40 mV ini merupakan keadaan stabil dari sampel. Hal ini dikarenakan dari struktur core-shell yang dimiliki oleh sampel Al₂O₃@TiO₂, dimana tidak diharapkan sampel ini mengalami pendispersian. Karena jika sampel terdispersi daripada mengalami pengendapan, maka strukur core-shell yang dimiliki tidak terbentuk sempurna (ikatan core dengan shell). Pada penelitian terdapat 3 sampel yang nilainya berada di atas 40 mV, yaitu sampel suhu kalsinasi 650°C, 850°C, dan 1050°C. Dari keadaan stabil vang

berkebalikan dengan teori ini, maka sampel mengalami aglomerasi.

Pada pengujian ini, nilai dari zeta potensial dianalisis dengan memutlakkan nilai yang didapatkan. Hal ini dikarenakan nilai zeta potensial yang diperoleh dapat bernilai negatif, yang mana disebabkan dari nilai *electrophoretic mobility* yang didapatkan. Nilai *electrophoretic mobility* ini didapatkan melalui persamaan (3.1) dimana terdapat nilai ΔV_d (perbedaan frekuensi dari sumber cahaya). Dari perbedaan frekuensi dari sumber cahaya sebelum dan sesudah mengenai partikel sampel inilah yang menyebabkan nilai zeta potensial dapat bernilai negatif, yang mana nilai negatif ini menandakan bahwa terjadi pelemahan frekuensi setelah sumber cahaya mengenai partikel sampel yang terdispersi.

4.6 Spektrum IPCE DSSC

Gambar 4.8 Merupakan hasil pengujian IPCE *dye sensitized solar cell* (DSSC) dengan Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* sebagai fotoelektroda dan menggunakan pewarna kulit manggis. Nilai IPCE menunjukkan proses transfer elektron dari pewarna ke semikonduktor dan dari I⁻ yang teroksidasi ke pewarna (Hara, dkk., 2000), 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, dkk., 2008).



Gambar 4.8 Spektrum IPCE serbuk Al₂O₃@TiO₂ core-shell

Berdasarkan gambar 4.8, dapat terlihat bahwa nilai IPCE tertinggi dihasilkan oleh sampel dengan suhu kalsinasi 650°C dan diikuti oleh sampel yang dikalsinasi pada suhu 1200°C, yaitu masing-masing sebesar 8,014 x 10^{-6} % dan 5,615 x 10^{-6} %. Hal ini dikarenakan oleh adanya perubahan fasa yang terjadi pada kedua suhu kalsinasi tersebut. Pada hasil XRD, dapat diketahui fasa sampel Al₂O₃@TiO₂ core-shell yang dikalsinasi pada suhu 650° terdiri dari fasa anatase dan rutile untuk TiO₂ serta fasa y-Al₂O₃. Karena struktur vang dimiliki oleh sampel adalah core-shell dengan TiO₂ yang berperan sebagai shell. Maka yang paling mempengaruhi adalah luas permukaan yang dimiliki oleh masingmasing fasa TiO₂. Fasa TiO₂ anatase merupakan fasa yang memiliki nilai luas permukaan yang tinggi dibandingkan fasa TiO₂ rutile, yaitu sebesar 113,02 m²/g dan untuk fasa rutile adalah sebesar 93,94 m²/g (Agustini, 2013). Hal ini menyebabkan fasa TiO₂ anatase lebih fotoaktif dibandingkan dengan fasa rutile karena sisi aktif anatase lebih besar dibandingkan yang dimiliki

rutile. Meskipun demikian, pada sampel suhu kalsinasi 650°C ini memiliki kedua fasa dari TiO₂. Sehingga akan meningkatkan nilai luas permukaan dari sampel yang terekspos dengan pewarna. Hal inilah yang menyebabkan nilai IPCE yang dihasilkan tinggi, karena interaksi yang baik antara sampel dengan pewarna, yang mana mempengaruhi proses penyerapan foton agar fotoeksitasi dapat terjadi.

Sedangkan untuk sampel yang dikalsinasi 1200°C, jika dilihat dari hasil pengujian IPCE lebih memiliki sifat dan fungsi sebagai penghambur cahaya. Hal ini terlihat dari bentuk grafik yang dihasilkan adalah berbentuk *zig-zag*. Hasil ini sesuai dengan fasa TiO₂ yang dimiliki oleh sampel, yaitu fasa rutile. Hal ini dikarenakan rutile memiliki indeks bias yang lebih tinggi (2,72) dari anatase (2,52). Selain itu, rutile mempunyai hamburan cahaya yang lebih baik karena morfologi permukaan yang kasar (Kang, dkk., 2008).

Pada hasil IPCE ini muncul serapan pada panjang gelombang di atas 500 nm hingga 700 nm. Hal ini dikarenakan pengaruh dari serapan panjang gelombang yang dimiliki oleh γ -Al₂O₃ dan α -Al₂O₃. Serapan yang dimiliki oleh fasa γ -Al₂O₃ adalah berada pada rentang nilai panjang gelombang 397 nm sampai dengan 560 nm (Gangwar, dkk., 2015). Sedangkan untuk fasa α -Al₂O₃ berada pada rentang nilai panjang gelombang 670 nm sampai dengan 700 nm (Trinkler, dkk., 2012).

4.7 Performansi DSSC

Pengujian arus dan tegangan bertujuan untuk mengetahui kurva I-V dan efisiensi DSSC. Gambar 4.9 adalah kurva I-V yang merupakan hasil pengukuran arus dan tegangan dari 5 DSSC dengan variasi suhu kalsinasi.



Gambar 4.9 Hasil uji I-V (a) sampel suhu kalsinasi 450°C, 650°C, 850°C, 1050°C (b) sampel suhu kalsinasi 1200°C

Nilai arus dan tegangan tersebut diperoleh dengan mengubah nilai hambatan menggunakan hambatan geser (variabel resistor). Dari kurva tersebut, arus yang dihasilkan DSSC dengan fotoelektroda dari sampel yang dikalsinasi pada suhu 1200°C menghasilkan nilai yang paling tinggi, yaitu sebesar 0,2 μ A. Efisiensi DSSC sangat bergantung pada nilai I_{sc}, V_{oc}, dan FF.

Perubahan nilai I_{sc} , V_{oc} , dan FF beserta efisiensinya dapat dilihat pada Tabel 4.7.

Suhu	FF (%)	J_{sc}	Voc	η (%)
(°C)		$(\mu A/cm^2)$	(mV)	
450	86,35607	0,4	60,1	0,000024
650	94,32918	0,4	72,3	0,000032
850	89,3465	0,4	41,3	0,000017
1050	93,66438	0,4	58,4	0,000026
1200	46,39469	0,8	105,4	0,000046

Tabel 4.7 Hasil pengukuran Jsc, fill factor, dan efisiensi

DSSC yang menggunakan fotoelektroda dari sampel yang dikalsinasi pada suhu 1200°C menunjukkan performansi yang lebih baik dibandingkan DSSC dengan sampel yang dikalsinasi pada suhu di bawah 1200°C. Hal ini ditunjukkan dengan nilai kerapatan arus (J_{sc}) yang dihasilkan DSSC dengan fotoelektroda dari sampel yang dikalsinasi pada suhu 1200°C memiliki nilai yang paling tinggi. Dari gambar 4.9a dapat terlihat jika grafik I-V memiliki bentuk ideal. Hal ini dikarenakan adanya hambatan seri yang kecil. Hambatan seri pada DSSC dipengaruhi oleh hambatan kaca TCO, elektrolit dan elektroda lawan (Liu, dkk., 2009).

Pada pengujian ini sampel yang memiliki nilai efisiensi tertinggi berbeda dengan sampel yang menghasilkan nilai IPCE tertinggi, yang mana biasanya hasil antara pengujian IPCE dan I-V ini akan memiliki hasil yang menunjuk pada sampel yang sama untuk performa terbaik. Salah satu faktor adalah dari sampel yang dilapiskan pada kaca TCO. Hal ini dikarenakan pengambilan serbuk sampel yang dilakukan secara acak sehingga sangat dimungkinkan untuk mendapatkan sampel dengan kesempurnaan struktur *core-shell* yang berbeda-beda. Jika melihat dari nilai

energi pita celah dan luas permukaan yang dimiliki oleh masingmasing fasa yang terbentuk, maka sampel suhu kalsinasi 1200°C harusnya memiliki performa paling rendah daripada sampel suhu kalsinasi 650°C, sesuai dengan hasil IPCE. Dimana energi pita celah yang dimiliki oleh fasa α -Al₂O₃ sebagai agen pencegah rekombinasi adalah sebesar 9,5 eV (Gangwar, dkk., 2015), sedangkan luas permukaan dari TiO₂ rutile sebagai bagian yang terekspos oleh pewarna agar foton dapat diserap adalah sebesar 93,94 m²/g (Agustini, 2013). Sedangkan pada sampel suhu kalsinasi 650°C memiliki nilai energi pita celah dari fasa γ -Al₂O₃ yang lebih kecil serta luas permukaan pada TiO₂ yang lebih besar.

Dari data-data ini semakin memperkuat bahwa faktor dari struktur core-shell yang terbentuk memiliki peranan besar dalam menghasilkan nilai efisiensi yang tinggi. Salah satunya dapat terlihat dari hasil pengujian zeta potensial yang telah dilakukan. Pada sampel suhu kalsinasi 650°C memiliki nilai kestabilan yang lebih rendah jika dibandingkan dengan sampel suhu kalsinasi 1200°C. Kestabilan disini yaitu berkaitan dengan ikatan antara core dengan shell yang terbentuk. Meskipun sampel 1200°C ini struktur *core-shell* yang tidak memiliki sempurna jika dibandingkan dengan sampel suhu kalsinasi 650°C, yang mana nilai zeta potensialnya berada di bawah nilai zeta potensial dari TiO₂ murni. Selain itu, seperti yang telah disebutkan, faktor acak dari pengambilan sampel yang digunakan untuk melapisi kaca TCO juga merupakan faktor luar yang sulit untuk dikontrol juga menyumbang pengaruh pada nilai efisiensi yang dihasilkan oleh masing-masing sampel.

4.8 Pengujian BET Serbuk Al₂O₃@TiO₂ Core-Shell

Pengujian BET serbuk Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* bertujuan untuk mengetahui distribusi pori, volume pori, ukuran pori dan luas permukaan dari serbuk Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* yang digunakan. Semakin luas permukaan yang digunakan maka pewarna yang terserap oleh sampel akan semakin banyak. Hal ini membuat foton yang diserap oleh pewarna meningkat dan membuat peformansi DSSC juga meningkat.



Gambar 4.10 Hasil karakterisasi BET

Gambar 4.10 merupakan hasil karakterisasi BET dari sampel murni TiO₂ 90% anatase, 10% rutile (Lestari, 2014) dan sampel Al₂O₃@ TiO₂ core-shell. Karakterisasi pada sampel TiO₂ murni menghasilkan kurva tipe IV, sedangkan untuk sampel struktur core-shell didapatkan kurva tipe III (Leddy, 2012). Pada gambar 4.10 ini dapat dilihat bahwa kurva adsorpsi-desorpsi dari sampel Al₂O₃@ TiO₂ core-shell memiliki nilai yang jauh lebih tinggi daripada sampel TiO₂ murni, yaitu sebesar 38,83 cc pada nilai maksimalnya.

Sampel	Luas Permukaan (m ² /g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (nm)
Al ₂ O ₃ @TiO ₂ core-shell pada suhu kalsinasi 1200°C	38,571	0,2605	12,433
90% anatase, 10% rutile*	155,654	0,27	5,59
TiO ₂ suhu kalsinasi 1000°C**	22,79	0,09	6,486
Al ₂ O ₃ suhu kalsinasi 1000°C***	86	0,37	12,9

Tabel 4.8 Data Luas permukaan, volume pori, dan diameter pori
(*Lestari, 2014 **Putri, 2014 ***Wu, dkk., 2012)

Dari data pada tabel 4.8 ini dapat dilihat bahwa seluruh sampel termasuk dalam sampel mesopori. Hal ini dikarenakan ukuran pori pada rentang 2-50 nm (Leddy, 2012). Untuk nilai dari volume pori dari sampel core-shell dengan sampel TiO2 (90% anatase, 10% rutile) tidak memiliki selisih nilai besar, tetapi untuk nilai luas permukan dan diameter pori memiliki perbedaan nilai yang cukup besar. Pada sampel Al₂O₃@TiO₂ core-shell memiliki nilai surface area yang kecil jika dibandingkan dengan sampel TiO₂ murni. Hal ini dikarenakan pada sampel TiO₂ ini memiliki fraksi yang terbesar yaitu fraksi anatase, yaitu sebesar 90%, yang mana fasa anatase adalah fasa yang terbentuk pada suhu rendah dan memiliki ukuran partikel yang kecil, yaitu berada pada rentang 11-35 nm (Zhang, dkk., 2000). Rentang ukuran partikel ini yang menyebabkan sampel TiO₂ memiliki luas permukaan yang besar. Sedangkan untuk sampel Al₂O₃@TiO₂ core-shell, berdasarkan pengujian PSA yang telah dilakukan, memiliki ukuran partikel sebesar 463,63nm. Hal ini salah satunya disebabkan dari suhu kalsinasi yang tinggi. Ukuran partikel yang

besar inilah yang menyebabkan luas permukaan dari sampel menjadi sangat kecil jika dibandingkan dengan sampel TiO_2 .

Jika dibandingkan nilai efisiensi DSSC dari kedua sampel, maka didapatkan hasil dari sampel TiO2 (90% anatase, 10% rutile) adalah sebesar 0,076%. Hasil ini jauh lebih besar jika dibandingkan dengan sampel Al₂O₃@TiO₂ core-shell suhu kalsinasi 1200°C yang hanya sebesar 0,000046%. Padahal jika melihat dari nilai adsorpsi-desorpsi dari sampel TiO₂, untuk nilai maksimalnya sangat kecil jika dibandingkan dengan sampel Al₂O₃@TiO₂ core-shell, yaitu hanya 10,78 cc. Hal inilah yang semakin memperkuat bahwa faktor pori pada sampel bukanlah faktor utama yang menyebabkan efisiensi dari sampel core-shell ini memiliki nilai vang kecil meskipun ada Al₂O₃ sebagai komponen yang diharapkan mampu mengurangi laju rekombinasi elektron. Akan tetapi ada faktor lain, yaitu faktor dari TiO₂ yang melapisi Al₂O₃. Dari hasil pengujian PSA sendiri sudah dapat diprediksi jika TiO₂ tidak melapisi Al₂O₃ secara sempurna dengan membandingkan ukuran partikel dari sampel hasil sintesis dengan hasil penelitian dari jurnal referensi. Karena ada partikel Al₂O₃ yang notabenenya adalah bersifat insulator masih terekspos inilah membuat efisiensi DSSC yang dihasilkan masih bernilai sangat kecil

Sempurna tidaknya TiO₂ melapisi Al₂O₃ dapat dilihat juga dengan membandingkan antara data karakterisasi dari sampel Al₂O₃@TiO₂ *core-shell* dengan sampel TiO₂ dan Al₂O₃ yang dikalsinasi pada suhu 1000°C pada gambar 4.11 dan 4.12. Pada kedua gambar ini dilakukan *fitting* dan ekstrapolasi hingga suhu 1200°C untuk mengetahui letak data karakterisasi BET dari sampel *core-shell* jika dibandingkan dengan sampel TiO₂ dan Al₂O₃ murni.



Gambar 4.11 Karakterisasi BET (a) data luas permukaan (b) data volume dan ukuran pori

Untuk nilai luas permukaan dari sampel *core-shell* memiliki selisih yang tidak terlalu besar dengan sampel TiO_2 jika dibandingkan dengan nilai luas permukaan pada Al_2O_3 . Akan tetapi berkebalikan dengan nilai volume dan ukuran pori, dimana sampel *core-shell* memiliki nilai yang lebih besar dari sampel TiO_2 dan lebih cenderung mendekati nilai yang dimiliki sampel Al_2O_3 (gambar 4.12). Dari hal ini maka dapat disimpulkan pada sampel *core-shell* yang disintesis, Al_2O_3 adalah komponen yang dominan daripada TiO_2 . Dominan disini maksudnya adalah banyak dari bagian Al_2O_3 yang tidak tertutup sempurna oleh lapisan TiO_2 atau dapat juga partikel Al_2O_3 tidak terlapisi sama sekali oleh TiO_2 .



Gambar 4.12 Karakterisasi BET (a) data luas permukaan (b) data volume dan ukuran pori



LAMPIRAN A

Y Y V ۷ Counts 150 A2CB@TiC2 650C 100 50-0. 20 30 60 40 70 50 Position [º2Theta] (Copper (Cu))

Pos.	Height	FWHM Left	d-	Rel.
[°2Th.]	[cts]	[°2Th.]	spacing	Int. [%]
			[Å]	
37.6663	24.50	0.8029	2.38818	46.68
39.6988	17.67	0.8029	2.27048	33.67
46.1309	52.48	0.8029	1.96777	100.00
66.9634	15.84	0.0900	1.39630	30.18

• Pada Suhu 650°C



Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
19.6486	8.60	0.8029	4.51825	9.05
25.4653	45.52	0.3346	3.49787	47.89
32.8959	10.59	0.6691	2.72277	11.14
37.1637	43.63	0.4015	2.41932	45.90
39.6122	24.65	0.8029	2.27524	25.93
45.3658	52.19	0.6691	1.99916	54.91
55.1072	14.84	0.3346	1.66661	15.62
67.1008	95.06	0.5353	1.39493	100.00

	ua sunu 1050	°C		
Counts 200 - Al2O3@Th 100 - H	9 Y			Y Manual Andrewski w
0	20 30	40 50 Position [º2Theta] (Copper	60 (Cu))	70
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d- spacing	Rel. Int. [%]
			[A]	
25.7182	21.02	0.3346	[A] 3.46404	16.49
25.7182 31.6856	21.02 53.80	0.3346 0.4015	[A] 3.46404 2.82395	16.49 42.22
25.7182 31.6856 33.0152	21.02 53.80 53.96	0.3346 0.4015 0.5353	[A] 3.46404 2.82395 2.71321	16.49 42.22 42.35
25.7182 31.6856 33.0152 35.3002	21.02 53.80 53.96 41.58	0.3346 0.4015 0.5353 0.3346	[A] 3.46404 2.82395 2.71321 2.54264	16.49 42.22 42.35 32.63
25.7182 31.6856 33.0152 35.3002 37.1171	21.02 53.80 53.96 41.58 52.6	0.3346 0.4015 0.5353 0.3346 50 0.4684	[A] 3.46404 2.82395 2.71321 2.54264 2.42225	16.49 42.22 42.35 32.63 41.28
25.7182 31.6856 33.0152 35.3002 37.1171 37.9237	21.02 53.80 53.96 41.58 52.6 27.0	0.3346 0.4015 0.5353 0.3346 50 0.4684 01 0.3346	[A] 3.46404 2.82395 2.71321 2.54264 2.42225 2.37256	16.49 42.22 42.35 32.63 41.28 21.20
25.7182 31.6856 33.0152 35.3002 37.1171 37.9237 43.5148	21.02 53.80 53.96 41.58 52.6 27.0 51.0	0.3346 0.4015 0.5353 0.3346 00 0.4684 01 0.3346 09 0.1673	[A] 3.46404 2.82395 2.71321 2.54264 2.42225 2.37256 2.07981	16.49 42.22 42.35 32.63 41.28 21.20 40.10
25.7182 31.6856 33.0152 35.3002 37.1171 37.9237 43.5148 45.0737	21.02 53.80 53.96 41.58 52.6 27.0 51.0 46.7	0.3346 0.4015 0.5353 0.3346 00 0.4684 01 0.3346 09 0.1673 75 0.6691	[A] 3.46404 2.82395 2.71321 2.54264 2.42225 2.37256 2.07981 2.01143	16.49 42.22 42.35 32.63 41.28 21.20 40.10 36.69

18.90	1.73654	0.2676	24.08	52.7122
25.01	1.60061	0.4015	31.87	57.5868
14.82	1.53178	0.8029	18.88	60.4366
6.87	1.48314	0.8029	8.76	62.6379
70.69	1.40322	0.3346	90.08	66.6526
100.00	1.38964	0.2676	127.42	67.3906
4.43	1.23554	0.8029	5.65	77.2126

• Pada Suhu 1200°C



Pos.	Height	FWHM	d-spacing	Rel. Int.
[°2Th.]	[cts]	Left [°2Th.]	[Å]	[%]
25.7150	242.13	0.1004	3.46446	51.07
31.5742	37.69	0.4684	2.83367	7.95
32.8597	37.93	0.3346	2.72568	8.00
35.2175	458.66	0.1171	2.54842	96.74
36.9413	37.90	0.4015	2.43337	7.99
37.8640	213.48	0.2007	2.37617	45.03
38.9824	27.00	0.2676	2.31053	5.69
40.0319	22.68	0.4015	2.25234	4.78
43.5004	474.12	0.1338	2.08046	100.00
44.8703	21.43	0.2676	2.02008	4.52
52.5802	214.74	0.2676	1.74059	45.29
57.5436	429.69	0.2676	1.60171	90.63
59.8619	20.80	0.4015	1.54510	4.39
61.3920	45.60	0.3346	1.51021	9.62
62.5226	13.99	0.4015	1.48559	2.95
64.1298	16.01	0.4684	1.45219	3.38
66.5446	186.13	0.2342	1.40523	39.26
68.2549	274.00	0.2676	1.37413	57.79
76.9035	60.58	0.3264	1.23871	12.78
77.2599	63.15	0.2007	1.23491	13.32

LAMPIRAN B

• Suhu 450°C







• Suhu 650°C





• Suhu 850°C







• Suhu 1050°C



• Suhu 1200°C







"Halaman ini memang dikosongkan"

LAMPIRAN C

• Suhu 450°C



• Suhu 650°C



• Suhu 850°C



• Suhu 1050°C






"Halaman ini memang dikosongkan"

BAB V KESIMPULAN

Berdasarkan hasil pengujian dan analisa yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut,

- Variasi suhu kalsinasi berpengaruh terhadap perubahan fasa TiO₂ dan Al₂O₃ pada sampel Al₂O₃@TiO₂ core-shell powder. Mulai terjadi transformasi fasa anatase menjadi rutile pada TiO₂ di suhu 650°C dan mulai terjadi transformasi fasa γ-Al₂O₃ menjadi α-Al₂O₃ pada suhu 850°C.
- 2. Dari pengujian I-V (uji matahari), efisiensi paling besar dihasilkan oleh sampel yang dikalsinasi pada suhu 1200°C yaitu 0,000046%. Sedangkan efisiensi paling kecil dihasilkan oleh sampel yang dikalsinasi pada suhu 850°C yaitu sebesar 0,000017%. Dari pengujian IPCE, nilai %IPCE paling besar dihasilkan oleh sampel yang dikalsinasi pada suhu 650°C yaitu 8,014 x 10⁻⁶ %. Sedangkan nilai %IPCE paling kecil dihasilkan oleh sampel yang dikalsinasi pada suhu 850°C yaitu sebesar 3,27 x 10⁻⁶ %.

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

DAFTAR PUSTAKA

- A. Randy, "Fabrikasi Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) Terangkai Seri/Paralel Pada Fraksi Volume dan Ukuran Partikel TiO₂ Anatase/Rutile Optimum". *Tugas Akhir, ITS*
- Akhlus, Syafsir, (2007), "Pidato Pengukuhan Guru Besar: Ilmu Fotokimia sebagai Pemadu Energi dan Materi dalam Perspektif Kimia Fisika: Teori dan Aplikasi", ITS, Surabaya
- B. Lestari, "Optimalisasi Fraksi Volume TiO₂ Terhadap Efisiensi DSSC (*Dye Sensitized Solar Cell*)". *Tugas Akhir, ITS*
- B. O'Regan, M. Grätzel, "A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based On Dye Sensitized Colloidal TiO₂ Films". *Nature*. 353, hal. 737–740
- F. Mirjalili, H. Mohamad, L. Chuah," Preparation of Nano-Scale α-Al₂O₃ Powder by the Sol-gel method". ceramics – Silikáty 55 (4) 378-383 (2011)
- G. Liu, X. Yan, Z. Chen, X. Wang, L. Wang, G. Q. Lu, H. M. Cheng," Synthesis of rutile–anatase core–shell structured TiO₂ for photocatalysis". J. Mater. Chem., 2009, 19, 6590–6596
- Halme, J., (2002), "Dye-Sensitized Nanostructured and Organic Photovoltaic Cells: Technical Review and Preeleminary Test", Helsinki University of Technology, Espoo, Finland.
- I.E. Putri, "Studi Kinetika Pertumbuhan Nanopartikel TiO₂ Dan Transformasi Anatase-Rutile Dari Larutan TiCl₃ Dengan Menggunakan Metode Kopresipitasi". *Tugas Akhir ITS*
- J. Gangwar, B. K. Gupta, S. K. Tripathi and A. K. Srivastava," Phase dependent thermal and spectroscopic responsesof different morphogenesis of Al₂O₃ nanostructures". *Nanoscale*, (2015), DOI: 10.1039/C5NR02369F.
- J.K. Lee, M. Yang," Progress in Light Harvesting and Charge Injection of Dye Sensitized Solar Cells". *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1142–1160

- K. Hara, T. Horiguchi, Kinoshita, Tohru, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa. "Highly Eficient Photon-To-Electron Conversion With Mercurochrome-Sensitized Nanoporous Oxide Semiconductor Solar Cells". Solar Energy Materials & Solar Cells 64 (2000) 115 134
- K. Wongcharee, V. Meeyoo, S. Chavadej," Dye-Sensitized Solar Cell Using Natural Dyes Extracted from Rosella and Blue Pea Flowers". *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 566–571
- L. Neal. 2012. "Surface Area and Porosity". CMA Analytical Workshop Handout. USA.
- L. Trinkler, B. Berzina, Z. Jevsjutina, J. Grabis, I. Steins, C.J. Baily, "Photoluminescence of Al₂O₃ nanopowders of different phases". Elseveir Optical Materials 34 (2012) 1553–1557
- L. Savage. "Perovskite Photovoltaic Hitting Their Stride". Optics and Photonics News November 2014.
- M.A. Ahmed, M.F. Abdel-Messih. "Structural and nanocomposite features of TiO_2 -Al₂O₃ powders prepared by solgel method". Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 2154–2159
- Mayo, Elizabeth I., (2004), "Kinetics and Thermodynamics of Dye (Group VIII Metal)-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Photoelectrodes", Thesis PhD, California Institute of Technology, Pasadena, California
- M. Law, L. E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt,
 P. Yang. "ZnO-Al₂O₃ dan ZnO TiO₂ Core-Shell Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells". J. Phys. Chem. B2006,110,22652-22663
- M. Yang, J. Long, K. Qiu, S. Liu," Al₂O₃/TiO₂ core/shell powder derived by novel sol–gel routes". J Sol-Gel Sci Technol (2015) 75:475–480

- M. Ye, X. Wen, M. Wang, J. Iocozzia, N. Zhang, C. Lin, Z. Lin. "Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes". Materials Today. Volume 18, Number 3. April 2015
- O.K. Varghese, C.A. Grimes, "Appropriate Strategies for Determining The Photoconversion Efficiency of Water Photoelectrolysis Cells: A Review with Examples Using Titania Nanotube Array Photoanodes". *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 374–384
- Palomares E, Clifford JN, Haque SA, Lutz T, Durrant JR. "Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers". J Am Chem Soc. 2003 Jan 15;125(2):475-82.
- R. A. Wahyuono, "Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC) Fabrication with TiO₂ and ZnO Nanoparticle for High Conversion Efficiency". *Master Thesis, ITS*
- R. Rogojan, E. Andronescu, C. Ghitulica, B. Ş. Vasile," Synthesis and Characterization of Alumina Nano-Powder Obtained by Sol-Gel Method". U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 73, Iss. 2, 2011
- S. Agustini, "Fabrikasi Dye Sensitized Solar Cell Berdasarkan Fraksi Volume TiO₂ Anatase-Rutile Dengan Garcinia mangostana Dan Rhoeo spatachea sebagai Dye Fotozensitizer". *Tugas Akhir, ITS*
- S. Son, S.H. Hwang, C. Kim, J.Y. Yun, J. Jang, "Designed synthesis of SiO₂/TiO₂ core/shell structure as light scattering material for highly efficient dye-sensitized solar cells". ACS Appl. Mater. Interfaces 2013

- T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii, S. Ito. A Patterned TiO₂ (Anatase)/TiO₂ (Rutile) Bilayer-Type Photocatalyst: Effect of the Anatase/Rutile Junction on the Photocatalytic Activity. Angewandte Chemie International Edition, Vol. 41 Issue 15 (2002), pp. 2811–2813.
- T. Kolodiazhnyi, G. Annino, M. Spreitzer, T. Taniguchi, R. Freer, F. Azough, A. Panariello, W. Fitzpatrick, "Development of Al₂O₃–TiO₂ composite ceramics for high-power millimeterwave applications". Sciencedirect Acta Materialia 57 (2009) 3402–3409
- T. Svensson, E. Adolfsson, M. Lewander, C.T. Xu, S. Svanberg, "Disordered, strongly scattering porous materials as miniature multipass gas cells". PACS numbers: 07.07.Df; 78.67.Rb; 42.25.Dd; 42.62.Fi; 33.70.-w
- U. Terranova and D. R. Bowler. "Coating TiO₂ Anatase by Amorphous Al₂O₃: Effects on Dyes Anchoring Through Carboxyl Groups". Journal of Physical Chemistry (2012)
- V. Ganapathy, B. Karunagaran, Shi-Woo Rhee, "Improved performance of dye-sensitized solar cells with TiO₂/alumina core–shell formation using atomic layer deposition". Journal of Power Sources195 (2010) 5138–5143
- Wu, J.; Lan, Z.; Hao, S.; Li, P.; Lin, J.; Huang, M.; Fang, L.; Huang, Y. (2008). Progress on the electrolytes for dyesensitized solar cells. Pure Applied Chemistry, vol.80, No.11, pp.2241-2258
- Y. Dai, T. Guo, X. Pei, W. Chen," Effects of MCAS glass additives on dielectric properties of Al₂O₃-TiO₂ ceramics". Elseveir Materials Science and Engineering A 475 (2008) 76– 80

Y.S. Wu, J. Ma, F. Hu, M.C. Li, "Synthesis and Characterization of Mesoporous Alumina via a Reverse Precipitation Method". J. Mater. Sci. Technol., 2012, 28(6), 572-576. "Halaman ini memang dikosongkan"

BIODATA PENULIS



Aprillia Dewi Agustin adalah mahasiswi Jurusan Teknik Fisika angkatan 2012. Penulis dilahirkan di Kabupaten Probolinggo pada tanggal 06 April 1994 dari ayah yang bernama Agus Taryono dan Ibu bernama Eka Dewi. Penulis merupakan anak sulung dari tiga bersaudara. Saat ini penulis tinggal di RT 07 RW 06 Perumahan Leces Permai. Kec. Leces. Kab Probolinggo. Penulis menempuh pendidikannya di SD Taruna Dra. Zulaeha SMP Taruna Dra Zulaeha, dan SMA Taruna Dra.

Zulaeha. Dan pada tahun 2016 ini, penulis mampu menyelesaikan gelar sarjananya di Jurusan Teknik Fisika ITS dengan menyelesaikan Tugas Akhir yang berjudul "Pengaruh Suhu Pada Sintesis Al₂O₃@TiO₂ Core-Shell Powder Dengan Metode Sol-Gel Terhadap Perubahan Fasa Al₂O₃ dan TiO₂ Sebagai Semikonduktor DSSSC (Dye Sensitized Solar Cell)". Bagi pembaca yang ingin berdiskusi tentang Tugas Akhir ini dapat menghubungi email penulis, aprillia0604@gmail.com.