

PENGARUH PENAMBAHAN MATERIAL SPIRO-TAD DAN SPIRO-TPD SEBAGAI HOLE TRANSPORT MATERIAL PADA KARAKTERISTIK DSSC

LUSI SAFRIANI *, WINNA PRASITA PRIMAWATI, EUIS SITI NURAZIZAH, CUKUP MULYANA, ANNISA APRILIA

*Departemen Fisika Fakultas MIPA Universitas Padjadjaran,
Jl. Raya Bandung-Sumedang Km 21, Jatinangor 45363*

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

Abstrak. *Dye sensitized solar cells* atau DSSC merupakan sel surya yang sedang dikembangkan karena memiliki beberapa kelebihan yaitu biaya fabrikasi yang murah, proses fabrikasi sederhana dan dapat dioperasikan pada intensitas cahaya yang rendah. Akan tetapi, efisiensi DSSC masih jauh lebih rendah dibandingkan sel surya berbasis silikon. Salah satu upaya untuk meningkatkan efisiensi DSSC adalah dengan menambahkan lapisan *Hole Transport Material* (HTM) untuk membantu proses difusi dan transport muatan sehingga didapatkan efisiensi yang lebih baik. Material spiro merupakan material yang memiliki stabilitas yang baik sehingga cocok untuk dijadikan sebagai HTM pada divais sel surya. Dua di antara contoh material spiro adalah Spiro-TAD dan Spiro-TPD. Keduanya memiliki nilai mobilitas hole yang cukup baik. Dalam penelitian ini, DSSC dengan struktur FTO/TiO₂/dye-Ru/HTM/mosalyte/Pt/FTO telah berhasil difabrikasi. Selain itu dilakukan pula proses pemanasan sebelum proses perendaman dye-Ru dilakukan dengan tujuan menghilangkan molekul oksigen yang terperangkap pada lapisan mesopori TiO₂. Hasil pengukuran rapat arus dan tegangan (J-V) menunjukkan bahwa *Power Conversion Efficiency* (PCE) tertinggi didapatkan dari DSSC dengan HTM Spiro-TPD yaitu sebesar 2,94%.

Kata kunci: DSSC, HTM, Spiro-TAD, Spiro TPD, PCE

Abstract. *Dye sensitized solar cells* or DSSC are solar cells that are being developed because they have several advantages. It has a low-cost fabrication, simple fabrication processes and can be operated at low light intensity. However, DSSC efficiency is still far lower than silicon-based solar cells. An effort to improve DSSC efficiency is to add a *Hole Transport Material* (HTM) layer to facilitate the diffusion and transport of charges, so that better efficiency could be obtained. Spiro material is a material that has good stability and it is suitable to be used as HTM in solar cell devices. Two of the examples of spiro-material are Spiro-TAD and Spiro-TPD which have good hole mobility value. In this study, DSSC with the structure of FTO/TiO₂/dye-Ru/HTM/mosalyte/Pt/FTO has been successfully fabricated. Moreover, the heating process that was done before the dye-Ru immersion process was carried out to remove oxygen molecules trapped in the mesoporous layer of TiO₂. The measurement results of current density and voltage (J-V) shows that the highest *Power Conversion Efficiency* (PCE) at 2.94% is obtained from DSSC with HTM Spiro-TPD.

Keywords: DSSC, HTM, Spiro-TAD, Spiro TPD, PCE

1. Pendahuluan

Akhir-akhir ini kebutuhan energi bertambah secara signifikan yang mengakibatkan berbagai masalah khususnya yang berkaitan dengan ketersediaan energi. Sumber energi konvensional yang berasal dari fosil seperti minyak bumi, gas bumi dan

batubara akan semakin berkurang sehingga diperlukan sumber energi baru yang kemudian dikenal sebagai energi baru dan terbarukan (*renewable energy*). Dari berbagai sumber energi baru dan terbarukan seperti angin, biomassa ataupun *hydropower*, penggunaan energi yang berasal dari matahari merupakan alternatif sumber energi yang paling potensial. Hal ini disebabkan karena Indonesia mempunyai potensi energi matahari yang cukup besar.

Sel surya merupakan perangkat yang dapat mengkonversi energi matahari menjadi energi listrik. Sel surya menjadi salah satu sumber energi terbarukan yang dapat memecahkan masalah ketersediaan energi [1]. Sel surya memiliki berbagai jenis dan salah satu sel surya yang telah tersedia secara komersial adalah sel surya berbasis teknologi silikon [2]. Namun, harga produksi yang mahal dibanding sumber energi fosil dan efisiensi yang rendah menyebabkan sel surya sulit menjadi sumber energi utama menggantikan sumber energi fosil. Untuk mengatasi masalah tersebut dibutuhkan material baru dengan harga yang murah, proses fabrikasi yang mudah, namun dapat menghasilkan efisiensi sel surya yang lebih baik.

Salah satu jenis sel surya yang menarik banyak perhatian adalah sel surya yang dikembangkan oleh Grätzel [3]. Sel surya ini sering juga disebut dengan sel Grätzel atau *Dye Sensitized Solar Cells* (DSSC) yaitu sel surya tersensitisasi *dye*. Prinsip kerja DSSC berbeda dengan sel surya konvensional/sel surya berbasis teknologi silikon (*inorganic solar cell*). Prinsip kerja DSSC berdasarkan proses fotosintesis. Sama halnya dengan peran klorofil pada tumbuhan, molekul *dye* (*sensitizers*) mengabsorb cahaya sehingga menghasilkan muatan positif dan negatif [4]. DSSC adalah salah satu kandidat potensial sel surya generasi yang akan datang, hal ini disebabkan tidak diperlukannya material yang punya kemurnian tinggi sehingga biaya produksi yang diperlukan juga relatif rendah. Meskipun murah, sistem ini mampu menghasilkan efisiensi konversi sinar menjadi listrik sekitar 11,1%, tingkat efisiensi yang tidak mudah untuk dicapai sejak konsep ini pertama kali dicetuskan awal tahun 1970 [5]. Meskipun efisiensinya cukup tinggi, pengembangan sel surya ini masih memiliki kelemahan yaitu pada kestabilan sistem. Efisiensi dan kestabilan DSSC dipengaruhi oleh ketiga komponen penyusunnya yaitu (i) lapisan tipis semikonduktor TiO_2 dan material *dye* yang pada umumnya digunakan kompleks *ruthenium* (II) sebagai sensitizer, (ii) elektroda lawan Pt dan (iii) larutan elektrolit yang merupakan pasangan redoks. Fotodegradasi sensitizer dan penguapan larutan elektrolit cair merupakan penyebab utama terhadap rendahnya kestabilan DSSC [6]. Keberadaan larutan elektrolit cair juga membuat proses pembuatan sel surya ini menjadi sulit.

Untuk mengatasi masalah kestabilan dan kesulitan fabrikasi DSSC dengan elektrolit cair, beberapa peneliti menggunakan elektrolit dari material padat [7]. Hal ini dilakukan dengan memodifikasi struktur DSSC melalui penambahan lapisan yang selain berfungsi sebagai lapisan pembawa elektron (*Electron Transport Material*/ETM) maupun lapisan pembawa *hole* (*Hole Transport Material*/HTM) juga berfungsi sebagai media untuk terjadinya proses pasangan reduksi-oksidasi (redoks).

HTM merupakan material yang membantu proses difusi muatan positif/*hole* sehingga mempermudah proses transport *hole* dan sekaligus mencegah terjadinya proses rekombinasi elektron-*hole* pada lapisan *dye*. Material spiro merupakan material yang memiliki stabilitas yang baik sehingga cocok untuk dijadikan HTM pada DSSC [8]. Dua di antara contoh material spiro adalah Spiro-TAD (2,2',7,7'-tetrakis-(diphenylamino)-9,9'-spirobifluorene) dan Spiro-TPD (N,N'- Bis-(3-

methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9'-spirobifluorene). Kedua material tersebut memiliki beberapa karakteristik yang sangat baik untuk dijadikan HTM, yaitu memiliki suhu transisi gelas (T_g) yang tinggi dengan struktur amorf dan massa molar molekuler yang rendah (small molecule). Selain itu, material spiro-TAD dan spiro-TPD merupakan material spiro berbasis gugus *arylamines* sehingga memiliki daerah absorpsi pada rentang panjang gelombang ultraviolet (UV) [8].

Dalam penelitian ini telah dilakukan fabrikasi DSSC dengan penambahan HTM Spiro-TAD dan Spiro-TPD dengan struktur FTO/TiO₂/dye/HTM/mosalyte/Pt/FTO. Proses perendaman *dye-Ruthenium* dilakukan dengan dua cara berbeda, yaitu tanpa diawali pemanasan lapisan TiO₂ dan dilakukan pemanasan lapisan TiO₂ pada suhu 70°C dengan tujuan menghilangkan molekul-molekul oksigen yang terperangkap pada lapisan mesopori TiO₂ sehingga dapat meningkatkan daya serap *dye Ruthenium*. Kinerja DSSC ditentukan dari hasil pengukuran rapat arus-tegangan (J-V) dan dari parameter divais dapat dihitung *Power Conversion Efficiency* (PCE).

2. Metode Penelitian

Proses pembuatan sel surya dibagi menjadi 2 tahap yaitu pembuatan fotoanoda dan proses perakitan. Fotoanoda adalah bagian dari DSSC yang terbuat dari material semikonduktor oksida seperti TiO₂ ataupun ZnO. Dalam penelitian ini digunakan material mesopori TiO₂. Proses pembuatan lapisan mesopori TiO₂ dilakukan dengan teknik *screen printing* pasta TiO₂ T/SP (Solaronix) pada substrat FTO (*Fluorine-doped Tin Oxide*), dilanjutkan dengan deposisi pasta TiO₂ MC/SP kemudian yang dilakukan dengan proses pemanasan sampai suhu 500°C selama 30 menit untuk menghasilkan lapisan TiO₂ yang memiliki fasa *anatase*. Selanjutnya FTO/TiO₂ direndam dalam larutan *dye* jenis *Ruthenium N719/dye-Ru* (Solaronix) selama semalam. Proses perendaman *dye-Ru* dilakukan dengan dua cara berbeda, yaitu tanpa diawali pemanasan fotoanoda FTO/ TiO₂ dan dilakukan pemanasan fotoanoda FTO/ TiO₂ pada suhu 70°C. Setelah proses perendaman selesai, fotoanoda diangkat dan dibilas dengan *acetronitrile* untuk menghilangkan sisa partikel *dye* yang tidak dapat diserap oleh lapisan TiO₂. Lapisan HTM Spiro-TAD dan Spiro-TPD kemudian dideposisikan pada fotoanoda FTO/TiO₂/*dye-Ru* dengan teknik *spin-coating*.

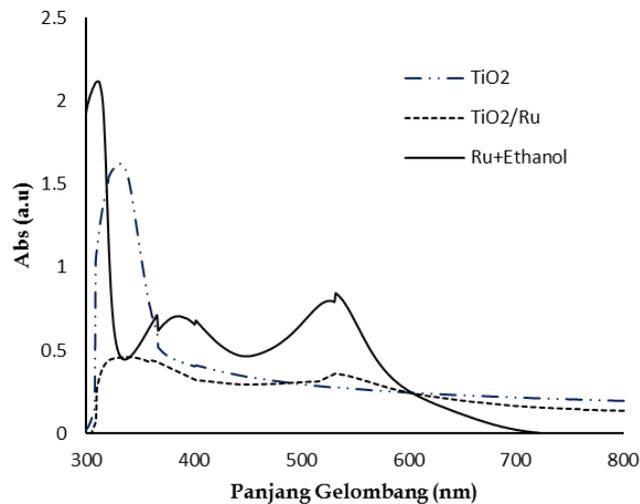
Tahap berikutnya adalah proses perakitan DSSC yang dimulai dengan dengan melapiskan *surlyn* (Solaronix) yang memiliki ketebalan 25 µm sebagai pemisah antara fotoanoda dan elektroda lawan. Platina (Pt) yang terdeposisi pada substrat FTO (Solaronix) digunakan sebagai elektroda lawan. Pada penelitian ini tetap digunakan elektrolit cair *mosalyte* (Solaronix) untuk tetap menjamin terjadinya proses redoks yang akan menghasilkan elektron dan didifusikan ke lapisan *dye-Ru*. Elektrolit *mosalyte* selanjutnya diinjeksikan melalui lubang yang terdapat pada elektroda lawan dengan suntikan khusus, setelah elektrolit diinjeksikan kemudian lubang ditutup dengan tape bening. Struktur DSSC yang dihasilkan yaitu adalah FTO/TiO₂/*dye-Ru*/Spiro-TAD/Mosalyte/Pt/FTO dan FTO/TiO₂/*dye-Ru*/Spiro-TPD/Mosalyte/Pt/ FTO.

Karakterisasi yang dilakukan yaitu pengukuran spektroskopi UV-Vis pada lapisan TiO₂/*dye-Ru*, TiO₂/*dye-Ru*/Spiro-TAD, dan TiO₂/*dye-Ru*/Spiro-TPD untuk mengetahui daerah absorpsi dari masing-masing kombinasi lapisan tersebut. Kinerja DSSC dilakukan melalui pengukuran rapat arus-tegangan (J-V)

menggunakan sumber lampu LED dengan intensitas daya yang dipancarkan sebesar $36,5 \text{ mW/cm}^2$.

3. Hasil dan Pembahasan

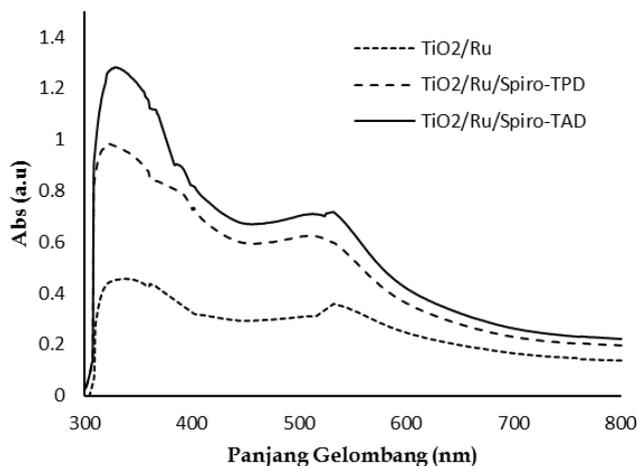
Hasil pengukuran spektrum UV-Vis untuk lapisan TiO_2 , *dye-Ru* dalam pelarut ethanol dan lapisan $\text{TiO}_2/\text{dye-Ru}$ diperlihatkan pada Gambar 1. Untuk melihat keberhasilan *dye-Ru* mensensitasi TiO_2 dilihat dari pergeseran merah (*bathochromic*) pada pola serapan elektronik lapisan $\text{TiO}_2/\text{dye-Ru}$ pada daerah cahaya tampak. Hasil diperoleh sesuai dengan yang dilakukan oleh Garcia dkk [9]. Sensitasi lapisan TiO_2 bertujuan untuk meningkatkan sensitifitas semikonduktor TiO_2 terhadap cahaya *visible*. Respon terhadap cahaya *visible* meningkat yang ditunjukkan dengan adanya pergeseran merah yang disebabkan terjadinya proses transfer elektron dari keadaan tereksitasi *dye-Ru* menuju pita konduksi TiO_2 .



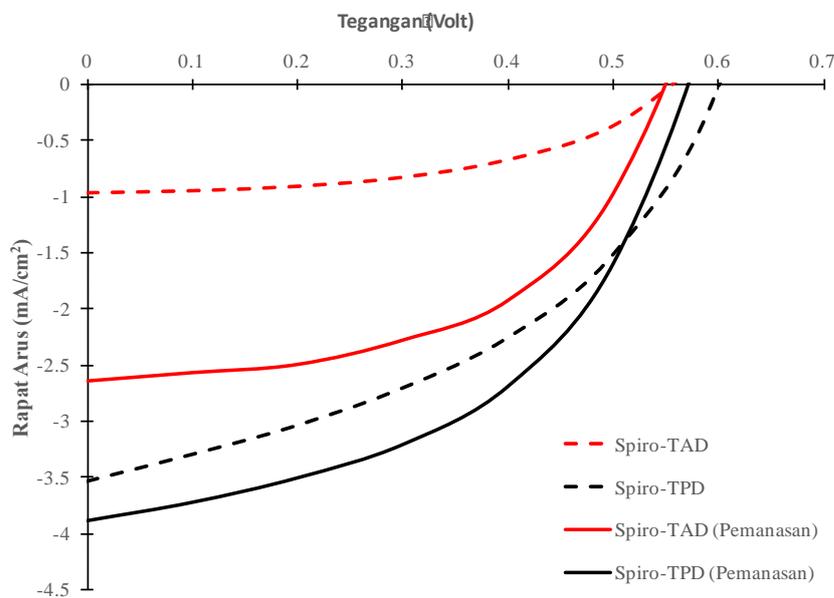
Gambar 1. Spektrum absorpsi dari lapisan TiO_2 , larutan *dye-Ru* dan lapisan $\text{TiO}_2/\text{dye-Ru}$.

Adanya pergeseran merah (*bathochromic*) berkaitan pula dengan penurunan intensitas penyerapan cahaya. Penurunan intensitas penyerapan cahaya disebabkan karena perbedaan λ_{maks} dari TiO_2 dan *dye-Ru*. TiO_2 menyerap pada panjang gelombang maksimum 327 nm dengan intensitas penyerapan cahayanya 1.6 a.u. sedangkan *dye-Ru* dengan pelarut *ethanol* menyerap pada panjang gelombang maksimum 310 nm yang mengakibatkan intensitas absorpsi pun menurun (*Hypochromic effect*).

Gambar 2 memperlihatkan spektrum absorpsi fotoanoda tanpa HTM dan dengan penambahan HTM Spiro-TPD dan Spiro-TAD. Penambahan HTM pada fotoanoda menyebabkan tingkat penyerapan cahaya atau intensitas absorpsinya meningkat. Intensitas absorpsi fotoanoda dengan penambahan HTM Spiro-TAD lebih tinggi dibandingkan dengan intensitas absorpsi fotoanoda dengan penambahan HTM Spiro-TPD. Hal ini terjadi karena struktur molekul Spiro-TAD mempunyai energi ikat yang lebih besar dibandingkan dengan energi ikat molekul Spiro-TPD. Energi ikat yang besar akan mempengaruhi intensitas absorpsi yang dihasilkan karena semakin besar energi ikat maka semakin rapat pula elektronnya, sehingga semakin banyak cahaya yang diserap.



Gambar 2. Spektrum absorbansi fotoanoda tanpa HTM dan dengan penambahan HTM Spiro-TPD dan Spiro-TAD.



Gambar 3. Kurva J-V DSSC dengan penambahan HTM Spiro-TAD dan Spiro-TPD.

Hasil pengukuran J-V DSSC dengan penambahan lapisan Spiro-TAD dan Spiro-TPD sebagai HTM diperlihatkan pada Gambar 3. Kurva J-V diperoleh dari DSSC dengan proses perendaman *dye-Ru* yang diawali tanpa dan dengan proses pemanasan fotoanoda FTO/TiO₂. Parameter DSSC yaitu J_{sc} , V_{oc} , *fill factor* (*FF*) dan efisiensi η diperlihatkan pada Tabel 1.

Nilai V_{oc} yang dihasilkan dari keempat DSSC memiliki nilai yang tidak jauh berbeda, yaitu pada rentang tegangan 0,55 Volt sampai dengan 0,60 Volt. Nilai V_{oc} yang sedikit lebih rendah dari nilai V_{oc} yang diperoleh oleh kelompok peneliti lain [10] kemungkinan disebabkan adanya proses rekombinasi elektron dan *hole* pada lapisan fotoanoda. Nilai J_{sc} tertinggi yaitu sebesar 3,88 mA/cm², diperoleh dari DSSC dengan HTM Spiro-TPD yang mendapatkan perlakuan panas sebelum proses perendaman *dye-Ru*. Pada DSSC tersebut *FF* dan *PCE* η yang dihasilkan masing-

masing yaitu 0,45 dan 2,94%. Nilai J_{SC} yang dihasilkan mempengaruhi besar efisiensi divais, semakin besar J_{SC} , maka efisiensinya akan semakin besar pula. Nilai V_{OC} dan J_{SC} juga mempengaruhi nilai FF , yaitu menunjukkan keseimbangan mobilitas pembawa muatan elektron yang menuju anoda dan muatan *hole* yang menuju ke katoda. Semakin mendekati nilai 1 maka kinerja divais semakin baik.

Tabel 1. Parameter DSSC dengan penambahan HTM Spiro-TAD dan Spiro-TPD

HTM	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (Volt)	Fill Factor (FF)	Efisiensi η (%)
Spiro-TAD	0,96	0,55	0,44	0,74
Spiro-TPD	3,52	0,60	0,39	2,47
Spiro-TAD (Pemanasan)	2,64	0,55	0,31	1,34
Spiro-TPD (Pemanasan)	3,88	0,57	0,45	2,94

DSSC dengan penambahan HTM Spiro-TPD memiliki nilai J_{SC} yang lebih besar baik ketika proses perendaman *dye-Ru* diawali dengan pemanasan maupun tidak. Hal ini terjadi karena selain Spiro-TPD memiliki mobilitas *hole* yang lebih besar dibanding Spiro-TAD juga terjadi karena tingkat energi LUMO dari Spiro-TPD lebih negatif dibanding tingkat energi LUMO Spiro-TAD [11].

Jika dibandingkan antara DSSC tanpa pemanasan fotoanoda FTO/TiO₂ dan dengan pemanasan fotoanoda FTO/TiO₂, divais dengan pemanasan menghasilkan J_{SC} yang lebih baik. Hal ini terjadi karena dengan pemanasan fotoanoda FTO/TiO₂ gelembung-gelembung oksigen yang terperangkap di dalam lapisan fotoanoda TiO₂ dapat hilang, tidak menghalangi penetrasi *dye-Ru* ke dalam lapisan mesopori TiO₂ sehingga meningkatkan jumlah *dye-Ru* yang ada dalam lapisan mesopori TiO₂.

4. Kesimpulan

DSSC dengan penambahan HTM berupa material Spiro-TPD dan Spiro-TAD telah berhasil difabrikasi. Hasil pengukuran spektrum UV-Vis menunjukkan bahwa penambahan HTM berbasis material Spiro meningkatkan absorbansi pada rentang panjang gelombang *ultraviolet* (UV) yang berasal dari gugus *arylamines*. Proses pemanasan fotoanoda FTO/TiO₂ sebelum perendaman *dye-Ru* merupakan cara yang cukup efektif untuk meningkatkan penetrasi *dye-Ru* ke dalam lapisan mesopori TiO₂. Divais dengan HTM Spiro-TPD yang dibuat melalui proses pemanasan fotoanoda sebelum perendaman *dye-Ru* menunjukkan kinerja paling baik dengan J_{SC} sebesar 3,88 mA/cm² dan efisiensi divais 2,94%.

DaftarPustaka

1. E. Kabir, P. Kumar, S. Kumar, A. Adelodun, and K. H. Kim. *Solar energy: Potential and future prospects*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 82 (2017) p 894-900.
2. D. Neuhaus and M. Adolf. *Industrial Silicon Wafer Solar Cells*. Advances in Optoelectronics, Vol. 2007 (2008) p. 24521.
3. B. O'Regan and M. Grätzel. *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature Vol. 353 (1991) p. 737–740.

4. Y. Koyama, T. Miki, X. F. Wang and H. Nagae. *Dye-sensitized solar cells based on the principles and materials of photosynthesis: mechanisms of suppression and enhancement of photocurrent and conversion efficiency*. Int J Mol Sci. Vol 10 No. 11 (2009) p. 4575–4622.
5. Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide and L. Han. *Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%*. Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45 (2006) p. L638-L640.
6. Umer Mehmood, Saleem-ur Rahman, Khalil Harrabi, Ibnelwaleed A. Hussein and B. V. S. Reddy. *Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells*. Advances in Materials Science and Engineering (2014) p. 974782.
7. Y. Cao, Y. Saygili, A. Ummadisingu et al. *11% efficiency solid-state dye-sensitized solar cells with copper(II/I) hole transport materials*. Nat. Commun. Vol. 8 (2017), p. 15390.
8. T. P. I. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, and J. Salbeck. *Spiro Compounds for Organic Optoelectronics*. Chem. Rev. Vol. 107 (2007) p. 1011–1065.
9. C. Garcia, A. Polo and N. Iha. *Fruit extracts and ruthenium polypyridinic dyes for sensitization of TiO₂ in photoelectrochemical solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology a Chemistry Vol. 160 No. 1 (2003). p. 87-91.
10. Jong Tae Kim, Su Kyung Park, Cheon Su Kang, Wook Hyun Kim and Yoon Soo Han. *Improved Open-Circuit Voltage of Dye-Sensitized Solar Cells with LiNO₃-Incorporated Titanium Dioxides*. Journal Molecular Crystals and Liquid Crystals Vol. 586 No. 1(2013). p. 23-32.
11. T. P. I. Saragi, T. Fuhrmann-Lieker and J. Salbeck. *Comparison of Charge-Carrier Transport in Thin Films of Spiro-Linked Compounds and Their Corresponding Parent Compounds*. Adv. Funct. Mater. 16 (2006) p. 966–974.