

Fotofisika-kimia Biosel Surya *Cordyline Fruticosa* berpigmen Kuersetin-3-O-Glukosida terkombinasi Klorofil a

Romi Nugraha*, Andhy Setiawan, Brian Yulianto, Eka Cahya Prima*

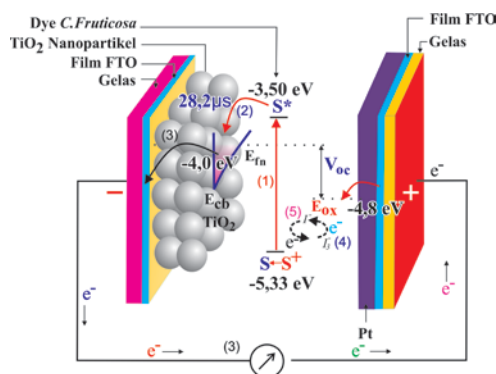
Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan daun tanaman hanjuang (*Cordyline fruticosa*) sebagai fotosensitizer dalam biosel surya. Dibandingkan dengan fotosensitizer lainnya, kombinasi pigmen merah, dan hijau pada daun ini secara alami menghasilkan pelebaran absorpsivitas. Pigmen tersebut berhasil diekstrak dalam pelarut etanol selama 2 minggu pada temperatur 25°C kondisi gelap. Karakterisasi spektroskopi UV-Vis, FTIR, CV, I-V dan EIS digunakan untuk mengevaluasi fotofisika-kimia dalam sel surya. Hasil penelitian menunjukkan bahwa fotosensitizer menghasilkan absorpsi gelombang pada panjang gelombang 503 nm, 532 nm, 565 nm, 606 nm dan 664 nm yang menunjukkan adanya kandungan antosianin, kuersetin 3-glukosida, dan klorofil a. Struktur elektronik LUMO -3,521 eV dan HOMO -5,350 eV menunjukkan bahwa fotokatalis mampu menginjeksikan elektron ke permukaan TiO₂ dan menghasilkan regenerasi dye oleh elektrolit redoks I⁻/I₃⁻ dengan baik. Performansi biosel-surya di bawah intensitas standar 100 mW/cm² AM 1.5, sel menghasilkan J_{sc} 2,121 mA.cm⁻², V_{oc} 0,533 V, FF 0,71, dan efisiensi 0,81 %. Resistansi transmisi R_t 26,0 Ω yang lebih kecil daripada resistansi rekombinasi R_r 258,1 Ω mengakibatkan kemampuan injeksi elektron dari level LUMO ke pita konduksi TiO₂ terjadi selama 28.2 μs, lebih cepat dibandingkan rekombinasi elektron oleh elektrolit I₃⁻ selama 3,6 ms.

Kata-kata kunci: *Cordyline Fruticosa*, Biosel surya, Dye, Spektroskopi, Kuersetin-3-O-Glukosida, dan Klorofil a

Pendahuluan

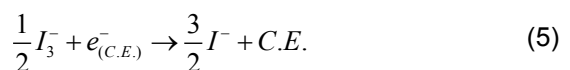
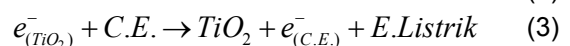
Biosel surya tersensitifkan dye (DSSC) merupakan sel surya generasi ke tiga yang dikembangkan Prof. Gratzel sejak 1991 [1]. Sel ini memerlukan dye yang berfungsi sebagai fotosensitizer untuk memfasilitasi terjadinya proses fotoelektrokimia [2]. Dibandingkan dengan fotosensitizer lainnya, daun tanaman hanjuang (*Cordyline fruticosa*) yang secara alami memiliki kombinasi pigmen merah, dan hijau berpotensi untuk dikembangkan sebagai fotosensitizer dalam biosel surya. Kombinasi pigmen ini menghasilkan pelebaran absorpsivitas dye pada cahaya tampak dengan beberapa puncak absorpsi [3]. Oleh karena itu, Penelitian ini akan mengembangkan *C.Fruticosa* untuk digunakan sebagai fotosensitizer dalam biosel-surya.



Gambar 1. Skema diagram energi Biosel surya *C. Fruticosa*

Teori

Gambar 1 menjelaskan mekanisme transfer muatan dalam DSSC seperti dijelaskan sebagai berikut [2]. (1) Di bawah pencahayaan sinar matahari, molekul sensitizer **S** akan tereksitasi menjadi **S***. (2) Dye yang tereksitasi kemudian menginjeksikan elektron ke pita konduksi semikonduktor TiO₂. Hal ini mengakibatkan dye teroksidasi menjadi **S⁺**. (3) Kemudian, elektron dari pita konduksi semikonduktor TiO₂ keluar melalui FTO menuju elektroda balik sehingga menghasilkan energi listrik. (4) Molekul dye yang teroksidasi akan tereduksi kembali dengan menangkap elektron dari I⁻, akibatnya ion iodida I⁻ berubah menjadi ion triiodida I₃⁻. (5) Terakhir, ion triiodida I₃⁻ akan berubah menjadi iodida I⁻ kembali dengan menangkap elektron dari elektroda balik.



Material dan metode penelitian

a. Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari daun *Cordyline Fruticosa*,

etanol, aquades, kertas whatman, dan larutan KNO_3 . Seluruh komponen DSSC standar baik film TiO_2 nanopartikel 50 nm tebal 7,3 μm , elektrolit redoks $\text{HSE } I/I_3^-$, elektroda balik film *sputtering* Pt, *sealant* 50 μm , dan dye pembanding standar N719 dibeli dari Dyesol.

Karakterisasi sel dilakukan dengan menggunakan spektroskopi UV-Vis (Hewlett Packard 8453 Agilent Technologies), spektroskopi FTIR (Prestige 21 Shimadzu), Lampu LED Philips berdaya 100 mW/cm^2 (AM 1,5). Perangkat lunak Z-view versi 3.3e digunakan untuk pengukuran *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS). Karakterisasi EIS menggunakan LCR Meter E4980A Agilent yang dilakukan pada rentang frekuensi 20 Hz – 2 MHz dalam keadaan gelap. Karakterisasi voltametrik siklik (Potentiostat EA161 dan E-corder 401, e-DAQ ED401) menggunakan elektrode Ag/AgCl dengan *scan rate* 2 mV/s dari -1,6 V hingga +1,6 V.

b. Ekstraksi Dye

Daun Tumbuhan Hanjuang (*Cordyline Fruticosa*) yang telah dihaluskan dengan blender kemudian dimaserasi dengan komposisi 1:2 yaitu 130 g powder dan 260 g pelarut etanol. Proses maserasi dilakukan dalam ruang gelap dan temperatur 25°C selama 2 minggu untuk mengekstrak pigmen dari dinding sel daun tanpa pemurnian [4]. Setelah itu, larutan disaring dengan kertas saring whatman 100 nm untuk memisahkan endapan dengan filtrat. Terakhir, dye diperoleh dengan proses sentrifugasi larutan selama 10 menit dengan kecepatan 4000 rpm. Absorptivitas dye diuji dengan spektroskopi UV-Vis.

c. Pembuatan Sandwich Biosel Surya

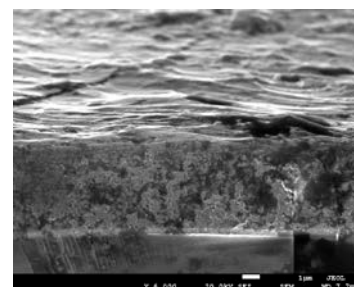
Film TiO_2 berukuran 0,75 cm^2 direndam dalam dye selama empat hari dalam kondisi gelap. Kemudian, film TiO_2 yang teradsorpsi dye tersebut dibersihkan dengan isoprofil alkohol. Elektroda *sputtering* platina kemudian disimpan diatas film TiO_2 dengan disisipi *sealant* dan dijepit klip. Sel kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 80°C selama 1 menit untuk menghasilkan struktur *sandwich* sempurna. Terakhir, elektrolit I/I_3^- diinjeksikan ke dalam sel diantara dua elektroda Pt dan TiO_2 .

Hasil dan diskusi

a. Morfologi Fotoelektrode TiO_2

Gambar 2 menunjukkan bahwa hasil *scanning electron microscope* (SEM) penampang lintang fotoelektrode titanium dioksida pada pembesaran 6.000 kali menghasilkan struktur nanopartikel dengan ketebalan film 7,3 μm . Film titanium dioksida

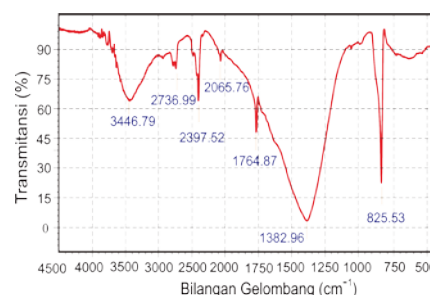
nanopartikel ini selanjutnya diadsorpsi oleh dye untuk meningkatkan absorptivitas cahaya.



Gambar 2. Foto SEM penampang lintang TiO_2

b. Karakterisasi FTIR *C. Fruticosa*

Gambar 3 menunjukkan spektrum FTIR *C. Fruticosa*. Berdasarkan gambar tersebut, absorpsi bilangan gelombang 825.53 cm^{-1} menunjukkan vibrasi gugus C-H aromatik, 1382.96 cm^{-1} menunjukkan vibrasi gugus C-H alkana, 1764.87 cm^{-1} menunjukkan vibrasi gugus C=O asam karboksilat, 2065.76 cm^{-1} menunjukkan vibrasi gugus C=N, 2397.52 cm^{-1} menunjukkan vibrasi gugus C=C, 3446.79 cm^{-1} menunjukkan vibrasi gugus karboksil, 3446.79 cm^{-1} menunjukkan vibrasi gugus -OH.

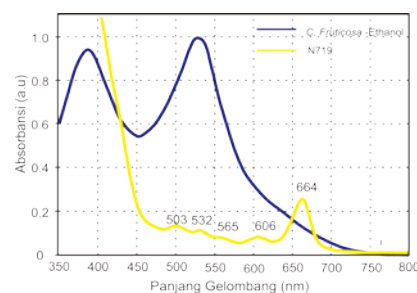


Gambar 3. Spektrum FTIR *C. Fruticosa*

Grafik analisis FTIR tersebut menunjukkan bahwa dye memiliki gugus karboksil -COOH dan gugus hidroksil -OH sebagai gugus jangkar [2,4]. Kedua gugus tersebut membuktikan bahwa dye mampu berikatan dengan baik pada permukaan TiO_2 .

c. Karakteristik Absorpsi Fotosensitizer

Grafik karakteristik absorpsi dye *C. Fruticosa* dalam etanol disajikan pada gambar 4.

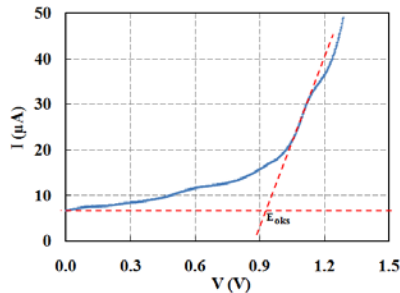


Gambar 4. Absorptivitas *C. Fruticosa* dan N719

Gambar 4 menunjukkan absorpsivitas dye *C. Fruticosa* pada rentang 430 nm – 650 nm lebih rendah dibandingkan dengan N719 sebagai referensi. Namun, jika dye *C. Fruticosa* dibandingkan dengan dye natural tunggal seperti antosianin dan klorofil a, maka *C. Fruticosa* menghasilkan beberapa puncak absorpsi pada panjang gelombang 503 nm, 532 nm, 565 nm, 606 nm, dan 664 nm. Puncak absorpsi tersebut berdampak pada pelebaran luas absorpsi dan peningkatan jumlah foton yang terabsorpsi pada cahaya tampak.

Berdasarkan hasil *review* beberapa literatur berkaitan dengan *C. Fruticosa*, munculnya puncak absorpsi pada 664 nm menunjukkan kandungan klorofil a. Puncak absorpsi 503 nm menunjukkan adanya kandungan flavonoid kuersetin 3-glukosida. Dan puncak absorpsi 532 nm dan 565 nm menunjukkan adanya kandungan antosianin dalam dye [3,4].

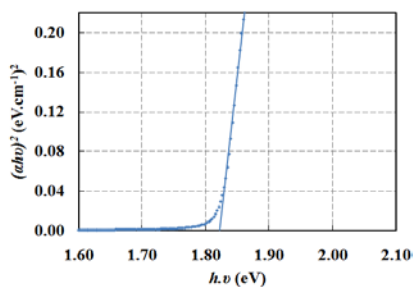
d. Level Orbital HOMO-LUMO *C. Fruticosa*



Gambar 5. Kurva potensial oksidasi *C. Fruticosa*

Gambar 5 menunjukkan kurva potensial oksidasi dye. Nilai level orbital HOMO diperoleh dengan mengonversi nilai potensial oksidasi dye (0,95 V) menggunakan persamaan $E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{oks}} + 4,38)$ eV [5].

Gambar 6 menunjukkan nilai energi gap yang diperoleh dari plot $\lambda \epsilon$ spektrum UV-Vis [6].



Gambar 6. Kurva energi gap *C. Fruticosa*

Berdasarkan kedua analisis tersebut, diperoleh struktur elektronik HOMO-LUMO *C. Fruticosa* dibandingkan dengan N719 seperti disajikan dalam tabel 1.

Tabel 1. Struktur elektronik fotosensitizer

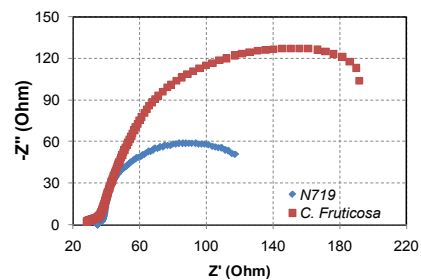
Dye	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energi Gap (eV)
<i>C. Fruticosa</i>	-5,330	-3,501	1,829
N719	-5,340	-3,010	2,330

Dye	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energi Gap (eV)
<i>C. Fruticosa</i>	-5,330	-3,501	1,829
N719	-5,340	-3,010	2,330

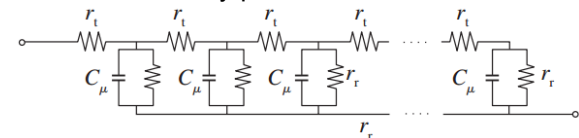
Berdasarkan data dalam tabel 1, level LUMO dye *C. Fruticosa* di atas level energi pita konduksi TiO_2 (-4,0 eV) dan level HOMO dye di bawah potensial redoks $\text{I}^{\cdot-}/\text{I}_3^{\cdot-}$ (-4,8 eV). Level orbital dye tersebut mengindikasikan bahwa fotokatalis mampu menginjeksikan elektron ke permukaan TiO_2 dan menghasilkan regenerasi dye oleh elektrolit redoks $\text{I}^{\cdot-}/\text{I}_3^{\cdot-}$ dengan baik. Walaupun level LUMO *C. Fruticosa* lebih rendah daripada N719, absorpsivitas N719 yang jauh lebih besar berdampak pada kuantitas injeksi elektron N719 yang jauh lebih banyak dibandingkan dengan *C. Fruticosa* seperti ditunjukkan pada tabel 2 dan 3.

e. Karakterisasi EIS *C. Fruticosa* vs N719

Karakterisasi *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS) DSSC dengan potensial *forward bias* nol pada frekuensi rendah dilakukan dengan mengadopsi metode yang dikembangkan oleh Martinson et al. [7].



Gambar 7. Plot Nyquist *C. Fruticosa* dan N719



Gambar 8. Model sirkuit ekuivalen

Berdasarkan grafik plot Nyquist dibandingkan dengan sirkuit ekuivalen, diperoleh data seperti disajikan dalam tabel 2.

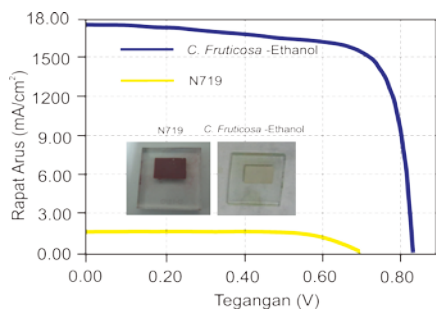
Tabel 2. Analisis EIS fotosensitizer

Dye	R_t (Ω)	τ_d (μs)	R_r (Ω)	C_μ (μF)	τ_n (ms)	σ_n ($\text{M}\cdot\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
<i>C. Fruticosa</i>	26.0	28.2	258.1	13.9	3.6	1.22
N719	4.8	3.8	93.8	42.0	3.9	54.41

Kemampuan injeksi elektron Dye *C. Fruticosa* dari level LUMO ke pita konduksi TiO_2 terjadi selama 28,2 μs , lebih cepat dibandingkan proses regenerasinya oleh elektrolit $\text{I}^{\cdot-}/\text{I}_3^{\cdot-}$ selama yang terjadi selama 3,6 ms. Hal ini disebabkan karena nilai hambatan transmisi dye- TiO_2 R_t sebesar 28.0 Ω lebih kecil daripada resistansi rekombinasi R_r antar muka dye-elektrolit $\text{I}^{\cdot-}/\text{I}_3^{\cdot-}$ R_r sebesar 256.1 Ω . Nilai kapasitansi kimia (C_μ) N719 yang lebih besar daripada *C. Fruticosa* mengindikasikan bahwa N719 memiliki

kemampuan regenerasi dye yang lebih baik daripada *C. Fruticosa*.

f. Karakteristik I-V *C. Fruticosa* dan N719



Gambar 9. grafik I-V sel *C. Fruticosa* dan N719

Berdasarkan gambar 9 di atas, diperoleh data performansi sel surya seperti disajikan dalam tabel 3.

Tabel 3. Performansi sel *C. Fruticosa* dan N719

Dye	Jsc (mA.cm ⁻²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)
<i>C. Fruticosa</i>	2,121	0,533	71	0,81
N719	17,62	0,730	75	11,04

Sel surya *C. Fruticosa* menghasilkan rapat arus 2,121 mA/cm², lebih kecil dibandingkan dengan sel N719. Absorpsivitas *C. Fruticosa* yang lebih kecil dibandingkan dengan N719 mengakibatkan jumlah foton yang diserap sel *C. Fruticosa* lebih sedikit dibandingkan dengan N719. Konduktivitas (σ_n) N719 yang jauh lebih besar daripada *C. Fruticosa* membuktikan bahwa N719 superior dalam menghasilkan efisiensi sel hingga 11,04%. Nilai efisiensi sel surya *C. Fruticosa* yang lebih kecil dibandingkan dengan sel surya N719 disebabkan oleh spektrum absorpsi gelombang yang lebih sempit, dan resistansi internal yang lebih tinggi.

Kesimpulan

C. Fruticosa berpotensi digunakan sebagai fotosensitizer karena memiliki pigmen antosianin, kuercetin 3-glukosida dan klorofil a. Kandungan gugus jangkar karboksil dan hidroksil memfasilitasi ikatan dye di atas TiO₂. Level orbital LUMO di atas pita Konduksi TiO₂ dan HOMO di bawah potensial redoks elektrolit memfasilitasi proses injeksi elektron dan regenerasi dye. Melalui metode EIS, karakteristik injeksi, rekombinasi muatan, dan regenerasi dye dalam sel surya berhasil dievaluasi.

Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih atas kepada Bapak Veinardi Suendo, Ph.D atas diskusinya yang bermanfaat mengenai *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS), Bapak Indra Noviandri, Ph.D yang memberikan izin pengambilan data voltametri siklik.

Referensi

- [1] B. O'Regan, and M. Grätzel, M, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature* 353, 737–740 (1991).
- [2] E.C. Prima, B. Yulianto, V. Suendo, and Suyatman, "Improving photochemical properties of Ipomea pescaprae, Imperata cylindrica (L.) Beauv, and Paspalum conjugatum Berg as photosensitizers for dye sensitized solar cells", *J Mater Sci: Mater Electron* 25, 4603–4611 (2014).
- [3] R.T. Fouedjou, R.B. Teponno, L. Quassinti, M. Bramucci, D. Petrelli, L.A. Vitali, D. Fiorini, L.A. Tapondjou, and L. Barboni, "Steroidal saponins from the leaves of *Cordyline fruticosa* (L.) A. Chev. and their cytotoxic and antimicrobial activity", *Phytochemistry Letters* 7, 62–68 (2014).
- [4] G.W.P. Adhyaksa, E.C. Prima, D.K. Lee, I. Ock, S. Yatman, B. Yulianto, and J.K. Kang, "Light Harvesting Antenna Using Natural Extract Graminoids Coupled with Plasmonic Metal Nanoparticles for Bio-Photovoltaic Cells", *Adv. Energy Mater* 1400470, 1-8 (2014).
- [5] J. Lohrman, C. Zhang, W. Zhang, and S. Ren, "Semiconducting carbon nanotube and covalent organic polyhedron-C60 nanohybrids for light harvesting ", *Chem. Commun.* 48, 8377-8379 (2012).
- [6] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium", *physica status solidi (b)* 15(2), 627–637 (1966).
- [7] A.B.F. Martinson, M.S. Góes, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, M.J. Pellin, and J.T. Hupp, "Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Based on ZnO Nanotubes: Evidence for Highly Efficient Charge Collection and Exceptionally Rapid Dynamics", *J. Phys. Chem. A* 113(16), 4015–4021 (2009).

Romi Nugraha, Andy Setiawan
Program Studi Fisika
Fakultas Pendidikan Matematika dan IPA
Universitas Pendidikan Indonesia

Brian Yulianto
Advanced Functional Material Laboratory
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Bandung

Eka Cahya Prima*
International Program on Science Education
Fakultas Pendidikan Matematika dan IPA
Universitas Pendidikan Indonesia
ekacahyaprima@upi.edu