

Pengaruh Doping Palladium (Pd) Terhadap Lapisan TiO₂ dengan Metode LPD untuk Aplikasi Fotoanoda Sel Surya DSSC

Andhika Dwipanur P U¹, Dahyunir Dahlan¹, Nini Firmawati¹, Akrajas Ali Umar²

¹Jurusan Fisika, Fakultas matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Andalas, Padang 2516, Sumatera Barat, Indonesia

²Institute of Microengineering and Nanoelectronics,
Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 Bangi, Selangor, Malaysia

Info Artikel

Histori Artikel:

Diterima: 23 Februari, 2019

Direvisi: 20 Mei, 2019

Diterbitkan: 1 Maret, 2020

Kata kunci:

DSSC

fotoanoda

Liquid Phase Deposition (LPD)

Palladium (Pd)

Titanium dioksida (TiO₂)

Keywords:

DSSC

Photoanode

Liquid Phase Deposition (LPD)

Palladium (Pd)

Titanium Dioxide (TiO₂)

Penulis Korespondensi:

Dahyunir Dahlan

Email: dahyunir@sci.unand.ac.id

ABSTRAK

Lapisan TiO₂ yang didoping Pd dengan metode deposisi fase cair (*Liquid Phase Deposition*, LPD) telah dilakukan. Adapun tujuan sintesis lapisan tersebut adalah untuk mendapatkan lapisan yang terdiri dari nanoplate yang akan diaplikasikan untuk fotoanoda sel surya. Sebagai larutan prekursor digunakan 0,5 M (NH₄)₂TiF₆ dengan variasi doping Pd adalah 0; 6,25; 12,50; 25,00 dan 50,00 mM. Penumbuhan lapisan dilakukan pada suhu 900°C selama 9 jam. Didapatkan berturut-turut energi gap adalah 3,20; 3,25; 3,18; 3,16; dan 3,10 eV. Karakterisasi FESEM menunjukkan bahwa lapisan yang dihasilkan terdiri dari partikel berbentuk nanoplate yang tersebar merata di permukaan substrat ITO. Luas nanoplate yang dihasilkan di bawah 100 μm² dengan ketebalan beberapa nanometer. Karakterisasi-karakterisasi ini menunjukkan bahwa lapisan TiO₂ yang didoping oleh Pd sangat berpotensi sebagai photoanode untuk elektroda sel surya DSSC (Dye Sensitized Solar Cell).

Pd-doped TiO₂ by liquid phase deposition (LPD) method has been performed. The purpose of the layer synthesis is to obtain a layer consisting of nanoplate, which will be applied to photoanode solar cells. As the precursor solution 0.5 M (NH₄)₂TiF₆ is used, with the Pd doping variation is 0; 6.25; 12.50; 25.00 and 50.00 mM. Layer growth was carried out at 900°C for 9 hours. Gap energy result is 3.20, 3.25, 3.18, 3.16, and 3.10 eV. FESEM characterization shows that the resulting layer consist of nanoplate shaped articles spread evenly over the surface of the ITO Substrate. The area of nanoplate produced is below 100 μm² with the thickness of the several nanometers. The characterizations indicate that the film of TiO₂ doped by Pd is highly potential as a photoanode for DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell) solar cell electrodes.

Copyright © 2020 Author(s)

1. PENDAHULUAN

Salah satu energi alternatif yang mempunyai potensi tinggi sebagai sumber energi yang dapat diperbaharui adalah sinar matahari. Suplai energi sinar matahari yang diterima bumi mencapai 3x10²⁴ Joule pertahun, atau setara dengan 2x10¹⁷ Watt. Pada dasarnya mekanisme konversi energi cahaya menjadi energi listrik terjadi akibat adanya perpindahan elektron bebas di dalam suatu atom. Mekanisme ini terjadi dalam suatu sistem yang disebut sel surya. Sel surya pada umumnya menggunakan material semikonduktor sebagai penghasil elektron bebas (Saad dkk., 2013). Salah satu semikonduktor dengan karakteristik *band gap* yang sering digunakan yaitu *Titanium Dioxide* (TiO₂). TiO₂ mempunyai *band gap* sebesar 3,2 eV. TiO₂ juga merupakan bahan yang inert, tidak berbahaya,

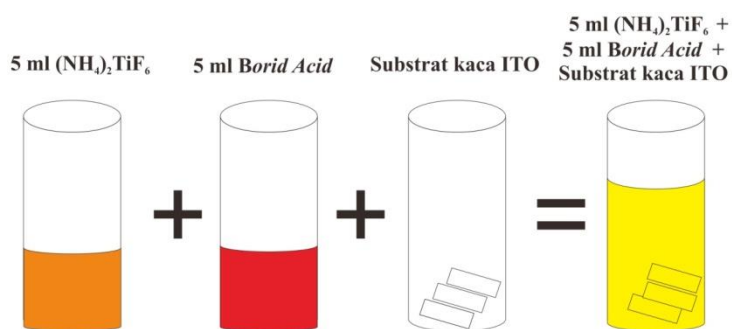
dan murah, serta mempunyai karakteristik optik yang cukup baik (Chen dkk., 2007). Oleh karena itu TiO₂ banyak digunakan pada sel surya jenis DSSC. Selain itu TiO₂ memiliki efisiensi yang lebih baik dibandingkan bahan lainnya seperti SnO₂ dan ZnO (Zhang dkk., 2010).

Berbeda dengan sel surya konvensional, DSSC adalah sel surya fotoelektrokimia sehingga menggunakan elektrolit sebagai medium transfer muatan (Jayati dkk., 2017). Absorpsi cahaya dilakukan oleh molekul *dye* dan separasi muatan dilakukan oleh inorganik semikonduktor nanokristal yang mempunyai *band gap* lebar. Semikonduktor dengan *band gap* lebar akan memperbanyak elektron yang mengalir dari pita konduksi ke pita valensi, yang membuat ruang reaksi fotokatalis dan absorpsi oleh *dye* akan menjadi lebih banyak, sehingga spektrum menjadi lebih lebar. Selain itu, sangat penting juga dalam penggunaan bahan *dye* yang mampu menyerap spektrum cahaya yang sesuai dengan pita energi TiO₂ (Dahlan dkk., 2017).

Material dopan dapat mempengaruhi performa DSSC. Penambahan Fe pada lapisan tipis TiO₂ misalnya, dapat meningkatkan konduktivitas atau menurunkan energy gap lapisan tersebut (Lin dkk., 2012). Serupa dengan beberapa penelitian lain, penambahan dopan mampu mengubah sifat optoelektroniknya (Zhou dkk., 2016). Doping juga mempengaruhi struktur fisis dari lapisan, misalnya lapisan TiO₂ yang didoping dengan Ru (Bajili dkk., 2016). Pada penelitian ini dibuat lapisan TiO₂ yang didoping dengan palladium (Pd). Lapisan disintesis dengan metode liquid phase deposition (LPD) sesuai dengan prosedur yang kami lakukan sebelumnya (Dahlan dkk., 2019).

2. METODE PENELITIAN

Sebagai prekursor digunakan 5 mL larutan 0.5 M (NH₄)₂TiF₆, 1 mL of 0.5 M *hexamethylenetetramine* (HMT) dan 1 mL K₂PdCl₆ dengan variasi konsentrasi 0, 6.25, 12.5, 25.0, dan 50 mM. Larutan diultrasonikasi selama 2 menit, ditempatkan dalam *water bath* selama reaksi pada suhu 90 °C. Zat yang sudah menjadi larutan kemudian dicampurkan pada botol kimia yang telah terdapat substrat ITO di dalamnya. Substrat ITO tersebut dalam keadaan berbaring dengan permukaan kaca yang mengandung ITO menghadap ke atas. Hal ini bertujuan supaya larutan yang dimasukkan ke dalam botol dapat mengendap dan tumbuh di atas permukaan substrat kaca ITO. Setiap botol dimasukkan 5 ml larutan (NH₄)₂TiF₆ dan 5 ml larutan *Boric Acid*. Setelah itu semua botol yang telah berisi substrat kaca ITO dan campuran dari larutan (NH₄)₂TiF₆ dan *Boric Acid* kemudian ditempatkan pada *water bath* selama 15 jam dalam suhu ruang. Proses tahapan sintesis ini dapat dilihat pada Gambar 1



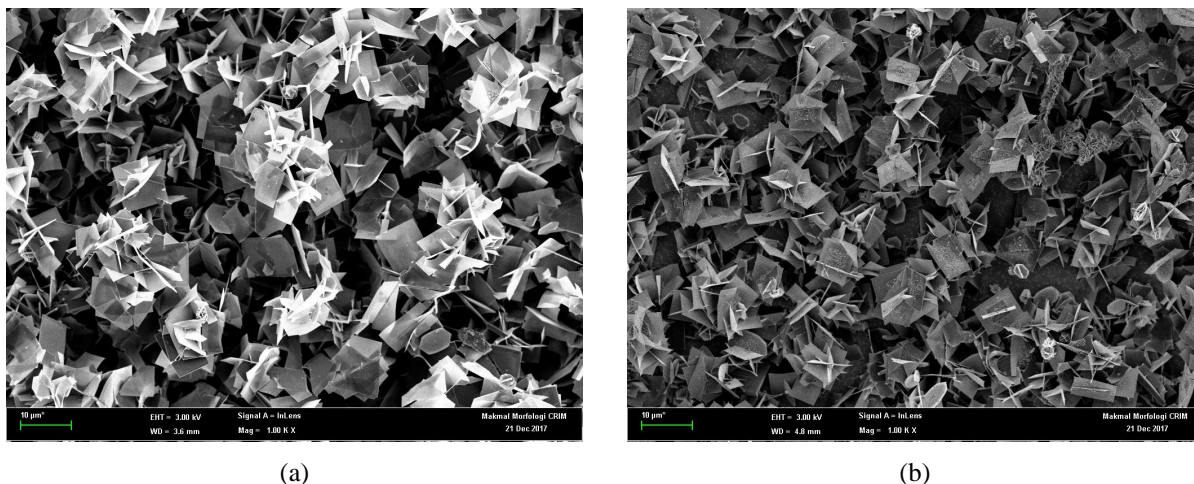
Gambar 1. Proses tahapan sintesis lapisan TiO₂ dengan metode LPD

Setelah 15 jam kemudian, sampel diangkat dan dicelupkan dalam air deionisasi. Pencelupan dilakukan sekedarnya agar larutan yang telah mengendap tidak terlepas dari permukaan kaca ITO. Sampel yang telah dicelupkan ke dalam air deionisasi selanjutnya diletakkan dalam *petri dish* untuk dikeringkan di dalam oven dengan suhu 100 °C selama 10 menit. Sampel yang sudah kering, untuk selanjutnya dianil di dalam *furnace* pada suhu 900°C selama 9 jam.

Untuk mengetahui bentuk morfologi dari sampel digunakan alat FE-SEM merek Merlin. Pengukuran FESEM dilakukan dengan dua kali perbesaran dan dua skala yang berbeda. Sementara

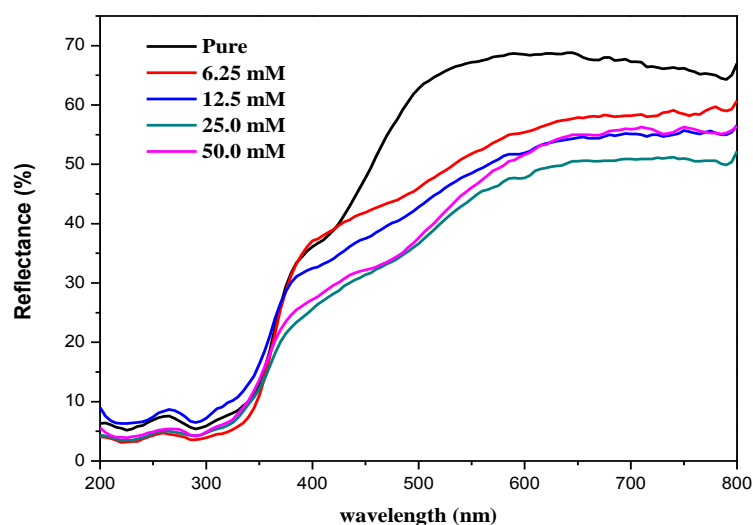
untuk mengamati penyerapan optik nanostruktur hasil eksperimen dan perhitungan energi gap digunakan UV-Vis *Spectrophotometer* dengan merek U-3900H HITACHI.

3. HASIL DAN DISKUSI



Gambar 2 Mikrograf lapisan TiO₂ didoping dengan Palladium (a) 6.25 mM dan (b) 12.5 mM

Gambar 2. menunjukkan mikrograf dari lapisan TiO₂ yang disintesis menggunakan doping Pd pada skala bar 10 µm. Tampak bahwa lapisan yang terbentuk terdiri dari partikel - partikel nanoplate dengan ketebalan rata-rata nanoplate berkisar 10 nm. Nano plate TiO₂ tersebut tersebar merata diatas permukaan substrat ITO. Terdapat sedikit perbedaan morfologi antara lapisan TiO₂ yang didoping menggunakan konsentrasi yang bervariasi. Ketika digunakan doping 6.25 mM didapatkan nanoplate yang lebih cerah dengan ukuran sedikit lebih besar (gambar 2a.). Sementara ketika doping ditingkatkan menjadi 12.5 mM, nanoplate yang dihasilkan lebih kecil dan warnanya agak gelap (gambar 2b). Disamping itu peningkatan doping pada 12.5 mM terlihat butiran-butiran partikel Pd tersebar pula ditengah-tengah partikel nanoplate. Hal ini tentunya akan berpengaruh pula pada sifat listrik dari lapisan tersebut. Pada konsentrasi doping 6.25 mM batas kelarutan Pd pada TiO₂ masih belum terlampaui, sehingga didapatkan nanoplate yang cukup bersih tanpa adanya partikel lainnya yang menempel di permukaan nanoplate.



Gambar 3. Spektrum Reflektansi dari lapisan TiO₂ yang didoping dengan berbagai konsentrasi doping Palladium

Dari Gambar 3, terlihat bahwa reflektansi (pantulan) cahaya secara umum semakin turun dengan meningkatnya konsentrasi doping Pd. Dengan berubahnya reflektansi akibat variasi konsentrasi doping Pd, maka akan berpengaruh pula terhadap sifat listrik lapisan TiO₂ sebagai fotoanoda. Cahaya yang dihamburkan oleh partikel Pd akan memunculkan energi tambahan pada proses fotoeksitasi dye terhadap lingkungannya. Hal ini juga akan meningkatkan performa dari sistem sel surya DSSC, dimana peningkatan densitas pembawa foton akan mengintensifkan rapat arus (J_{sc}) pada sistem tersebut (Shah dkk., 2016).

Tabel 1. Pengaruh doping Pd terhadap energi gap lapisan nanoplate TiO₂.

No	Konsentrasi Palladium (mM)	Band Gap (eV)
1	Pure	3.20
2	6.25	3.25
3	12.5	3.18
4	25.0	3.16
5	50.5	3.10

Sifat listrik lapisan TiO₂ yang didoping dengan berbagai variasi Pd ditunjukkan pada Tabel 1. Data pada tabel ini diturunkan dari data absorbansi terhadap panjang gelombang yang digunakan dengan metoda Tauch plot. Terlihat bahwa secara umum energy gap menurun terhadap peningkatan konsentrasi doping Pd. Hal ini dapat difahami karena paladium adalah logam dengan konduktivitas yang cukup tinggi, sehingga pada konsentrasi tinggi dapat menurunkan energy gap. Pada doping 6.25 mM terjadi peningkatan energy gap secara signifikan yaitu menjadi 3.25 dibandingkan dengan lapisan TiO₂ murni sebesar 3.20 (tanpa doping Pd). Doping pada awalnya meningkatkan energi gap sebelum akhirnya menurun seiring meningkatnya konsentrasi doping Pd. Dapat disimpulkan bahwa pada konsentrasi 6.25 mM didapatkan energy gap yang maksimal karena pada konsentrasi tersebut dihasilkan nanoplate TiO₂ namun hampir belum terdapat partikel Pd yang menempel pada permukaan nanoplate. Semakin tinggi konsentrasi doping maka makin banyak partikel Pd yang terdapat pada permukaan nanoplate, yang menyebabkan nilai konduktivitasnya makin meningkat. Hal ini berarti energi gap nya makin kecil. Namun dengan semakin banyaknya konsentrasi doping Pd akan berpengaruh terhadap kepekatan larutan sewaktu sintesis, selanjutnya akan berpengaruh juga terhadap nanoplate yang dihasilkan. Untuk itu konsentrasi Pd dibatasi pada 50.5 mM.

4. KESIMPULAN

Lapisan TiO₂ yang didoping dengan palladium dengan metoda LPD telah dihasilkan. Lapisan terdiri dari nanoplate yang tersebar merata diatas permukaan ITO. Pada konsentrasi Pd yang lebih besar didapatkan nanoplate TiO₂ yang ditemplei oleh partikel-partikel Pd. Semakin besar konsentrasi Pd pada lapisan nanoplate TiO₂, didapatkan energi gap yang semakin menurun. Dengan didapaknya lapisan TiO₂ yang terdiri dari partikel yang berbentuk nanoplate dalam rentang energi gap yang sesuai untuk sel surya, maka lapisan ini sangat berpotensi digunakan sebagai fotoanoda sel surya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Universitas Andalas dan Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi, No Kontrak : 04/UN.16.17/PP.PDUPT.EET/LPPM/2018

DAFTAR PUSTAKA

- Bajili, A, Dahlan, D, Umar, A. Al. (2016). Sintesis nanopartikel Titanium Dioksida didoping Rhutenium, *Jurnal Ilmu Fisika (JIF)*, 8, 54-59.
- Chen, X., Mao, S.S., (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chemical Review*, 107, 7, 2891-2959.

- Dahlan, D., Saad S.K. Md, Umar A.A., Berli A.A., Bajili, A., (2017). Synthesis of two-dimensional nanowall of Cu-Doped TiO₂ and its application as photoanode in DSSCs, *Physica E*, 91, 185-189.
- Dahlan, D., Ramli, M.A., Fiqrian, K., S.K. Saad, Md., Oyama, M., Umar A.A., (2019). Thermal impact on (001) faceted anatase TiO₂ microtablets and nanowalls's lattices and its effect on the photon to current conversion efficiency. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 127, 213–223.
- Graetzel, M., (2003). Dye Sensitized Solar Cell, *Journal of Photochemistry and Photobiology C 1*, 145-153.
- Jayati, D., Pal, A., Jana, A., Battacharya, S., (2017). SPR Effect Of AgNPS Decorated TiO₂ in DSSC using TPMPPI in the electrolyte: Approach toward low light trapping, *Appl. Surf. Sci.* 243, 33-43.
- Kim, K. H., Utashirto, K., Abe, Y., and Kawamura, M. (2014). Structural Properties of Zinc Oxide Nanorods Grown on Al-doped ZnO Seed Layer and Their Applications in DSSC, *Material*, 7, 2522-2533.
- Lin, C.Y.W., Channei D., Koshy, P., Nakaruk, A., Sorrell, C. C. (2012) . Effect of Fe doping on TiO₂ films prepared by spin coating, *Ceramics International*, 7 3943-3946.
- Zhou, L., Wei, L., Yang, Y., Xia, X., Wang, P., Yu, J. Luan, T. (2016). Improved performance of dye sensitized solar cells using Cu-doped TiO₂ as photoanode materials: band edgemovement study by spectroelectrochemistry, *Chem. Phys.* 475, 1–8.
- Saad, S. K. Md., Umar, A.A., Nguyen H.Q., Dee C. Fu, Salleh, M. M., Oyama, M., (2014). Porous (001)-faceted Zn-doped anatase TiO₂ nanowalls and their heterogeneous photocatalytic characterization, *RSC Adv.*, 4, 57054–57063.
- Saad, S.K. Md., Umar, A.A., Rahman, M.Y.A., Saleh M.M., (2015). Porous Zn-doped TiO₂ nanowall photoanode: effect of Zn²⁺ concentration on the dye-sensitized solar cell performance, *Appl. Surf. Sci.*, 353, 835–842.
- Saad, S.K. Md., Umar, A.A., S. Nafisah, M.M. Salleh, B.Y. Majlis, (2013), Effect of TiO₂ nanostructure's shape on the DSSCs performance, in: Proceedings - RSM 2013: 2013 *IEEE Regional Symposium on Micro and Nano Electronics*, pp. 402– 405.
- Shah, A.A., Umar, A.A., Salleh, M.M. (2016). Efficient quantum capacitance enhancement in DSSC by gold nanoparticles plasmonic effect, *Electrochimica Acta*, 195, 134-142.
- Umar, A.A., Iwantono, Abdullah I. A., Salleh, M.M., Oyama, M., (2012). Gold nanonetwork film on the ITO surface exhibiting one-dimensional optical properties, *Nanoscale Res Lett*, 7, 252-259.
- Zhang, Z. Y., Zhang J.C., Yang X.Y., Zhu, H, Cao, W.L. (2010) Study on the performance of Zn, N/TiO₂ anode film and co-sensitization in DSSC. *J Inorg Organomet Polym*; 1;43-9.