

## FABRIKASI SEL SURYA TERSENSITISASI DYE DENGAN ZNO NANOROD SEBAGAI FOTOANODA DAN MATERIAL SPIRO SEBAGAI HOLE TRANSPORT MATERIAL (HTM)

AFIFAH NURRIDA\*, AYUNITA CHINTIA C, SHEILA SAKKYANANDA, ANNISA APRILIA, TUTI SUSILAWATI, CUKUP MULYANA, LUSI SAFRIANI

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

*\* email : nurridaafifah@gmail.com*

**Abstrak.** Dalam penelitian ini, kombinasi antara oksida logam ZnO nanorod dan TiO<sub>2</sub> mesopori telah berhasil digunakan sebagai fotoanoda pada sel surya tersensitisasi warna. Selain itu, untuk meningkatkan difusi muatan di dalam sel, digunakan spiro-TPD (N,N'-Bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9'-spirobifluorene) sebagai lapisan penghantar hole (HTM-hole transport material). Lapisan tipis ZnO dengan/tanpa aluminium (ZnO:Al seed layer (0 wt%, 0,5 wt% dan 1 wt%)) digunakan sebagai *seed layer* (lapisan penumbuh) dan dideposisikan di atas substrat FTO menggunakan teknik *spin coating*. Kemudian, ZnO nanorod ditumbuhkan di atas FTO/ZnO:Al seed layer menggunakan metode *self-assembly* dengan merendam FTO/ZnO:Al dalam larutan prekursor pada suhu 100°C selama 150 menit menggunakan oven elektrik. ZnO nanorod yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi menggunakan SEM, dan hasil pengukurannya memperlihatkan bahwa ZnO nanorod yang ditumbuhkan di atas FTO/ZnO:Al (0,5 wt%) memiliki diameter rata-rata terkecil sebesar 123 nm dan estimasi panjang sekitar 1,11 µm. Hasil spektrum XRD memperlihatkan bahwa seluruh sampel ZnO nanorod memiliki struktur heksagonal wurtzite dengan orientasi bidang hkl (002), dan memiliki ukuran bulir sekitar 15-25 nm. Kombinasi ZnO nanorod dan TiO<sub>2</sub> mesopori digunakan sebagai fotoanoda pada DSSC dengan struktur FTO/ZnO:Al/ZnO nanorod/TiO<sub>2</sub>/ruthenizer 535-bis TBA-dye/Spiro-TPD/ mosalit/Pt/FTO. Efisiensi tertinggi yang berhasil dicapai adalah 0,46% di bawah penyinaran 30 mW/cm<sup>2</sup> dengan menggunakan ZnO:Al seed layer (0,5 wt%).

**Kata kunci :** DSSC, spiro-TPD, TiO<sub>2</sub> mesopori, ZnO nanorod

**Abstract.** Dye sensitized solar cell (DSSC) is one type of solar cell that interesting to researched. Basically, efficiency of DSSC is relatively low compared to other types of solar cells. One of the way to improve the efficiency of DSSC is modify photoanode structure and insert some material as hole transport material (HTM) to increase charge diffusion inside the cell. In this work, combination between metal oxides ZnO nanorod and TiO<sub>2</sub> mesoporous was used to modify the photoanode structure. Moreover, in order to enhance charge diffusion inside the cell, Spiro-TPD (N,N'- Bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9'-spirobifluorene) as hole transport material was employed. To initiate the nanorod growth, ZnO thin film with/without aluminum content (ZnO:Al seed layer- 0 wt%, 0.5 wt% and 1.0 wt%) was used and deposited on FTO substrate using spin coating technique. After that, ZnO nanorod was grown on FTO/ZnO:Al seed layer by using self-assembly methods; immersing FTO/ZnO:Al inside precursor solution at certain temperature (100°C) for 150 minutes using laboratory oven. ZnO nanorod resulted then characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). SEM results show that ZnO nanorod growth on FTO/ZnO:Al (0.5 wt%) has the smallest average diameter (123 nm) and approximate length of 1.11 µm. XRD spectra reveal that all samples of ZnO nanorod have hexagonal wurtzite structure with (002) preferred orientation. Based on data processing of XRD spectra, ZnO nanorods have grain size ranges between 15-25 nm. Combination between ZnO nanorod and TiO<sub>2</sub> mesoporous was

utilized as photoanode in DSSC with structure FTO/ZnO:Al/ZnO-nanorod/TiO<sub>2</sub>/ruthenizer 535-bis TBA-dye/Spiro-TPD/mosalyte/Pt/ FTO. The highest efficiency is 0.46% under 30 mW/cm<sup>2</sup> light irradiation, was obtained by using ZnO:Al seed layer (0.5 wt%) for nanorod growth.

**Keywords :** DSSC, spiro-TPD, TiO<sub>2</sub> mesoporous, ZnO nanorod

## 1. Pendahuluan

*Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) atau sel surya berbasis zat warna tersensitisasi pertama kali ditemukan oleh Michael Gratzel pada tahun 1991 dan dipatenkan dengan nama Gratzel cell. DSSC konvensional telah banyak berkembang dari tahun ke tahun dan mencapai efisiensi 13% sejak pertama kali ditemukan pada 1991 [1,2]. DSSC memiliki beberapa kelebihan dibandingkan dengan jenis sel surya lainnya yaitu fleksibilitas kimia dan kemudahan sintesis mendekati struktur molekul yang beragam, energik dan struktur yang halus, biaya rendah serta ramah lingkungan [3]. Karena keuntungannya, DSSC diprediksi akan menjadi divais energi untuk generasi yang akan datang [4]. Sel surya ini tersusun dari lima komponen utama, yaitu substrat konduktif, film tipis semikonduktor (fotoanoda), sensitiser atau zat warna, pasangan redoks (reduksi oksidasi) berupa elektrolit dan elektroda lawan (*counter*) [3].

Fotoanoda yang digunakan pada DSSC, merupakan jenis material metal oksida semikonduktor dan memiliki pengaruh yang cukup besar terhadap kestabilan dan efisiensi dari DSSC tersebut. Dari berbagai metal oksida yang berpotensi sebagai fotoanoda pada DSSC, *zinc oxide* (ZnO) memiliki beberapa kelebihan yaitu memiliki lebar pita yang sama dengan TiO<sub>2</sub>, mobilitas elektron lebih besar, pembuatannya lebih sederhana dan modifikasi permukaannya lebih mudah [5]. ZnO adalah salah satu oksida semikonduktor yang atraktif karena rentang resistivitasnya ( $10^{-4} - 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ), lebar celah pitanya (3,37 eV) dan besarnya energi ikat eksiton (60 meV) pada temperatur ruang [6].

*Hole Transport Material* (HTM) berfungsi untuk meningkatkan difusi muatan pada DSSC. Spiro-TAD dan SpiroTPD memiliki beberapa karakteristik yang baik sehingga menjadikannya cocok sebagai *hole transport material*, yaitu temperatur transisi gelas atau *glass transition temperature* ( $T_g$ ) yang tinggi dengan struktur amorf, massa molar molekul yang rendah dan material spiro-TPD ini berbasiskan *arylamines*, yaitu memiliki daerah absorbansi pada rentang panjang gelombang ultraviolet (UV) sehingga proses penyerapan foton oleh sensitizer (*dye*) tidak akan terganggu [7].

## 2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan untuk preparasi ZnO *seed layer* adalah adalah *zinc acetate dehydrate* ((Zn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Aldrich, 98%), *2-methoxyethanol*, *diethanolamine* dan *aluminium chloride* (AlCl<sub>3</sub>), serta *zinc nitrate hexahydrate* (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Aldrich, 98%), *hexamethylenetetramine* (HMTA, Aldrich, 99%) dan *deionized (DI) water* sebagai bahan/prekursor dalam pembuatan larutan penumbuh ZnO *Nanorod*. Sedangkan bahan yang digunakan untuk membuat larutan spiro adalah bubuk spiro-TPD dengan pelarut *chlorobenzene*. Bahan untuk fabrikasi DSSC adalah alkohol, etanol, aseton, pasta titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>)

*mesoporous* T/SP (Solaronix), pasta titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) *macrochannel* MC/SP (Solaronix), *ruthenizer 535-bis TBA* (Solaronix), *chenodeoxycholic* dan larutan garam ionik *Mosalyte* (Solaronix). Substrat konduktor yang digunakan adalah FTO (*fluorine tin oxide*) dan sebelum digunakan substrat tersebut dicuci terlebih dahulu dengan menggunakan *teepol* dan dikeringkan dengan menggunakan tisu lensa. Kemudian substrat dibersihkan dengan *ultrasonic bath* menggunakan etanol selama 10 menit. Kemudian substrat dibilas dengan aseton panas bersuhu  $60^\circ\text{C}$ .

*Zinc acetate dehydrate* ( $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , Aldrich, 98%) sebanyak 0,548 gram dilarutkan dalam 5 ml *2-methoxyethanol*, setelah itu 12,5 ml *diethanolamine* ditambahkan secara perlahan-lahan. Kemudian menambahkan dopan *aluminium chloride* ( $\text{AlCl}_3$ ) 0,5wt% dan 1wt%. Setelah larutan tercampur dengan baik dilakukan *spin coating* di atas substrat FTO dengan kecepatan 1500 rpm selama 30 detik. Proses pembuatan ZnO *seed layer* dilakukan dengan metode *spin coating* dan *pre-heating* pada suhu  $250^\circ\text{C}$  selama 10 menit untuk setiap lapisan, kemudian *post-heating* pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 30 menit. *Zinc nitrate hexahydrate* ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 98%) sebanyak 0,67 gram dilarutkan dalam 20 ml *DI-water*. *hexamethylenetetramine* (HMTA, Aldrich, 99%) sebanyak 0,288 gram dilarutkan dalam 20 ml *DI-water*. Setelah larutan homogen, kedua larutan dicampurkan dan diaduk selama 30 menit. ZnO *seed layer* yang telah dibuat di atas substrat FTO direndam pada larutan penumbuh *nanorod* dengan posisi *facedown* selama selama 150 menit dengan suhu  $100^\circ\text{C}$  di dalam oven elektrik. Selanjutnya film ZnO *nanorod* dibilas dengan *DI-water* dan *ethanol* lalu dilakukan *annealing* pada suhu  $450^\circ\text{C}$  selama 30 menit.

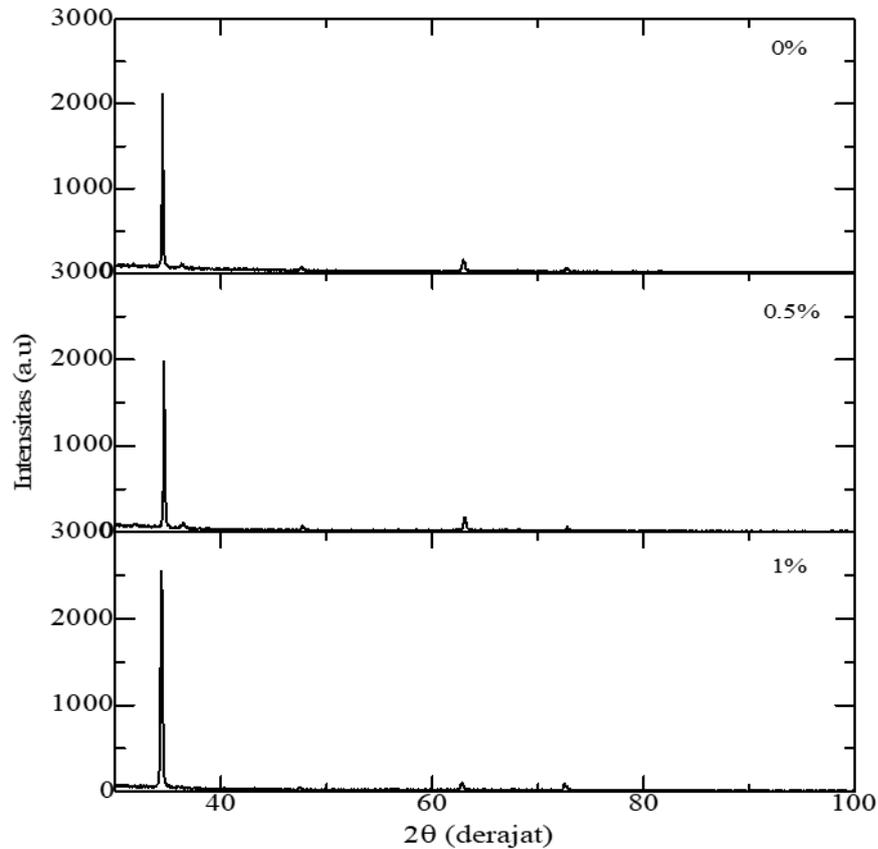
Lapisan ZnO *nanorod* pada substrat FTO (FTO/ZnO-Nr) kemudian dilapisi dengan pasta  $\text{TiO}_2$  T/SP dengan teknik *screen printing* dan dilanjutkan pada proses *pre-heating* pada suhu  $90^\circ\text{C}$  selama 10 menit dan *post-heating* pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 30 menit. Kemudian dilapisi dengan  $\text{TiO}_2$  MC/SP dengan proses pemanasan (*heating*) yang sama seperti  $\text{TiO}_2$  T/SP. Larutan dye (sensitizer) yang digunakan adalah *ruthenizer* seberat 20,8 mg dicampurkan dengan 200 mg *chenodeoxycholic* dan 25 ml etanol. Selanjutnya membuat larutan spiro-TPD 1,3% dalam pelarut *chlorobenzene* sebagai material penghantar hole.

Elektroda kerja (FTO/ZnO-Nr/ $\text{TiO}_2$ ) direndam dalam larutan dye semalaman, kemudian dibilas dengan *acetonitrile*. Selanjutnya elektroda kerja tersebut dipanaskan pada suhu  $70^\circ\text{C}$  selama 10 menit. Kemudian dilapisi dengan larutan spiro menggunakan metode *spin coating*. Sebagai separator antara elektroda kerja dan elektroda lawan, Surilyn ( $25 \mu\text{m}$ ) digunakan untuk mencegah kontak antara keduanya, kemudian mosalit (elektroda cair) diinjeksikan melalui lubang pada sisi FTO/Pt.

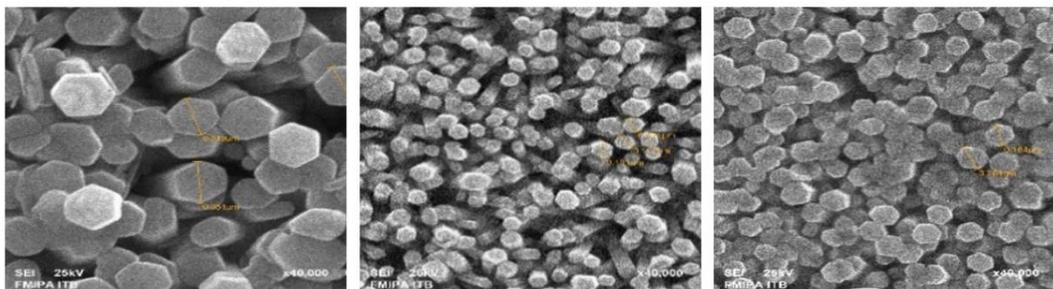
### 3. Hasil dan Pembahasan

Hasil pengukuran difraksi sinar-X dari lapisan ZnO *nanorod* dengan variasi doping Al dapat dilihat pada Gambar 1. Gambar 1 memperlihatkan intensitas puncak difraksi yang tajam pada sudut  $34^\circ$  menunjukkan dominasi puncak difraksi pada bidang hkl (002). Dominannya puncak difraksi (002) menyatakan bahwa ZnO dengan struktur batang (*rod*) telah terbentuk dengan arah pertumbuhan kristal ke

sumbu-c. Selain itu, muncul puncak difraksi lainnya dengan intensitas yang rendah yaitu pada bidang kristal (101), (102), (103) dan (004). Keseluruhan puncak difraksi sinar-X bersesuaian dengan JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) no. 36-1451 untuk kristal ZnO.



**Gambar 1.** Pola XRD ZnO nanorod



(a)

(b)

(c)

**Gambar 2.** Ukuran partikel pada temperatur proses (a) 800 °C, dan (b) 1000 °C

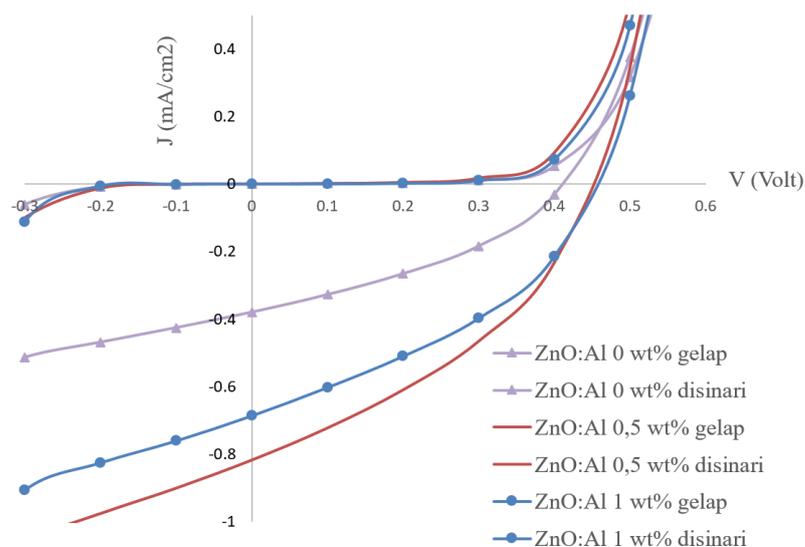
Hasil SEM permukaan lapisan ZnO nanorod dapat dilihat pada Gambar 2 dan memperlihatkan penajaran ZnO nanorod yang terbentuk belum merata dengan ukuran diameter atau tidak homogen. Terlihat bahwa penambahan dopan aluminium (Al) dapat memperkecil diameter ZnO nanorod yang tumbuh dan diameter terkecil diperoleh ketika menggunakan seed layer dengan ZnO:Al 0,5 wt%.

Tabel 1 memperlihatkan hasil pengukuran spektrum difraksi sinar-X dan perhitungan ukuran bulir/grain kristal ZnO yang membangun struktur *rod* menggunakan metode *Debye-Scherrer*. Terlihat bahwa semakin besar konsentrasi dopan aluminium dapat menyebabkan ukuran bulir kristal menurun. Penurunan ukuran diameter ZnO nanorod beserta bulir (*grain size*) berkaitan dengan kualitas permukaan dari *seed layer*. Penambahan dopan Al dengan konsentrasi tertentu dapat menyebabkan ukuran partikel ZnO menjadi lebih kecil sehingga menurunkan tingkat kekasaran permukaan [8]. Lapisan *seed layer* merupakan lapisan inisiator bagi pertumbuhan struktur ZnO nanorod, sehingga bentuk dan ukuran dari nanorod yang terbentuk secara tidak langsung berkaitan erat dengan kualitas *seed layer* [9]. Jika *seed layer* terdiri dari partikel (*spherical*) ZnO yang berukuran kecil maka struktur nanorod yang terbentukpun akan cenderung lebih kecil.

**Tabel 1.** Posisi puncak, estimasi ukuran bulir kristal dan parameter kisi c dari ZnO *nanorod*

Orientasi Kristal		002			
Al (wt%)	Posisi puncak ( $2\theta$ )	Ukuran Bulir (nm)	a ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )	
0	34,49	25,56	3,000	5,197	
0,5	34,63	21,12	2,988	5,176	
1	34,39	15,35	3,009	5,211	

Gambar 3 memperlihatkan kurva J-V (rapat arus-tegangan) DSSC dengan variasi fotoanoda dan tabulasi parameter kinerjanya diperlihatkan pada Tabel 2. Kinerja atau efisiensi tertinggi diperoleh pada penggunaan *seed layer* ZnO didoping Al 0,5 wt%. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh ZnO *nanorod* dengan *seed layer* ZnO:Al (Al 0,5 wt%) memiliki ukuran terkecil dengan kerapatan yang rendah, hal ini menyebabkan partikel TiO<sub>2</sub> dan *ruthenium dye* lebih mudah mengisi pori-pori ZnO *nanorod* sehingga meningkatkan daerah persambungan (kontak). Hal ini terlihat dari nilai arus yang dihasilkan oleh sampel dengan penggunaan *seed layer* ZnO:Al (0,5 wt%) paling besar diantara sampel lainnya.



**Gambar 3.** Hasil SEM permukaan ZnO *nanorod* dengan variasi *seed layer* (a) ZnO *undoped*, (b) ZnO:Al (0,5 wt%) dan (c) ZnO:Al (1 wt%)

**Tabel 2.** Karakteristik DSSC dengan variasi fotoanoda

Fotoanoda	Luas Area (cm <sup>2</sup> )	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (Volt)	FF (%)	η (%)
ZnO NR (ZnO <i>seed layer</i> undoped)	0,12	0,38	0,43	30,25	0,18
ZnO NR (ZnO:Al (0,5 wt%) <i>seed layer</i> )	0,12	0,82	0,48	35,56	0,46
ZnO NR (ZnO:Al (1 wt%) <i>seed layer</i> )	0,16	0,69	0,48	36,19	0,40

#### 4. Kesimpulan

Semakin besar konsentrasi dopan aluminium dapat mengurangi ukuran bulir kristal dan mengurangi ukuran diameter dari ZnO *nanorod*. Namun masih diperlukan optimasi nilai konsentrasi dopan aluminium agar pertumbuhan *nanorod* bisa lebih merata, ukuran diameter ZnO *nanorod* lebih homogen dan kerapatannya lebih rendah. Saat ZnO *nanorod* diaplikasikan pada DSSC diperoleh efisiensi tertinggi 0,46% pada ZnO:Al (0,5 wt%) *seed layer* disebabkan diameter *nanorod* yang dihasilkan terkecil dan kerapatannya rendah. Hasil ini menunjukkan ZnO *nanorod* yang dikombinasikan dengan TiO<sub>2</sub> mesopori dapat diaplikasikan sebagai fotoanoda pada DSSC.

#### Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Penelitian, Pengabdian Kepada Masyarakat dan Inovasi (DRPMI) Universitas Padjadajaran yang telah memfasilitasi penyaluran dana penelitian PUPT (Program Unggulan Perguruan Tinggi), nomor kontrak No. 431/UN6.3.1/PL/2016.

#### Daftar Pustaka

1. S. Mathew *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.
2. O'regan, MGratzel, A LowCost, High Efficiency Solar Cell Based On Dye-Sensitized Colloidal Tio2 Films. Vol. 353 (1991) p. 1–9.
3. I. N. Obotowo, I. B. Obot, U. J. Ekpe, Organic sensitizers for dye-sensitized solar cell (DSSC): Properties from computation, progress and future perspectives. *J. Mol. Struct.* Vol. 1122 (2016) p. 80–87.
4. B. Basheer, D. Mathew, B. K. George, C. P. Reghunadhan Nair, An overview on the spectrum of sensitizers: The heart of Dye Sensitized Solar Cells. *Sol. Energy* Vol. 108 (2014) p. 479–507.
5. C. H. Chao, C. H. Chan, J. J. Huang, L. S. Chang, H. C. Shih, Manipulated the band gap of 1D ZnO nano-rods array with controlled solution concentration and its application for DSSCs. *Curr. Appl. Phys.* Vol. 11 (2011) p. S136–S139.
6. K. Kim, K. Utashiro, Y. Abe, M. Kawamura, Structural Properties of Zinc Oxide Nanorods Grown on Al-Doped Zinc Oxide Seed Layer and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *Materials (Basel)*. Vol. 7 (2014) p. 2522–2533.

7. E. Nurazizah, Karakterisasi film tipis spiro-TAD dan spiro-TPD sebagai lapisan pembawa muatan untuk aplikasi divais sel surya organik. *Skripsi Fis. Mater. Univ. Padjadjaran* (2016).
8. A. Aprilia, P. Wulandari, V. Suendo, Herman, R. Hidayat, A. Fujii, M. Ozaki, Influences of dopant concentration in sol-gel derived AZO layer on the performance of P3HT:PCBM based inverted solar cell, *Solar Energy Material & Solar Cells* Vol. 111 (2013) p. 181-188.
9. L. Hyukjae, S. Jun-Ho, C. Jisu, K. Jung Bin, K. Tae-Huei, P. Kyung-Bong, Effect of Seed Layer Prepared Under Various Heating Conditions on Growth of ZnO Nanorod Arrays for Dye Sensitized Solar Cells, *Electronics Materials Letters*, Vol.9 Issue 3 (2013) p 367-362