



**ENERGI CELAH-PITA MATERIAL TiO₂/KOMPLEKS LOGAM-KLOROFIL
(M=Zn²⁺, Co²⁺) DARI DAUN SINGKONG (*Manihot esculenta crant*)**

**(BANDGAP ENERGY OF MATERIAL OF TiO₂/METAL-CHLOROPHYLL
COMPLEX (M= Zn²⁺, Co²⁺) FROM CASSAVA LEAVES (*Manihot esculenta
crant*))**

Arif Sulaiman, Imelda Hotmarisi Silalahi*, Anis Shofiyani, Ari Widiyantoro, Harlia
Harlia

Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Tanjungpura

*Corresponding author: imelda.h.silalahi@chemistry.untan.ac.id

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18
September 2021
Accepted 13
November 2021
Available online 30
April 2022

Keywords:

*chlorophyll, Zn²⁺-
chlorophyll complex,
Co²⁺-chlorophyll
complex, Tauc plot
method, bandgap
energy*

ABSTRACT

Synthesis and characterization of TiO₂ films sensitized with chlorophyll and metal-chlorophyll complex (M=Zn²⁺, Co²⁺) were carried out. Chlorophyll isolated from cassava leaves shows absorption peaks on the UV-Vis spectra in the Soret band area (415 nm) and Q band area (665 nm). The metal-chlorophyll complex was prepared from the reaction of the isolated chlorophyll and ZnCl₂ (for Zn²⁺-chlorophyll); CoCl₂.6H₂O (for Co²⁺-chlorophyll) under reflux condition at 65 °C with a mole ratio of 1:1. The UV-Vis spectra of the isolated products showed a hypsochromic shift to 410 nm and 660 nm for Zn²⁺-chlorophyll whereas the spectrum of the Co²⁺-chlorophyll product demonstrated the shifts to 403 nm and 661 nm. These hypsochromic shifts are proposed to be a metal-to-ligand charge transfer (MLCT) transition as a result of chlorophyll metalation. The FTIR spectra of chlorophyll and metal-chlorophyll complexes have a similar pattern despite changes in the absorption of vibrational energy in several functional groups. The absorption of the C=N group shifted from 1372 cm⁻¹ to 1368 cm⁻¹ for both of the complexes, the C=C group of aromatic shifted from 1451 cm⁻¹ to 1447 cm⁻¹ (Zn²⁺-chlorophyll) and from 1451 cm⁻¹ to 1445 cm⁻¹ (Co²⁺-chlorophyll), and the C=O group of ketones shifted from 1627 cm⁻¹ to 1645 cm⁻¹ (Zn²⁺-chlorophyll) and from 1627 cm⁻¹ to 1646 cm⁻¹ (Co²⁺-chlorophyll). The shift pattern of the absorption peaks on the FTIR spectra indicates the coordination of metal ions towards the N atom in the pyrrole ring in the porphyrin structure of the chlorophyll. When the isolated chlorophyll as well as the chlorophyll complexes was sensitized on the surface of TiO₂, variation of bandgap energy was observed. The calculation using the Tauc Plot method resulted in the bandgap energy of films of TiO₂ at 3.20 eV, TiO₂/chlorophyll at 2.97 eV, TiO₂/Zn²⁺-chlorophyll at 2.87 eV, and TiO₂/Co²⁺-chlorophyll at 2.90 eV.

©2022 IJoPAC. All rights reserved

1. Pendahuluan

Studi dan eksploitasi senyawa yang berasal dari bahan alami telah banyak dilakukan. Salah satu kajian yang telah dilakukan adalah pemanfaatan zat warna alami seperti antosianin, kurkumin, dan klorofil sebagai fotosensitizer yang dapat menyerap energi cahaya (foton) sebagai sumber energi dalam sel fotovoltaik yang dikenal dengan *natural-Dye Sensitized Solar Cell (n-DSSC)*. Dalam rangkaian DSSC, fotosensitizer yang dideposisi pada permukaan semikonduktor logam oksida menentukan promosi elektron dalam keadaan tereksitasi sehingga merupakan salah satu komponen yang berpengaruh pada efisiensi sel. Fotosensitizer yang telah dikenal memiliki efisiensi yang tinggi adalah senyawa kompleks ruthenium polipiridil namun tidak ekonomis, memiliki kelimpahan yang kecil, dan bersifat toksik [1]. Oleh sebab itu, berbagai upaya untuk mendapatkan fotosensitizer alami yang efisien masih menjadi topik menarik bagi peneliti. Salah satu sub-topik terkait yang dapat dikaji adalah modifikasi fotosensitizer untuk menurunkan energi celah pita semikonduktor sehingga memperlebar spektrum cahaya yang dapat diserap.

Klorofil merupakan pigmen alami pada tumbuhan yang diperlukan untuk fotosintesis. Klorofil memiliki struktur cincin porfirin dengan atom Mg^{2+} sebagai pusatnya. Sebelumnya telah dilaporkan bahwa logam transisi dapat menggantikan atom Mg^{2+} sebagai atom pusat sehingga membentuk kompleks logam-klorofil [2]. Telah dilaporkan juga reaksi antara klorofil dengan ion logam besi(III) dan tembaga(II) yang menghasilkan produk yang dideposisikan pada permukaan TiO_2 . Sensitasi film TiO_2 dengan senyawa besi(III)-klorofil atau tembaga (II)-klorofil dapat menurunkan energi celah pita dari 3,02 eV menjadi 2,80 – 2,90 eV sehingga memperlebar absorpsi cahaya ke arah energi yang lebih kecil [3].

Titanium dioksida merupakan bahan semikonduktor yang memiliki energi celah pita cukup besar sehingga hanya menyerap sebagian dari sinar cahaya matahari yang membuatnya memiliki efisiensi yang lambat [4]. Doping dengan atom lain dapat dilakukan untuk menurunkan energi celah pita dan memaksimalkan penyerapan cahaya sinar matahari.

Data berupa energi celah pita (*bandgap*) diperlukan untuk melihat kinerja semikonduktor ketika disensitasi menggunakan zat warna alami. Aung, *et al.* [5] melaporkan bahwa energi celah pita pada film TiO_2 yang tersensitasi zat warna alami dari bayam, timun merah, labu air secara berturut-turut ialah 2,52; 2,54; 2,78 eV sedangkan energi celah pita pada film TiO_2 /klorofil yang berasal dari cyanobacteria *Leptolyngbya* sebesar 2,55 eV. [6]

Dalam artikel ini dipaparkan hasil penelitian tentang nilai energi celah-pita material titanium dioksida yang menurun setelah disensitasi dengan senyawa klorofil dan penurunan tersebut lebih besar jika senyawa kompleks klorofil dari ion logam seng (II) dan kobal (II) disensitasi pada permukaan TiO_2 . Klorofil diperoleh dari daun singkong (*Manihot esculenta crant*) dimana kandungan klorofil pada daun singkong dilaporkan cukup tinggi yaitu sekitar 4%, dibandingkan dengan jenis daun hijau lain seperti bayam, kangkung, kacang panjang, buncis, selada, daun suji, maupun jenis rumput laut gajah [7]. Metode pemisahan senyawa klorofil dari daun singkong dilakukan menggunakan metode ekstraksi merujuk pada laporan penelitian sebelumnya [8, 9] sedangkan sintesis senyawa kompleks merujuk pada penelitian yang telah kami laporkan [10]. Kompleks logam-klorofil ($M = Zn^{2+}, Co^{2+}$) dikarakterisasi menggunakan metode spektroskopi *Fourier Transform Infrared (FTIR)* dan *Ultraviolet Visible (UV-Vis)* sedangkan film TiO_2 yang disensitasi dengan klorofil dan kompleks klorofil dianalisis menggunakan spektrofotometer *Diffuse Reflectance UV-Vis (DRS/UV-Vis)* untuk menghitung energi celah-pita menggunakan metode Tauc Plot.

2. Material dan Metode

2.1. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah aluminium foil, labu bulat, peralatan refluks (kondensor dan *hot plate*), pompa vakum, gelas ukur, mortar dan alu, pengaduk magnetik, kolom kromatografi, neraca analitik (BEL *Engineering*), pipet tetes, pipet ukur, spatula, tabung reaksi, tanur, rak tabung reaksi, lampu UV (UVGL 55-*Handheld UV Lamp*), *rotary evaporator* (Kika-Werke HB4 basic), seperangkat alat gelas, pengukur titik leleh (*Melting Point SMP10*), spektrofotometer UV-Vis (Genesys 10s UV-Vis Spectrophotometer), FTIR (Perkin Elmer Frontier), dan DRS-UV (Analytic Jena).

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah akuades (H_2O), asam asetat (CH_3COOH) (Merck), aseton ($(CH_3)_2CO$) (Merck), asetonitril (CH_3CN) (Merck), etanol (C_2H_5OH) (Merck), etil asetat (Merck), daun singkong, diklorometana (CH_2Cl_2) (DCM) (Merck), kaca konduktif *Fluorine Tin Oxide* (FTO), kertas saring, kapas, kobalt (II) klorida heksahidrat ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) (Merck), metanol (CH_3OH) (Merck, 99,6%), *n*-heksan yang telah dimurnikan dengan destilasi sederhana, natrium klorida (NaCl) (Merck), plat kromatografi lapis tipis (KLT), silika gel 60 (70-230 mesh ASTM), titanium (IV) oksida (TiO_2) P25 (Sigma-Aldrich), dan zink (II) klorida ($ZnCl_2$) (Merck).

2.2. Ekstraksi Klorofil

Daun singkong 300 gram dihancurkan dengan mortar menggunakan pelarut metanol hingga halus. Selanjutnya dilakukan dekantasi pada filtrat dan residu dicuci kembali menggunakan metanol 200 mL sebanyak tiga kali. Selanjutnya dilakukan ekstraksi pelarut-pelarut dengan menggunakan pelarut *n*-heksana. Sebanyak 300 mL *n*-heksana ditambahkan kedalam larutan metanol dan ditempatkan dalam corong pemisah. Kedalam campuran ditambahkan larutan jenuh NaCl (50 mL). Kemudian lapisan atas (*n*-heksana) diambil. Pelarut *n*-heksana diuapkan menggunakan *rotary evaporator* menghasilkan padatan berwarna hijau. Selanjutnya ekstrak tersebut dimurnikan melalui silika dalam kolom kromatografi untuk memperoleh klorofil dengan menggunakan eluen *n*-heksana : etil asetat (9:1).

2.3. Sintesis Senyawa Kompleks Zn^{2+} -klorofil

Senyawa kompleks Zn^{2+} -klorofil disintesis dengan mereaksikan logam $ZnCl_2$ dan klorofil pada rasio perbandingan mol (1: 1). Klorofil sebanyak 0,1 gram (0,1 mmol) dilarutkan dalam 30 mL metanol, diaduk sampai homogen. Kemudian diamati serapan klorofil menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 200-800 nm pada larutan klorofil yang telah dilakukan pengenceran lima kali. Selanjutnya $ZnCl_2$ sebanyak 0,015 gram (0,1 mmol) dilarutkan dalam 1 mL metanol. Larutan klorofil awal (tanpa pengenceran) dan larutan $ZnCl_2$ yang telah dibuat direaksikan dengan menambahkan larutan $ZnCl_2$ kedalam larutan klorofil secara perlahan tetes demi tetes sambil diaduk. Setelah semua larutan $ZnCl_2$ habis direaksikan, dilanjutkan dengan proses refluks selama 4 jam ($T_{refluks}$ 65 °C), diikuti dengan proses KLT pada waktu (0 menit, 2 jam, dan 4 jam). Kemudian dilakukan pengukuran spektrum UV-Vis pada waktu ke-4 jam menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan λ 200-800 nm (pengenceran lima kali), selanjutnya campuran dievaporasi sehingga menghasilkan padatan berwarna hitam kehijauan. Kompleks klorofil yang diperoleh dimurnikan menggunakan kromatografi kolom gravitasi. Analisis FTIR dilakukan dengan menggunakan padatan hasil pengompleksan yang diambil secukupnya, selanjutnya prosedur analisis FTIR dilakukan oleh laboran Universitas Negeri Padang.

2.4. Sintesis Senyawa Kompleks Co^{2+} -klorofil

Senyawa kompleks Co^{2+} -klorofil disintesis dengan rasio perbandingan mol (1:1) seperti prosedur diatas. Klorofil sebanyak 0,1 gram (0,1 mmol) dan 0,026 gram (0,1 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ direaksikan didalam labu didih dan dilanjutkan dengan refluks. Kompleks klorofil yang diperoleh dimurnikan menggunakan kromatografi kolom gravitasi dan selanjutnya prosedur analisis FTIR dilakukan oleh laboran Universitas Negeri Padang.

2.5. Sintesis Film TiO_2 /klorofil dan TiO_2 /logam-klorofil

Preparasi pasta TiO_2 dilakukan dengan serbuk TiO_2 (P25) ditimbang sebanyak 2 g kemudian digerus menggunakan mortar sampai halus. Penggerusan bertujuan untuk memperbesar luas permukaan TiO_2 sehingga akan memperluas kontak antar kristal dan memaksimalkan adsorpsi. Setelah itu ditambahkan asam asetat sebanyak 5 mL dan 10 tetes asetonitril, kemudian dilakukan pengadukan menggunakan pengaduk magnet hingga terbentuk pasta TiO_2 . Kaca konduktif Fluorine Tin Oxide (FTO) dibersihkan menggunakan metanol kemudian pasta TiO_2 dideposisikan pada sisi aktif kaca konduktif FTO dengan luas 1x1 cm. Lapisan TiO_2 tersebut didiamkan diudara terbuka sampai kering kemudian lapisan TiO_2 dikalsinasi menggunakan tanur pada suhu 450 °C selama 2 jam.

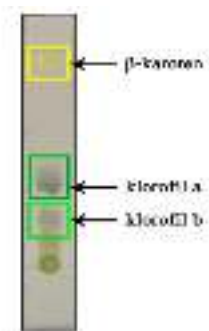
Klorofil dibuat dalam sistem larutan dengan konsentrasi yang sama (40 ppm), klorofil (2 mg) dilarutkan dalam 50 mL metanol dan kompleks logam-klorofil (2 mg) dilarutkan dalam 50 mL metanol. Proses sensitasi dilakukan dengan cara larutan klorofil (15 mL) dan kompleks logam-kurkumin (15 mL) diadsorpsi kedalam TiO_2 yang terdepositasi pada kaca konduktif Fluorine Tin Oxide (FTO) dengan perendaman selama 24 jam untuk optimalisasi waktu adsorpsi. Adsorpsi dilakukan dalam keadaan tertutup dengan pencahayaan gelap. Larutan tersebut diukur serapannya sebelum merendam kaca konduktif FTO yang terlapis TiO_2 . Selanjutnya diukur kembali untuk mengetahui serapan larutan setelah tersensitasi pada kaca konduktif FTO yang terlapis TiO_2 . Pengukuran serapan dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 200-800 nm. Kajian sensitasi dilakukan dengan membandingkan pola serapan elektronik zat warna dengan serapan elektronik zat teradsorpsi pada lapis tipis TiO_2 . Karakterisasi fotoanoda TiO_2 , TiO_2 /klorofil dan TiO_2 /logam-klorofil ($\text{M}=\text{Zn}^{2+}$, Co^{2+}) yang terlapis pada kaca konduktif FTO dilakukan menggunakan spektrofotometer Diffuse Reflectance UV-Vis (DR/UV-Vis) dan dianalisis menggunakan metode Tauc plot untuk mengetahui nilai energi celah pitanya (E_{gap}).

3. Hasil dan pembahasan

3.1. Ekstraksi dan Purifikasi Klorofil

Klorofil yang digunakan untuk sintesis senyawa kompleks logam klorofil diekstraksi dari daun singkong (*Manihot esculenta crant*). Daun singkong memiliki kandungan total klorofil yang paling tinggi dibandingkan dengan tanaman pandan, suji, dan cincau [11]. Kandungan klorofil yang terdapat dalam daun singkong terdiri atas 16 mg/L klorofil total, 12 mg/L klorofil a, dan 3,4 mg/L klorofil b [12]. Sebanyak 300 g daun singkong yang telah dihaluskan menggunakan mortar kemudian diekstraksi menggunakan pelarut metanol 200 mL dengan pencucian residu sebanyak tiga kali. Filtrat yang diperoleh selanjutnya dilakukan ekstraksi pelarut-pelarut menggunakan pelarut *n*-heksana di dalam corong pisah. Filtrat dipisahkan menggunakan corong pisah dimana filtrat bagian atas berwarna hijau pekat sedangkan filtrat bagian bawah berwarna hijau muda kekuningan. Filtrat klorofil yang telah dipisahkan menggunakan corong pisah selanjutnya dipekatkan menggunakan *rotary evaporator* untuk memperoleh padatan ekstrak klorofil yang berwarna hijau kehitaman.

Hasil kromatografi lapis tipis (KLT) menggunakan eluen *n*-heksan : etil asetat (9:1) pada filtrat klorofil menunjukkan adanya spot yang dapat diidentifikasi berdasarkan nilai Rf sebagai klorofil a, klorofil b, dan β -karoten. Hasil spot KLT ditunjukkan pada Gambar 1 dan nilai Rf ekstrak klorofil ditunjukkan pada Tabel 1.

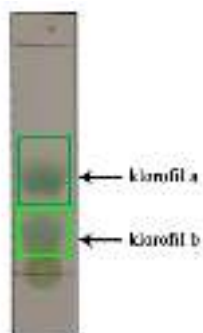


Gambar 1. Hasil KLT pada ekstrak

Tabel 1. Nilai Rf Ekstrak Klorofil

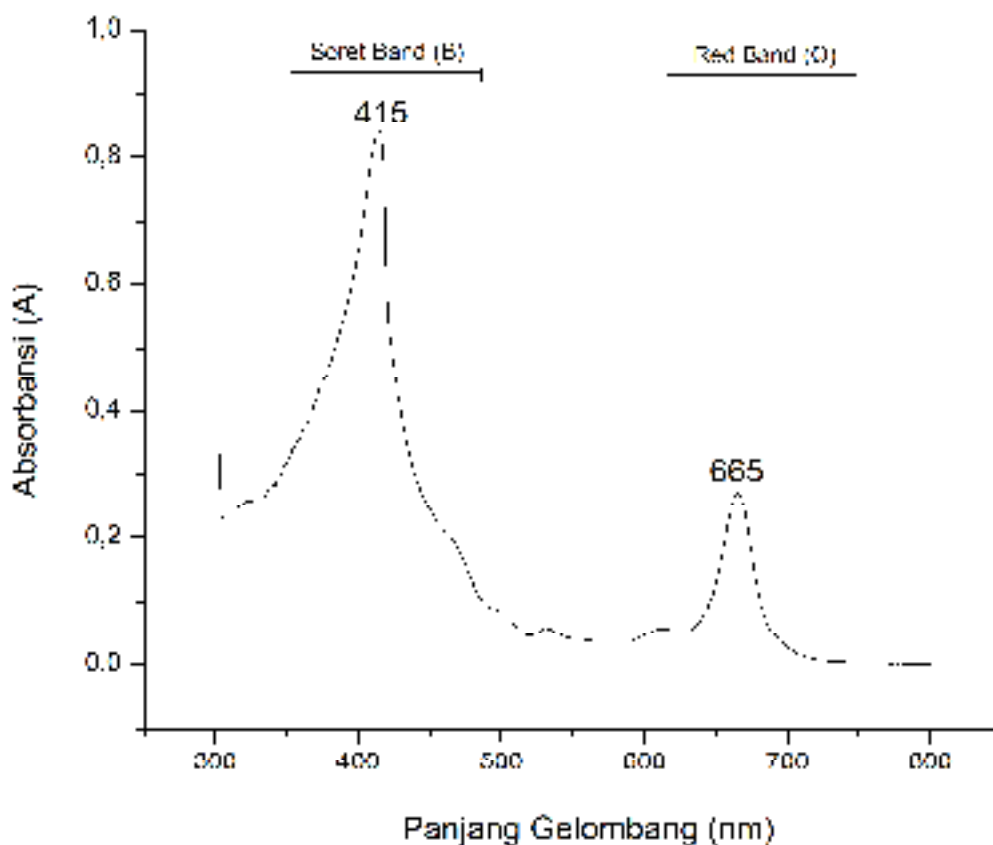
KLT Hasil Pengamatan		Referensi [13]	
Rf	Warna	Rf	Senyawa
0,18	Hijau muda	0,12 – 0,19	Klorofil b
0,32	Hijau tua	0,22 – 0,32	Klorofil a
0,9	Kuning	0,90 – 0,93	β -karoten

Hasil analisis KLT berupa munculnya beberapa spot noda mengindikasikan terdapat beberapa komponen pada ekstrak klorofil yang diperoleh, sehingga diperlukan proses pemurnian lebih lanjut untuk menghasilkan ekstrak klorofil dengan kemurnian yang lebih tinggi. Pemurnian ekstrak klorofil dilakukan menggunakan kromatografi kolom gravitasi (KKG) yang didasarkan atas prinsip kompetisi antara zat terlarut (sampel) dan fasa gerak dengan permukaan fasa diam [14]. Preparasi sampel ekstrak klorofil sebelum dilakukan pemisahan secara KKG ialah melakukan impregnasi pada silika gel 70-230 mesh secara merata untuk menghomogenkan sampel ekstrak klorofil dengan fasa diam supaya pemisahan yang dihasilkan lebih baik. Selanjutnya pemisahan secara KKG dilakukan menggunakan eluen *n*-heksan: etil asetat (9:1) hingga terjadinya interaksi fisik antara sampel ekstrak klorofil dengan permukaan silika. Senyawa β -karoten yang bersifat lebih non polar akan keluar terlebih dahulu, kemudian dilanjutkan dengan senyawa klorofil sehingga diperoleh isolat klorofil yang bebas dari β -karoten. Hasil KLT pada isolat klorofil setelah dilakukan purifikasi ditunjukkan pada Gambar 2 yang mengindikasikan bahwa klorofil yang diperoleh telah bebas dari β -karoten. Isolat klorofil yang diperoleh dari purifikasi secara kolom ialah sebanyak 6,065 gram atau sebesar 1,213 % dari jumlah daun singkong yang digunakan.



Gambar 2. Hasil KLT setelah dipurifikasi

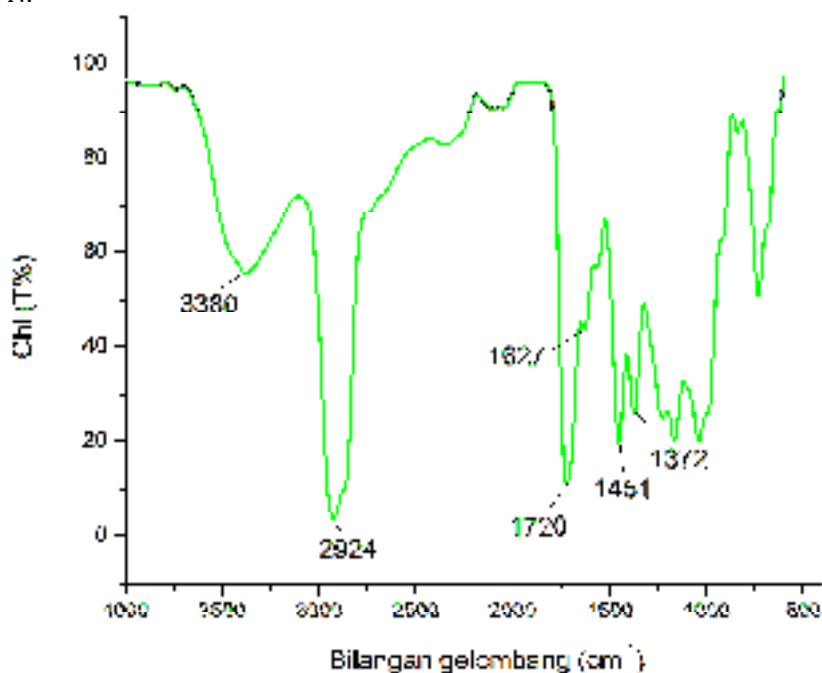
Transisi elektronik klorofil yang diperoleh diamati pada Spektrofotometer UV-Vis menggunakan pelarut metanol. *Cut off* metanol berada pada panjang gelombang 240 nm, sehingga serapan yang diamati pada penelitian ini berada pada panjang gelombang > 240 nm. Gambar 3 menunjukkan spektra hasil serapan klorofil menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Spektra klorofil memiliki dua daerah serapan utama pada daerah sinar tampak, yaitu pada daerah pita Soret (B band) dan pita merah (Q band). Serapan ini diduga merupakan hasil dari transisi elektronik $\pi \rightarrow \pi^*$ pada cincin porfirin. Klorofil hasil ekstraksi memiliki dua puncak utama pada panjang gelombang 415 nm dan 665 nm, disertai beberapa puncak dengan intensitas lemah pada panjang gelombang 496 nm, 531 nm, dan 610 nm. Pola yang sama telah dilaporkan sebelumnya untuk senyawa klorofil [3] [9]. Puncak pada panjang gelombang 415 nm pada pita Soret mengindikasikan campuran klorofil a dan klorofil b, sedangkan puncak pada panjang gelombang 665 nm yang disertai tiga puncak dengan intensitas lemah mengindikasikan orbital pada struktur porfirin yang memiliki empat cincin pirol. Spektra serapan klorofil ini menunjukkan bahwa klorofil yang diperoleh dari ekstraksi dapat digunakan sebagai zat warna (*dye*) dalam DSSC karena memiliki aktivitas serapan pada daerah sinar tampak.



Gambar 3. Spektra serapan klorofil menggunakan spektrofotometer UV-Vis

Karakterisasi klorofil hasil isolasi menggunakan spektrofotometer inframerah menunjukkan adanya vibrasi pada bilangan gelombang 3380 cm^{-1} . Vibrasi ini merupakan gugus OH yang dimungkinkan berasal dari molekul air yang berinteraksi dengan gugus C=O dari gugus ester dan keto. Gugus hidrokarbon, C-H dalam rantai fitol terlihat pada bilangan gelombang 2924 cm^{-1} . Sebuah puncak yang kuat pada 1721 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi gugus C=O ester. Pada bilangan gelombang 1627 cm^{-1} terdapat vibrasi tekuk dengan intensitas kuat yang menunjukkan adanya gugus C=O keto. Puncak pada bilangan gelombang 1451 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi

gugus C=C aromatik dan puncak pada bilangan gelombang 1372 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi gugus C=N. [15]



Gambar 4. Spektra serapan IR senyawa klorofil hasil isolasi

Tabel 2. Bilangan Gelombang Serapan Vibrasi Gugus Fungsi Klorofil Berdasarkan Spektra IR

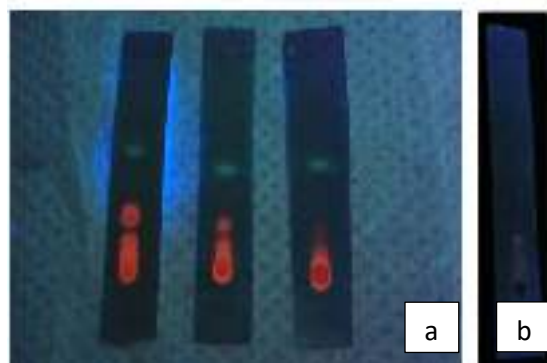
Gugus fungsi	Bilangan gelombang (cm^{-1})	
	Klorofil hasil kstraksi	Referensi [15]
O-H	3380	3570-3200
C-H (alkana)	2924	2970-2815
C=O (ester)	1720	1750-1700
C=O (keto)	1627	1650-1600
C=C aromatik	1451	1510-1450
C=N	1372	1380-1250

3.2. Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Zn(II)-klorofil

Senyawa kompleks Zn^{2+} -klorofil disintesis melalui reaksi antara senyawa ZnCl_2 dengan klorofil hasil isolasi. Senyawa ZnCl_2 berperan sebagai prekursor ion logam Zn^{2+} dengan klorofil sebagai ligan. Pemilihan ion logam seng (II) sebagai agen pengompleks didasarkan pada sifatnya yang tergolong sebagai asam *borderline* yang dapat berinteraksi dengan basa keras atau basa lunak. Atom N pada cincin porfirin klorofil merupakan basa keras sehingga diharapkan dapat berikatan dengan ion Zn^{2+} membentuk kompleks Zn^{2+} -klorofil. Selain itu, Zn juga memiliki nilai elektronegativitas yang cukup tinggi (1,6) jika dibandingkan dengan Mg (1,2). Semakin besar nilai elektronegativitas dari logam, maka kompleks yang dihasilkan cenderung lebih stabil karena kemampuan logam untuk menarik pasangan elektron yang didonorkan oleh ligan juga akan semakin kuat [16].

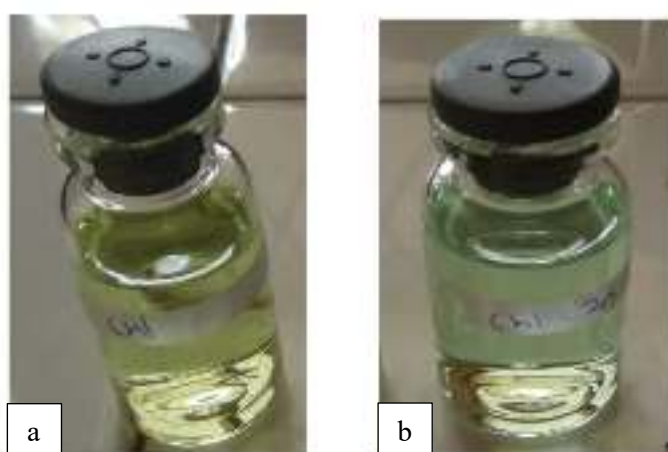
Reaksi preparasi senyawa kompleks Zn^{2+} -klorofil dilakukan dalam kondisi refluks dengan perbandingan mol (1:1) dalam pelarut metanol. Pemilihan pelarut ini didasarkan pada kemampuan metanol melarutkan klorofil dan ZnCl_2 dengan baik. Kedua senyawa tersebut

direaksikan dalam rangkaian alat refluks selama 4 jam dalam pelarut metanol pada suhu 65 °C yang diikuti dengan pengamatan KLT pada variasi waktu 0 menit (sebelum direfluks), 2 jam, dan 4 jam. Hasil KLT pada waktu 0 menit, 2 jam dan 4 jam dapat dilihat pada Gambar 5 (a).



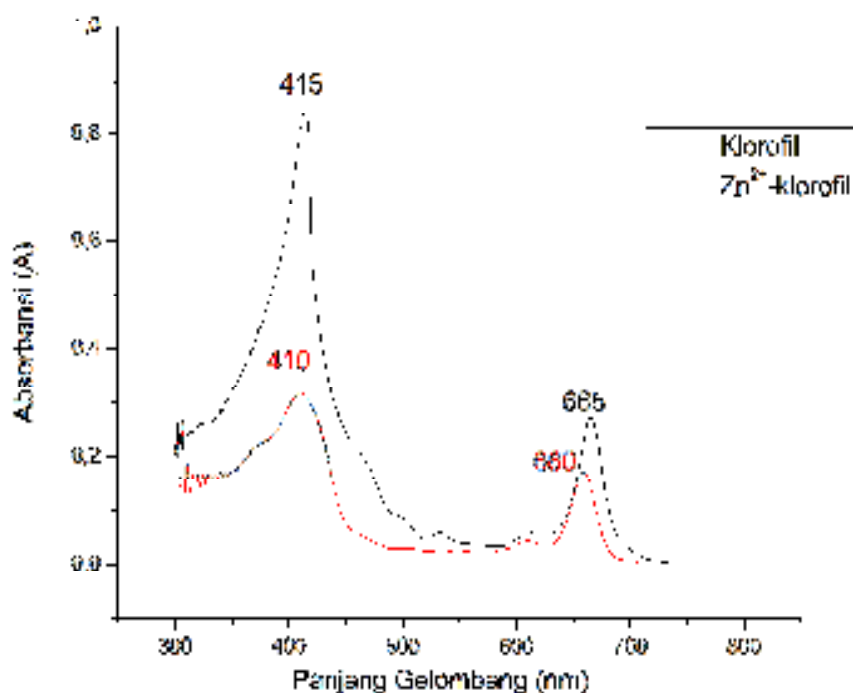
Gambar 5. Hasil KLT kompleks Zn^{2+} -klorofil 0, 2, dan 4 jam (a), hasil KLT setelah pemurnian (b)

Hasil KLT pada waktu 0 menit ketika prekursor dan klorofil dicampurkan menunjukkan spot dengan nilai R_f 0,56 yang diidentifikasi sebagai klorofil. Pada hasil KLT dengan waktu refluks selama 2 jam, spot ini masih terlihat namun dengan nilai R_f yang sedikit bergeser dari spot awal yaitu menjadi 0,46. Hasil KLT pada waktu 4 jam juga masih menunjukkan spot klorofil dengan nilai R_f 0,48. Adanya spot klorofil pada hasil KLT menunjukkan bahwa produk reaksi yang diperoleh masih belum murni sehingga perlu dilakukan pemurnian. Pemurnian produk reaksi dilakukan secara kromatografi kolom gravitasi yang diikuti dengan pengamatan KLT (Gambar 5 (b)) untuk melihat spot yang terbentuk. Hasil KLT pada produk reaksi setelah dilakukan pemurnian menghasilkan spot tunggal dengan nilai R_f 0,16 yang diidentifikasi sebagai produk Zn^{2+} -klorofil telah terbentuk. Hal ini ditandai juga dengan perubahan warna hijau dengan intensitas warna yang lebih gelap dari sebelumnya (Gambar 6). Hasil ini juga diperkuat dengan analisis titik leleh menggunakan Stuart Melting Point dengan hasil titik leleh produk hasil pemurnian sebesar 139 °C. Telah dilaporkan bahwa terbentuknya Zn-peofitin a berada pada kisaran suhu 130-145 °C.^[17] Selanjutnya dilakukan proses penguapan pelarut menggunakan *rotary evaporator* kemudian ditimbang padatan yang diperoleh dengan hasil 0,406 gram.



Gambar 6. Foto larutan senyawa a) klorofil dan b) produk reaksi dalam metanol

Senyawa kompleks Zn^{2+} -klorofil hasil sintesis kemudian dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada rentang panjang gelombang 300-800 nm. Perbandingan spektrum klorofil dan kompleks Zn^{2+} -klorofil dapat dilihat pada Gambar 7.

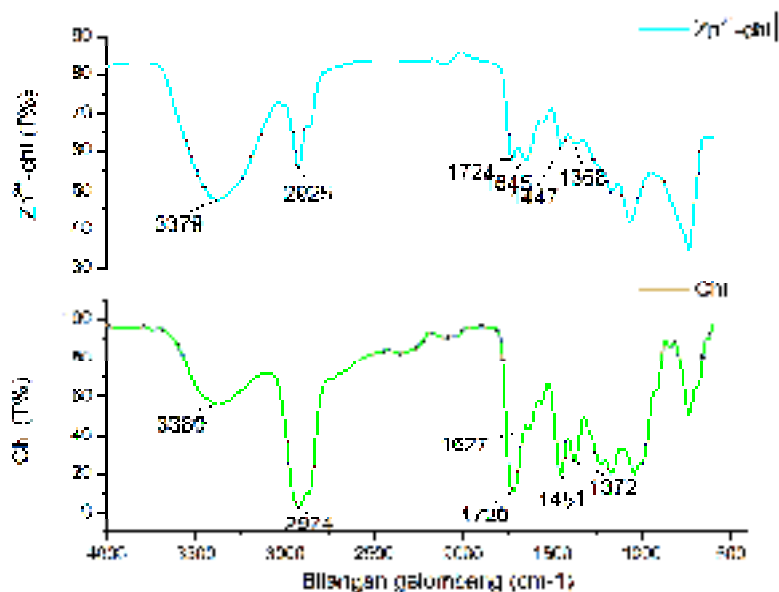


Gambar 7. Perbandingan spektra UV-Vis Zn²⁺-klorofil dan klorofil

Spektrofotometer UV-Vis digunakan untuk mempelajari transisi elektronik kompleks Zn²⁺-klorofil dibandingkan dengan klorofil. Spektra klorofil menunjukkan puncak pada pita Soret (B band) dengan panjang gelombang maksimum 415 nm dan pada daerah pita Q (Q band) pada panjang gelombang maksimum 665 nm. Perubahan terlihat pada pita Soret dari 415 nm menjadi 410 nm yang bergeser secara hipsokromik atau pergeseran biru. Pergeseran hipsokromik merupakan pergeseran panjang gelombang maksimum ke daerah panjang gelombang yang lebih pendek diduga akibat terjadinya substitusi ion logam [18]. Pergeseran panjang gelombang puncak juga terjadi pada pita Q dari 665 nm menjadi 650 nm secara hipsokromik. Hasil berupa pergeseran hipsokromik pada daerah pita Soret dan pita Q menunjukkan konsistensi dengan penelitian sebelumnya. Petrovic, *et al.* [2] melaporkan terjadinya pergeseran hipsokromik untuk spektra senyawa kompleks Zn-klorofil pada pita Soret (420 nm menjadi 413 nm) dan pita Q (661 nm menjadi 660 nm). Pergeseran hipsokromik mengindikasikan terjadinya pertukaran atom pusat ion magnesium (II) pada klorofil dengan atom logam membentuk kompleks logam-klorofil.

Spektra FTIR senyawa kompleks Zn²⁺-klorofil yang dibandingkan dengan klorofil pada Gambar 8 menunjukkan pola yang mirip meskipun mengalami perubahan serapan energi vibrasi pada beberapa gugus fungsi. Energi vibrasi yang berkaitan dengan gugus fungsi O-H dan gugus hidrokarbon C-H alkana tidak mengalami pergeseran yang signifikan. Pergeseran yang kecil diamati pada gugus fungsi C=O ester yang meningkat dari 1721 cm⁻¹ menjadi 1724 cm⁻¹ yang diduga akibat masuknya ion logam seng(II) dalam klorofil [3]. Puncak yang terkait dengan gugus C=C aromatik mengalami penurunan dari 1451 cm⁻¹ menjadi 1447 cm⁻¹ mengindikasikan terjadinya penurunan energi ikatan pada ikatan C=C yang mungkin disebabkan oleh koordinasi antara atom N dengan ion Zn²⁺. Puncak yang terkait dengan gugus C=N mengalami penurunan dari 1372 cm⁻¹ menjadi 1368 cm⁻¹ menunjukkan bahwa kemungkinan ion Zn²⁺ terkoordinasi dengan atom N dalam cincin pirol yang menggantikan ion Mg²⁺. Pergeseran bilangan gelombang pada spektra IR tidak cukup mudah untuk membuktikan struktur senyawa kompleks, namun tren

kecenderungan yang diamati menunjukkan terjadinya koordinasi ion logam Zn^{2+} dengan atom N dalam sistem pirol.



Gambar 8. Perbandingan spektra IR Zn^{2+} -klorofil dan klorofil

Tabel 3. Bilangan Gelombang Serapan Vibrasi Gugus Fungsi Zn^{2+} -Klorofil Berdasarkan Spektra IR

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})		
	Klorofil	Zn^{2+} -klorofil	Referensi [15]
O-H	3380	3379	3570-3200
C-H (alkana)	2924	2925	2970-2815
C=O (ester)	1720	1724	1750-1700
C=O (keto)	1627	1645	1650-1600
C=C (aromatik)	1451	1447	1510-1450
C=N	1372	1368	1380-1250

3.3. Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks $Co(II)$ -klorofil

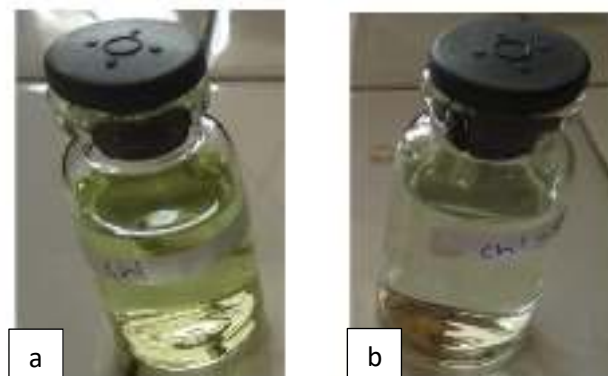
Sintesis senyawa kompleks Co^{2+} -klorofil dilakukan menggunakan senyawa $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ yang direaksikan dengan klorofil. $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ berperan sebagai prekursor ion logam Co^{2+} sedangkan klorofil sebagai ligan. Dasar pemilihan ion logam $Co(II)$ sebagai agen pengompleks juga sama seperti logam seng, yaitu sifatnya yang tergolong sebagai asam *borderline* yang dapat berinteraksi dengan basa keras atau basa lunak. Atom N pada cincin porfirin klorofil merupakan basa keras sehingga diharapkan dapat berikatan dengan ion Co^{2+} membentuk kompleks Co^{2+} -klorofil. Selain itu, logam Co juga memiliki nilai elektronegativitas yang cukup tinggi (1,7) jika dibandingkan dengan Mg (1,2). Semakin besar nilai elektronegativitas dari logam, maka kompleks yang dihasilkan cenderung lebih stabil karena kemampuan logam untuk menarik pasangan elektron yang didonorkan oleh ligan juga akan semakin kuat [16].

Dengan metode yang sama seperti sintesis Zn^{2+} -klorofil, reaksi dilakukan menggunakan metode refluks dengan pelarut metanol dan perbandingan mol (1:1). Kedua senyawa tersebut direaksikan dalam rangkaian alat refluks selama 4 jam pada suhu $65\text{ }^{\circ}C$ yang diikuti dengan pengamatan KLT pada variasi waktu 0 menit (sebelum direfluks), 2 jam, dan 4 jam. Hasil KLT dapat dilihat pada gambar 9(a).



Gambar 9. Hasil KLT kompleks Co²⁺-klorofil 0, 2, dan 4 jam (a), hasil KLT setelah pemurnian (b)

Hasil KLT pada waktu 0 menit ketika prekursor dan klorofil dicampurkan memperlihatkan spot pada Rf 0,46 yang diidentifikasi sebagai klorofil. Pada hasil KLT dengan waktu refluks 2 jam, spot ini masih terlihat namun dengan nilai Rf yang sedikit bergeser dari spot awal menjadi 0,34. Hasil KLT pada waktu 4 jam juga masih menunjukkan spot klorofil yaitu dengan nilai Rf 0,39. Adanya spot klorofil pada hasil KLT menunjukkan bahwa produk reaksi yang diperoleh masih belum murni sehingga perlu dilakukan pemurnian. Adapun pemurnian produk reaksi dilakukan secara kromatografi kolom gravitasi yang diikuti dengan pengamatan KLT (Gambar 9(b)) untuk melihat spot yang terbentuk. Hasil KLT pada produk reaksi setelah dilakukan pemurnian menghasilkan spot tunggal dengan nilai Rf 0,2 yang diidentifikasi sebagai produk Co²⁺-klorofil telah terbentuk. Hal ini ditandai dengan perubahan warna hijau dengan intensitas warna yang lebih terang dari sebelumnya (Gambar 10). Hasil ini juga diperkuat dengan analisis titik leleh menggunakan Stuart Melting Point dengan hasil 145 °C untuk Co²⁺-klorofil dan 152 °C untuk klorofil sendiri. Selanjutnya dilakukan proses penguapan pelarut menggunakan rotary evaporator kemudian ditimbang padatan yang diperoleh dengan hasil 0,539 gram.

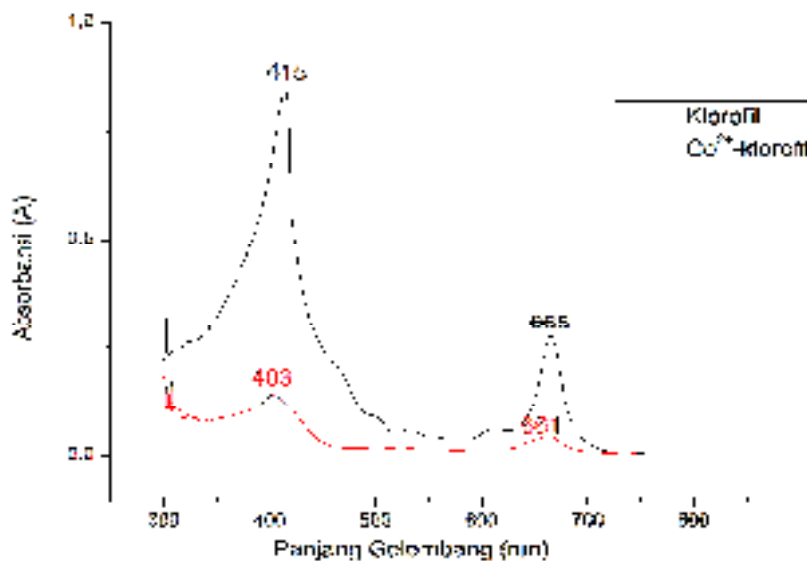


Gambar 10. Foto larutan klorofil (a) dan Co²⁺-klorofil (b) dalam metanol.

Senyawa kompleks Co²⁺-klorofil hasil sintesis kemudian dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada rentang panjang gelombang 300-800 nm. Perbandingan spektrum klorofil dan kompleks Co²⁺-klorofil dapat dilihat pada Gambar 11.

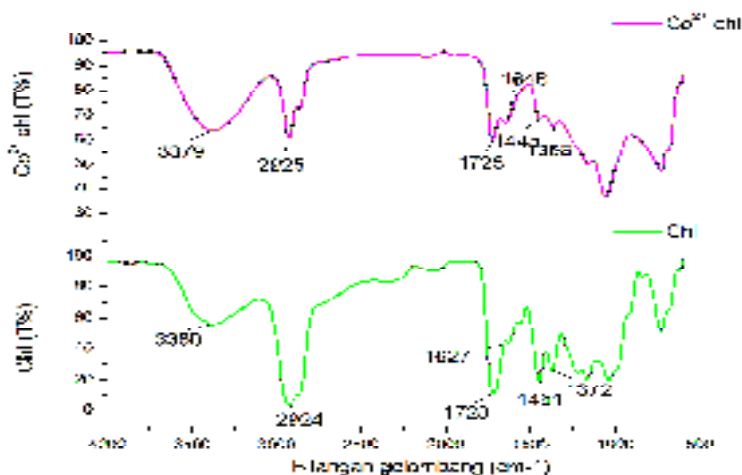
Spektra klorofil menunjukkan puncak pada pita Soret (B band) dengan panjang gelombang maksimum 415 nm dan pada pita Q (Q band) dengan puncak kuat berada pada panjang gelombang maksimum 665 nm. Hasil karakterisasi senyawa kompleks Co²⁺-klorofil menggunakan spektrofotometer UV-Vis menunjukkan perubahan pada pita Soret dari 415 nm menjadi 403 nm yang bergeser secara hipsokromik. Pita Q juga menunjukkan pergeseran hipsokromik dari 665 nm menjadi 661 nm. Hasil berupa pergeseran hipsokromik pada daerah pita Soret dan pita Q menunjukkan konsistensi dengan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya. ^[19] melaporkan

bahwa pergeseran hipsokromik untuk spektra kompleks Co-klorofil pada pita Soret (430 nm menjadi 415 nm) dan pita Q (663 nm menjadi 654 nm) mengindikasikan bahwa berhasilnya proses metalasi klorofil dengan logam kobalt



Gambar 11. Perbandingan spektra UV-Vis Co²⁺-klorofil dan klorofil

Karakterisasi senyawa kompleks Co²⁺-klorofil menggunakan spektrofotometer infra merah dapat diamati pada Gambar 12. Perbandingan spektra infra merah klorofil dengan spektra inframerah kompleks Co²⁺-klorofil menunjukkan pola yang mirip meskipun mengalami perubahan serapan energi vibrasi pada beberapa gugus fungsi. Energi vibrasi yang berkaitan dengan gugus fungsi O-H dan gugus hidrokarbon C-H alkana tidak mengalami pergeseran yang signifikan. Namun bilangan gelombang dari serapan vibrasi gugus C=O sedikit meningkat dari 1720 cm⁻¹ menjadi 1725 cm⁻¹ pada spektra IR produk reaksi. Perubahan serapan vibrasi dalam C=O ester ini diduga sama rasionalnya dengan observasi yang dilakukan pada kompleks Zn²⁺-klorofil yaitu dipengaruhi oleh masuknya ion logam kobalt(II) dalam klorofil. Puncak yang terkait dengan gugus C=C mengalami penurunan dari 1451 cm⁻¹ menjadi 1445 cm⁻¹, pengamatan yang diperoleh juga dari spektra kompleks Zn²⁺-klorofil. Bilangan gelombang dari serapan vibrasi gugus C=N menurun dari 1372 cm⁻¹ menjadi 1368 cm⁻¹. Pengamatan ini diduga berasal dari koordinasi ion Co²⁺ dengan atom N dalam cincin pirol menggantikan ion Mg²⁺.



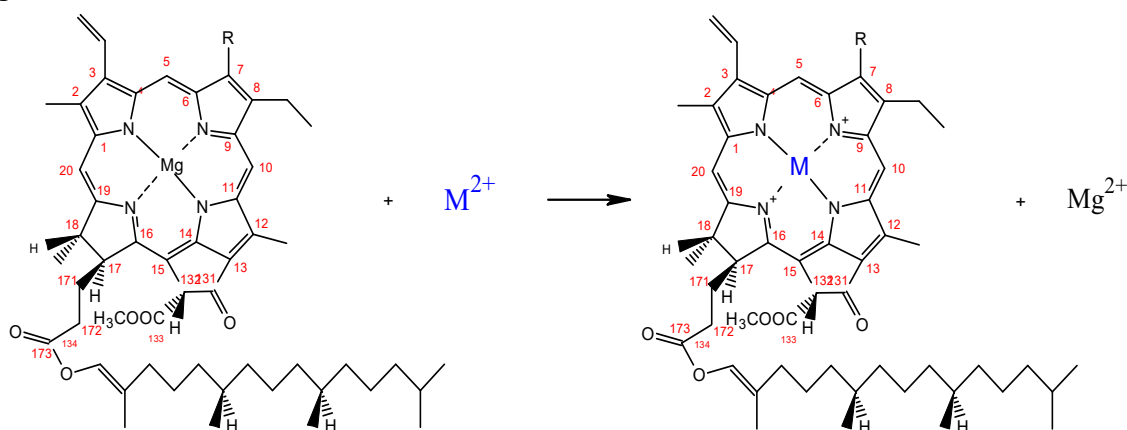
Gambar 12. Perbandingan spektra IR Co²⁺-klorofil dan klorofil

Tabel 4. Bilangan Gelombang Serapan Vibrasi Gugus Fungsi Co²⁺-Klorofil Berdasarkan Spektra IR

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		
	Klorofil	Co ²⁺ -klorofil	Referensi [15]
O-H	3380	3379	3570-3200
C-H (alkana)	2924	2925	2970-2815
C=O (ester)	1720	1725	1750-1700
C=O (keto)	1627	1646	1650-1600
C=C (aromatik)	1451	1445	1510-1450
C=N	1372	1368	1380-1250

3.4. Reaksi Kompleksasi Logam-Klorofil (M=Zn²⁺, Co²⁺)

Berdasarkan observasi dan pembahasan yang telah dipaparkan pada subbab sebelumnya, maka dapat diprediksi reaksi kompleksasi ion logam Zn²⁺ atau Co²⁺ dengan klorofil digambarkan sebagai berikut :



Gambar 13. Perkiraan reaksi kompleksasi antara ion M²⁺ (M= Zn, Co) dengan klorofil membentuk M²⁺-klorofil

Menurut konsep asam basa Lewis, asam merupakan spesi yang dapat menerima aliran elektron dan basa adalah suatu spesi yang dapat mendonorkan pasangan atau aliran elektron. Reaksi asam dan basa keras dapat dijelaskan berdasarkan interaksi ionik, sedangkan asam dan basa lunak bersifat kovalen yang berkaitan dengan polarisabilitas. Asam keras menyukai basa keras, sedangkan asam lunak cenderung mengikat basa lunak [20]. Berdasarkan teori HSAB (Hard Soft Acid Base) oleh Pearson, atom N pada cincin porfirin memiliki sifat sebagai basa keras, sedangkan ion Zn²⁺ dan Co²⁺ memiliki sifat sebagai asam *borderline* yaitu asam yang dapat memiliki sifat sebagai asam keras atau asam lunak. Pada saat pembentukan kompleks M²⁺-klorofil (M= Zn, Co), kedua ion tersebut memperlihatkan sifat asam keras sehingga dapat berikatan dengan atom N pada cincin porfirin menggantikan posisi Mg²⁺. Perkiraan ini didukung oleh hasil karakterisasi spektrofotometri UV-Vis pada senyawa kompleks dimana terjadi pergeseran hipsokromik pada panjang gelombang maksimum di daerah pita Soret dan pita Q. Selain itu, hasil karakterisasi FTIR juga mendukung terbentuknya kompleks M²⁺-klorofil dimana terjadinya pergeseran puncak serapan gugus-gugus fungsi pada cincin porfirin dalam klorofil.

3.5. Sintesis Film TiO₂/Logam-Klorofil

Sintesis film TiO₂/logam-klorofil diawali dengan preparasi pasta TiO₂. Adapun material dibuat dalam bentuk pasta (fasa gel) karena fasa gel mempunyai kemampuan untuk tetap melakukan

pergerakan elektron yang baik dan mampu memberikan ketahanan pemakaian yang lama karena tidak mudah menguap. Preparasi pasta TiO₂ dilakukan dengan menyiapkan 2 g serbuk TiO₂ yang telah digerus menggunakan mortal hingga halus. Adapun penggerusan ini bertujuan untuk memperbesar luas permukaan TiO₂ sehingga akan memperluas kontak antara bahan sehingga dapat memaksimalkan adsorpsi. Selanjutnya ditambahkan 5 mL asam asetat (CH₃COOH) dan 10 tetes asetonitril (CH₃COCN) lalu campuran diaduk menggunakan pengaduk magnetik hingga terbentuk pasta TiO₂. Penambahan asam asetat bertujuan untuk memberikan suasana asam pada TiO₂, sedangkan penambahan asetonitril berfungsi sebagai particle stabilizer untuk mencegah reagrasasi partikel. Pada pembuatan pasta TiO₂, perbandingan jumlah TiO₂ dengan material cair (asam asetat dan asetonitril) harus diperhatikan, karena jika rasio TiO₂ terlalu tinggi sedangkan material cairnya rendah maka akan menyebabkan pasta TiO₂ yang dihasilkan terlalu kental dan nantinya bisa membuat lapisan tipis TiO₂ yang dihasilkan terlalu tebal, sehingga cenderung terkelupas dari permukaan kaca FTO. Sebaliknya jika rasio TiO₂ terlalu kecil dan material cairnya terlalu tinggi, menyebabkan pasta TiO₂ yang dihasilkan terlalu cair dan nantinya bisa membuat lapisan tipis TiO₂ yang dihasilkan terlalu tipis yang akan berakibat lapisan mudah menguap dan tidak cukup kuat untuk menyerap foton [21].

Kaca konduktif Fluorine Thin Oxide (FTO) dibersihkan menggunakan ultrasonic cleaner dengan metanol selama 60 menit untuk menghilangkan material lain yang mungkin saja masih menempel pada kaca. Selanjutnya FTO dikeringkan menggunakan hair dryer, lalu ditentukan sisi aktifnya menggunakan multimeter dengan cara menempelkan kabel probe pada salah satu sisi pada kaca FTO. Sisi aktif adalah sisi yang menghasilkan arus listrik pada skala penunjuk multimeter. Pasta TiO₂ dideposisikan pada sisi aktif kaca FTO menggunakan metode doctor blade, yaitu dengan bantuan batang pengaduk atau spatula untuk meratakan pasta. Sebelumnya, dibentuk area untuk pendeposisian TiO₂ menggunakan selotif sebagai pembatas dengan ukuran permukaan seluas 1 cm x 1 cm. Setelah deposisi dilakukan pada kaca FTO dan diratakan menggunakan batang pengaduk, selotif pada kaca dilepas hingga terbentuk lapisan tipis pasta TiO₂ dengan ukuran 1 cm x 1 cm. Lapisan pasta TiO₂ yang telah terdeposisi pada kaca FTO kemudian dikalsinasi menggunakan tanur pada suhu 450 °C selama 2 jam. Tujuan dilakukan kalsinasi adalah penataan kembali struktur kristal TiO₂ sehingga permukaan TiO₂ menjadi homogen dan membentuk pori dengan permukaan area yang besar serta untuk menghilangkan molekul-molekul pelarut.

Adsorpsi larutan klorofil dan larutan kompleks klorofil (M²⁺= Zn, Co) dilakukan dengan cara perendaman kaca film TiO₂ ditempat yang gelap selama 24 jam supaya larutan klorofil dan larutan kompleks klorofil dapat teradsorpsi secara optimum pada permukaan TiO₂. Waktu perendaman zat warna (*dye*) merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi adsorpsi *dye* pada TiO₂ dimana semakin lama waktu perendaman, maka semakin besar konsentrasi *dye* yang menempel pada permukaan TiO₂ sehingga kemampuan menyerap cahaya semakin tinggi [22]. Hal lain yang mempengaruhi adsorpsi adalah ukuran partikel TiO₂, dimana semakin kecil ukuran partikel TiO₂ maka kemampuan adsorpsi senyawa semakin tinggi sehingga peluang penyerapan foton lebih besar dan meningkatkan jumlah elektron yang terinjeksi dalam partikel TiO₂ [23].

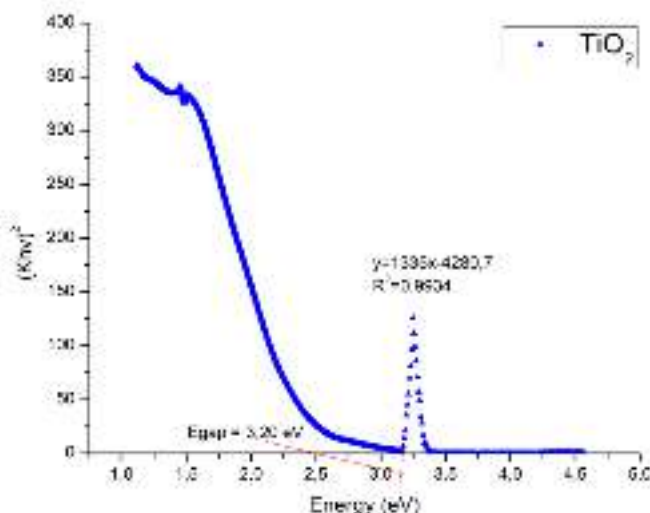
Selanjutnya dilakukan pengukuran absorbansi larutan klorofil dan larutan kompleks klorofil menggunakan spektrofotometer UV-Vis sebelum dan sesudah dilakukan perendaman (adsorpsi) (Tabel 5). Hasil serapan menunjukkan terjadinya penurunan absorbansi dari larutan klorofil dan larutan kompleks klorofil setelah adsorpsi dilakukan. Hal tersebut menunjukkan terjadinya adsorpsi larutan klorofil dan larutan kompleks klorofil oleh TiO₂.

Tabel 5. Hasil Pengukuran Absorbansi Larutan Klorofil Dan Larutan Kompleks Klorofil Sebelum dan Sesudah Adsorpsi Pada TiO₂ dalam Metanol

Senyawa	λ (nm)	Absorbansi		
		Sebelum adsorpsi	Sesudah adsorpsi	% teradsorpsi
klorofil	414	0,399	0,389	2,53%
Zn ²⁺ -klorofil	410	0,182	0,179	1,65%
Co ²⁺ -klorofil	403	0,166	0,162	2,21%

3.6. Penentuan Energi Celah Pita (E_{gap})

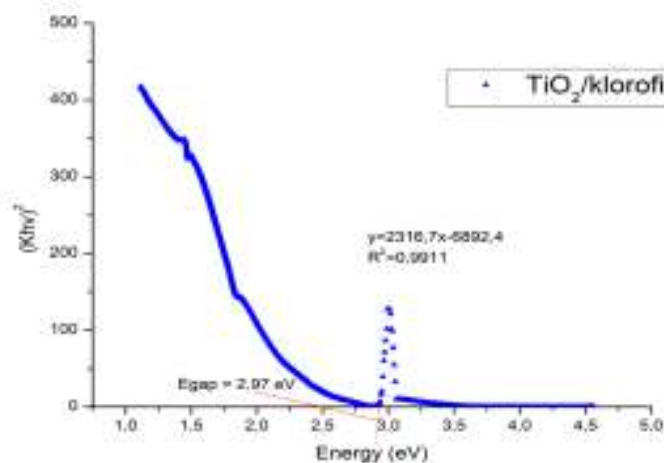
Film TiO₂/klorofil dan TiO₂/logam-klorofil hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer Diffuse Reflectance UV-Vis (DR/UV-Vis) untuk mengetahui karakteristik serapan dan menentukan energi celah pita yang dihasilkan oleh material hasil sintesis. Pengukuran menggunakan spektrofotometer DR/UV-Vis juga dilakukan terhadap film TiO₂ murni sebelum disensitasi dengan klorofil dan kompleks klorofil. Penentuan nilai energi celah pita (E_{gap}) dilakukan menggunakan metode *Tauc Plot* dengan menarik garis linier dari grafik hubungan $h\nu$ terhadap $(k.h\nu)^2$ hingga memotong sumbu energi pada $y = 0$. Nilai $h\nu$ dari sumbu horizontal pada $y = 0$ merupakan energi celah pita (E_{gap}). Gambar 14 menunjukkan diagram hasil pengukuran DR/UV-Vis untuk material TiO₂ murni. Dari garis linear yang terbentuk, diperoleh persamaan garis $y = 1335x - 4280,7$ dengan $y = 0$ diperoleh nilai energi celah pita TiO₂ sebesar 3,20 eV atau panjang gelombang 388 nm. Energi celah pita menunjukkan kekuatan suatu semikonduktor untuk menyerap energi foton. Semakin kecil nilai energi celah pita maka semakin banyak energi foton yang dapat diserap sehingga elektron dapat berpindah lebih cepat dari pita valensi menuju pita konduksi TiO₂ [24].



Gambar 14. Spektra DR/UV-Vis film TiO₂ yang dikonversi menggunakan metode Tauc

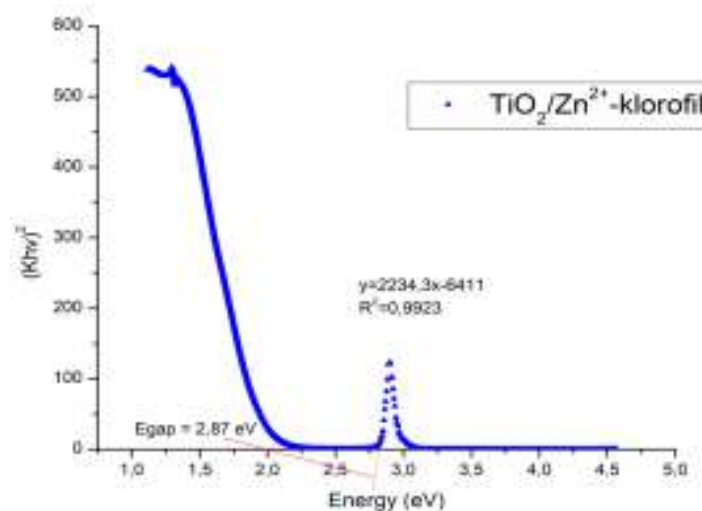
Penentuan nilai energi celah pita menggunakan metode Tauc Plot juga dilakukan untuk film TiO₂/klorofil dan diperoleh persamaan garis $y = 2316,7x - 6892,4$ (Gambar 15). Dari persamaan ini, diperoleh nilai energi celah pita untuk film TiO₂/klorofil sebesar 2,97 eV. Dari hasil ini dapat dilihat bahwa terjadi penurunan nilai energi celah pita pada TiO₂ setelah disensitasi dengan klorofil. Penurunan nilai energi celah pita ini menunjukkan bahwa klorofil berpotensi untuk digunakan sebagai sensitizer pada DSSC. Telah dilaporkan bahwa nilai energi celah pita pada zat

warna harus lebih rendah daripada nilai energi celah pita pada TiO_2 agar zat warna dapat digunakan sebagai sensitizer pada DSSC^[25]. Eksitasi elektron terjadi pada zat warna ketika menyerap energi foton pada sinar tampak, elektron akan tereksitasi dari orbital *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) menuju orbital *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) sehingga elektron dapat mengalir menuju pita konduksi pada semikonduktor TiO_2 . Besarnya energi celah pita pada TiO_2 /klorofil telah sesuai dengan penelitian yang dilaporkan dimana energi celah pita TiO_2 /klorofil sebesar 2,90 eV. ^[26]



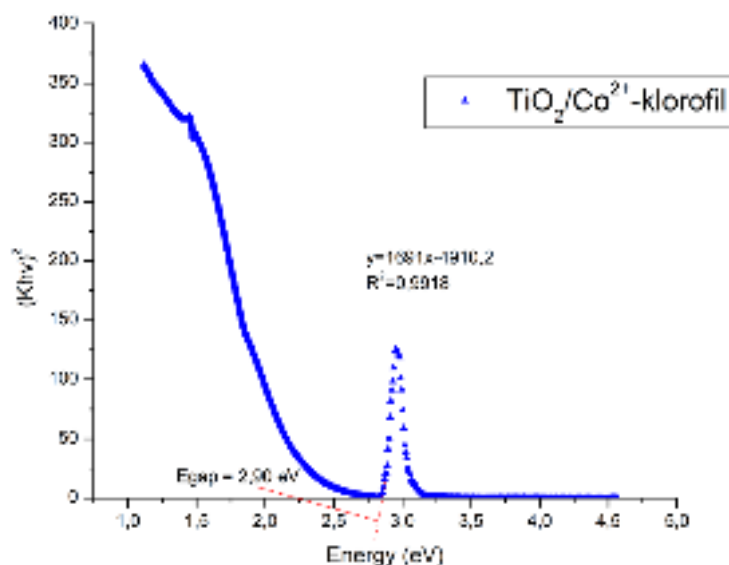
Gambar 15. Spektra DR/UV-Vis film TiO_2 /klorofil yang dikonversi menggunakan metode Tauc

Persamaan garis $y = 2234,3x - 6411$ dengan koefisien regresi sebesar 0,9923 diperoleh dari garis linear pada spektra DR/UV-Vis film $\text{TiO}_2/\text{Zn}^{2+}$ -klorofil (Gambar 16). Dari persamaan tersebut diperoleh nilai energi celah pita 2,87 eV dengan panjang gelombang 432 nm. Hasil tersebut menunjukkan nilai energi celah pita yang lebih rendah jika dibandingkan dengan film TiO_2 /klorofil (2,97 eV). Keberhasilan zat warna Zn^{2+} -klorofil dalam sensitasi TiO_2 dapat dilihat dari pergeseran batokromik (red shift) yang terjadi pada daerah cahaya tampak, dari panjang gelombang 418 nm (TiO_2 /klorofil) menjadi 432 nm ($\text{TiO}_2/\text{Zn}^{2+}$ -klorofil). Adsorpsi senyawa kompleks Zn^{2+} -klorofil oleh TiO_2 menyebabkan adanya interaksi antara TiO_2 dengan Zn^{2+} -klorofil sebagai sensitizer. Pergeseran batokromik mengindikasikan adanya injeksi elektron dari keadaan tereksitasi senyawa kompleks Zn^{2+} -klorofil menuju pita konduksi TiO_2 .



Gambar 16. Spektra DR/UV-Vis film $\text{TiO}_2/\text{Zn}^{2+}$ -klorofil yang dikonversi menggunakan metode Tauc

Perhitungan yang sama juga dilakukan pada spektra film $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$ -klorofil (Gambar 17) dengan persamaan garis $y = 1691x - 4910,2$ dan koefisien regresi sebesar 0,9918 sehingga diperoleh nilai energi celah pita sebesar 2,90 eV pada panjang gelombang 428 nm. Hasil ini menunjukkan kecenderungan yang sama seperti pada film $\text{TiO}_2/\text{Zn}^{2+}$ -klorofil dimana terjadi penurunan nilai energi celah pita dari 2,97 eV (TiO_2 /klorofil) menjadi 2,90 eV ($\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$ -klorofil) dan pergeseran batokromik dari panjang gelombang 418 nm (TiO_2 /klorofil) menjadi 428 nm ($\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$ -klorofil). Penurunan nilai energi celah pita mengindikasikan terjadinya penyempitan celah pita pada TiO_2 sehingga energi yang diperlukan untuk terjadinya eksitasi elektron menjadi lebih kecil. Semakin kecil nilai energi celah pita, maka semakin mudah pula elektron untuk berpindah menuju pita konduksi pada TiO_2 .



Gambar 17. Spektra DR/UV-Vis film $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$ -klorofil yang dikonversi menggunakan metode Tauc

Berdasarkan data pengukuran dan perhitungan menggunakan metode Tauc Plot yang telah dipaparkan, nilai panjang gelombang dan nilai energi celah pita dari material TiO_2 /logam-klorofil ditabulasi dalam Tabel 6.

Tabel 6. Nilai Panjang Gelombang (λ) dan Energi Celah Pita Material TiO_2 /Logam-Klorofil

Senyawa	λ (nm)	E_{gap} (eV)
TiO_2	388	3,20
TiO_2 /klorofil	418	2,97
$\text{TiO}_2/\text{Zn}^{2+}$ -klorofil	432	2,87
$\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$ -klorofil	428	2,90

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa :

1. Sifat transisi elektronik dari senyawa kompleks logam-klorofil ($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) mengalami pergeseran hipsokromik pada spektra UV-Vis dari 415 nm; 665 nm (klorofil) menjadi 410 nm; 660 nm (Zn^{2+} -klorofil) dan 403 nm; 661 nm (Co^{2+} -klorofil).
2. Nilai energi celah pita pada film TiO_2 , TiO_2 /klorofil, $\text{TiO}_2/\text{Zn}^{2+}$ -klorofil, dan $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$ -klorofil adalah 3,20 eV; 2,97 eV; 2,87 eV; dan 2,90 eV secara berturut-turut. Penurunan energi celah pita pada TiO_2 menggunakan senyawa kompleks logam-klorofil ($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) dapat meningkatkan pemanfaatan semikonduktor TiO_2 .

Daftar Pustaka

- [1] Mohammed Isah Kimpa, Musa Momoh, Kasim Uthman Isah, Hassan Nawawi Yahya, and Muhammed Muhammed Ndamitso, Photoelectric Characterization of Dye Sensitized Solar Cells Using Natural Dye from Pawpaw Leaf and Flame Tree Flower as Sensitizers. *Material Sciences and Applications*, 2012. **3**: p. 281-286
- [2] Jelena Petrovic, Goran Nikolic, and Dejan Markovic, In vitro complexes of copper and zinc with chlorophyll. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2006. **71**(5): p. 501-512
- [3] Muhammad Yusprianto, Titin Anita Zaharah, and Imelda Hotmarisi Silalahi, Bandgap Energy of TiO₂/M-Chlorophyll (M=Cu²⁺ dan Fe³⁺). *Journal of Scientific and Applied Chemistry*, 2021. **24**(4)
- [4] Michael Grätzel, Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorganic Chemistry*, 2005. **44**(20): p. 6841-6851
- [5] Zaw Htet Aung, Than Win, Yin Maung, and Win Thein, Fabrication of TiO₂-Cu₂O Nanowire Photoelectrode for Dye-Sensitized Solar Cells Based on Natural Chlorophyll Dyes. *Hinhada University Research Journal*, 2018. **9**(1): p. 140-149
- [6] Karen Patino-Camelo, Carlos Diaz-Urbe, Euler Gallego-Cartagena, William Vallejo, Vincent Martinez, Cesar Quinones, Mikel Hurtado, and Eduardo Schott, Cyanobacterial Biomass Pigments as Natural Sensitizer for TiO₂ Thin Films. *International Journal of Photoenergy*, 2019. **2019**: p. 1-9
- [7] Alsuhendra, Daya Anti Aterosklerosis Zn-Turunan Klorofil dari Daun Singkong (Manihot Esculenta Crantz) pada Kelinci Percobaan. (Tesis). 2004: p. Institut Pertanian Bogor, Bogor
- [8] Imelda Hotmarisi Silalahi, Julan Julan, Muhammad Yuspriyanto, and Rudiyanasyah Rudiyanasyah, Sintesis dan Transisi Elektronik Kompleks Tembaga(II)-Klorofil *Indonesian Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2020. **3**(3): p. 9
- [9] Roberta Anjelia, Imelda Hotmarisi Silalahi, and Gusrizal Gusrizal, Sintesis dan Transisi Elektronik Senyawa Kompleks Klorofil dengan Logam (M= Co²⁺, Fe³⁺). *Indonesian Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2019. **2**(3): p. 102-111
- [10] Peni, Sintesis dan Karakterisasi Transisi Elektronik Material TiO₂/Kompleks Logam-Kurkumin (L=Na⁺, Mg²⁺, Cu²⁺). (Skripsi). 2019: p. Universitas Tanjungpura, Pontianak
- [11] Winasih Rachmawati and Liska Ramdanawati, Pengembangan Klorofil dari Daun Singkong Sebagai Pewarna Makanan Alami. *Pharmacoscrypt*, 2020. **3**(1): p. 87-97
- [12] Arrohmah, Agus Supriyanto, and Kusumandari, Karakteristik Klorofil Pada Daun Sebagai Material Photodetector Organic. *Biofarmasi*, 2007. **5**(2): p. 67-72
- [13] Satish S Patel and Sanjay D Vediya, Separation of Photosynthetic Pigments in Spirogyra Specis by Means of Thin Layer Chromatography from Sola lake, Ahmedabad, Gujarat. *Int. J. of Pharm. & Life Sci. (IJPLS)*, 2013. **4**(7): p. 2819-2822
- [14] Nur Fitria Nella Wati, Peningkatan Kualitas Minyak Nilam Melalui Proses Adsorpsi Menggunakan Adsorben γ - Alumina dengan Sistem Flow. *Indonesian Journal of Chemical Research*, 2014. **1**(2): p. 84-95
- [15] Asep Bayu Dani Nandiyanto, Rosi Oktiani, and Risti Ragadhita, How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science And Technology*, 2019. **4**(1): p. 97-118
- [16] Dwi Ardi Irawati, Baharuddin Hamzah, and Nurdin Rahman, Pengaruh Ion Logam Cu(II) Terhadap Porsen Ekstraksi Ion Pb(II) Menggunakan Teknik Emulsi Membran Cair. *Jurnal Akademika Kimia*, 2015. **5**(4): p. 172-177
- [17] FL Canjura, RH Watkins, and SJ Schwartz, Color Improvement and Metallo-Chlorophyll Complexes in Continuous Flow Aseptically Processed Peas. *Journal of Food Science*, 1999. **64**(6): p. 987-990
- [18] Dachriyanus, Analisis Struktur Senyawa Organik Secara Spektroskopi 2004, Lembaga Pengembangan Teknologi Informasi dan Komunikasi (LPTIK), Padang.
- [19] Ezekiel D Dikio and David A Isabirye, Synthesis and Oxidation of Cobalt (II) Pheophytin- α Complex. *E-Journal of Chemistry*, 2011. **8**(S1): p. S297-S303

- [20] Hayyu Fitriah, F Widhi Mahatmanti, and Sri Wahyuni, Pengaruh Konsentrasi pada Pembuatan Kitosan Terhadap Selektivitas Ion Zn (II) dan Fe (II). *Indonesian Journal of Chemical Science*, 2012. **1**(2)
- [21] Ana Toyyibatun Nasukhah and Gontjang Prajitno, Fabrikasi dan Karakterisasi Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) dengan Menggunakan Ekstraksi Daging Buah Naga Merah (*Hylocereus Polyrhizus*) sebagai Dye Sensitizer. *Jurnal Sains dan Seni Pomits*, 2012. **1**: p. 1-6
- [22] Elsa Ayu Adhitya, Sintesa Titanium Dioxide (TiO₂) untuk Dye-Sensitized Solar Cell dengan Antosianin Bunga Rosella (*Hibiscus sabdariffa*). *Indonesian Journal of Applied Physics*, 2013. **3**(2): p. 181-197
- [23] Retno Damayanti, Hardeli Hardeli, and Hary Sanjaya, Preparasi Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) Menggunakan Ekstrak Antosianin Ubi Jalar Ungu (*Ipomea batatas L.*). *Jurnal Sains dan Teknologi*, 2016. **6**(2): p. 148-157
- [24] Lingga Ghufira Oktariza, Brian Yuliarto, and Suyatman. Performance of Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) using Syngonium Podophyllum Schott as Natural Dye and Counter Electrode. in *AIP Conference Proceedings*. 2018. AIP Publishing LLC
- [25] Diani Galih Saputri, Agus Supriyanto, Mohd Khairul Ahmad, Nadiyah El-Haq Diyanahesa, and Febrina Ramadhani, Optical Properties of Dye DN-F05 as a Good Sensitizer. *Journal of Physics : Theories and Applications*, 2019. **3**(2): p. 43-49
- [26] Marzeh Ataie Dil, Azadeh Haghightzadeh, and Babak Mazinani, Photosensitization Effect on Visible Light Induced Photocatalytic Performance of TiO₂/Chlorophyll and Flavonoid Nanostructures: Kinetic and Isotherm Studies. *Bulletin of Materials Science*, 2019. **42**(5): p. 1-16