

PENGARUH PENAMBAHAN NANOPARTIKEL ZnO TERHADAP MORFOLOGI NANOKOMPOSIT TiO₂/ZnO

LUSI SAFRIANI *, ADELIA SEPTYANI, ANNISA APRILIA

Departemen Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran
Jalan Ir. Soekarno Km. 21 Jatinangor, Sumedang 45363, Jawa Barat, Telp. 022-7796014

*email : lusi.safriani@phys.unpad.ac.id

Abstrak. Lapisan fotoanoda yang pada umumnya berupa material semikonduktor oksida merupakan bagian penting pada sel surya tersensitasi dye. Fotoanoda memfasilitasi transfer elektron dari dye sensitizer ke sirkuit luar dan injeksi elektron dari *dye sensitizer*. Fotoanoda sebaiknya memiliki luas permukaan dan pori yang tinggi sehingga dapat menampung kapasitas *dye sensitizer* dengan optimal. Untuk meningkatkan fungsi fotoanoda berbasis TiO₂, dapat dilakukan dengan menambahkan nanopartikel ZnO. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa penambahan nanopartikel tidak mengubah struktur masing-masing komponen, ZnO memiliki struktur *hexagonal wurtzite* sedangkan TiO₂ memiliki struktur tetragonal pada fasa anatase. Morfologi permukaan nanopartikel ZnO, TiO₂ dan nanokomposit TiO₂/ZnO cukup homogen dengan partikel berbentuk sferis. Penambahan nanopartikel ZnO mempengaruhi luas permukaan spesifik dan volume pori nanokomposit TiO₂/ZnO. Dibandingkan dengan luas permukaan spesifik dan volume pori TiO₂, penambahan nanopartikel ZnO meningkatkan luas permukaan spesifik sebesar 68% dan volume pori-pori spesifik menjadi tiga kali volume pori-pori TiO₂.

Kata kunci: Fotoanoda, *dye sensitizer*, TiO₂, nanopartikel ZnO, nanokomposit TiO₂/ZnO

Abstract. The photoanode layer which is generally an oxide semiconductor material plays an important role in dye-sensitized solar cells. Photoanode facilitate electron transfer from dye to external circuit and electron injection from the dye. Photoanode should have a high surface area as well as high pore size to accommodate the dye sensitizier capacity optimally. To improve the function of TiO₂-based photoanode, it can be done by adding ZnO nanoparticles. The characterization results showed that the addition of nanoparticles did not change the structure of each component, ZnO had a hexagonal wurtzite structure while TiO₂ had a tetragonal structure in the anatase phase. The surface morphology of ZnO, TiO₂ and TiO₂/ZnO nanocomposites is quite homogeneous with spherical particles. The addition of ZnO nanoparticles affects the specific surface area and pore volume of TiO₂/ZnO nanocomposites. Compared to the specific surface area and pore volume of TiO₂, the addition of ZnO nanoparticles increased the specific surface area by 68% and the specific pore volume to three times the TiO₂ pore volume.

Keywords: Photoanode, dye sensitizier, TiO₂, ZnO nanoparticles, TiO₂/ZnO nanocomposite

1. Pendahuluan

Di antara sumber energi terbarukan, energi surya menjadi salah satu pilihan karena merupakan sumber energi terbarukan yang berkelanjutan [1]. Energi surya dapat diubah menjadi energi listrik melalui divais sel surya yang bekerja berdasarkan prinsip fotovoltaiik. Berbagai jenis sel surya telah dikembangkan dengan tujuan utama peningkatan efisiensi konversi cahaya matahari menjadi energi listrik. Salah

satu jenis sel surya yang saat ini mendapat perhatian adalah sel surya tersensitasi dye (*dye sensitized solar cells/DSSC*). DSSC memiliki keunggulan diantaranya dapat bekerja pada intensitas cahaya matahari rendah, proses pembuatan sederhana, biaya produksi rendah serta ramah lingkungan [2]. Keunggulan ini membuat DSSC menjadi kandidat yang baik sebagai divais sel surya selain sel surya berbasis material silikon yang selama ini telah banyak digunakan. DSSC terdiri dari beberapa komponen yaitu substrat konduktif, lapisan fotoanoda, *dye sensitizer*, elektrolit dan elektroda lawan yang dilapisi katalis [3]. Fotoanoda merupakan kerangka dari DSSC. Fotoanoda berfungsi ganda yaitu sebagai tempat bagi *dye sensitizer* dan juga lapisan pengangkut (*transport*) elektron yang tereksitasi dari *dye sensitizer* ke sirkuit eksternal [4]. Oleh karena itu, luas permukaan yang besar diperlukan untuk memastikan keberadaan *dye sensitizer* dalam jumlah yang optimal. Fotoanoda yang ideal memiliki karakteristik sebagai berikut, (i) luas permukaan yang tinggi untuk meningkatkan kapasitas *dye sensitizer*, (ii) fotoanoda harus dapat memfasilitasi transfer dan injeksi elektron dengan cepat dari *dye sensitizer* ke sirkuit eksternal, (iii) memiliki pori untuk memfasilitasi difusi *dye sensitizer* dan elektrolit, (iv) fotoanoda harus memiliki kemampuan untuk menyerap/menyebarkan sinar matahari agar *dye sensitizer* dapat berfungsi secara efisien [5].

Material yang digunakan sebagai fotoanoda adalah semikonduktor oksida seperti TiO_2 [6], ZnO [7] dan SnO_2 [8]. Material semikonduktor oksida tersebut memiliki celah pita energi lebar yaitu sekitar 3 eV dan penyerapan yang baik di rentang panjang gelombang UV [9]. TiO_2 menarik perhatian para peneliti karena memiliki karakteristik yang paling efektif untuk dijadikan sebagai fotoanoda pada divais sel surya tersensitasi dye (*dye sensitized solar cells/DSSC*). TiO_2 memiliki sifat unik seperti luas permukaan yang tinggi, struktur kristal, ukuran partikel, densitas, dan celah pita energi yang dapat diatur [5]. Saat ini, DSSC yang telah dikembangkan dengan fotoanoda berbasis material semikonduktor oksida TiO_2 dapat menghasilkan efisiensi hingga 13% [10].

Untuk mencapai kinerja DSSC yang efektif, masih terdapat beberapa masalah seperti waktu hidup pembawa muatan yang singkat, iradiasi cahaya yang tidak memadai, serta rekombinasi pembawa muatan [11], yang dapat menghambat proses transfer dan transport pembawa muatan dalam DSSC khususnya pada lapisan fotoanoda. Untuk mengatasi hal tersebut dapat menggunakan sistem *bilayer* pada lapisan fotoanoda yaitu menggabungkan dua material semikonduktor oksida [12]. Sistem *bilayer* akan memodifikasi keadaan elektronik sehingga memungkinkan transfer pembawa muatan hasil fotogenerasi antara dua semikonduktor oksida dan menjelaskan peningkatan yang diamati dari pemisahan pasangan elektron-hole, yang pada gilirannya dapat meningkatkan efisiensi DSSC. Salah satu material semikonduktor oksida yang memiliki karakteristik yang sesuai dengan fotoanoda TiO_2 adalah ZnO . Energi celah pita dari ZnO (3,4 eV) mirip dengan TiO_2 (3,2 eV) [13]. Selain itu, ZnO memiliki mobilitas elektron yang lebih tinggi dibandingkan dengan TiO_2 [14]. Oleh karena itu, ZnO dianggap sebagai kandidat yang cocok untuk digabungkan dengan TiO_2 .

Dalam penelitian ini, kami melaporkan pembuatan material sistem bilayer nanopartikel TiO_2 dan ZnO membentuk nanokomposit TiO_2/ZnO . Morfologi nanokomposit akan diamati dan dianalisa melalui gambar hasil scanning electron microscope (SEM) dan pengukuran *Brunauer Emmett Teller* (BET) untuk menentukan luas permukaan spesifik dan volume pori-pori spesifik nanokomposit

TiO₂/ZnO, sedangkan struktur kristal ditentukan berdasarkan pola difraksi hasil pengukuran x-ray diffraction (XRD)

2. Metode Penelitian

Material yang digunakan adalah *zinc acetate dihydrate* (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) sebagai precursor ZnO, *sodium hydroxide* sebagai katalis, pelarut *methanol*, *acetylacetone* dan *n-hexane*, Triton-X, serbuk TiO₂ dan *deionized water*.

Sintesis nanopartikel ZnO dilakukan dengan metode sol-gel mengikuti tahapan sintesis yang pernah dilakukan oleh kelompok peneliti lain dengan beberapa modifikasi [15, 16]. Larutan prekursor ZnO dibuat dari *zinc acetate dihydrate* (Merck, >99,9%) yang dilarutkan dalam pelarut *methanol*. *Sodium hydroxide* (Merck, >99%) sebagai katalis diteteskan selama proses sintesis dalam sistem refluks pada suhu 64 °C. Campuran larutan tersebut kemudian diaduk selama 1,5 jam sampai diperoleh larutan yang jernih, kemudian pengadukan tetap dilanjutkan hingga diperoleh larutan berwarna putih susu. Larutan kemudian didiamkan selama 24 jam, gel yang diperoleh kemudian dicuci dalam pelarut *methanol* dan *n-hexane* dengan perbandingan volume 1:1 menggunakan proses sentrifugasi dan proses dispersi menggunakan *ultrasonic bath*. Proses pencucian diulang tiga kali untuk menghilangkan prekursor yang tidak bereaksi maupun sisa katalis. Selanjutnya gel hasil pencucian dicampurkan dengan serbuk TiO₂ (*Anatase* i-Chemical) dengan perbandingan berat 1:1, diaduk dengan *magnetic stirrer* kemudian dipanaskan dalam *vacuum oven* pada suhu 150 °C selama 8 jam.

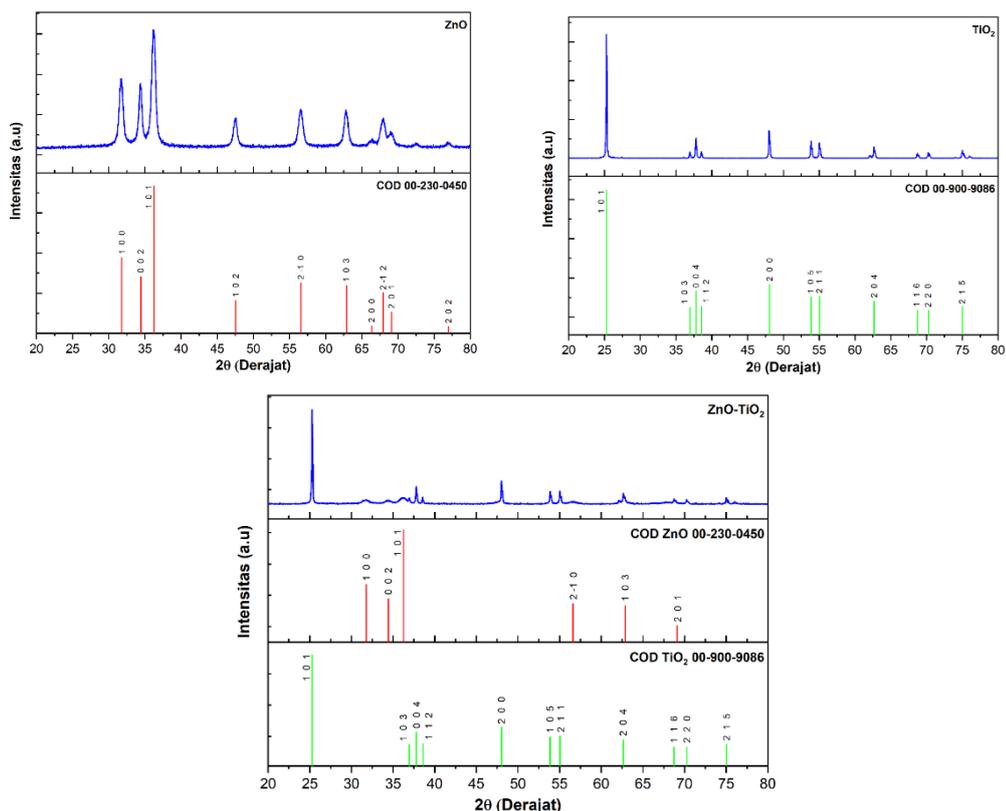
Agar dapat dibuat lapisan, 1,2 gram serbuk nanokomposit TiO₂/ZnO dilarutkan dalam 0,063 ml *acetylacetone* kemudian ditambah dengan 0,2 ml Triton-X (Solaronix) dan 0,34 ml *deionized water* hingga diperoleh pasta nanokomposit TiO₂/ZnO. Lapisan nanokomposit TiO₂/ZnO dibuat dengan teknik *screen printing* kemudian dipanaskan menggunakan *hot plate* pada suhu 120 °C selama ±10 menit, dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu 500 °C selama 30 menit.

Karakterisasi yang dilakukan pada sampel nanopartikel ZnO yang terbentuk, TiO₂ dan nanokomposit TiO₂/ZnO adalah pengukuran pola difraksi menggunakan XRD untuk mengkonfirmasi struktur kristal, SEM untuk mengetahui morfologi permukaan dan bentuk partikel, serta pengukuran BET untuk menentukan luas permukaan spesifik dan volume pori-pori spesifik.

3. Hasil dan Pembahasan

Struktur kristal nanopartikel ZnO yang dihasilkan ditentukan berdasarkan hasil pengukuran XRD. Gambar 1(a), (b) dan (c) masing-masing menunjukkan pola difraksi nanopartikel ZnO, TiO₂ komersil dan juga nanokomposit TiO₂/ZnO. Pola difraksi ketiga sampel dibandingkan dengan database COD No. 00-230-0450 yang merupakan standar pola difraksi ZnO dan COD No. 00-230-0450 yang merupakan standar pola difraksi TiO₂. Analisis terhadap semua pola difraksi menunjukkan bahwa nanopartikel ZnO memiliki struktur *hexagonal wurtzite*, sedangkan nanopartikel TiO₂ adalah *tetragonal* dalam fasa *anatase*. Dari Gambar 1(c), analisa pola difraksi memperlihatkan struktur yang sama baik pada nanopartikel TiO₂ maupun nanopartikel ZnO, dengan demikian penggabungan kedua material tersebut

tidak mengubah struktur kristal TiO₂ maupun ZnO. Ketajaman puncak yang terbentuk seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1(a), (b) dan (c), berkaitan dengan lebar kurva atau yang sering disebut *full width at half maximum* (FWHM). Dengan menggunakan Persamaan *Debye-Scherrer* dapat dihitung ukuran kristal masing-masing sampel seperti diperlihatkan pada Tabel 1. Hasil tersebut menunjukkan ukuran kristal TiO₂ lebih besar dari ukuran kristal ZnO. Pada sampel nanokomposit terdapat kesesuaian ukuran kristal TiO₂, sedangkan ukuran kristal ZnO sedikit berkurang menjadi lebih kecil dibandingkan ukuran nanopartikel ZnO saja yang kemungkinan terjadi karena pengaruh pemanasan.



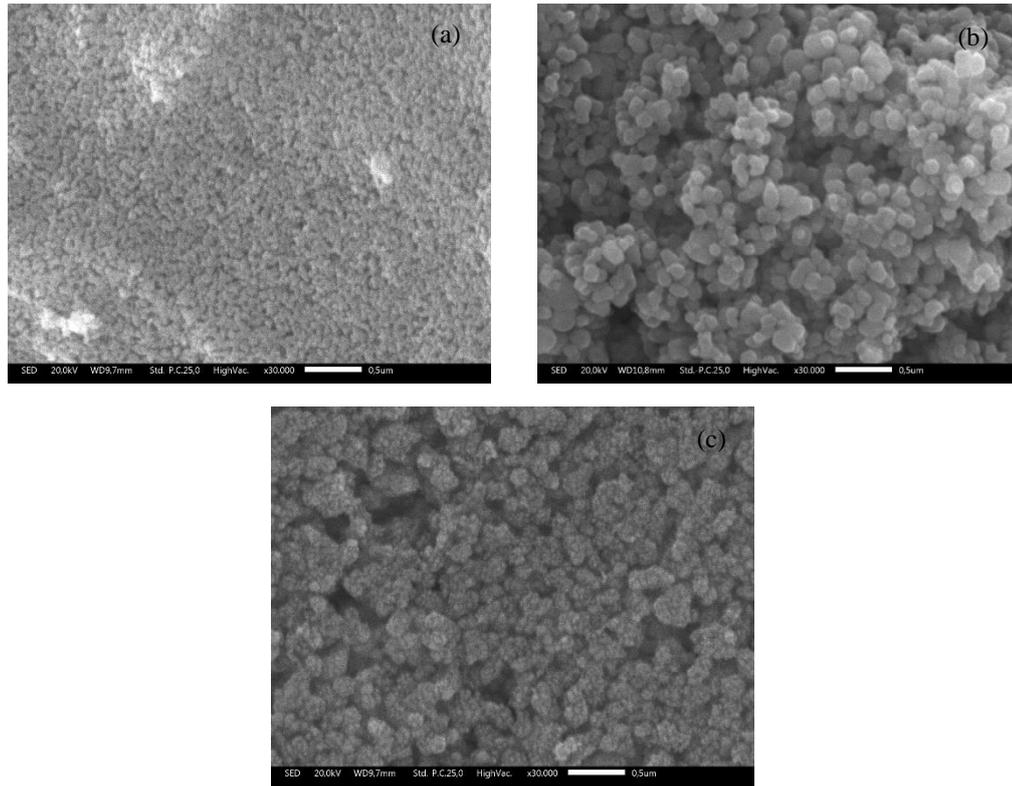
Gambar 1. Pola difraksi (a) nanopartikel ZnO (b) TiO₂ komersil (c) nanokomposit TiO₂/ZnO

Tabel 1. Ukuran kristal nanopartikel ZnO, TiO₂ dan nanokomposit TiO₂/ZnO berdasarkan Persamaan Debye-Scherrer

Sampel	hkl	Posisi Puncak (2θ)	FWHM (°)	B (rad)	D (nm)
ZnO	1 0 0	31,71	0,71991	0,006299	22,8867
TiO ₂	1 0 1	25,28	0,15096	0,001321	107,591
Nanokomposit TiO ₂ /ZnO	ZnO	1 0 0	0,93335	0,008167	17,652
	TiO ₂	1 0 1	0,19103	0,001672	85,0262

Hasil pengambilan foto SEM nanopartikel ZnO, TiO₂ dan nanokomposit TiO₂/ZnO diperlihatkan pada Gambar 2(a), (b) dan (c) dengan perbesaran 30.000 kali. Semua

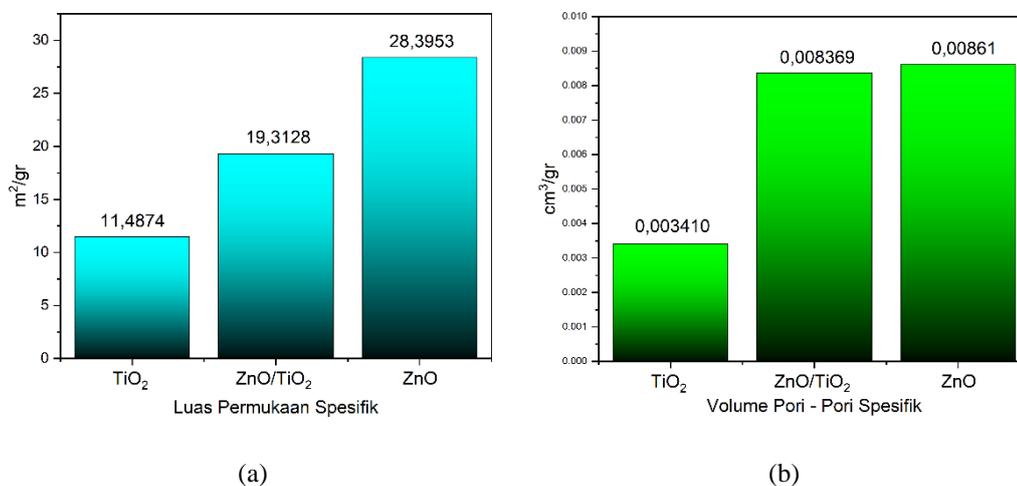
foto SEM memperlihatkan sampel cukup homogen dan bentuk masing-masing sampel terlihat sferis. Ukuran partikel ZnO lebih kecil dibandingkan dengan ukuran partikel TiO₂. Jika dibandingkan antara foto SEM TiO₂ pada Gambar 2(b) dengan nanokomposit TiO₂/ZnO pada Gambar 2(c) terlihat perbedaan yang sangat signifikan yaitu nanopartikel ZnO terlihat mendekorasi nanopartikel TiO₂. Hasil ini menunjukkan keberhasilan proses sintesis nanokomposit TiO₂/ZnO membentuk sistem *bilayer*.



Gambar 2. Foto SEM (a) nanopartikel ZnO (b) TiO₂ (c) nanokomposit TiO₂/ZnO

Karakterisasi BET dilakukan untuk mengetahui luas permukaan spesifik dan volume pori-pori spesifik dari serbuk nanopartikel ZnO hasil sintesis dengan metode sol-gel, serbuk TiO₂ komersil dan nanokomposit TiO₂/ZnO. Gambar 3(a) dan (b) masing-masing menunjukkan luas permukaan spesifik dan volume pori. Nanopartikel ZnO memiliki luas permukaan spesifik sebesar 28,36 m²/g dengan volume pori-pori spesifik sebesar 8,37 x 10⁻³ cm³/gr, sedangkan TiO₂ komersil memiliki luas permukaan spesifik 11,49 m²/gr dengan volume pori-pori spesifik 3,41x10⁻³ cm³/gr. Luas permukaan spesifik dan volume pori-pori spesifik nanokomposit TiO₂/ZnO masing-masing adalah 19,31 m²/gr dan 8,34x10⁻³ cm³/gr. Dibandingkan dengan TiO₂ komersil, penambahan nanopartikel ZnO meningkatkan luas permukaan spesifik sebesar 68%, walaupun jika dibandingkan dengan luas permukaan spesifik nanopartikel ZnO masih lebih kecil. Hasil ini bersesuaian dengan hasil pengambilan foto SEM, dimana ukuran partikel ZnO lebih kecil dibandingkan dengan ukuran partikel TiO₂, sehingga luas permukaan spesifik nanopartikel ZnO lebih besar daripada TiO₂. Untuk volume pori-pori spesifik,

penambahan nanopartikel ZnO terlihat dapat meningkatkan volume pori-pori menjadi sama dengan volume pori-pori nanopartikel ZnO. Seperti terlihat pada hasil SEM Gambar 2(c), nanopartikel ZnO mendekorasi partikel TiO₂ yang dapat meningkatkan volume pori ketika kedua material tersebut digabungkan.



Gambar 3. (a) Luas permukaan spesifik (b) volume pori

4. Kesimpulan

Nanokomposit TiO₂/ZnO telah berhasil disintesis dengan metode sol-gel. Penambahan nanopartikel ZnO pada TiO₂ mempengaruhi morfologi nanokomposit yang dihasilkan. Nanopartikel dengan ukuran partikel dalam orde nanometer mendekorasi partikel TiO₂ serta meningkatkan luas permukaan spesifik dan volume pori-pori spesifik. Hasil ini menunjukkan bahwa nanokomposit TiO₂/ZnO memiliki potensi sebagai material fotoanoda karena peningkatan luas permukaan spesifik dan volume pori-pori spesifik dapat meningkatkan kapasitas *dye sensitizer* dan secara langsung berkorelasi dengan peningkatan efisiensi konversi cahaya matahari menjadi energi listrik.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Direktorat Riset, Pengabdian Masyarakat dan Inovasi (DRPMI) Universitas Padjadjaran atas dukungan dana melalui Hibah Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi (PDUPT) dengan nomor kontrak 2064/UN6.3.1/PT.00/2022 tanggal 17 Maret 2022.

Daftar Pustaka

1. Qazi, F. Hussain, N. Abd. Rahim, G. Hardaker, D. Alghazzawi, K. Shaban, and K. Haruna, Towards Sustainable Energy: A Systematic Review Of Renewable Energy Sources, Technologies, And Public Opinions, Ieee Access, Vol. 7 (2019), p. 63837-63851.
2. T. C. Wei, J. L. Lan, C. C. Wan, W. C. Hsu, and Y. H. Chang, Fabrication of grid type dye sensitized solar modules with 7% conversion efficiency by utilizing commercially available materials, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 21, Np.8 (2012), p. 1625–1633.

3. M. Pan, N. Huang, X. Zhao, J. Fu, and X. Zhong, Enhanced Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell by High Surface Area Anatase-TiO₂-Modified P25 Paste, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2013, Article ID 760685 (2013).
4. H. Yu, S. Zhang, H. Zhao, B. Xue, P. Liu, and G. Will, High-Performance TiO₂ Photoanode with an Efficient Electron Transport Network for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, Vol 113 (2009), p. 16277–16282.
5. M. S. Ahmad, A.K. Pandeya, N. Abd. Rahima, Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 77 (2017), p. 89–108.
6. S. Khatijah, A. Umar, S. Nafisah, S. Tan, A. Balouch, M. Shalleh, M. Oyama, Poriferous Microtablet Of Anatase TiO₂ Growth on an ITO Surface For High-Efficiency Dye Sensitized solar Cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 122 (2014), p. 174-182.
7. M. Zi, M. Zhu, L. Chen, H. Wei, X. Yang, and B. Cao, ZnO photoanodes with different morphologies grown by electrochemical deposition and their dye-sensitized solar cell properties, *Ceramics International*, Vol 40, No. 6 (2014), p. 7965–7970.
8. K. Basu, D. Benetti, H. Zhao, et al. Enhanced photovoltaic properties in dye sensitized solar cells by surface treatment of SnO₂ photoanodes. *Sci Rep* Vol. 6 (2016), p. 23312.
9. H. Yoon, D. Kim, M. Park, J. Kim, J. Kim, W. Srituravanich, B. Shin, Y. Jung, and S. Jeon, Extraordinary Enhancement of UV Absorption in TiO₂ Nanoparticles Enabled by Low-Oxidized Graphene Nanodots, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 122, No. 22 (2018), p. 12114–12121.
10. S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. Curchod, N. Ashari-Astani, et al., Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nat. Chem.*, Vol 6 (2014), p. 242–247.
11. M. Belarb, B. Benyoucef, A. Benyoucef, T. Benouaz, S. Goumri-Said, Enhanced electrical model for dye-sensitized solar cell characterization, *Sol. Energy*, Vol. 122 (2015), p. 700–711.
12. Y. F. Wang, W. X. Zhao, X. F. Li, D. J. Li, Engineered interfacial and configuration design of double layered SnO₂@TiO₂-ZnO nanoplates ternary heterostructures for efficient dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta*, Vol. 151 (2015), p. 399–406.
13. Y. Feng, Ji. Chen, X. Huang, W. Liu, Y. Zhu, W. Qin, and X. Mo, A ZnO/TiO₂ composite nanorods photoanode with improved performance for dye-sensitized solar cells, *Cryst. Res. Technol.*, Vol 51, Issue 10 (2016), p. 548-553.
14. J. Han, F. Fan, C. Xu, S. Lin, M. Wei, X. Duan, Z. L. Wang, ZnO nanotube-based dye-sensitized solar cell and its application in self-powered devices, *Nanotechnology*, Vol. 21 (2010), p. 405203.
15. M. A. Eric, Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102 (1998), p. 5566-5572
16. L. Safriani, A. Aprilia, A. Bahtiar, Risdiana, M. Kartawidjaja, T. Apriani, K. Kanazawa, and Y. Furukawa, Preparation of ZnO nanoparticles for blend of P3HT:ZnO nanoparticles:PCBM thin film and its charge carrier dynamics characterization, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1554 (2013), p. 101-104