PEMBUATAN SEL SURYA TERSENSITASI *DYE* DENGAN OKSIDA GRAFENA SEBA GAI *DIFFUSE MATERIAL* PADA FOTOANODA TIO₂

FITRI YULIASARI1, VIKA MARCELINA, NORMAN SYAKIR, YENI W. HARTATI, LUSI SAFRIANI, ANNISA APRILIA†, RUSTAM E. SIREGAR

¹Departemen Fisika,

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran Jl. Raya Bandung-Sumedang Km 21, Jatinangor 45363 ²Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran Jl. Raya Bandung-Sumedang Km 21, Jatinangor 45363

Abstrak. Sel surya tersensitisasi dye atau DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell) terdiri dari tiga komponen utama yaitu fotoanoda TiO₂ teradsorpsi dye, larutan elektrolit dan elektroda lawan. Pada penelitian ini telah dibuat sel surya tersensitasi dye dengan lapisan oksida grafena atau graphene oxide (GO) yang dideposisikan secara elektrokimia pada lapisan fotoanoda TiO₂ mesopori. Proses deposisi elektrokimia diamati melalui pengukuran cyclic voltammetry (CV) secara potensio-static pada rentang tegangan -1,6-0 Volt dengan scan rate 50 mV/s. Karakterisasi sel surya tersensitasi dye diukur melalui pengukuran I-V dengan intensitas daya yang dipancarkan sebesar 36,5 mW/cm². Efisiensi (η) terbaik yang berhasil dicapai adalah pada sel surya dengan fotoanoda TiO₂/GO/TiO₂MC-SP sebesar 3,02% dengan nilai V_{OC} 0,61 Volt, J_{sc} 3,3 mA/cm² dan fill factor (FF) 38,25%. Keberadaan rGO diantara lapisan TiO₂ dapat meningkatkan nilai fotoarus yang dihasilkan sel surya.

Kata kunci : oksida grafena (GO), deposisi elektrokimia, DSSC, fotoanoda, TiO2 mesopori

Abstract. Dye-sensitized Solar Cell (DSSC) consists of three main layers i.e. TiO_2 photoanode adsorbed by dyes, electrolyte, and counter electrode. In this research, DSSC was fabricated with depositing electrochemically GO layer into TiO_2 mesoporous photoanode. Electrochemical deposition process was observed by potentio-static cyclic voltammetri (CV) measurements in the voltage range -1.6-0 Volt with scan rate 50 mV/s The characterization of DSSC was studied by I-V measurements under the light irradiation 36.5 mW/cm². Based on J-V measurements we found that DSSC with $TiO_3/rGO/TiO_3MC$ -SP photoanode show higher efficiency 3.02% with V_{oC} of 0.61 Volt, J_{SC} of 3.3 mA/cm², and FF of 38.25%. The presence of rGO on TiO_2 photoanode can accelerate electron transport and can inhibit charge recombination leading to produce a higher photocurrent density

Keywords: graphene oxide (GO), electrochemical deposition, DSSC, photoanode, TiO₂ mesoporous

1. Pendahuluan

Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) merupakan sel surya berbasis zat warna tersensitisasi dimana sistem ini dapat mengkonversi energi surya menjadi energi listrik. Sel DSSC umumnya terbuat dari sepasang substrat kaca berlapis bahan TCO (*transparent conducting oxide*) sebagai elektroda, nanokristal TiO₂ berpori sebagai fotoanoda, zat warna (*dye*) sebagai *fotosensitizer*, elektrolit redoks yang mengandung ion iodide dan triiodida (Γ/I^{3-}), serta lapisan platina (Pt) sebagai katalis pada elektroda lawan [1]. Semua komponen tersebut disusun bertumpuk dengan struktur *sandwich* dimana lapisan atas adalah fotoanoda sebagai lapisan penerima foton, lapisan bawah adalah elektroda lawan sebagai katalis, dan ditengahnya adalah elektrolit untuk meregenerasi elektron.

[†] email : a.aprilia@phys.unpad.ac.id

Titanium dioksida (TiO₂) adalah jenis material metal oksida semikonduktor yang paling umum digunakan sebagai fotoanoda pada DSSC karena memberikan pengaruh cukup besar terhadap kestabilan efisensi pada sel surya [2]. Namun proses transport elektron di dalam pori-pori nanopartikel TiO₂ yang belangsung secara acak akan menimbulkam proses rekombinasi muatan (*electron-hole*) di dalamnya sehingga kinerja devais menjadi menurun [3]. Untuk mengatasi masalah ini merekayasa fotoanoda dengan tujuan membuat transport muatan yang efisien adalah hal yang penting untuk meningkatkan kinerja devais DSSC [4]. Beberapa upaya telah dilakukan untuk meningkatkan transport elektron dan mencegah terjadinya rekombinasi muatan adalah dengan cara memodifikasi permukaan TiO₂ dengan doping material logam ataupun non-logam [5], menggabungkan TiO₂ dengan semikonduktor lain, ataupun membuat material hibrid dengan campuran bahan karbon seperti *carbon nanotube* (CNT) [6], *graphene oxide* (GO) dan *reduced graphene oxide* (rGO) [7]. Material hibrid TiO₂ dengan bahan karbon baru-baru ini telah menarik banyak perhatian, terutama aplikasinya terhadap DSSC. Diantara bahan-bahan karbon, grafena menjadi salah satu material yang mendapat perhatian luas dalam dekade ini.

Grafena atau *Graphene* merupakan material 2D monoatomik dari satu lapis grafit yang ditemukan pada tahun 2004 oleh Andre K. Geim dan K. Novoselov. Grafena merupakan material yang memiliki sifat mekanik, sifat termal, sifat listrik, dan sifat optik yang baik [8]. Struktur grafena yang terdiri dari lapisan-lapisan mengakibatkan grafena memiliki sifat konduktif karena memiliki nilai bandgap nol (*zero bandgap*), selain itu mobilitas pembawa muatannya mencapai 200.000 cm²V⁻¹s⁻¹ [9]. Karena sifatnya yang unik ini maka penggunaan material grafena dalam DSSC telah banyak dikembangkan dan telah menunjukkan efisiensi konversi energi yang baik, contohnya dijadikan sebagai material fotoanoda [10] ataupun elektroda lawan [11]. Namun demikian sulit sekali memperoleh grafena murni yang benar-benar konduktif. Maka dari itu, dilakukan metode paling sederhana untuk memperoleh material yang mirip dengan grafena. Caranya adalah dengan mengurangi kandungan oksigen pada oksida grafena atau *graphene oxide* (GO) dengan metode pemanasan pada suhu tertentu sehingga membentuk material oksida grafena tereduksi atau *reduced graphene oxide* (rGO).

Di dalam GO terdapat kandungan oksigen yang cukup banyak sehingga dapat dimanfaatkan untuk membentuk material komposit dengan TiO₂. Baru-baru ini material komposit TiO₂/rGO telah diaplikasikan pada DSSC sebagai material fotoanoda [12]. Penambahan rGO dapat meningkatkan kinerja sel surya karena dapat meningkatkan adsorpsi *dye* dan menurunkan resistansi internal sehingga transport elektron menjadi semakin cepat dan mengurangi rekombinasi muatan di dalam sel surya. Keberadaan rGO dapat mempercepat gerakan elektron dan mengurangi proses kembalinya elektron (*electron-back transfer*) sehingga akan menghasilkan rapat arus yang lebih tinggi [13]. Maka dari itu, pada penelitian ini akan di bahas penggunaan GO sebagai material fotoanoda DSSC yang dibuat dengan menggunakan teknik deposisi elektrokimia. Efek penggunaan GO sebagai fotoanoda DSSC telah diamati dan dibandingkan dengan devais sel surya tanpa modifikasi fotoanoda TiO₂. Kinerja devais sel surya diamati melalui pengukuran arus - tegangan dan kualitas persambungan dihitung melalui persamaan dioda tunggal (*single-diode model equation*) untuk menghitung beberapa parameter fisik seperti hambatan seri (R_S), hambatan paralel (R_{SH}), dan faktor ideal (n).

2. Eksperimen

Fabrikasi sel surya diawali dengan proses pembuatan fotoanoda sebagai lapisan penyerap foton dari cahaya yang diberikan pada sel surya. Pembuatan lapisan TiO2 dilakukan dengan teknik screen printing dua kali pelapisan pada substrat ITO (Indium Tin Oxide). Lapisan TiO2 yang pertama adalah jenis mesopori TiO2T-SP (Solaronix) yang dideposisikan pada substrat ITO yang dilanjutkan dengan proses pemanasan sampai suhu 500°C selama 30 menit untuk merubah fasa rutile menjadi anatase. Kemudian pada lapisan TiO2 tersebut dilapiskan GO (Graphenea) secara elektrokimia melalui pengukuran cyclic voltammetry (CV) secara potensio-static pada rentang tegangan -1,6-0

Fitri Yuliasari dkk.

Volt dengan scan rate 50 mV/s. Selanjutnya dilakukan pelapisan TiO2MC-SP (Solaronix) jenis macrochanel dengan teknik screen printing satu kali pelapisan pada ITO/TiO2/GO dilanjutkan dengan proses pemanasan 500°C selama 30 menit dan diharapkan kandungan oksigen pada lapisan GO akan berkurang melalui proses pemanasan sehingga membentuk lapisan oksida grafena tereduksi (rGO) yang terperangkap diantara lapisan TiO2.

Selanjutnya ITO/TiO2/rGO/TiO2MC-SP di rendam dalam larutan dye. Larutan dye yang digunakan adalah jenis ruthenium N719 (Solaronix) sebanyak 10,4 mg yang dilarutkan pada 5 mL ethanol dan dicampurkan dengan chenodeoxycolicacid 0,1 gr yang sebelumnya telah dilarutkan pada ethanol 5 mL, setelah proses pencampuran ditambahkan ethanol 2,5 mL. Perendaman fotoanoda di dalam larutan dye dilakukan selama ±24 jam. Setelah proses perendaman selesai, fotoanoda diangkat dan dibilas dengan acetronitrile untuk menghilangkan sisa partikel dye yang tidak diserap. Kemudian dilakukan proses perakitan sel surya dengan menggunakan surylin (solaronix SA) dengan ketebalan 25 µm sebagai pemisah antara fotoanoda dan elektroda lawan. Substrat FTO yang terdeposisi platina (Solaronix) digunakan sebagai elektroda lawan pada sel surya. Struktur sel surya adalah ITO/TiO2/RGO/TiO2MC-SP/Ru-dye/Mosalyte/Pt/FTO. Elektrolit mosalyte (Solaronix) selanjutnya diinjeksikan melalui lubang yang terdapat pada elektroda lawan dengan suntikan khusus, setelah elektrolit masuk ke dalam sel surya kemudian lubang ditutup dengan tape bening.

Spektrum absorbansi dari substrat ITO, ITO/TiO2, dan ITO/TiO2/rGO/TiO2MC-SP diamati melalui pengukuran spektroskopi Ultraviolet-Visible. Morfologi permukaan dari ITO, ITO/TiO2, ITO/TiO2/GO, dan ITO/TiO2/rGO/TiO2MC-SP dianalisa melalui scanning electron microscopy (SEM). Untuk mengetahui kinerja divais sel surya dilakukan pengukuran arus – tegangan (I-V) dalam keadaan tanpa penyinaran (gelap) dan dengan penyinaran (terang) menggunakan sumber lampu LED dengan intenstitas daya yang dipancarkan sebesar 36,5 mW/cm2.

3. Hasil dan Pembahasan

Gambar 1 menunjukkan kurva arus (I) dan tegangan (V) selama proses deposisi elektrokimia lapisan GO pada substrat ITO dan ITO/TiO₂. Setiap siklus deposisi dalam kurva CV menegaskan adanya pasangan redoks yang menunjukkan bahwa lapisan GO terdeposisi dengan baik. Perubahan arus puncak saat diberikan tegangan yang semakin meningkat membuktikan bahwa deposisi GO pada lapisan ITO/TiO₂ telah terjadi. Perbedaan bentuk dan perubahan arus puncak dalam suspensi GO menegaskan bahwa proses deposisi GO pada substrat ITO dan lapisan ITO/TiO₂ mesopori telah bekerja selama siklus berlangsung [14]. Kurva CV pada air memiliki luas permukaan yang lebih kecil dibandingkan dengan dalam suspensi GO, menunjukkan bahwa proses redoks relatif terjadi.



Gambar 1. Kurva arus-tegangan selama proses deposisi GO secara

Untuk membuktikan keberadaan lapisan GO pada ITO/TiO2, telah dilakukan pengukuran spektroskopi UV-Visible pada substrat ITO dan sample ITO/TiO2/GO (Gambar 2). Adanya peningkatan kurva absorbansi di daerah visible setelah lapisan GO dideposisikan pada sample ITO/TiO2/GO dan ITO/TiO2/rGO/TiO2MC-SP menunjukkan bahwa lapisan GO telah berhasil di deposisi dan setelah proses pemanasan lapisan GO menjadi lapisan rGO. Hasil pengukuran SEM sampel ITO/TiO₂/rGO/TiO₂MC-SP ditunjukkan oleh Gambar 3. Gambar 3a menunjukkan sampel GO yang dideposisikan sebanyak 6 siklus pada substrat ITO. Lapisan GO terlihat meskipun tidak terlalu tampak homogen. Setelah proses deposisi lapisan GO sebanyak 3 siklus pada ITO/TiO2 (Gambar 3c) terlihat bahwa morfologi dari TiO2 tidak berubah meskipun lapisan GO yang terdeposisi tidak terlihat begitu jelas. Hal ini menunjukkan bahwa lapisan ITO/TiO2 tidak mengalami kerusakan akibat proses deposisi GO secara elektrokimia (Gambar 3b). Gambar 3d menunjukkan sampel fotoanoda ITO/TiO2/rGO/TiO2MC-SP. Walaupun lapisan rGO tidak terlihat jelas, hasil ini menegaskan bahwa deposisi lapisan GO secara elektrokimia tidak mengubah struktur permukaan TiO₂. Lapisan rGO terbentuk diantara lapisan TiO₂ mesopori dan TiO₂ macrochanel membentuk diffuse material [12]. Keberadaan rGO diantara lapisan TiO₂ dapat meningkatkan transport elektron dan mengurangi rekombinasi muatan di dalam sel surya. Hal ini dapat dibuktikan melalui hasil pengukuran arus - tegangan sampel DSSC (Gambar 4).



Gambar 2. Spektrum absobansi UV-Visible fotoanoda ITO/TiO2T-SP/GO/TiO2MC-SP



Gambar 3. Hasil pengukuran SEM sampel (a) ITO/GO 6 siklus, (b) ITO/TiO₂, (c) ITO/TiO₂/GO, (d) ITO/TiO₂/RGO/TiO₂MC-SP.

Fitri Yuliasari dkk.



Gambar 4. Kurva rapat arus – tegangan (J-V) dari DSSC dalam keadaan tanpa penyinaran (gelap) dan dalam penyinaran (terang) menggunakan LED dengan intensitas daya yang dipancarkan sebesar 36,5 mW/cm².

Daya listrik yang dihasilkan sel surya ketika mendapatkan cahaya ditentukan dari kemampuan perangkat sel surya tersebut untuk memproduksi arus ketika diberi tegangan melalui beban pada waktu yang sama. Kemampuan ini direpresentasikan oleh kurva rapat arus – tegangan (J-V). Parameter sel surya seperti V_{OC} , J_{SC} , FF, dan η diperoleh dari kurva J-V, sementara itu parameter fisik seperti hambatan seri (R_S), hambatan paralel (R_{SH}), dan faktor ideal (n) dihitung melalui persamaan dioda tunggal [13]. Hasil fitting dengan persamaan karakteristik diode, dapat dilihat pada gambar 5. Semua parameter sel surya hasil fitting ditabulasikan pada Tabel 1. Sel surya dengan modifikasi fotoanoda TiO₂/rGO/TiO₂MC-SP menunjukkan adanya kenaikan efisiensi dari 2,13% menjadi 3,02% dibandingkan sel surya tanpa modifikasi fotoanoda (TiO₂/TiO₂MC-SP). Hal ini menunjukkan bahwa keberadaan rGO diantara lapisan TiO₂ tersebut berperan sebagai *diffuse material* yang dapat mempercepat transport elektron sehigga meningkatkan nilai J_{SC} (4,73 mA/cm²).

Fotoanoda	Voc	J _{SC}	P _{max}	Luas	FF	η	Rs	R _{SH}	n
	(V)	mA/cm ²	W/cm ²	(cm ²)	%	%	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	
RGO/TiO ₂	0,45	1,73	0,35	0,16	44,87	0,96	24	8675	3,2
TiO ₂ /RGO	0,39	1,22	0,16		34,46	0,45	35	7650	4,6
TiO ₂ /RGO/TiO ₂ MC-SP	0,61	4,73	1,1		38,25	3,02	17	10500	6,6
TiO ₂ /TiO ₂ MC-SP	0,6	3,3	0,78		39,34	2,13	14	8150	5,3

Tabel 1. Parameter devais sel surya dengan modifikasi fotoanoda.

Sementara itu untuk mengetahui kualiatas persambungan pada sel surya maka ditentukan nilai parameter fisik hambatan seri (R_s), hambatan paralel (R_{sH}), dan faktor ideal (n). Pada sel surya idealnya memiliki nilai R_s yang kecil dan nilai R_{sH} yang besar. Nilai R_s berkaitan dengan kualitas persambungan antara lapisan aktif dengan elektroda pada sel surya. Nilai R_{sH} menunjukkan arus kebocoran akibat dari proses fabrikasi yang kurang baik (*manufacturing defect*) yang terminimalisir sehingga menghasilkan nilai fotoarus yang baik saat sel surya bekerja di bawah penyinaran. Sementara itu faktor ideal (n) berkaitan dengan ukuran dari kualitas persambungan dan jenis rekombinasi yang terjadi dalam sel surya, idealnya n = 1 [16]. Persamaan dioda ideal dapat dinyatakan oleh persamaan berikut:

$$J_{cell} = J_o \left\{ \exp\left[\frac{q}{nk_BT} (V - J.Rs) - 1\right] \right\} + \frac{V - J.Rs}{R_{SH}} - J_{sc}$$
(1.1)

sementara itu, faktor ideal diperoleh melalui persamaan berikut:

$$V_{oc} = \frac{nk_bT}{q} ln\left(\frac{I_{SC}}{J_o}\right) \tag{1.2}$$

dengan J_{θ} adalah rapat arus saturasi ketika sel surya dalam keadaan tidak disinari, q adalah muatan elektron, n adalah faktor ideal, k_B adalah konstanta Boltzman, dan T adalah suhu (dalam K).



Gambar 5. Fitting Kurva J-V melalui persamaan dioda tunggal. Titik-titik menunjukkan data hasil eksperimen dan garis menunjukkan kurva fitting

Pada surya dengan modifikasi fotoanoda rGO/TiO₂ dan fotoanoda TiO₂/rGO keduanya memberikan hasil efisiensi yang rendah. Hal ini berkaitan dengan nilai hambatan seri (R_S) di dalam sel yang cukup besar jika dibandingkan sel surya lainnya. Ini menunjukkan bahwa kualitas persambungan antara lapisan aktif dan elektroda sel surya kurang baik sehingga menyebabkan nilai V_{OC} dan J_{SC} menurun. Pada sel surya dengan fotoanoda TiO₂/rGO/TiO₂MC-SP dan fotoanoda tanpa modifikasi menunjukkan nilai V_{OC} relatif sama yang menunjukan bahwa kualitas persambungan keduanya sebanding. Sementara itu, nilai faktor ideal pada sel surya TiO₂/rGO/TiO₂MC-SP menunjukkan nilai 6,6 yang berkaitan dengan proses rekombinasi muatan yang tinggi dan mungkin terjadi di dalam sel sehingga menghasilkan nilai FF yang rendah. Namun demikian, sel surya degan fotoanoda TiO₂/rGO/TiO₂MC-SP memberikan nilai V_{OC} (0,61 V) dan nilai J_{SC} (4,73 mA/cm²). Nilai ini paling tinggi diantara sel surya lainnya. Hal ini membuktikan bahwa penambahan lapisan rGO diantara lapian TiO₂ dapat mempercepat proses transport muatan dan menkompensasi terjadinya rekombinasi muatan di dalam sel surya sehingga dapat memberikan nilai efisiensi yang lebih tinggi dibandingkan dengan tanpa penggunaan lapisan rGO.

4. Simpulan

Lapisan GO telah berhasil dideposisikan dengan teknik deposisi elektrokimia melalui pengukuran cyclic voltammetry (CV) secara potensio-static pada rentang tegangan -1,6-0 Volt dengan scan rate

50 mV/s pada substrat ITO dan ITO/TiO₂. Hasil pengukuran J-V menunjukkan bahwa penambahan lapisan rGO diantara lapisan TiO₂ mesopori dan TiO₂ *macrochanel* dapat meningkatkan efisiensi divais. Peningkatan efisiensi berkaitan dengan meningkatnya fotoarus yang dihasilkan pada sel surya dengan modifikasi fotoanoda TiO₂/rGO/TiO₂MC-SP ($J_{SC} = 4,73 \text{ mA/cm}^2$). Ini menunjukkan bahwa keberadaan lapisan rGO diantara lapisan TiO₂ dapat mempercepat transport elektron dan mengkompensasi rekombinasi muatan di dalam sel surya sehingga dapat menghasilkan fotoarus yang tinggi.

Daftar Pustaka

- 1. O'Regan and M. Gratzel, 1991, Letters to Nature, 353, 737-739
- 2. Nair AS, Peining Z, Babu VJ, Shengyuan Y, Ramakrishna S, 2011, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 21248–21261. Aosong (Guangzhou) Electronics Co.
- Kopidakis N, Neale N R, Zhu K, van de Lagemaat J ,Frank A J, 2005, *Applied Physics Letters*, 87, 202106–202106-3.
- J Song, Z Yin, Z Yang, P Amaladass, S Wu, J Ye, Y Zhao, W-Q Deng, H Zhang, and X-W Liu, 201,. Chem. Eur. J, 17, 10832 – 10837.
- Kovendhan M, Joseph D P, Manimuthu P, Sambasivam S, Karthick S N, Vijayarangamuthu K, Sendilkumar A, Asokan K, Kim H J, Choi B C, Venkateswaran C, Mohan R, 2013, *App. Surf. Sci*, 284, 624–633.
- 6. Macak JM, Schmidt-Stein F, Schmuki P. 2007, Electrochemistry Communications, 9,1783-1787.
- 7. Lim S P, Pandikumar A, Lim Y S, Huang N M, Lim H N, 2014, Scientific Reports 4.
- C H Ng, H N Lim, S Hayase, I Harrison, A Pandikumar and N M Huang, 2015, J. Power Sources, 296, 169–185.
- R Nair, P Blake, A Grigorenko, K Novoselov, T Booth, T Stauber, N Peres and A Geim, 2008, Science, 320, 1308–1308.
- 10. E Nouri, M R Mohammadi, P Lianos, 2016, Electrochimica Acta, 219, 38-48
- 11. F Yuliasari, A Aprilia, N Syakir, L Safriani, T Saragi, Risdiana, S Hidayat, A Bahtiar, R Siregar, Fitrilawati, 2017, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 196, 012049
- 12. L Wei, P Wang, Yulin Yang, Z Zhan, Y Dong, W Song and R Fan, 2018, Inorg. Chem. Front. 5, 54.
- 13. S P Lim, A Pandikumar, N M Huang, and H N Lim, 2015. Int. J. Energy Res. 39, 812-824.
- 14. V Marcelina, H Addini, N Syakir, A Bahtiar, S Wyantuti, Y W Hartati and Fitrilawati, 2018. J. Phys.: Conf. Ser. 1080, 012028.
- 15. S Sarker, H W Seo, K S Lee, Y K Jin, H Ju, and D M Kim, 2015. Sol. Energy, 115, 390-395
- 16. S Sarker, H W Seo, 2014, Journal of Power Sources, 248, 739-744.