

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

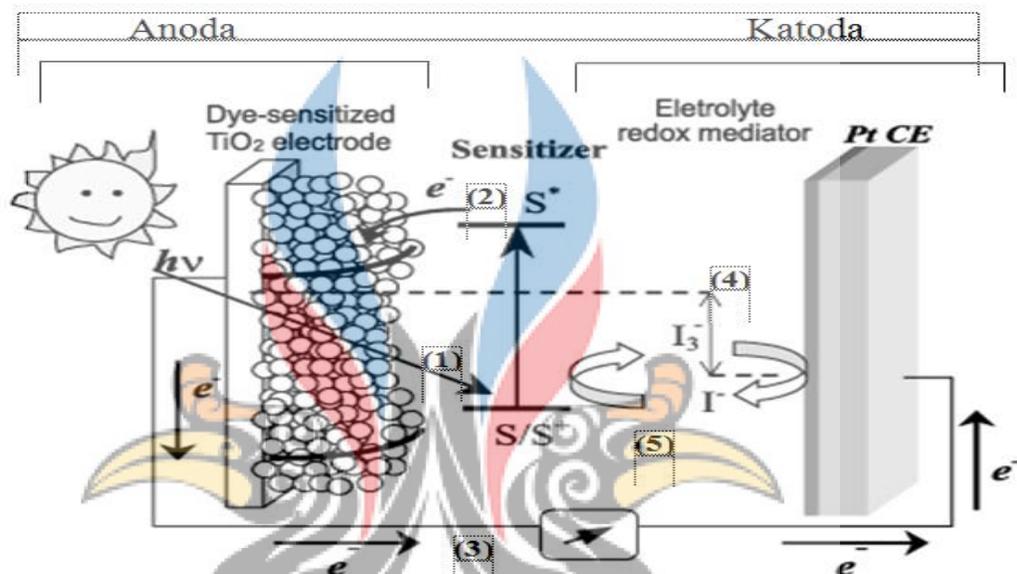
2.1 Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)

Solar cell atau sel surya adalah alat untuk mengkonversi tenaga matahari menjadi energi listrik dengan proses efek fotovoltaiik. Efek fotovoltaiik pertama kali ditemukan oleh Becquerel pada tahun 1839 (Irfan, 2018). Pada sel surya generasi pertama, peneliti berhasil mengembangkan dua teknologi sel surya, yaitu teknologi material silikon monokristalin dan teknologi material silikon polikristalin. Kedua teknologi ini memiliki kelebihan dan kekurangan yang berbeda. Teknologi bahan silikon monokristalin dapat menghasilkan sel surya secara efisien, tetapi produksi komersialnya sangat mahal sedangkan teknologi bahan polikristalin dapat diproduksi dengan biaya yang lebih murah tetapi menghasilkan tingkat efisiensi yang lebih rendah (Usman, 2017). Karena hal tersebut maka ditemukan teknologi baru yaitu teknologi pembuatan sel surya dari bahan polimer yang disebut *dye sensitized solar cell* (DSSC).

DSSC pertama kali ditemukan oleh Michael Gratzel dan Brian O'Regan pada tahun 1991. Sel surya ini merupakan sel surya yang berbasis fotoelektrokimia yang muncul seiring dengan perkembangan nanoteknologi dan akan menjadi sangat penting bagi manusia. Efisiensi DSSC masih lebih rendah dari efisiensi sel surya silikon yang mencapai 17-25%, namun pembuatan sel surya silikon masih belum ramah lingkungan dan proses perakitanya masih rumit. Selain itu, pasokan bahan baku silikon untuk sel surya konvensional masih terbatas (Fernando, Ridwan and dkk, 2013).

Pada DSSC terjadi proses absorpsi cahaya oleh molekul zat warna, molekul zat warna yang menyerap cahaya matahari tersebut akan mengalami eksitasi elektron. Elektron yang tereksitasi diinjeksikan langsung ke dalam semikonduktor nanokristal anorganik yang mempunyai bandgap lebar. Prinsip kerja DSSC ditunjukkan pada Gambar 2.1, diawali dengan terjadinya eksitasi elektron molekul *dye* akibat absorpsi foton (1). Elektron tereksitasi kemudian terinjeksi ke pita konduksi dari TiO_2 sehingga molekul *dye* teroksidasi (2). Molekul *dye* kembali ke keadaan awal dan elektron mengalir menuju *counter electrode* lewat rangkaian eksternal (3). Dengan adanya

katalis, elektron diterima oleh elektrolit sehingga *hole* yang terbentuk berkombinasi dengan elektron membentuk iodida (4). Iodida ini digunakan untuk mendonorkan elektron kepada *dye* yang teroksidasi (5) sehingga terbentuk siklus transport elektron yang menyebabkan terjadi konversi langsung dari cahaya matahari menjadi listrik (Hardeli *et al.*, 2013).



Gambar 2.1 Skema kerja dari DSSC (Fernando, Ridwan and dkk, 2013)

Salah satu semikonduktor yang sering digunakan adalah titanium dioksida (TiO₂) karena TiO₂ relatif mudah, inert dan tidak beracun sehingga lebih aman digunakan dalam aplikasinya (Fernando, Ridwan and dkk, 2013). Untuk meningkatkan kinerja elektrokimia dari TiO₂ maka dilakukan modifikasi seperti doping dengan material semikonduktor lain yang memenuhi, salah satunya magnesium titanat (MgTiO₃). MgTiO₃ dapat digunakan sebagai pengganti TiO₂ karena atom Mg memiliki kemampuan untuk menginjeksikan elektron ke dalam pita konduksi semikonduktor dan memiliki atom yang dapat berikatan dengan permukaan TiO₂ yang dapat meningkatkan laju reaksi transfer elektron (Ludin *et al.*, 2014).

2.2 Magnesium Titanat $MgTiO_3$

Magnesium titanat ($MgTiO_3$) adalah senyawa kimia dari magnesium, titanium dan oksigen dengan nama mineral magnesium titanat (*geikeilite*) (Larutan *et al.*, 2013). Senyawa magnesium titanat mengandung magnesium oksida (MgO) dengan nama mineral *periclase* dan titanium dioxide (TiO_2) dengan nama mineral *Rutile*. Senyawa ini memiliki berbagai aplikasi termasuk pada piranti elektronik, keramik, dan baterai. Karakteristik senyawa ini dapat dilihat pada gambar di bawah ini.

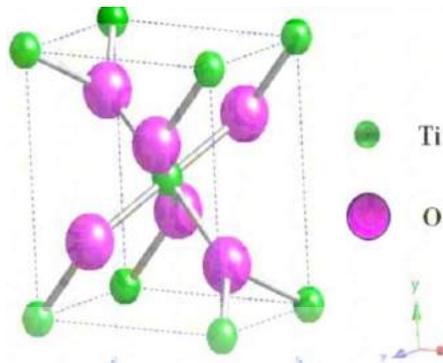


Gambar 2.2 Struktur Kristal Magnesium Oksida (Periklas) (Web element, 2008)

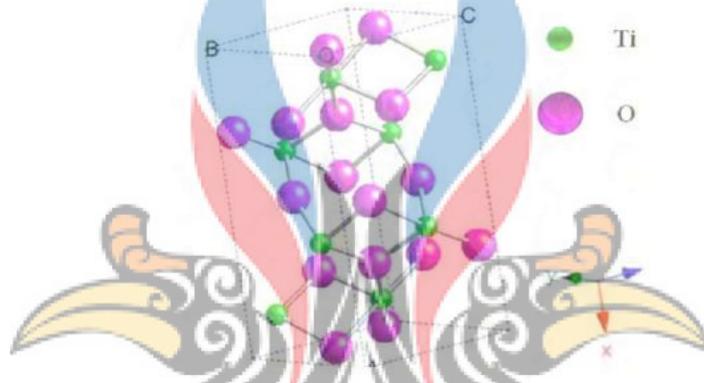
Tabel 1. Karakteristik fisis Magnesium Oksida (Web element, 2008)

Sifat-sifat	Nilai
Struktur Kristal	<i>Face centered cubic</i> (FCC)
Warna	Putih
Densitas	3600 kg/m^3
Titik Didih	$3600 \text{ }^\circ\text{C}$
Titik Leleh	$2830 \text{ }^\circ\text{C}$

www.itk.ac.id



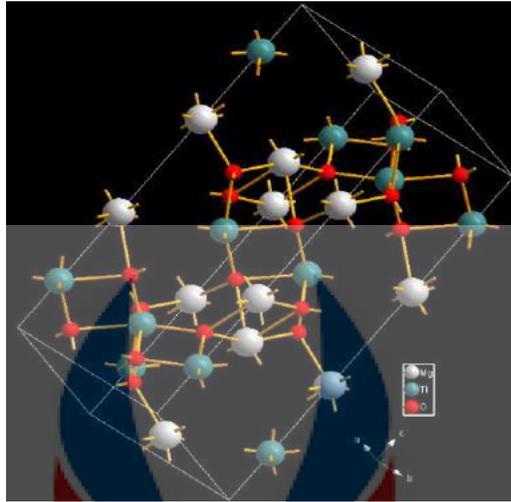
Gambar 2.3 Struktur Kristal TiO₂ Rutil (Web element, 2008)



Gambar 2.4 Struktur Kristal Anatase (Web element, 2008)

Tabel 2. Karakteristik Titanium Oksida (othner, 1983)

Karakter	Anatas	Brookit	Rutil
Struktur kristal	Tetragonal	Orthorombik	Tetragonal
Optik	Uniaksial, negatif	Biaksial, Positif	Uniaksial, Positif
Densitas (g/cm ³)	3,9	4,0	4,23
Kekerasan (Mohs)	5,5-6	5,5-6	7-7,5
Parameter Kisi (nm)			
<i>a</i>	0,3758	0,9166	0,4584
<i>b</i>	0,3758	0,5436	0,4584
<i>c</i>	0,9514	0,5135	0,2953



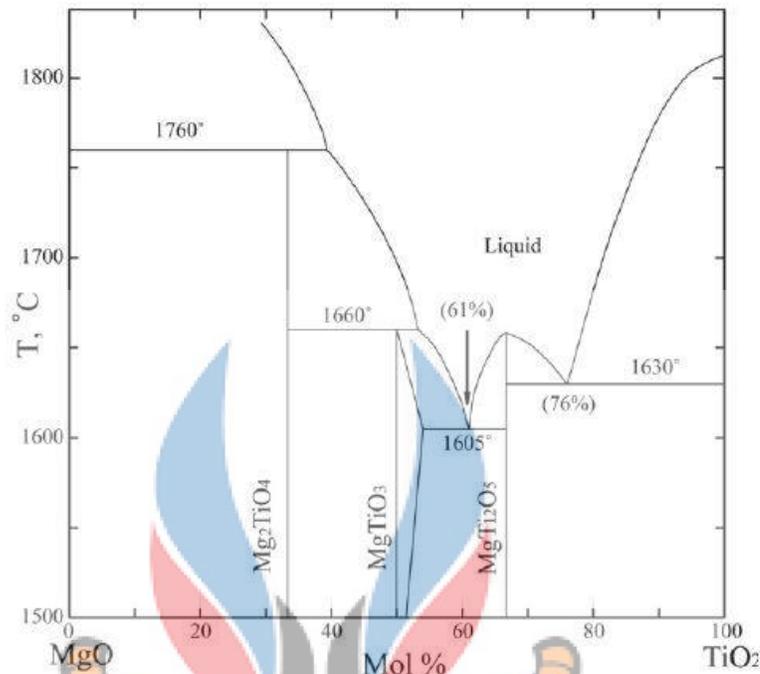
Gambar 2.5 Struktur Kristal Magnesium Titanat (Geikelit) (Web element, 2008)

Tabel 3. Karakteristik Magnesium titanat

Karakteristik Fisis	Nilai
Titik leleh (°C)	1610
Berat molekul (gr/mol)	120,18
Densitas (g/m ³)	4
Kerugian Dielektrik (ε _r)	17
Kekerasan (Skala Mosh)	6
Densitas elektron (g/cm ³)	3,79
Koefisien temperatur (τf) ppm/°C	-45

www.itk.ac.id

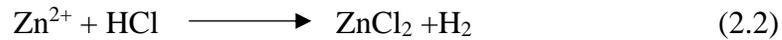
MgTiO₃ memiliki bandgap sebesar 3,7 eV (Ishii, Okamoto and Suzuki, 2015). Keunggulan dari MgTiO₃ adalah memiliki bahan baku yang melimpah dan biaya yang murah. Gambar di bawah ini merupakan diagram fasa dari MgO-TiO₂.



Gambar 2.6 Diagram fasa MgO- TiO₂ (Suzuki and Shinoda, 2011)

2.3 Dissolved Method

Dissolved Method atau metode pencampuran larutan adalah metode pembuatan serbuk yang relatif baru untuk sintesis bahan keramik. Metode sintesis serbuk keramik ini sederhana dengan biaya operasi yang relatif murah. Metode ini mampu menghasilkan serbuk yang homogen dan fasa sampel yang hampir tunggal (*nearly single phase*). Pada prinsipnya, metode pencampuran larutan dilakukan dengan melarutkan bahan baku berupa serbuk logam dalam larutan asam kuat (dalam hal ini HCl) hingga menjadi larutan ionik. Keberadaan ion dapat mempercepat terjadinya reaksi kimia. Kemudian larutan ionik tersebut dicampur bersama-sama sambil dipanaskan hingga rata atau homogen dan menjadi kerak kering. Kerak kering tersebut kemudian dihaluskan dan dipanaskan (dikalsinasi) hingga diperoleh fasa kristal (Ardeansyah and Ermawati, 2019). Asam klorida adalah asam kuat dan merupakan larutan akuatik dari gas hidrogen klorida (HCl). Pada konsentrasi pekat asam klorida dapat melarutkan banyak jenis logam dan menghasilkan logam klorida dan gas hidrogen. Berikut merupakan persamaan yang terbentuk:



Senyawa $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{TiO}_3$ (MZT) dengan kemurnian tinggi sulit untuk disintesis dengan reaksi padat sehingga *dissolved method* atau metode pencampuran larutan dapat dilakukan untuk meningkatkan homogenitas pencampuran prekursor dan reaksi di antaranya. Metode pencampuran logam terlarut dalam asam menggunakan serbuk Mg, Zn, dan Ti dengan larutan HCl sebagai pelarut dapat menghasilkan nanokristal MgTiO_3 dan $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{TiO}_3$ dengan kemurnian tinggi (Larutan *et al.*, 2013).

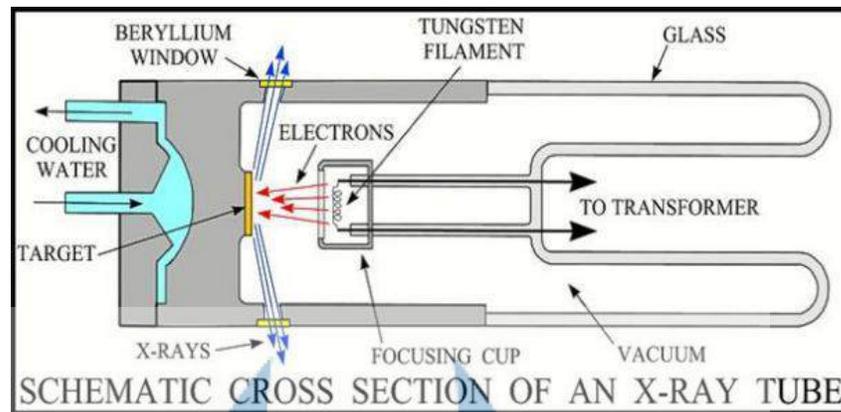
2.4 Pengaruh Temperatur Kalsinasi

Tahap awal proses kalsinasi merupakan reaksi dekomposisi secara endotermik dan berfungsi untuk melepaskan gas-gas dalam bentuk karbonat atau hidroksida sehingga menghasilkan serbuk dalam bentuk oksida dengan kemurnian yang tinggi (Afza, 2011). Temperatur kalsinasi berpengaruh terhadap perubahan fasa, perubahan struktur serta ukuran butir kristal dari material.

Perubahan fasa dan struktur kristal dari suatu material akibat temperatur terjadi ketika suatu material dipanaskan, akan terjadi peningkatan energi yang memungkinkan atom-atom bergetar pada jarak antar atom yang lebih besar. Semakin besar energi yang diberikan maka jarak antar atom akan semakin jauh sehingga mempengaruhi struktur dan fasa dari material. Ketika suatu atom memiliki energi yang cukup untuk mendobrak ikatannya maka akan terjadi proses difusi, atom-atom melompat keposisi baru. Berubahnya jarak antar atom maka akan mempengaruhi struktur dan fasa dari material. Temperatur pemanasan yang semakin meningkat menyebabkan proses oksidasi dari sampel semakin besar sehingga ukuran butir kristalnya juga semakin besar (Juliansyah, Ratnawulan and Fauzi, 2015).

2.5 X-Ray Diffraction (XRD)

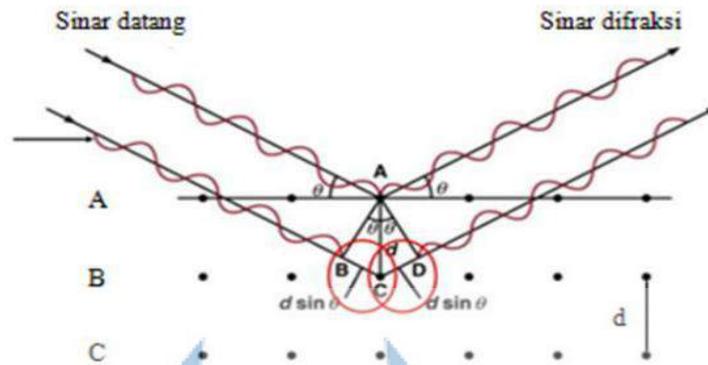
Sinar-X dapat dihasilkan dari proses hamburan dalam suatu tabung Katoda. Proses hamburan sinar-X dijelaskan pada Gambar 2.7 di bawah ini.



Gambar 1.7 Ilustrasi alat produksi sinar-X (Beiser, 2003)

Pada gambar di atas, ketika elektron yang dipancarkan oleh kawat tungsten yang dipanaskan diterapkan dengan tegangan tinggi dalam kisaran (30-50) kV dalam ruang hampa, hamburan sinar-X akan terjadi. Ketika suhu yang tinggi, pergerakan elektron dipercepat, sehingga elektron memiliki energi yang besar dan mengenai logam target dengan kecepatan tinggi. Tabrakan ini dapat menjelaskan ikatan antara elektron di kulit dan inti atom target. Pelepasan elektron pada kulit menyebabkan kekosongan elektronik pada kulit atom target, sehingga elektron dari tingkat energi yang lebih tinggi akan mengisi celah tersebut dengan mengemisikan energi, sehingga energinya dapat menyamai rangkaian K dengan tingkat energi yang lebih rendah. Energi yang dipancarkan berupa radiasi sinar-X. sinar-X yang dihasilkan akan dipancarkan melalui jendela Berilium (*Beryllium window*) (Ardeansyah and Ermawati, 2019).

Sinar-X yang dihasilkan kemudian dipancarkan atau ditembakkan menuju ke material kristal sehingga menyebabkan peristiwa difraksi. Peristiwa difraksi terjadi karena panjang gelombang sinar-X memiliki jarak yang sama dari atom kristal terdekat. Konsep difraksi sinar-X ditunjukkan pada Gambar 2.8 di bawah ini.



Gambar 2.8 Ilustrasi geometri difraksi sinar-X oleh kristal (Beiser, 2003)

Pada Gambar 2.8 di atas, terlihat bahwa susunan atom pada kristal secara teratur terbentuk pada tiga bidang kristal A, B, dan C yang sejajar satu sama lain dengan jarak antar atomnya sama yaitu sejauh d , sudut datang radiasi sinar-X mengenai bidang kristal sebesar θ . Sudut datang atau biasa disebut sudut Bragg adalah sudut yang terbentuk antara sinar datang dan bidang yang terkena sinar-X (Ardeansyah and Ermawati, 2019).

Pada dasarnya, ketika sinar-X mengenai bidang kristal, atom-atom di bidang kristal tersebut akan menyebarkan sinar-X ke segala arah. Diantara sinar-sinar yang tersebar tersebut, beberapa sinar sebenarnya berada pada fase yang sama (*complete in phase*), sehingga berkas-berkas tersebut akan saling menguatkan (interferensi konstruksi) dan membentuk berkas yang terdifraksi dan sesuai dengan hukum Bragg, yaitu:

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots (3.1)$$

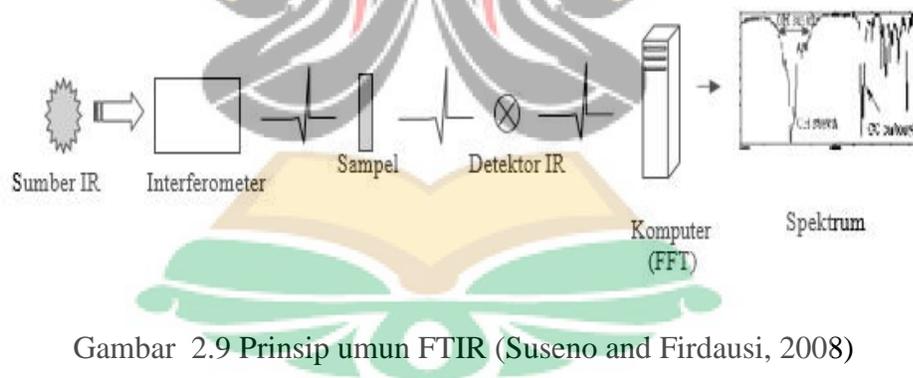
Dengan d merupakan jarak antar atom pada kristal, $\sin \theta$ = sudut Bragg, dan λ = panjang gelombang sinar-X yang digunakan (Ardeansyah and Ermawati, 2019).

2.6 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

FTIR (*Transform Infrared Fourier*) spektroskopi adalah salah satu teknik yang saat ini digunakan untuk mengukur intensitas radiasi infra merah dengan frekuensi atau

panjang gelombang. Radiasi infra merah merupakan radiasi elektromagnetik yang tidak terlihat langsung di bawah warna merah dari spektrum elektromagnetik yang terlihat, dengan rentang panjang gelombang 700 – 1 nm (Naseska, 2016). Inti dari spektrometer FTIR adalah interferometer Michelson, yang merupakan alat untuk menganalisis frekuensi dalam sinyal gabungan. Spektrum infra merah dihasilkan dengan mentransmisikan cahaya melalui sampel, mengukur intensitas cahaya menggunakan detektor dan membandingkannya dengan intensitas tanpa sampel sebagai fungsi panjang gelombang (Fisika, Anam and Atom, 2007).

Spektroskopi inframerah (FTIR) merupakan salah satu metode spektroskopi yang paling populer karena memiliki banyak keunggulan dibandingkan spektroskopi inframerah, diantaranya kecepatannya lebih cepat karena pengukuran dilakukan pada waktu yang bersamaan dan prinsip optiknya lebih sederhana, dengan sedikit bagian yang bergerak. Prinsip umum FTIR ditunjukkan pada Gambar 2.9 di bawah ini.

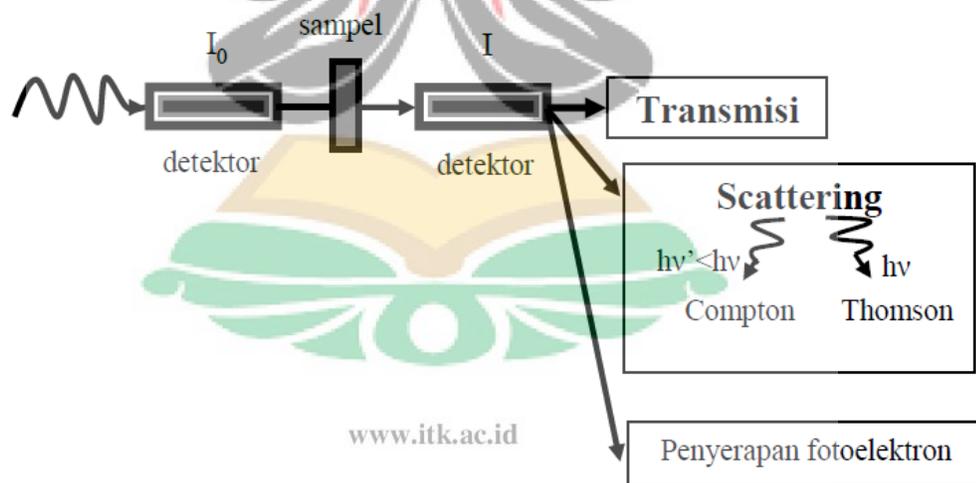


Gambar 2.9 Prinsip umum FTIR (Suseno and Firdausi, 2008)

Interferometer mampu mengolah cahaya infra merah polikromatik yang menghasilkan beberapa sinar untuk membentuk sinyal Interferogram. Gelombang ini melewati sampel dan ditangkap oleh detektor yang terhubung ke komputer yang kemudian menghasilkan gambar spektrum sampel yang di uji. Spektrum menunjukkan hubungan antara intensitas absorpsi sampel dan bilangan gelombang (Suseno and Firdausi, 2008).

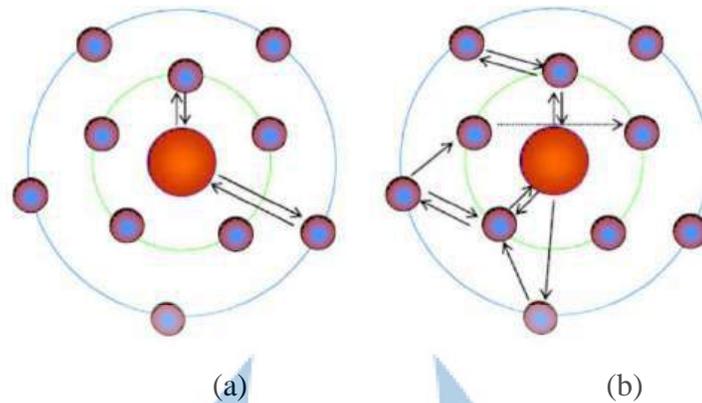
2.7 X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) dan Time Resolved X-ray Absorption Spectroscopy (TR-XAS)

Spektroskopi serapan sinar-X atau *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS) merupakan hamburan fotoelektron atom penyerap akibat efek fotolistrik. Berdasarkan panjang gelombang sekitar 0,12 Å hingga 12 Å, rentang energi sinar-X adalah 1 keV sampai 100keV (Fonarsini, 2014). XAS juga mengukur probabilitas foton yang diserap oleh sampel sebagai energi. Ketika energi foton menjadi cukup tinggi untuk mengekstrak elektron dari tingkat energi yang lebih rendah, maka terjadi tepi serapan sinar-X yang disimbolkan dengan huruf K, L, M, yang merupakan bilangan kuantum 1,2,3, dst. Energi absorpsi tertinggi adalah *K-edge* yang mengacu pada elektron dari tingkat energi dasar (yaitu, tingkat energi 1s). Skema eksperimen XAS dapat dilihat pada Gambar 2.10. Pada pengukuran XAS, intensitas foton diukur sebelum dan sesudah melewati sampel, dan juga diukur nilai serapannya.



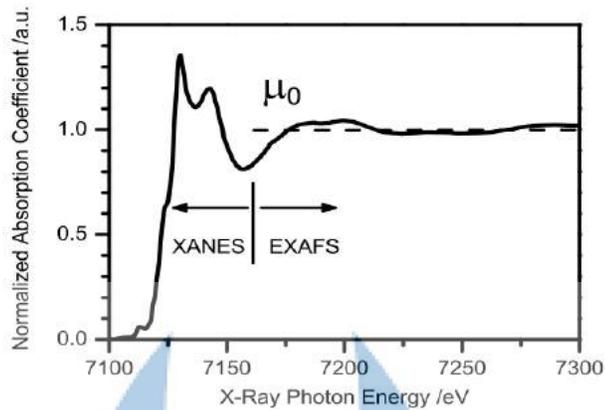
Gambar 2.10 Skema eksperimen XAS

Berdasarkan daerahnya, spektrum XAS dibagi menjadi dua yaitu *X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy* (XANES) dan *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS). Perbedaan XANES dan EXAFS dapat dilihat dari hamburan fotoelektron seperti pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11 Hamburan pada daerah EXAFS (a) dan XANES (b) (Ascone, 2011)

XANES adalah wilayah spektrum XAS yang dipengaruhi oleh hamburan fotoelektron, yang berada dalam kisaran absorpsi sekitar 40 eV di atas tepi absorpsi. XANES menyediakan informasi atom lokal pada material kompleks atau teratur, yang cocok untuk pengukuran dalam bilangan oksidasi dan juga dapat menentukan sudut ikat, simetris *site*, dan hal lain yang tidak diperoleh dari EXAFS (Durham, Pendry, and Hodges 1982). EXAFS dapat didefinisikan sebagai titik ketika panjang gelombang elektron terdekat yang tersebar sama dengan jarak antara atom yang diserap dan atom tetangga terdekatnya, dan rentang energinya hingga 1000 eV di atas tepi absorpsi (Penner-Hahn 1999; Koningsberger and Prins 1988). Energi transisi antara daerah XANES dan EXAFS biasanya terletak di sekitar beberapa puluh eV di atas tepi absorpsi, tetapi kedua daerah tersebut umumnya tumpang tindih. Contoh spektrum *K-edge* XAS dari kompleks Fe terlarut ditunjukkan pada Gambar 2.12 di bawah ini (Gawelda, 2006).



Gambar 2.12 Spektrum absorpsi sinar-X tepi-K dari kompleks logam transisi terlarut. Di sini pembagian menjadi dua karakteristik daerah spektral, yaitu XANES dan EXAFS, ditunjukkan dengan garis vertikal pada ~ 7160 eV. Garis putus-putus horizontal menandai intensitas latar belakang atom μ_0 yang digunakan dalam normalisasi spektrum XAS (lompatan tepi total sama dengan 1) (Gawelda, 2006).

2.8 Metode Rietveld

Metode *Rietveld* pertama kali disusun oleh H.M.*Rietveld* yang digunakan untuk mempelajari struktur kristal dari campuran uranium oksida (Rietveld, 1969). Metode dalam analisis ini menggunakan metode kuadrat terkecil (*least-squares method*) yaitu menghaluskan atau mencocokkan pola difraksi terhitung (model) dengan pola difraksi terukur. Ketika proses penghalusan, perubahan-perubahan parameter dilakukan untuk meminimalkan nilai selisih kuadrat intensitas. Nilai selisih kuadrat tersebut didapat menggunakan algoritma Newton-Raphson (Hunter-1998). Penghalusan antara kurva teoritis dan kurva eksperimen dapat diamati dengan:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \dots \dots \dots (3.1)$$

dengan i = indeks pada titik yang dihitung, s = faktor skala, K = indeks Miller (hkl) untuk puncak Bragg, L_K = faktor-faktor polarisasi Lorentz dan pelipatan (*multiplication*), $|F_K|$ = faktor struktur untuk refleksi Bragg ke K , ϕ = fungsi bentuk puncak, $2\theta_i$ dan $2\theta_K$ menyatakan sudut-sudut detektor yang berhubungan dengan i dan K , P_K = fungsi *preferred orientation*, A = faktor serapan, dan y_{bi} = kontribusi latar (*background*).

$$S = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \dots \dots \dots (3.2)$$

dimana y_i = intensitas terukur pada titik data ke- i , y_{ci} = nilai terhitung, w_i = ditetapkan sebagai nilai resiprokal variansi intensitas terhitung pada titik data ke- i , $w_i = \frac{1}{\sigma^2}$ (Ardeansyah and Ermawati, 2019).

2.9 Kebermanfaatan Penelitian

Berdasarkan strukturnya, zat padat dibagi dua yaitu struktur kristal atau struktur bukan kristal (amorf). Struktur kristal memiliki atom-atom penyusun yang teratur dan periodik. Kristal dibagi dalam tujuh kelompok berdasarkan derajat simetrinya dan berdasarkan densitasnya. Kristal memiliki bidang-bidang dengan kerapatan atom yang berbeda-beda. Struktur kristal menjadi dasar bagi struktur kompleks dengan berat molekul yang tinggi yang telah banyak ditemukan pada material semikonduktor. Informasi terkait struktur kristal $Mg_{1-x}Zn_xTiO_3$ ini sangat penting bagi perilaku materialnya, contohnya bagi sifat optiknya yang dapat diaplikasikan sebagai semikonduktor dalam DSSC. Salah satunya adalah kemampuan dalam menyerap energi matahari (Fridawati, 2008; Pujilaksono, 2017).

Berdasarkan tinjauan literatur, telah banyak dilakukan penelitian tentang sintesis material menggunakan metode logam terlarut dengan berbagai variasi temperatur kalsinasi. Kalsinasi dilakukan untuk menghilangkan kandungan air kristal pada suatu bijih dengan temperatur di bawah temperatur leleh. Setiap perubahan temperatur, terjadi perubahan struktur pada material tersebut karena temperatur kalsinasi berpengaruh terhadap perubahan struktur serta ukuran butir kristal. Selain itu, dengan penambahan dopan Zn, kemungkinan besar juga akan menyebabkan perubahan susunan kristalnya, baik dalam struktur dan simetrinya. Perubahan struktur dan simetri tersebut dapat menentukan sifat-sifat dari materialnya. Sehingga penting dilakukan kajian dasar tentang struktur kristal dan pengaruh variasi temperatur kalsinasi dan variasi komposisi dopan untuk mengetahui pengaruhnya terhadap struktur $Mg_{1-x}Zn_xTiO_3$.