

SINTESIS ZNO SERBUK DAN PENGGUNAANNYA SEBAGAI FOTOANODA PADA SEL SURYA TERSENSITISASI WARNA

DAVI PUTRI HANA[†], CHOIRY GINA AFRILIA, LUSI SAFRIANI, ANNISA APRILIA

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

Abstrak. Partikel ZnO dibuat dalam bentuk serbuk, pasta, dan lapisan tipis yang kemudian diaplikasikan sebagai fotoanoda pada Sel Surya Tersensitasi Warna (DSSC). Proses sintesis yang dilakukan menggunakan metode *sol-gel*, dengan penambahan doping berupa adalah $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Berdasarkan hasil karakterisasi sifat optik menggunakan spektroskopi UV-Vis (*Ultra-Violet Visible*), menunjukkan bahwa nilai energi gap untuk serbuk partikel ZnO, dan yang terdoping aluminium (AZO) 0,5%massa, 1%massa beturut-turut adalah 3,31eV, 3,28eV, dan 3,26eV. Analisa XRD (spektrum difraksi sinar-X) dalam bentuk serbuk untuk serbuk ZnO yang dihasilkan, menunjukkan struktur kristal berupa heksagonal *wurtzite*. Hasil analisa pemindaian dengan mikroskop elektron menunjukkan morfologi yang terbentuk pada lapisan tipis gel memiliki struktur permukaan yang lebih halus saat diberikan dopan Al. Sedangkan pada lapisan tipis pasta terlihat morfologi permukaan memiliki tingkat kekasaran yang lebih tinggi membentuk butiran partikel. Selain itu, teramati dari hasil TEM penambahan dopan Al yang optimum yaitu pada ZnO terdoping Al 0,5%massa yang dapat mereduksi ukuran partikel. Lapisan tipis pasta ZnO kemudian dikombinasikan dengan TiO_2 mesopori dan diaplikasikan sebagai fotoanoda pada DSSC dan diperoleh efisiensi ZnO sebesar 0,39%, AZO 0,5%massa sebesar 1,5%, dan AZO 1%massa sebesar 0,81%. Terdapat peningkatan nilai efisiensi yang cukup signifikan ketika lapisan ZnO terdoping aluminium (0,5 %massa) digunakan sebagai fotoanoda. Hal ini terlihat dari peningkatan nilai kerapatan arusfoto (dari 1,8 menjadi 6,52 mA/cm^2). Meningkatnya nilai arusfoto disebabkan oleh penambahan dopan Al pada ZnO yang diketahui dapat meningkatkan nilai konduktivitas ZnO.

Kata kunci : Serbuk ZnO, metode sol-gel, lapisan tipis, sel surya dssc, struktur kristal, efisiensi, fotoarus

Abstract. ZnO powder, paste and thin film forms were successfully prepared by sol-gel method and subsequently used as phototianode in TiO_2 based dye sensitized solar cell (dssc). Aluminium nitrate 0.5 wt% and 1.0 wt% was added as doping material in order to observe the changes in optoelectronic properties relates the solar cell characteristics. Based on ultra-violet spectra, energy gap value of ZnO and Al-doped ZnO (AZO) 0.5 wt% and 1.0 wt% are 3.31 eV, 3.28 eV and 3.26 eV, respectively. Crystal structure of all ZnO samples in powder forms is hexagonal wurtzite which is identified from x-ray diffraction pattern. The morphology of ZnO and AZO thin film were observed by scanning electron microscopy (SEM). Based on SEM images, the addition of aluminum atom can reduce the surface roughness of ZnO thin film which is made from gel phase in comparison with in paste phase. The morphology of ZnO particle also observed by tunneling electron microscopy (TEM), which is show size reduction when aluminum atom was inserted. All samples in thin film form were combined with TiO_2 mesoporous and used as photoanodes in dssc. The efficiency of device that using ZnO, AZO 0.5 wt% and 1.0 wt% photoanode are 0.39%, 1.5 wt% and 0.81%, respectively. There is a significantly increments in device efficiency when Al doped ZnO 0.5 wt% was applied as photonode, relates to the increments in photocurrent (from 1,8 to 6.52 mA/cm^2). Enhancing photocurrent was estimated by increasing of Al doped ZnO conductivity compared to the undoped ZnO.

Keywords: ZnO powder, sol-gel method, thin film, dssc solar cell, crystal structure, efficiency, photocurrent

1. Pendahuluan

Semakin hari ketersediaan energi semakin menipis sedangkan kebutuhan dan konsumsi energi meningkat. Energi listrik merupakan salah satu kebutuhan primer manusia saat ini seiring dengan

[†] email : davihanavi@gmail.com

kemajuan zaman hampir semua kalangan mulai dari daerah perkotaan hingga pedesaan [1]. Permasalahan tersebut dapat diatasi dengan menggunakan dan mengoptimalkan potensi energi terbarukan seperti energi surya. Pemanfaatan energi surya dilakukan dengan memfabrikasi energi sel surya yang kemudian disusun menjadi panel-panel surya dengan mengikuti prinsip fotovoltaik [2]. Berdasarkan perkembangan teknologi, sel surya dibedakan menjadi tiga generasi : generasi pertama adalah silikon tunggal dan multi silikon, sel surya generasi kedua dengan tipe lapisan tipis (*thin film solar cell*), dan sel surya generasi ketiga adalah sel surya tersensitisasi zat warna atau *Dye Synthesized Solar Cell* (DSSC) [3]. *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) atau sel surya berbasis zat warna tersensitisasi pertama kali ditemukan oleh Michael Gratzel pada tahun 1991. DSSC memiliki beberapa kelebihan dibandingkan dengan jenis sel surya lainnya yaitu fleksibilitas kimia dan kemudahan sintesis, biaya rendah, serta ramah lingkungan [4].

Dari berbagai metal oksida yang berpotensi sebagai fotoanoda pada DSSC, Zinc Oxide (ZnO) memiliki beberapa kelebihan yaitu memiliki lebar pita ($3,37\text{eV}$) yang sama dengan TiO_2 , namun memiliki mobilitas elektron lebih besar, merupakan semikonduktor yang atraktif karena rentang resistivitasnya ($10^{-4} - 10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$), besarnya energi ikat eksiton (60 meV) pada temperatur ruang, pembuatannya lebih sederhana dan modifikasi permukaannya lebih mudah, serta memiliki efisiensi $0,27\%$ [5,6].

Namun partikel ZnO dalam ukuran besar memiliki beberapa kelemahan seperti area permukaan per volume yang kecil dan celah pita energi yang kurang sesuai apabila diaplikasikan pada cahaya tampak [7], sehingga untuk pengaplikasiannya dalam DSSC, ZnO harus memiliki luas permukaan yang lebar agar *dye* yang terabsorpsi lebih banyak dan akan meningkatkan daya serap terhadap foton. Doping merupakan metode efektif yang diharapkan dapat meningkatkan sifat fisik, optik dan elektrik dari ZnO, dengan menggunakan berbagai jenis bahan logam [8]. Aluminium merupakan jenis logam yang memiliki jari-jari ion yang lebih kecil daripada ZnO dan harganya yang lebih murah dibandingkan dengan material lain [9]. Oleh karena itu, pada penelitian ini ZnO akan didoping $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dengan metode sol-gel sebagai proses sintesisnya. Kemudian menggunakan lapisan tipis ZnO sebagai fotoanoda pada DSSC dengan harapan dapat meningkatkan kinerja DSSC.

2. Metode Penelitian

Tahapan penelitian ini meliputi proses pembuatan (sintesis) ZnO dan AZO partikel menggunakan teknik berbasis larutan kimia atau yang dikenal dengan istilah sol-gel [10]. Untuk pembuatan aluminium doped ZnO diberikan beberapa variasi dari material dopan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ yaitu $0,5 \%$ massa dan $1,0 \%$ massa terhadap $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor, dengan maksud untuk mengetahui pengaruh dari jumlah dopan pada sifat fisis meliputi sifat optik, struktur dan morfologi. Selanjutnya, lapisan ZnO dan AZO digunakan sebagai fotoanoda (dikombinasikan dengan TiO_2) pada sel surya DSSC.

2.1 Pembuatan serbuk, pasta dan lapisan tipis ZnO

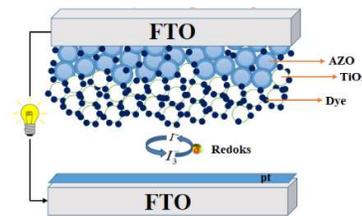
Senyawa *Zinc Oxide* dihasilkan dari proses sintesis senyawa prekursor *Zinc Acetate Dihydrate* dengan metode *sol-gel* yang terdiri dari tahap hidrolisis, kondensasi, *ageing*, dan *drying*. Pada tahap hidrolisis, *Zinc Acetate Dihydrate* yang dilarutkan dalam methanol diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu 65°C , kemudian diberi katalis basa NaOH untuk mempercepat reaksi dan menghasilkan ikatan logam-hidroksida $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ yang sangat reaktif. Setelah prekursor dicampurkan dengan katalis, terdapat perubahan warna bening menjadi putih keruh. Selama ± 90 menit terdapat perubahan warna putih keruh menjadi bening kembali. Proses perubahan warna dari

putih keruh menjadi bening menandakan hasil dari tahap hidrolisis, yaitu terbentuknya *sol*. Pada tahap ini terjadi perbedaan kepekatan warna fasa *sol* pada masing-masing variasi pendopingan. Semakin besar konsentrasi pendopingan aluminium terhadap precursor *Zinc Acetate Dihydrate*, semakin keruh warna fasa *sol* (bening).

Dilanjutkan dengan tahap *ageing* yaitu dengan mengendapkan larutan gel selama 48 jam hingga didapatkan endapan putih susu yang kemudian akan dicuci menggunakan n-hexane sebanyak 3 kali pencucian. Hasil gel yang sudah dicuci kemudian dibuat lapisan tipis di atas substrat kaca dengan 2 kali pelapisan menggunakan teknik *screen printing*. Sisa gel yang sudah dimasukkan pada botol vial dilanjutkan dengan tahap *drying* pada suhu 150°C selama 8 jam hingga terbentuk padatan. Padatan yang dihasilkan tersebut kemudian di tumbuk hingga terbentuk serbuk halus. Serbuk halus ini selanjutnya digunakan untuk pembuatan pasta dengan mencampurkan Triton-X, *acetylacetone*, dan DI water yang diaduk hingga homogen. Setelah pasta homogen terbentuk, dibuat lapisan tipis pasta dan *FTO* dengan teknik dan cara yang sama seperti saat pembuatan lapisan tipis gel.

2.2 Perakitan sel surya DSSC

Sel surya dirakit dengan struktur persambungan FTO/AZO/TiO₂/Ruthenium Dye/mosalyte/FTO seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. Perakitan dibuat sebanyak tiga variasi fotoanoda pada lapisan tipis ZnO yaitu ZnO *undoped*, AZO 0,5% massa, dan AZO 1% massa.



Gambar 1. DSSC dengan struktur persambungan FTO/AZO/TiO₂/Ruthenium Dye/mosalyte/FTO

Tahap awal dalam perakitan DSSC ini adalah pembuatan fotoanoda yang terdiri dari lapisan ZnO/AZO dan TiO₂ di atas substrat FTO. Proses pelapisan dilakukan dengan teknik *screen printing* (0,5cm x 0,5cm). Selanjutnya deposisi lapisan TiO₂ mesopori (T/SP solaronix) dengan langkah yang sama seperti proses pelapisan AZO. Setelah didapatkan fotoanoda dengan lapisan FTO, AZO, T/SP, kemudian melapiskan lapisan TiO₂ *macrochannel* M/CSP dan langkah-langkah berikutnya hingga DSSC selesai dirakit. Pada proses pembuatan larutan *dye*, setiap larutan di simpan dalam botol yang dibungkus rapat aluminium foil agar tidak terkena cahaya.



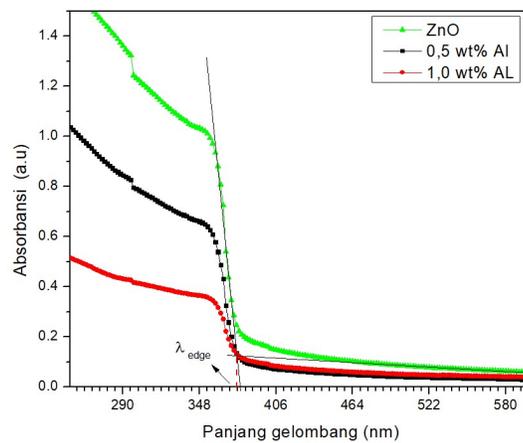
Gambar 2. Purwarupa sel surya tipe DSSC setelah selesai dirakit dengan fotoanoda TiO_2 dan ZnO.

3. Hasil dan Pembahasan

Spektrum absorbansi yang diserap oleh partikel ZnO berada di rentang sinar ultraviolet yaitu 300 nm – 400 nm. Hasil absorbansi partikel serbuk ZnO dan AZO yang ditunjukkan pada Gambar 3 dan nilai energi gap dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$E_{gap} = \frac{hc}{\lambda_{cut-off}} \quad (1)$$

h adalah konstanta *Planck* ($4,14 \times 10^{-15}$ eV.s), c adalah kecepatan cahaya (3×10^8 m/s), dan $\lambda_{cut-off}$ adalah panjang gelombang *cut-off* yang didapat dengan menarik garis kemiringan antara sumbu-x (panjang gelombang) dengan sumbu-y (serapan).

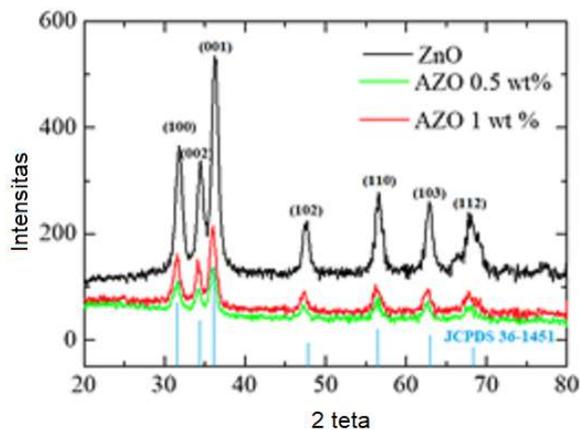


Gambar 3. Grafik hasil karakterisasi UV-Vis serbuk partikel ZnO dan AZO

Puncak absorpsi untuk ZnO terjadi pada panjang gelombang 353 nm dengan energi gap sebesar 3,31 eV, puncak absorpsi untuk AZO 0,5% massa terjadi pada panjang gelombang 355 nm dengan energi gap sebesar 3,28 eV, dan puncak absorpsi untuk AZO 1% massa terjadi pada panjang gelombang 357 nm dengan energi gap sebesar 3,26 eV.

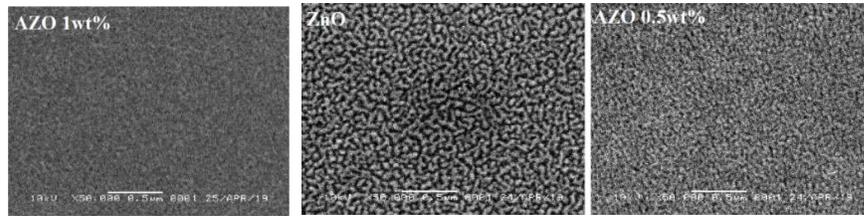
Dari spektrum emisi pada daerah UV, nilai energi gap dapat langsung ditentukan, dan didapatkan nilai energi gap untuk partikel ZnO sebesar 3,24eV, AZO 0,5% massa sebesar 3,28eV, dan AZO 1% massa sebesar 3,29eV. Material ZnO memiliki puncak emisi hijau berbasis cacat yang berpusat pada 2,5eV dimana hal tersebut diakibatkan adanya kekosongan oksigen (*vacancy oxygen*), kelebihan Zn (*Zinc Interstitial*), dan beberapa cacat kompleks lainnya. Dengan diagram tingkat energi cacat utama pada ZnO, dapat diketahui cacat yang terdapat pada ZnO, AZO 0,5 %massa, dan AZO 1%massa mayoritas merupakan cacat dari kekosongan oksigen.

Dengan karakterisasi XRD dapat diketahui struktur kristal yang dilihat dari indeks miller pada puncak difraksi. Pola difraksi yang didapat sesuai dengan standar JCPDS No. 36-1451 dengan struktur kristal *hexagonal wurtzite*. Pada Gambar 4 terlihat bahwa masing-masing partikel memiliki lebar puncak yang hampir sama dengan besar intensitas yang berbeda. Partikel ZnO memiliki besar intensitas difraksi tertinggi dibandingkan dengan partikel lainnya. Hal tersebut mengindikasikan tingginya kualitas kristal yang dimiliki serbuk ZnO dibandingkan dengan partikel AZO 0,5 %massa dan AZO 1 % massa.

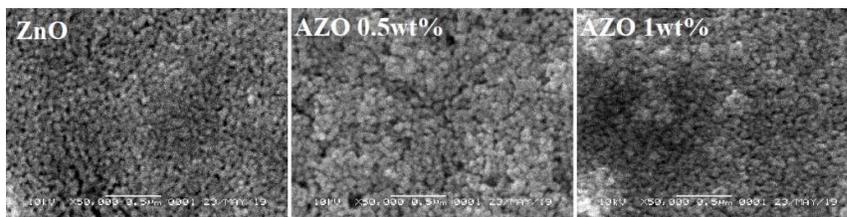


Gambar 4. Hasil karakterisasi XRD serbuk.

Pengaruh *doping* ZnO terhadap morfologi/struktur permukaan lapisan tipis gel terlihat pada Gambar 5. Morfologi lapisan tipis gel semakin halus saat diberikan *doping* Al yang mengindikasikan kemampuan Al untuk mereduksi ukuran partikel Zn. Hal ini berkaitan dengan radius atom Al yang berukuran lebih kecil dibandingkan radius atom Zn, sehingga pada saat keadaan *zinc vacancy* (kekosongan zinc) atom Al dapat menempati posisi yang seharusnya ditempati atom Zn.

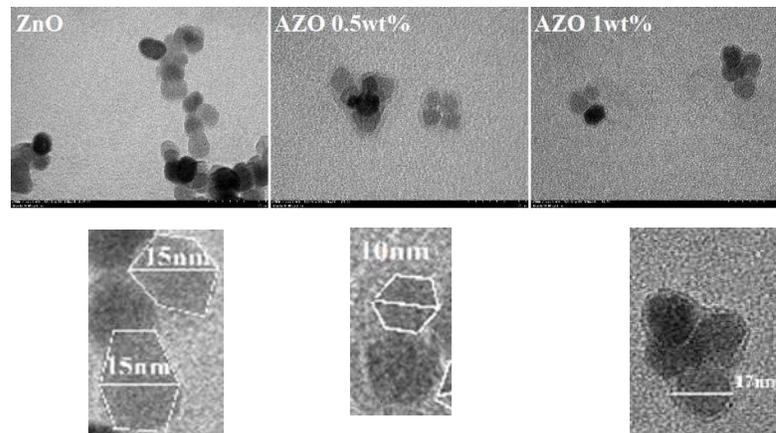


Gambar 5. Hasil karakterisasi SEM lapisan tipis gel perbesaran 50000 kali



Gambar 6. Hasil karakterisasi SEM lapisan tipis pasta perbesaran 50000kali

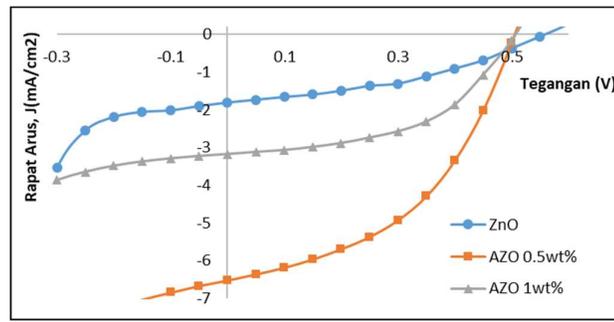
Morfologi lapisan tipis pasta ZnO dan AZO berbeda dengan morfologi lapisan tipis gel. Pada Gambar 6 sampel dalam bentuk pasta memiliki morfologi/ struktur permukaan terlihat lebih kontras membentuk butiran partikel ZnO dan AZO. Hal ini berkaitan dengan penggunaan Triton-X dalam proses pembuatan pasta diketahui dapat meningkatkan homogenitas struktur partikel [11].



Gambar 7. Hasil karakterisasi TEM untuk serbuk partikel pada skala bar 50nm

Hasil karakterisasi TEM untuk serbuk partikel ZnO dan AZO memiliki morfologi partikel yang berbentuk *hexagonal* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7. Pemberian *doping* Al yang diketahui dapat mereduksi ukuran partikel secara signifikan terlihat pada sampel AZO 0,5% massa memiliki ukuran partikel sebesar 10nm, sedangkan untuk partikel ZnO memiliki ukuran partikel sebesar 15nm, dan partikel AZO 1% massa memiliki ukuran partikel sebesar 17 nm dengan pola sebaran yang belum merata.

Pembuatan lapisan ZnO dan AZO sebagai fotoanoda dibuat menggunakan teknik *screen printing*. Sel surya dirakit dengan struktur persambungan FTO/AZO/TiO₂/Ruthenium Dye/mosalyte/FTO dimana pasta ZnO dan AZO yang diberikan sebanyak dua kali pelapisan. Perakitan DSSC telah berhasil dibuat, hal ini ditandai dengan kurva karakteristik I-V yang diberi pencahayaan 100 W/m² seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 8. Kurva rapat arus – tegangan (J-V) DSSC dengan lapisan tipis pasta ZnO, AZO 0,5% massa, dan AZO 1% massa sebagai fotoanoda.

Nilai V_{oc} , J_{sc} , FF, serta efisiensi untuk setiap sel surya dengan fotoanoda ZnO dan AZO ditabulasikan pada tabel 1. Pengaruh pendopongan Al terhadap ZnO menyebabkan sifat elektronik partikel meningkat. Hal tersebut berkaitan dengan pergeseran energi fermi ZnO akibat keberadaan atom Al. Selain itu, ukuran partikel ZnO tereduksi akibat atom Al menempati kisi yang seharusnya di tempati oleh atom Zn, sehingga kemungkinan mengurangi hamburan foton yang memungkinkan cahaya dapat menembus hingga lapisan deplesi dan memaksimalkan penyerapan foton oleh *dye*. Nilai FF tertinggi dihasilkan pada DSSC dengan lapisan tipis pasta AZO 1% massa sebesar 48,15%, sedangkan efisiensi tertinggi dihasilkan pada DSSC dengan lapisan tipis pasta AZO 0,5% massa sebesar 1,5%. Peningkatan efisiensi tersebut berkaitan dengan peningkatan konduktivitas ZnO terdoping Al, akibat adanya peningkatan mobilitas pembawa muatan pada fotoanoda AZO 0,5 %massa.

Tabel 1. Hasil pengukuran I-V DSSC dengan lapisan tipis pasta ZnO dan AZO sebagai fotoanoda.

Variasi	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
ZnO	0,58	1,80	37,39	0,39
AZO 0,5 % massa	0,53	6,52	43,48	1,5
AZO 1 % massa	0,53	3,18	48,15	0,81

4. Kesimpulan

Hasil karakterisasi optik UV-Vis pada daerah serapan UV memiliki nilai energi gap sebesar 3,31 eV untuk partikel ZnO, 3,28 eV untuk partikel AZO 0,5% massa, dan 3,26 eV untuk partikel AZO 1% massa. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa partikel ZnO dan AZO memiliki struktur hexagonal wurtzite. Penambahan dopan Al diketahui dapat mereduksi ukuran partikel ZnO, yang disebabkan oleh penempatan atom Al pada posisi atom Zn. Hal tersebut dapat teramati dari hasil SEM untuk lapisan tipis gel dengan morfologi permukaan yang semakin halus, sedangkan pada lapisan tipis pasta terlihat morfologi permukaan yang lebih kontras membentuk butiran partikel. Selain itu, teramati dari hasil TEM penambahan dopan Al yang optimum pada AZO 0,5% massa dapat mereduksi ukuran partikel hingga ± 5 nm. Lapisan tipis pasta digunakan sebagai fotoanoda pada DSSC dengan struktur persambungan FTO/AZO/TiO₂/Ruthenium Dye/mosalyte/FTO. Penambahan dopan Al sebesar 0,5 % massa diketahui dapat meningkatkan konduktivitas. Hal tersebut menyebabkan besar rapat arus hubung singkat (J_{sc}) pada sel surya meningkat yaitu dari 1,8 mA/cm² menjadi 6,52 mA/cm², sehingga nilai efisiensi yang dihasilkan juga meningkat yaitu dari 0,39% menjadi 1,5%, untuk penggunaan AZO 0,5 % massa. Peningkatan efisiensi sel surya, berkaitan dengan perubahan sifat elektronik pada fotoanoda AZO 0,5 % massa.

Ucapan terima kasih

Penelitian ini terlaksana dengan sumber dana yang berasal dari penelitian dasar unggulan perguruan tinggi (PDUPT) tahun anggaran 2019, sesuai no. Kontrak 2783/UN6.D/LT/2019.

Daftar Pustaka

1. Ardiansyah, Deden. *Analisa dan Perancangan Pembangkit Listrik Tenaga Matahari*. https://www.academia.edu/10223211/Analisa_dan_Perancangan_Pembangkit_Listrik_Tenaga_Matahari (diakses pada 11 Maret 2018 pukul 07.22 WIB).
2. Rahman, A., *Fabrikasi dan Karakterisasi Nanopartikel ZnO untuk Aplikasi Dye Sensitized Solar Cell*. Tesis, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, 2011 Depok.
3. Khatijah S, Umar A, Nafisah S, Tan S, Balouch A, Shalleh M, Oyama M., 2014. *Poriferous Microtablet Of Anatase TiO₂ Growth on an ITO Surface For High-Efficiency Dye Sensitized solar Cells*. Solar energy materials and solar cells, Elsevier, Vol. 122, hal.174-182.
4. M. Grätzel. *Dye-Sensitized Solar Cells*. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., vol. 4, no. 2, pp. 145–153, 2003.
5. Chao, C. H., Chan, C. H., Huang, J. J., Chang, L. S. & Shih, H. C. *Manipulated the band gap of 1D ZnO nano-rods array with controlled solution concentration and its application for DSSCs*. Curr. Appl. Phys. 11, 2011, S136–S139.
6. Kim, K., Utashiro, K., Abe, Y. & Kawamura, M. *Structural Properties of Zinc Oxide Nanorods Grown on Al-Doped Zinc Oxide Seed Layer and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells*. Materials (Basel). 7, 2014, 2522–2533.
7. C. Jagadish dan S. Pearton. 2006. *Zinc Oxide Bulk, Thin Film and Nanostructures*. Elsevier.
8. Yun, S., Lee, J., Yang, J. & Lim, S. 2010. *Hydrothermal Synthesis Of Al-Doped ZnO Nanorod Arrays On Si Substrate*. Physica B: Condensed matter 405(1): 413-419.

9. Iwantono, I, dkk. *Optimalisasi Efisiensi Dye Sensitized Solar Cells Dengan Penambahan Doping Logam Aluminium Pada Material Aktif Nanorod ZnO Menggunakan Metode Hidrotermal*. Jurnal Material dan Energi Indonesia Vol. 06, No. 01 (2016) 36 – 43.
10. *KAJIAN ENERGI SURYA UNTUK PEMBANGKIT TENAGA LISTRIK*
https://www.researchgate.net/publication/277241412_KAJIAN_ENERGI_SURYA_UNTUK_PEMBANGKIT_TENAGA_LISTRIK (accessed Mar 18 2018)
11. Choiry Gina A., Annisa Aprilia, L.Safriani, A. Bahtiar, Davi Putri Hanavi, *Studi proses sintesis serbuk nano ZnO beserta karakterisasi*, Jurnal Inovasi dan Ilmu Fisika, Vol. 3, No. 2 (2019), 105-113.
12. A.Aprilia, et.al., *Influences of dopant concentration in sol-gel derived AZO layer on the performance of P3HT:PCBM based inverted solar cell*, Solar Energy Material and Solar cell, 111, 2013, 181-188