

PENGARUH PENAMBAHAN MATERIAL PLASMONIK PERAK (Ag) TERHADAP SIFAT FISIS NANOROD ZnO DENGAN METODE SEED-MEDIATED HYDROTHERMAL

Fera Anggelina¹, Iwantono², Lazuardi Umar³, Awitdrus⁴

Program Studi S2 Fisika

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,

Universitas Riau Kampus Bina Widya

Jl. Prof. Mughtar Luthfi Pekanbaru, 28293, Indonesia

¹iwan_tono@yahoo.co.uk

fera.angelina@yahoo.com

Abstract

ZnO nanorods with addition of plasmonic materials of silver (Ag) have successfully been grown onto Fluorine Tin Oxide (FTO) substrates by using seed-mediated hydrothermal method through two steps: seeding and growing processes. Ag was added to the ZnO nanorods after finishing the ZnO nanorods growth process at a temperature of 90°C for 8 hours. Effect of Ag to the physical properties was evaluated by using the characterization techniques of X-Ray Diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)-Energy Dispersive X-Ray (EDX), and UV-Vis spectroscopy. XRD pattern of the sample did not show special diffraction peak of Ag. FESEM photograph confirmed that the Ag was substituted to the ZnO nanorods lattice. The presence of Ag in the ZnO nanorods affected to broken a part of the surface of ZnO nanorods, vary the diameter size of the ZnO nanorods and vertical orientation of ZnO array was not formed perfectly. In addition, the presence of Ag in the ZnO nanorods was confirmed by EDX spectrum of sample that observed 0.2% of Ag-weight percentage. The addition of Ag to the ZnO nanorods positively affected to optical properties of ZnO, as absorption spectrum of sample become wider, ranked from UV to visible. It was concluded that addition of Ag to the ZnO nanorods active material of DSSC can increase the efficiency of the cell significantly.

Keywords: *ZnO nanorods, Ag plasmonic materials, Physical properties, Seed Mediated hydrothermal*

Abstrak

Penumbuhan nanorod ZnO dengan tambahan material plasmonik Ag telah berhasil dilakukan dengan menggunakan metode seed-mediated hydrothermal melalui 2 proses: pembenihan dan penumbuhan. Penambahan Ag dilakukan setelah penumbuhan nanorod ZnO yang berlangsung pada suhu 90°C selama 8 jam. Pengaruh penambahan Ag terhadap sifat fisis nanorod ZnO dievaluasi dengan menggunakan teknik karakterisasi XRD, FESEM-EDX dan spektroskopi UV-Vis. Spektrum XRD yang dihasilkan sampel tidak memperlihatkan puncak khusus untuk Ag, namun foto FESEM cukup menampakkan bahwa Ag berhasil masuk ke dalam kisi nanorod ZnO. Hal ini diperlihatkan dengan rusaknya penampang permukaan dari nanorod ZnO, ukuran diameter yang tidak seragam, serta orientasi nanorod yang tidak tegak lurus terhadap substrat. Keberadaan Ag sangat jelas diperlihatkan pada uji EDX dengan persentase berat sebesar 0.2%. Penambahan Ag pada nanorod ZnO berdampak positif, terutama pada sifat optik ZnO. Adanya tambahan Ag menambah rentang daya serap sampel dari UV hingga cahaya tampak. Dengan adanya sifat SPR pada sampel, maka penggunaan material aktif ini pada DSSC sangat dimungkinkan mampu menghasilkan efisiensi yang lebih tinggi.

Kata kunci: *Nanorod ZnO, Material plasmonik Ag, Sifat fisis, Seed-mediated hydrothermal*

PENDAHULUAN

Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) merupakan sel surya generasi ketiga yang diperkenalkan oleh O'Regan and Grätzel sejak tahun 1991. Devais DSSC tersusun atas beberapa komponen utama, yaitu elektroda kerja (kaca konduktif yang dilapisi material semikonduktor dan *dye*), elektrolit sebagai mediator, dan elektroda lawan (kaca konduktif yang dilapisi material yang bersifat katalis) (Martinson, *et al.*, 2008). Nilai efisiensi (η) tertinggi dari DSSC saat ini adalah 13% dengan material aktif Titanium Dioksida (TiO_2) (Yella *et al.*, 2011). Fokus penelitian yang paling banyak dikaji dalam upaya meningkatkan efisiensi DSSC adalah studi dan modifikasi material aktif, karena banyaknya parameter fisis yang mempengaruhi efisiensi DSSC serta modifikasi yang dapat dilakukan pada material semikonduktor maupun *dye*.

Dalam beberapa tahun terakhir DSSC berbasis ZnO telah dikembangkan untuk menggantikan TiO_2 . Beberapa perlakuan dan modifikasi telah dilakukan, diantaranya dengan pendopingan dengan atom logam dan non-logam. Penambahan atom galium (Ga) dan boron (B) pada nanorod ZnO telah berhasil dilakukan oleh Iwantono *et al.*, (2015a; 2015b; 2016), yang mampu meningkatkan efisiensi

DSSC sampai 604%. Logam mulia perak (Ag) dan emas (Au) juga sangat menarik untuk ditambahkan pada material aktif DSSC, karena memiliki sifat elektronik, magnetik, maupun optik yang baik. Logam Ag juga memiliki stabilitas kimia yang baik serta nilai konduktivitas yang tinggi, sehingga memainkan peran penting pada peningkatan mobilitas elektron DSSC (Guo *et al.*, 2013). Selain itu, logam Ag dan Au juga memiliki sifat unik yang mampu meningkatkan transfer muatan antar permukaan logam dibandingkan dengan logam lainnya. Namun, logam Ag memiliki tingkat kestabilan yang lebih baik dibandingkan logam Au (Udawatte, 2010).

Piranti DSSC yang diberikan tambahan nanopartikel Ag dan Au mampu meningkatkan absorpsi foton. Peningkatan absorpsi tersebut dikarenakan adanya osilasi kolektif elektron yang disebabkan oleh medan elektromagnetik cahaya yang beresilasi. Osilasi ini dikenal dengan istilah *Surface Plasmon Resonance* (SPR) atau juga sering disebut Resonansi Plasmon Permukaan. Peristiwa resonansi ini terjadi ketika frekuensi cahaya sama dengan frekuensi elektron yang beresilasi (Notarianni *et al.*, 2014). Sifat unik SPR yang dimiliki oleh Ag dan Au berpotensi dapat meningkatkan efisiensi DSSC karena mampu menangkap foton cahaya

matahari lebih banyak dengan proses sintesis yang sederhana.

Beberapa percobaan telah dilakukan dengan memanfaatkan logam Ag yang dilapiskan pada TiO_2 dengan metode *ball milling* dan *stirring* (Guo *et al.*, 2013 dan Sebo *et al.* 2013). Efisiensi DSSC yang diperoleh dengan adanya penambahan Ag adalah sebesar 5.33% dan 6.23% jauh lebih tinggi dibandingkan sel tanpa Ag, yang hanya menghasilkan efisiensi sebesar 3.96 % dan 5.29 %. Penambahan logam plasmonik Ag pada DSSC berbasis material aktif nanorod ZnO dengan metode *seed mediated growth* sejauh ini masih jarang dilakukan. Oleh karena itu perlu dilakukan studi tentang penambahan material plasmonik Ag pada nanorod ZnO dan menganalisa pengaruhnya terhadap sifat fisis Ag : ZnO dan efeknya pada performansi DSSC.

METODE PENELITIAN

Penumbuhan nanopartikel Ag pada ZnO diawali dengan sintesis nanorod ZnO pada substrat FTO, yang dilakukan dengan metode *seed-mediated hidrotermal*, melalui proses pembenihan dan proses penumbuhan. Proses pembenihan diawali dengan menyiapkan larutan Zink Asetat Dihidrat (ZAD) 0.01 M dalam 10 ml etanol. Selanjutnya bagian FTO yang konduktif ditetesi 200 μL larutan pembenih, kemudian dilakukan proses spin

coating dengan kecepatan 3000 rpm. Setelah 30 detik sampel diangkat, kemudian dipanaskan di atas hot plate selama 15 menit pada suhu 100°C . Proses pembenihan dilakukan sebanyak tiga kali pengulangan yang diakhiri dengan proses annealing selama 1 jam pada suhu 350°C .

Proses selanjutnya adalah penumbuhan nanorod ZnO menggunakan dua bahan kimia, yaitu Zink Nitrat Heksahidrat (ZNH) 0.1 M dalam 10 ml DI Water dan Heksameti lentetramin (HMT) 0.1 M dalam 10 ml DI Water. Sampel yang telah dibenihkan selanjutnya dimasukkan ke dalam botol sintesis yang berisi larutan penumbuh, bagian FTO yang telah dibenihkan disusun menghadap dinding botol. Sampel ditumbuhkan di dalam oven pada suhu 90°C selama 8 jam.

Penumbuhan nano partikel Ag di atas nanorod ZnO dilakukan dengan metode *seed mediated growth*, juga melalui dua proses, yaitu proses pembenihan dan penumbuhan. Pembenihan Ag dilakukan dengan melarutkan perak nitrat (PN) 0.01 M dalam 0.5 ml DI Water dan trisodium citrate (TC) 0.01 M dalam 0.5 ml DI Water. Setelah kedua larutan homogen, DI Water sebanyak 20 ml disiapkan dalam satu botol sintesis. Selanjutnya larutan DI Water diberi tambahan larutan PN dan TC sebanyak 0.5 ml. Sampel nanorod ZnO selanjutnya dimasukkan ke dalam botol sintesis

dengan posisi mendatar. Proses pembenihan ini berlangsung pada suhu kamar. Setelah 30 menit, sampel ditetesi dengan larutan natrium tetra hidroborat (NT) 0.5 ml. Setelah warna larutan berubah warna menjadi kuning (sekitar 1 jam), kemudian sampel dibilas dengan DI Water dan selanjutnya diannealing selama 1 jam pada suhu 200°C.

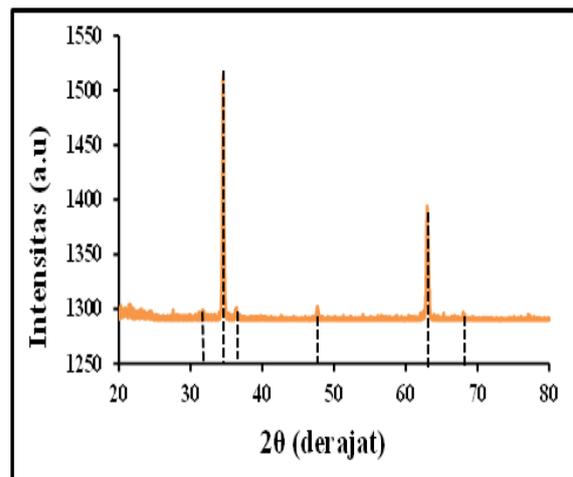
Proses penumbuhan Ag dimulai dengan menyiapkan larutan penumbuh menggunakan Cetyl trimethy lammonium bromide (CTAB) 0.1 M dalam 20 ml DI Water, PN 0.01 M dalam 0.5 ml, dan ascorbid acid (AA) 0.1 M dalam 0.1 ml. Sebanyak 0.5 ml larutan perak nitrat selanjutnya ditetaskan ke dalam botol sintesis yang berisi CTAB, kemudian dilanjutkan dengan peneteskan 0.1 ml AA dan terakhir 0.1 ml NaOH. Setelah semua tercampur merata, sampe lAg yang telah dibenihkan di masukkan ke dalamnya. Penumbuhan Ag pada nanorod ZnO berlangsung selama 5 menit.

Setelah proses penumbuhan, selanjutnya sampel dikarakterisasi menggunakan spektroskopi UV-Vis, FESEM-EDX, dan XRD.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 1 merupakan pola XRD dari nanorod ZnO yang dimodifikasi dengan tambahan material plasmonik Ag.

Gambartersebut memperlihatkan enam puncak difraksi yang muncul pada 20: 31.77°, 34.42°, 36.25°, 47.53°, 62.86°, dan 67.96° dengan waktu penumbuhan 5 menit. Puncak-puncak XRD tersebut selanjutnya dianalisa menggunakan software *Eva Diffrac Plus* (Gambar 2) untuk bahan ZnO jenis wurtzi teheksagonal dengan nomor file JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standart*) 00-036-1451. Hasil analisa menyatakan ke enam puncak bersesuaian dengan bidang Kristal hkl (100),(002), (101), (102), (103), dan (112).



Gambar 1. Pola XRD Ag:ZnO dengan waktu penumbuhan Ag selama 5 menit

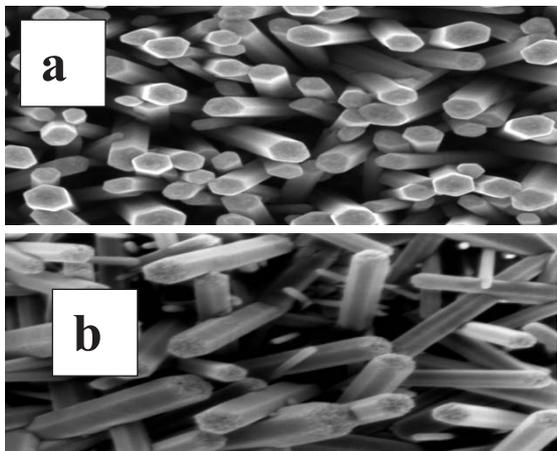
2θ	I	h	k	l	Comments
31.770	57	1	0	0	
34.422	44	0	0	2	
36.253	100	1	0	1	Strongest line.
47.539	23	1	0	2	
56.603	32	1	1	0	
62.864	29	1	0	3	
66.380	4	2	0	0	
67.963	23	1	1	1	
69.100	11	2	0	1	
72.562	2	2	0	0	
76.955	4	2	0	2	
81.370	1	1	1	0	
89.607	7	2	2	0	
92.764	3	1	1	0	
95.304	6	2	0	1	
98.613	4	1	1	1	
102.946	2	2	1	0	
104.134	5	1	0	5	
107.430	1	3	0	4	
110.392	3	3	0	0	

Gambar 2. File JCPDS XRD ZnO jenis wurtzi tehek sagonal dengan

menggunakan software *Eva Diffra Plus*

Pola XRD tersebut tidak menampakkan adanya puncak atau spectrum khusus dari Ag, yang mengilustrasikan bahwa Ag tersubstitusi ke dalam kisi nanorod ZnO.

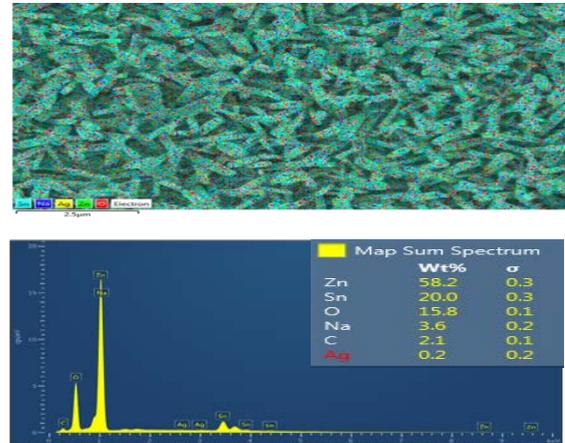
Gambar 3 memperlihatkan nanorod ZnO yang ditambah Ag berbentuk heksagonal tanpa terlihat adanya Ag di permukaan nanorod ZnO. Material plasmonik Ag yang tersubstitusi dalam kisi ZnO mempengaruhi struktur dari nanorod ZnO. Selain itu, keberadaan Ag dalam kisi ZnO juga berdampak terhadap ukuran dari nanorod ZnO. Nanorod ZnO yang dihasilkan untuk setiap sampel juga saling tumpang tindih, artinya orientasinya tidak berdiri tegak atau vertical terhadap FTO.



Gambar 3. Foto FESEM (a) ZnO Murni (b) Ag:ZnO dengan waktu penumbuhan Ag selama 5 menit pada perbesaran 50.000X

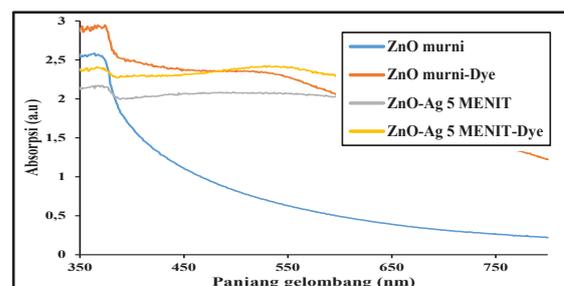
Selain FESEM, analisa EDX juga memberikan informasi konkrit terkait kehadiran Ag pada kisi ZnO. Berdasarkan

karakterisasi EDX, atom Ag terdeteksi pada kisi nanorod ZnO dengan persentase berat sebesar 0.2%. Spektrum EDX dari Ag:ZnO diperlihatkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Spektrum EDX Ag : ZnO dengan waktu penumbuhan Ag 5 menit.

Penambahan Ag-Au sebagai material plasmonik pada nanorod ZnO selain merubah struktur, ukuran, dan tingkat keseragaman juga berdampak terhadap daya serap **optic** dan energi gap. Hasil ini dianalisa dengan melihat tren dari kurva absorpsi yang ditampilkan pada Gambar 5. Berdasarkan kurva di atas tampak bahwa tren serapan dari masing-masing sampel berbeda. Sampel nanorod ZnO murni hanya memiliki puncak tunggal pada panjang gelombang 380 nm.



Gambar 5. Kurva absorpsi UV-Vis ZnO murni, ZnO murni-Dye,

ZnO-Ag 5 menit, dan ZnO-Ag 5 menit-Dye

Sedangkan untuk nanorod ZnO murni dengan tambahan dye memperlihatkan puncak serapan ada dua, yaitu satu puncak khusus untuk nanorod ZnO murni pada 380 nm dan puncak yang kedua merupakan puncak serapan dye. Puncak serapan dye maksimum berada pada panjang gelombang 525 nm. Nanorod ZnO dengan tambahan material plasmonik juga memperlihatkan dua puncak. Puncak yang kedua merupakan puncak khusus untuk Ag akibat adanya SPR dari Ag. Puncak Ag memiliki rentang serapan yang cukup luas dibandingkan nanorod ZnO murni maupun nanorod ZnO dengan tambahan dye. Puncak maksimum Ag berada pada panjang gelombang 550 nm. Dengan menggabungkan semua komponen, yaitu nanorod ZnO, Ag, dan dye pada satu material semikonduktor dimungkinkan mampu meningkatkan daya serapan dari sampel. Hasil ini terbukti dari kurva absorpsi, serapan sampel oleh adanya tambahan material plasmonik Ag dan dye jauh lebih tinggi dan kurva absorpsi semakin bergeser ke panjang gelombang yang lebih tinggi (*red shift*). Serapan sampel tidak hanya meningkat pada rentang UV, peningkatan serapan juga terjadi pada rentang cahaya tampak.

Peningkatan efisiensi DSSC dengan adanya penambahan material

plasmonik Ag terjadi karena dua alasan kuat salah satunya adalah sifat optik (daya serap dan energi gap) dari photo anoda yang baik. Sifat optik yang baik diperlihatkan dengan adanya peningkatan daya serap cahaya, karena bertambah lebarnya rentang spectrum serapan mulai dari ultraviolet hingga cahaya tampak. Berdasarkan analisa di atas, penambahan Ag mampu memberikan kontribusi yang sangat positif jika diaplikasikan pada material aktif DSSC.

KESIMPULAN

Penumbuhan nanorod ZnO dengan tambahan material plasmonik Ag telah berhasil dilakukan. Spektrum XRD tidak memperlihatkan puncak khusus untuk Ag, namun foto FESEM cukup menampakkan bahwa Ag berhasil masuk ke dalam kisi nanorod ZnO. Hal ini diperlihatkan dengan rusaknya penampang permukaan dari nanorod ZnO, ukuran diameter yang tidak seragam, serta orientasi nanorod yang tidak tegak lurus terhadap substrat. Keberadaan Ag sangat jelas diperlihatkan pada uji EDX dengan persentase berat sebesar 0.2%. Penambahan Ag pada nanorod ZnO berdampak positif, terutama pada sifat optik ZnO. Adanya tambahan Ag menambah rentang daya serap sampel dari UV hingga cahaya tampak. Dengan adanya sifat SPR pada sampel, sangat

dimungkinkan devis mampu menghasilkan efisiensi yang lebih tinggi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Kementerian Riset Teknologi dan Pendidikan Tinggi, yang telah mendanai penelitian ini melalui dana Hibah Kerjasama Luar Negeri (KLN) Tahun 2016 atas nama Dr. Iwantono, M.Phil. nomor kontrak: 550/UN.19.1/LPPM/2016

REFERENSI

- [1]. Guo, K., M. Li, X. Fang, X. Liu, B. Sebo, Y. Zhu, Z. Hu, X. Zhao. 2013. Preparation and Enhanced Properties of Dye-Sensitized Solar Cells by Surface Plasmon Resonance of Ag Nanoparticles in Nanocomposite Photoanode. *Journal of Power Sources*. 230: 155-160.
- [2]. Iwantono, I., Tugirin, F. Anggelina, Awitdrus, E. Taer, L. Roza, A. A. Umar. 2015. Effect of Growth Solution Concentration on the Performance of Gallium Doped ZnO Nanostructures Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs). *AIP Conference Proceedings*. 1712: 050024(1-8).
- [3]. Iwantono, I., G. Andika, F. Anggelina, Awitdrus, L. Roza, A. A. Umar. 2015. Effect of Concentration Ratio of Precursor-Surfactant Solution on Performance of Trimethyl Borate Treated ZnO Nanotubes Dye Sensitized Solar Cells. *KnowledgeE*.
- [4]. Iwantono, E. W. Putri, F. Anggelina, Awitdrus, F. Y. Naumarand A.A. Umar. 2016. Performance of Dye-Sensitized Solar Cell Utilizing Ga-ZnONanorods: Effect of Ga Concentration. *International Journal of Electrochemical Science*. ISSN : 1452-3981.
- [5]. Martinson, B. F., T. W. Hamann, T. J. Pellin, J. T. Hupp. 2008. New Architectures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry-A European Journal*. 4: 4458-4467.
- [6]. Notarianni, M., K. Vernon, A. Chou, M. Aljada, J. Liu, N. Motta. 2014. Plasmonic Effect of Gold Nanoparticles in Organic Solar Cells. *ScienceDirect*. 106: 23-37.
- [7]. Sebo, B., N. Huang, Y. Liu, Q. Tai, L. Liang, H. Hu, S. Xu, X.-Z. Zhao. 2013. Dye-Sensitized Solar Cells Enhanced by Optical Absorption, Mediated by TiO₂ Nanofibers and Plasmonics Ag Nanoparticles. *Electrochimica Acta*. 112: 458-464.
- [8]. Udawatte, N. 2010. Gold Nanoparticle-Modified Zinc Oxide Nanoparticles as Novel Photocatalytic Materials. Dissertation Faculty of The Graduate College in Partial Fulfillment of The Degree of Doctor of Philosophy, Department of Chemistry, Western Michigan University, Kalamazoo.
- [9]. Yella, A., H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel. 2011. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science*. 334: 629-634