

## BAB 2

### TEORI PENUNJANG

#### 2.1 Semikonduktor dan Sel Surya

Sel surya adalah suatu perangkat yang memiliki kemampuan mengubah energi cahaya matahari menjadi energi listrik dengan mengikuti prinsip fotovoltaiik – adanya energi dari cahaya (foton) pada panjang gelombang tertentu akan mengeksitasi sebagian elektron pada suatu material ke pita energi yang lebih luar – yang ditemukan oleh Alexandre Edmond Becquerel (Belgia) pada 1849. Efek ini dapat timbul terutama pada semikonduktor listrik –penghantar listrik yang memiliki konduktivitas menengah [3] ( $10^4 > \sigma > 10^{-8} (\Omega\text{cm})^{-1}$ ) – dikarenakan sifat elektron di dalam material yang terpisah dalam pita-pita energi tertentu yang disebut pita konduksi dan pita valensi.

Sebuah semikonduktor listrik (selanjutnya yang disebut semikonduktor adalah semikonduktor listrik) dapat didefinisikan sebagai suatu material yang memiliki elektron pada setidaknya dua pita energi yang terpisah oleh suatu pita tanpa keberadaan elektron. Kedua pita energi tersebut berturut-turut dari yang berenergi lebih rendah adalah pita valensi (pada semikonduktor terisi hampir penuh) dan pita konduksi (pada semikonduktor hampir kosong), sedangkan keadaan tanpa elektron –karena tidak ada energi yang dimungkinkan – disebut celah pita. Celah pita ini besarnya berbeda-beda untuk setiap material semikonduktor, tetapi disyaratkan tidak melebihi 3 atau 4 eV ( $3 \times 1.602 \times 10^{-19}$ , atau  $4 \times 1.602 \times 10^{-19}$  J) yang merupakan batas bawah material disebut isolator listrik.

Keberadaan celah pita memberikan material semikonduktor sifat yang unik. Pada material konduktor listrik murni, konduktivitas akan menurun pada suhu yang semakin tinggi, sementara hal yang sebaliknya dijumpai pada semikonduktor – konduktivitasnya meningkat [3]. Hal ini mungkin dapat dijelaskan bahwa

elektron pada pita valensinya dapat 'melompat' ke pita konduksi apabila mendapatkan energi yang menyamai atau melampaui energi celah pita (*bandgap energy*,  $E_g$ ) material tersebut. Energi yang dapat 'memindahkan', atau lebih sering disebut mengeksitasi, elektron tersebut dapat berasal dari sumber seperti gelombang panas dan gelombang elektromagnetik lainnya. Sifat ini dimanfaatkan pada sel surya yang berbahan dasar semikonduktor.

Matahari memancarkan energi hasil fusi intinya sebagai gelombang elektromagnetik pada berbagai spektra. Gelombang tersebut mencapai bumi, terutama pada spektra gelombang ultraviolet (UV), cahaya tampak, dan inframerah (*infrared*, IR). Lapisan atmosfer menahan sebagian spektrum UV dan meneruskan sebagian lainnya beserta spektra cahaya tampak dan IR ke permukaan bumi. Apabila gelombang elektromagnetik tersebut 'ditangkap' oleh material semikonduktor pada sel surya, maka energi listrik yang diubah langsung dari energi cahaya matahari dapat dihasilkan.

Semikonduktor tidak dapat secara langsung mengubah energi cahaya (matahari) menjadi energi listrik. Material semikonduktor harus disusun sedemikian sehingga memiliki setidaknya kutub positif dan negatif seperti layaknya baterai. Adanya kutub ini dapat dicapai dengan semikonduktor tipe-p (p untuk positif) dan -n (n untuk negatif). Semikonduktor jenis ini biasanya diberikan perlakuan berupa *doping* dengan unsur tertentu untuk menghasilkan kelebihan atau kekurangan elektron. Hal ini dapat ditemukan pada semikonduktor silikon.

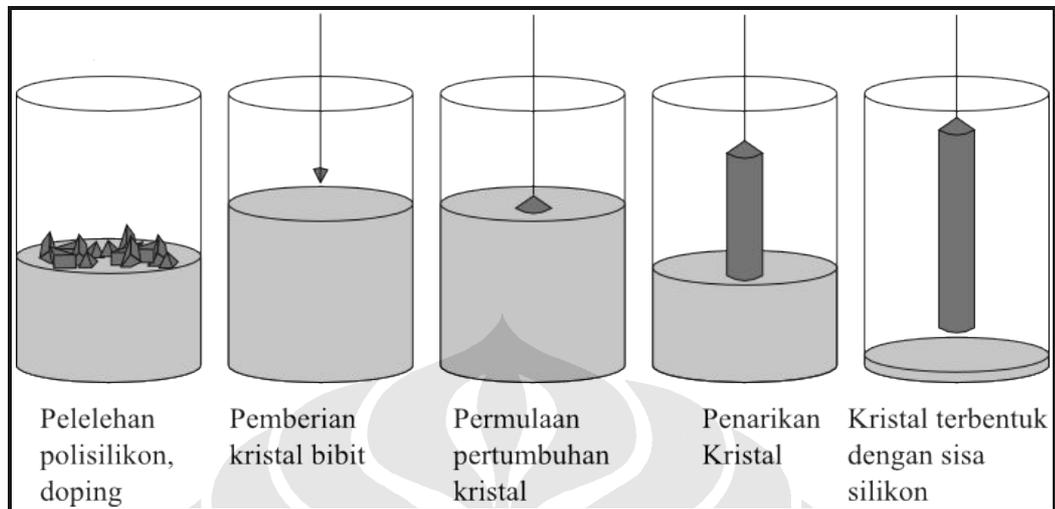
Silikon, yang berada pada golongan IV A pada tabel sistem periodik unsur, memiliki empat elektron valensi (elektron yang menempati pita valensi) untuk membentuk ikatan pada struktur kristal. Penambahan Fosfor, unsur golongan V A, yang memiliki lima elektron valensi akan menjadikan kristal seolah kelebihan elektron. Semikonduktor jenis ini disebut sebagai semikonduktor tipe-n. Proses yang serupa juga dimungkinkan dengan penambahan unsur yang membuat

semikonduktor seolah kekurangan elektron akan membuat semikonduktor tipe-p. Dua jenis semikonduktor ini, apabila dikombinasikan dengan teknik yang tepat – disebut sambungan p-n (*p-n junction*) – dapat membuat listrik mengalir antara kedua 'kutub'. Hal ini dimanfaatkan untuk menghasilkan tenaga listrik yang mendapat sumber energi untuk diubah dari matahari.

## 2.2 Konsep Alternatif Pengubahan Energi Surya ke Energi Listrik

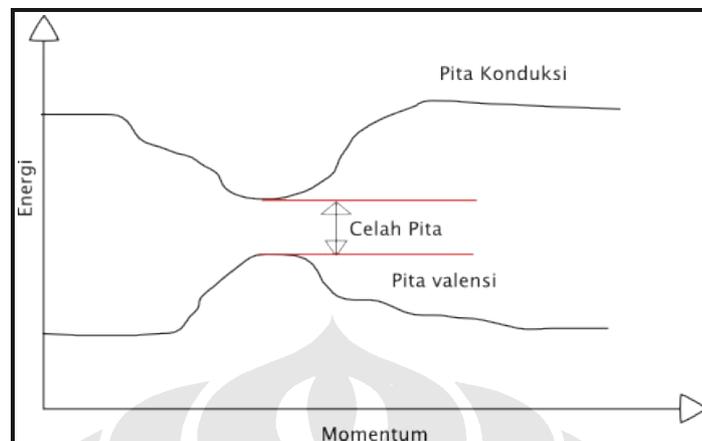
Konsep fotovoltaik dengan menggunakan sambungan p-n dari silikon praktis menguasai pasar terutama setelah suksesnya 108 panel surya (gabungan sel-sel surya) memberikan daya pada pemancar radio pada satelit Angkatan Laut (AL) Amerika Serikat (AS), Vanguard I selama lebih kurang 8 tahun (1958-1964). Meskipun demikian, sel surya jenis ini kurang populer untuk penggunaan yang tidak terlampau jauh dari tanah. Penyebabnya adalah harga sel surya yang relatif tinggi sampai saat ini. Bahkan, harga sel surya silikon diperkirakan tidak akan turun melewati angka 1 Dolar Amerika setiap Watt-nya [5].

Teknologi proses sel surya jenis ini yang mensyaratkan tingkat kemurnian tinggi menjadi penyebab tingginya biaya produksi. Pada mulanya sel surya bahkan hanya dibuat dari silikon monokristalin yang dibuat dengan proses Czochralski. Skema proses Czochralski dapat dilihat pada Gambar 2.1.

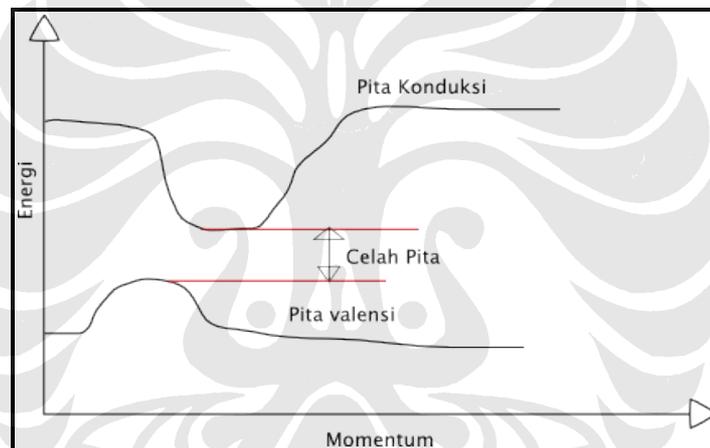


**Gambar 2.1** Proses Czochralski untuk Pembuatan silikon monokristalin

Permasalahan lain dari silikon adalah sifatnya yang merupakan semikonduktor tidak langsung. Semikonduktor tidak langsung adalah keadaan ketika pita konduksi dan pita valensi tidak saling 'berhadapan' pada ruang momentum kristal. Perbandingan semikonduktor langsung dan tak langsung diilustrasikan pada Gambar 2.2. Semikonduktor semacam ini memiliki koefisien serapan yang rendah untuk foton yang berada dekat tepi pita energi. Keadaan ini mensyaratkan ketebalan yang cukup besar agar spektrum matahari yang panjang dapat diserap.



(a)

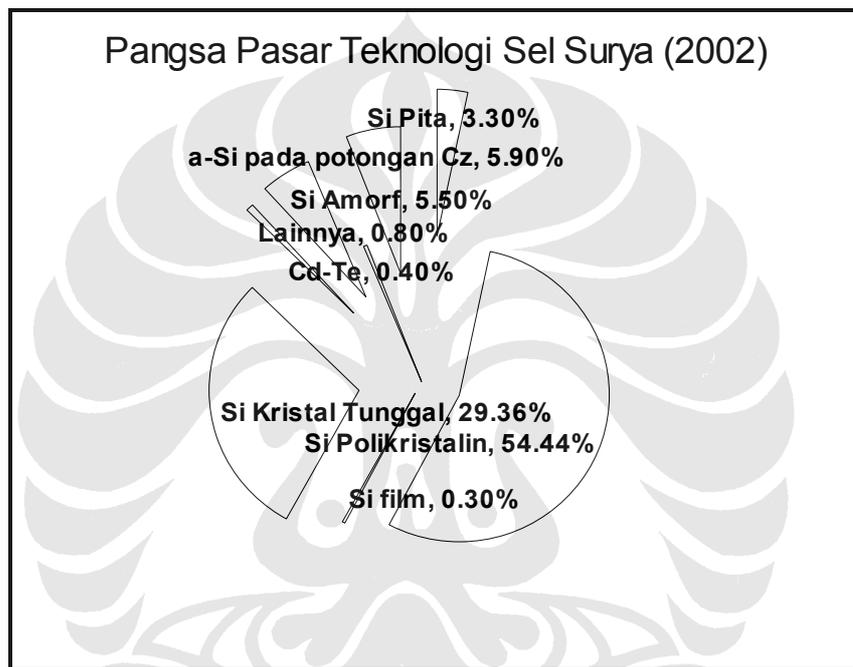


(b)

**Gambar 2.2** Skematis pita energi dalam semikonduktor (a) langsung, dan (b) tidak langsung. Perhatikan pada semikonduktor tidak langsung, perlu ada perubahan momentum agar elektron dapat berpindah dari puncak pita valensi ke dasar pita valensi.

Penghalang penggunaan sel surya berbasis silikon selain harga adalah bobotnya. Bobot – yang disebabkan tebalnya lapisan silikon yang diperlukan untuk membuat sebuah sel surya – membatasi penggunaan sel surya berbasis silikon pada kegunaan stasioner, seperti 'ladang surya' (*solar field*) untuk 'memanen' energi listrik dari matahari. Meskipun demikian, dengan telah majunya

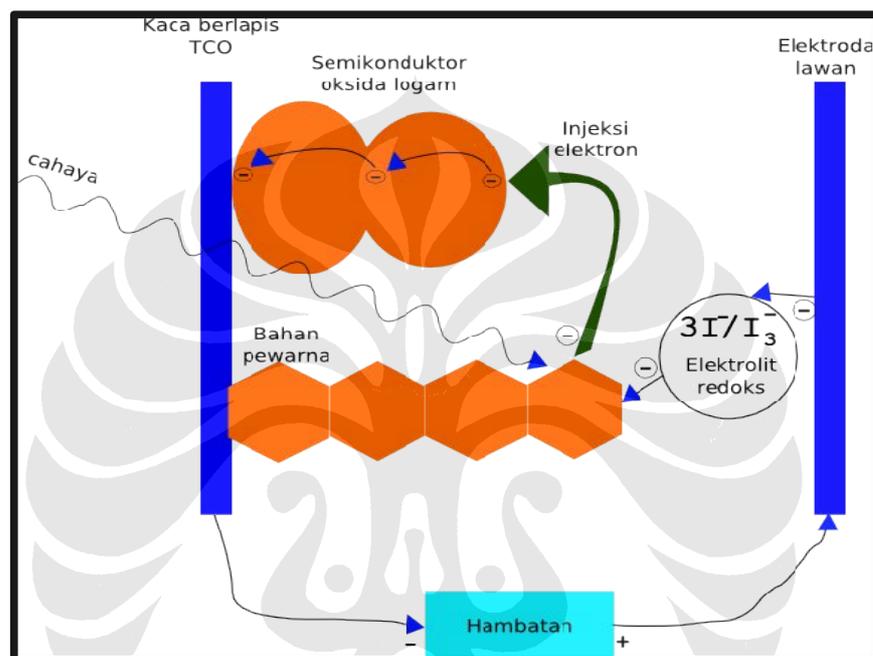
proses fabrikasi silikon murni, yang merupakan warisan dari industri transistor, sel surya berbasis silikon menjadi primadona dengan penguasaan pasar yang luar biasa besar. Diagram perkiraan pangsa pasar berbagai jenis sel surya dapat dilihat pada Gambar 2.3.



**Gambar 2.3** Pangsa pasar berbagai jenis sel surya [3].

Untuk mengatasi hambatan sel surya berbasis silikon tersebut, berbagai konsep baru pengubahan energi cahaya matahari menjadi listrik telah diajukan, di antaranya yang tergolong menjanjikan adalah teknologi sel surya tersensitisasi-pewarna (*dye-sensitised solar cell*, DSSC). Teknologi yang ditemukan Michael Grätzel (Swiss) [6] merupakan teknologi yang 'meniru' perilaku alami tumbuhan autotrof yaitu fotosintesis. Perbedaan mendasar sistem ini dengan sistem sel surya yang telah lebih dulu ada –seperti sel silikon dan sebagainya – adalah pada proses eksitasi elektron. Pada sel surya anorganik yang telah lebih dulu ada, energi yang

diterima (foton) mengeksitasi ('mengusir elektron dari pita valensi) elektron dan meninggalkan 'lubang'. Proses ini tidak sepenuhnya ditemukan pada DSSC. Proses yang terjadi pada DSSC akan dijelaskan lebih lanjut pada subbab ini.



**Gambar 2.4** Skema cara kerja foton (energi cahaya) pada DSSC

DSSC, berdasarkan material penyusunnya, dapat dikategorikan sebagai sel surya hibrida organik-anorganik. Dikatakan demikian karena penyusun utama DSSC adalah semikonduktor (anorganik) yang disensitisasi oleh bahan pewarna (organik). Selain itu, cara pengubahan energi cahaya (foton) menjadi energi listrik pada DSSC tidaklah persis sama dengan pengubahan foton menjadi listrik pada sel surya anorganik. Pada DSSC, foton akan diserap oleh lapisan pewarna dan membentuk eksiton – sebuah keadaan elektron-lubang yang terikat – yang akan dipisahkan pada antarmuka lapisan penerima elektron (akseptor) berupa semikonduktor oksida logam dan dan pewarna menjadi elektron dan lubang – dengan demikian muatan listrik dihasilkan. Meskipun demikian, tidak hanya

DSSC yang bekerja dengan cara tersebut, melainkan ada pula sel surya organik dan hibrida. Prinsip eksitasi eksiton ini menjadi dasar dari satu keluarga sel surya, yaitu sel surya eksitonik (*excitonic solar cell*, XSC) [7]. Skematis dari cara kerja DSSC, dan umumnya XSC lainnya ditunjukkan pada Gambar 2.4. Untuk keterangan lebih lanjut mengenai pengubahan energi kimia menjadi listrik pada keluarga sel surya jenis ini dijelaskan pada subbab 2.4 tentang fotokatalisis.

Efisiensi pengubahan foton menjadi listrik dari DSSC umumnya berada pada nilai di bawah 15 % [10] – tetapi perlu diingat bahwa material-material yang dibutuhkan untuk pembuatan DSSC ini tidak memerlukan kemurnian setinggi sel surya anorganik, pun dengan energi yang digunakan untuk membuat bahan semikonduktor untuk sel surya tersebut. Bahkan dengan material yang tersedia secara komersial sekarang pun, seseorang dapat membuat DSSC di rumahnya sendiri. Spesifikasi material yang tidak tinggi tersebut mengungguli sel surya anorganik terutama dari segi penggunaan energi – salah satu komponen utama penyusun ongkos produksi – yang menjadi perhatian saat pengambilan keputusan dalam metode pembangkitan energi.

Proses pembuatan DSSC yang lebih hemat energi tidak lepas dari digunakannya metode larutan. Metode ini memungkinkan lebih banyak 'pemain' bergerak di pengembangan dan pembuatan DSSC, yang pada akhirnya dapat semakin menurunkan harga jual DSSC. Metode larutan, lebih lanjut dipaparkan pada subbab 2.5.

### **2.3 Material-material yang Digunakan Pada DSSC**

Material yang dipergunakan untuk membangun sebuah DSSC secara garis besar dapat dibagi menjadi empat bagian yaitu substrat, *sensitiser*, semikonduktor DSSC, dan elektrolit. Peran substrat adalah sebagai tempat melekatnya semikonduktor sekaligus jalan lewatnya cahaya, sensitiser sebagai penyerap

cahaya, dan semikonduktor sebagai tempat terjadinya muatan listrik, dan elektrolit sebagai medium transfer dan penghasil reaksi reduksi-oksidasi dalam sel. Skema DSSC secara umum dapat dilihat pada Gambar 2.4, kecuali bahwa pada kenyataannya, tidak ada lapisan yang jelas terpisah seperti pada Gambar 2.4 tersebut.

### 2.3.1 Substrat

DSSC, sebagaimana sel surya lainnya, tidak dapat berdiri sendiri tanpa tempat untuk melekat. Tempat melekatnya material-material DSSC ini disebut dengan substrat. Substrat yang digunakan pada umumnya adalah kaca yang diberi perlakuan tertentu agar dapat menghantar listrik. Perlakuan ini biasanya berupa pelapisan dengan oksida konduktif transparan (*transparent conducting oxide*, TCO). Oksida yang umum digunakan antara lain *aluminium-doped zinc oxide* (AZO), *fluorine-doped tin oxide* (FTO), *indium-doped tin oxide* (ITO), dan *antimony-doped tin oxide* (ATO). Kaca yang sudah dilapisi TCO memiliki hambatan jenis yang rendah pada sisi yang dilapisi – dapat mencapai ratusan  $\Omega/\text{cm}$  atau lebih rendah. Untuk mendapatkan kaca sedemikian, dapat dilakukan pelapisan dengan berbagai metode. Metode-metode yang umum digunakan antara lain adalah metode *sputtering*, *vacuum evaporation*, *dip coating*, *sol-gel* dan *spray pyrolysis*.

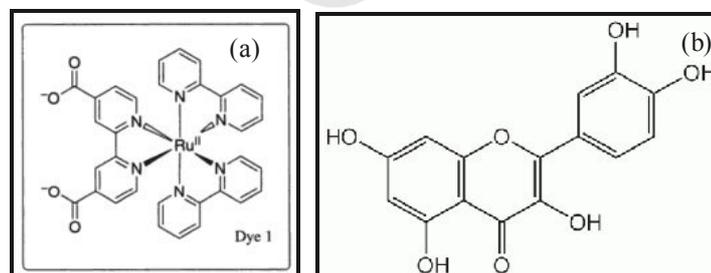
Keunggulan dari kaca yang diperlakukan sedemikian adalah sifatnya yang, meskipun konduktif secara elektrik, dapat ditembus cahaya. Sifat ini penting karena tanpa cahaya yang mengenai penyerap cahaya, foton tidak akan mengeksitasi eksiton pada lapisan penyerap cahaya. Tanpa adanya eksiton yang tereksitasi, tidak akan terjadi pemisahan eksiton yang berarti tidak akan dihasilkan muatan listrik. Sifat penghantar listrik dari kaca kemudian dipergunakan untuk menghantarkan elektron, dan secara keseluruhan listrik, menuju sirkuit dan kembali ke sel surya. Khusus mengenai kembalinya elektron ke sel surya, kaca

konduktif yang memegang peran ini disebut juga sebagai elektroda lawan, dan ditingkatkan kesangkilannya dengan pelapisan platina atau karbon, dengan karbon lebih disukai karena harga yang relatif rendah.

### 2.3.2 Sensitiser

*Sensitiser* adalah material yang memberikan pengaruh sensitisasi semikonduktor terhadap cahaya. *Sensitiser* pada DSSC juga berperan sebagai lapisan penyerap elektron foton cahaya dan akan tereksitasi menjadi eksiton. Dalam proses penyinaran, pewarna akan bertugas 'menyuntikkan' elektron ke pita konduksi dari semikonduktor. *Sensitiser* yang paling efisien adalah dari kelompok pewarna kompleks organo-rutenium. Meskipun demikian, pewarna jenis ini sangat sulit disintesis dan berharga mahal.

Pewarna lain dari bahan-bahan alami (organik) dapat pula menjadi *sensitiser* pada DSSC, terutama keluarga flavonoid, yang memberikan warna keunguan pada keluarga buah beri, juga kulit bawang merah. Struktur kimia dari bahan pewarna, sintetis maupun alami diberikan pada Gambar 2.5. Bahan pewarna yang diisolasi dari bahan organik ini dapat juga memberikan efek sensitisasi yang serupa, meskipun kesangkilan pengubahan energi dengan pewarna tersebut lebih kecil daripada pewarna sintetis.



**Gambar 2.5** Bahan pewarna (a) anorganik, dari senyawa kompleks Rutenium (Ru) [8], dan (b) organik, dari senyawa Quercetin pada bawang [9]

### 2.3.3 *Semikonduktor DSSC*

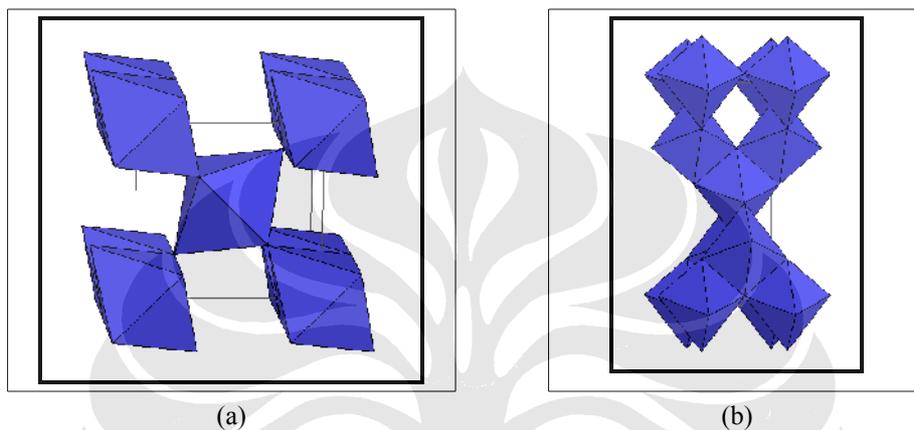
Semikonduktor yang digunakan pada DSSC memiliki celah pita yang lebih lebar daripada semikonduktor yang digunakan pada sel surya anorganik biasa. Celah pita yang lebih lebar berarti lebih luas pula besarnya energi yang dapat mengeksitasi elektron. Jika diambil analog pada gelombang elektromagnetik dari cahaya matahari, maka dapat diartikan bahwa eksitasi dapat terjadi di spektra yang lebih luas.

Semikonduktor untuk DSSC harus disensitisasi oleh pewarna. Alasan yang mendasari pentingnya pewarna pada semikonduktor untuk DSSC ini adalah karena kemampuan semikonduktor tersebut, contohnya  $\text{TiO}_2$ , dalam menyerap cahaya terbatas pada spektra tertentu – pada  $\text{TiO}_2$  dibawah 400 nm (spektra UV). Untuk memaksimalkan serapan energi matahari – yang banyak berada pada spektra cahaya tampak – itulah semikonduktor perlu disensitisasi.

Untuk penggunaan DSSC, semikonduktor yang paling banyak digunakan adalah  $\text{TiO}_2$ , terutama yang memiliki ukuran dalam skala nanometer ( $10^{-9}$  meter) maupun yang bersifat mesopori – memiliki pori berdiameter antara ukuran mikro dan nanometer. Penggunaan  $\text{TiO}_2$  yang khusus ini dikarenakan efisiensi konversi  $\text{TiO}_2$  dalam bentuk ruahnya sangat buruk. Diperkirakan hal ini disebabkan oleh tingkat penyerapan  $\text{TiO}_2$  dalam bentuk ruahnya terhadap dye yang rendah. Pengecilan ukuran sampai skala nanometer dapat mengatasi rendahnya tingkat serapan dengan memperbesar luas permukaan.

$\text{TiO}_2$ , atau sering juga disebut titania, memiliki struktur kristal yang bermacam-macam, tetapi yang paling utama adalah rutil dan anatase. Struktur kristal tersebut diwakilkan pada Gambar 2.6. Titania sering ditambang dari pasir pantai dan dimurnikan untuk berbagai keperluan. Penggunaan titania yang paling banyak adalah pada bidang pewarnaan sebagai pigmen putih dikarenakan tingginya indeks refraksinya. Selain itu, titania juga mendapat kegunaan di bidang

sensor-sensor, juga fotokatalisator – material yang memberikan efek sebagai katalisator ketika dipajan cahaya – juga untuk penggunaan fotokatalisis dan untuk fotolistrik. Khusus tentang fotokatalisis akan dibahas pada subbab 2.5.1



**Gambar 2.6** Struktur kristal  $\text{TiO}_2$ , (a) Rutile, dan (b) Anatase

Struktur kristal, bersama luas permukaan, distribusi ukuran, dan porositas, memengaruhi aktivitas foto katalisis titania. Faktor-faktor tersebut memengaruhi langsung kepada pembentukan pasangan elektron-lubang, proses adsorpsi dan desorpsi permukaan, dan proses reduksi oksidasi (redoks). Semua hal ini memengaruhi efektivitas DSSC yang dibuat dengan semikonduktor  $\text{TiO}_2$ .

Semikonduktor lain yang cukup banyak diteliti [10] adalah Seng Oksida ( $\text{ZnO}$ ) dalam berbagai bentuk – ruah, partikel nano, *nanorod*, dan sebagainya.  $\text{ZnO}$  banyak digunakan dalam bidang optoelektronika, sensor, biomedis, elektrokimia dan lain sebagainya. Sebagai semikonduktor,  $\text{ZnO}$  memiliki mobilitas elektron yang lebih baik dari  $\text{TiO}_2$  – memungkinkan  $\text{ZnO}$  sebagai kandidat lapisan penerima dan pengangkut elektron yang baik pada DSSC. Sifat-sifat  $\text{ZnO}$  menyerupai  $\text{TiO}_2$  terutama pada besar energi celah pita (3.37 eV) dan letak tepi pita konduksi yang berdekatan. Meskipun demikian, penggunaan  $\text{ZnO}$  terkendala harga yang lebih tinggi daripada  $\text{TiO}_2$  serta kestabilan kimia  $\text{ZnO}$  yang

lebih buruk daripada  $\text{TiO}_2$  membuatnya lebih rentan pada penggunaan jenis-jenis pewarna tertentu untuk digunakan pada DSSC, terutama pewarna yang bersifat asam [10].

#### 2.3.4 Elektrolit

Elektrolit pada DSSC berfungsi untuk meregenerasi elektron pada pewarna yang telah mengalami eksitasi dan kehilangan elektron. DSSC pada umumnya menggunakan elektrolit pasangan redoks triiodida/iodida ( $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ ). Elektrolit tersebut dapat berfasa cair maupun padat, tergantung pada pelarutnya, meskipun kesanggupan pengubahan energi pada elektrolit berfasa cair lebih baik daripada elektrolit berfasa padat. Hal ini disebabkan oleh lebih tingginya kontak antara permukaan elektrolit dengan pewarna pada elektrolit berfasa cair [11].

Elektrolit berfasa cair yang umum digunakan adalah yang berbasis pelarut. Hal ini bukan tanpa kekurangan mengingat elektrolit jenis ini tidak stabil dalam jangka panjang. Ketakstabilan ini disebabkan karena jenis pelarut yang digunakan biasanya adalah pelarut organik – seperti asetonitril – yang asiri, digabungkan dengan proses penyinaran yang menimbulkan panas. Kehilangan elektrolit berarti pewarna tidak dapat teregenerasi, dan proses pengubahan energi matahari menjadi terhenti. Meskipun demikian, untuk penggunaan DSSC sampai sekarang masih banyak menggunakan elektrolit berfasa cair berbasis pelarut organik, terutama karena alasan kemudahan dalam persiapannya, serta elektrolit jenis lain masih dalam tahap pengembangan dan belum cukup mampu menjadi pengganti.

Pemilihan pasangan redoks  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  bukan tanpa alasan. Laju rekombinasi elektron dan lubang setelah terjadinya pemisahan muatan yang harus ditekan dapat terjadi pada pasangan redoks tersebut – yang secara kinetik sangat lambat. Keberadaan elektrolit juga secara umum mencegah adanya medan listrik – yang biasanya terjadi pada sel surya silikon terdahulu – memasuki sel surya baik saat

penyinaran maupun keadaan setimbang. Medan listrik ini menghambat penghantaran muatan, sehingga DSSC dapat dikatakan lebih mangkus menghantar elektron viz. Menghantar listrik.

#### 2.4 Proses Fotoelektrokimia

Pada 1972, Fujishima dan Honda menemukan bahwa telah terjadi pemisahan air menjadi molekul hidrogen dan oksigen yang terjadi karena cahaya UV. Proses ini terjadi pada fotoanoda  $\text{TiO}_2$  dengan elektroda lawan platina yang direndam dalam elektrolit larutan air. Kejadian ini dikenal dengan efek fotokatalisis [8]. Kejadian ini membuka peluang perubahan energi matahari menjadi energi listrik dengan menggunakan semikonduktor atau *sensitiser*.

Tanaman hijau, dan tumbuhan autotrof – menyediakan makanan untuk dirinya sendiri – lainnya, mengalami pertumbuhan karena adanya sinar matahari. Proses ini melibatkan produksi oksigen dari oksidasi air dan reduksi karbon dioksida. Proses ini terjadi karena adanya sensitisasi oleh klorofil yang merupakan sebuah kompleks magnesium (Mg) dari turunan porfirin.

Proses sensitisasi dengan pewarna sendiri telah lebih dulu dikenal pada dunia fotografi. Untuk dunia perubahan energi cahaya menjadi energi listrik, sensitisasi dengan pewarna adalah proses yang penting dalam proses memanen foton dari cahaya tampak. Untuk jenis-jenis pewarna yang dapat digunakan pada DSSC telah dibahas pada subbab 2.3.2.

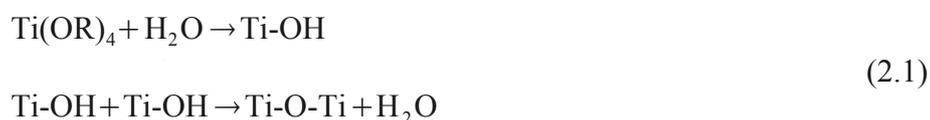
Selain faktor pewarna, faktor lain yang menentukan kemampuan menjaring foton, serta perpindahan dan pergerakan elektron dalam DSSC adalah ukuran. Ukuran yang semakin kecil dan menuju skala nano meningkatkan kemampuan DSSC secara signifikan. Terbukti bahwa proses fotoelektrokimia pada  $\text{TiO}_2$  nanopartikel melebihi 1000 kali lebih baik daripada  $\text{TiO}_2$  dalam bentuk ruahnya [8].

## 2.5 Sintesis Partikel Nano dengan Metode Sol-Gel

Untuk mendapatkan partikel yang berskala nano, setidaknya ada dua metode umum yang bisa ditarik garis besar di antaranya, yaitu metode *top-down* (pengecilan ukuran) dan *bottom up* (penyusunan atom-atom). Metode pengecilan ukuran membutuhkan energi yang digunakan untuk memecah ukuran partikel dari skala mikro menjadi skala nano. Metode ini terutama menggunakan pemecahan secara fisis dan mekanis.

Metode penyusunan atom-atom, di lain pihak, banyak menggunakan reaksi-reaksi kimia. Salah satunya dengan metode sol-gel. Metode ini menggunakan reaksi kimia berbasis larutan (*solution*). Proses untuk mendapatkan partikel berukuran nano mengharuskan partikel dipisahkan dari larutan. Pemisahan larutan dari partikel ini melalui fasa gel, sehingga nama yang disematkan padanya adalah proses sol-gel.

Metode sol-gel untuk menghasilkan oksida logam melibatkan reaksi logam alkoksida (M-OR) dan air pada pelarut berbasis alkohol. Reaksi pertama adalah reaksi hidrolisis yang menghasilkan pergantian gugus -OR pada logam dengan gugus logam hidroksida M-OH. Spesi hidroksida ini dapat bereaksi bersama membentuk ikatan M-O-M yang akhirnya membentuk jaringan. Larutan kemudian dikeringkan yang membentuk gel. Skema reaksi sol-gel untuk mendapatkan TiO<sub>2</sub> nanopartikel dapat dilihat pada reaksi berikut.



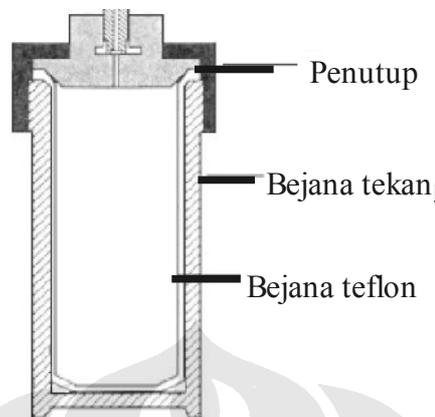
Gel kemudian dipisahkan dari larutannya dengan berbagai cara. Setidaknya ada tiga [15] metode: *aerogel*, *cryogel*, dan *xerogel*. *Cryogel* dihasilkan dari proses pengeringan beku dari material yang hidrofilik. *Cryogel* yang terbentuk

dapat bereaksi kembali dengan air dan membentuk larutan yang identik dengan asalnya. Sebuah *aerogel* adalah hasil dari proses pendinginan superkritis yang dilakukan pada autoklaf yang memungkinkan terlampauinya titik-titik kritis pelarut (tekanan dan suhu kritis). Selain kedua proses tersebut, proses pengeringan larutan dapat dikategorikan sebagai proses *xerogel*, yang menggunakan suhu dan tekanan di sekitar suhu ruang.

Gel anorganik sangat jarang yang langsung dipergunakan setelah pengeringan, Biasanya, gel yang dihasilkan diberikan proses perlakuan panas. Ada dua macam gel anorganik yang berbeda perilaku ketika diberikan panas: gel yang mengalami kristalisasi dan yang tidak. Proses perlakuan panas ini sendiri berbeda-beda, dan salah satunya – proses hidrotermal – akan dijelaskan pada subbab 2.6.

## 2.6 Teknik Hidrotermal TiO<sub>2</sub>

Hidrotermal secara harfiah berarti penggunaan air pada suhu dan tekanan tinggi untuk membuat perubahan pada susunan kristal [12]. Istilah ini pertama kali digunakan pada bidang geologi untuk mendeskripsikan kerja air bersuhu tinggi pada tekanan tinggi yang membuat perubahan pada kerak bumi yang memicu pembentukan berbagai batuan dan mineral. Dalam proses hidrotermal, dapat terjadi berbagai reaksi: sintesis fasa atau stabilisasi kompleks baru; dekomposisi, korosi, etsa, dan; pertumbuhan kristal senyawa anorganik.



**Gambar 2.7** Skematis dari sebuah autoklaf [10], dengan pengolahan

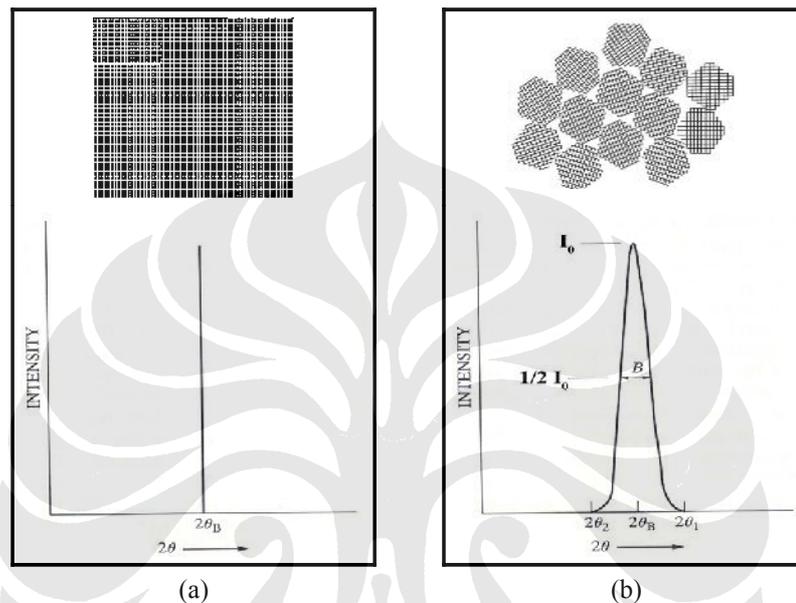
Persiapan  $\text{TiO}_2$  dan oksida lainnya telah jamak dilakukan dengan proses hidrotermal. Proses hidrotermal memungkinkan pengendalian ukuran kristal, morfologi dan tingkat aglomerasi dengan pemilihan material awalan, keasaman, waktu dan suhu. Keunggulan  $\text{TiO}_2$  yang disiapkan dengan metode hidrotermal adalah struktur kristalin yang sangat homogen pada suhu yang relatif rendah ( $<150\text{ }^\circ\text{C}$ ). Proses hidrotermal umumnya dilakukan pada autoklaf, untuk mendapatkan suhu dan tekanan kerja yang sesuai. Bagan umum dari sebuah autoklaf dapat dilihat pada Gambar 2.7.

## 2.7 Pengukuran Besar Kristalit dengan Difraksi Sinar-X (*X-ray Diffraction, XRD*)

Sinar-X pertama kali ditemukan pada 1895 oleh seorang ilmuwan Jerman, W. Röntgen. Sinar-X sendiri banyak digunakan pada bidang kedokteran, selain pada bidang ilmu material. Panjang gelombang sinar-X – 10 sampai 0.001 nm – lebih pendek dari panjang gelombang cahaya tampak yang membuatnya memiliki energi yang lebih besar.

Suatu material, bila ditumbuk dengan sinar-X akan memberikan reaksi yang berbeda-beda untuk setiap material. Salah satunya reaksi tersebut adalah

penghamburan (difraksi). Sifat ini dimanfaatkan sebagai salah satu teknik karakterisasi material.



**Gambar 2.8** Perbandingan difraktogram material dengan (a) kristal yang besar, dan (b) kristal yang kecil [13]

Tingkat kekristalan dari suatu material dapat diamati dari pola difraksi sinar-X material tersebut. Pada gambar 2.8 ditampilkan pola difraksi sinar-X terhadap dua macam material. Material yang memiliki ukuran kristal besar memiliki pola difraksi yang sangat tajam – hampir seperti garis lurus tegak – sedangkan material dengan ukuran kristal lebih kecil mengalami pelebaran di bawah puncaknya.

Pelebaran di bawah puncak dari pola difraksi material dapat dimanfaatkan untuk mengukur tingkat kekristalan suatu material. Cara untuk mengetahui tingkat kekristalan dari suatu material dari hasil XRD adalah dengan Persamaan 2.1, atau dikenal juga sebagai Persamaan Scherrer:

$$t = \frac{k \lambda}{B \cos \theta} \quad (2.2)$$

dengan  $t$  adalah besar dari ukuran kristalit rata-rata,  $k$  adalah faktor bentuk dari kristalit (biasanya bernilai 0.89),  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar-X yang diberikan,  $B$  adalah pelebaran pada setengah maksimum (*full width at half maximum*, FWHM), dan  $\theta$  adalah besar sudut Bragg. Persamaan ini terbatas pada ukuran kristalit kurang dari 0.1 mikrometer ( $\mu\text{m}$ ), dan dikemukakan oleh seorang ilmuwan berkebangsaan Jerman bernama Scherrer pada 1918. Kristalit sendiri dapat didefinisikan sebagai suatu domain dari material padatan yang memiliki struktur serupa dengan kristal tunggal.

Meskipun demikian, pelebaran yang terjadi tidak sepenuhnya terjadi hanya karena ukuran kristalit. Pengaturan instrumen dapat menyumbang pada pelebaran hasil XRD, selain juga adanya regangan tak seragam pada material. Untuk itu, perlu dilakukan koreksi agar pelebaran yang terjadi betul-betul berasal hanya dari ukuran kristalit material. Dengan demikian, dapat dinyatakan bahwa pelebaran yang terjadi adalah akumulasi pelebaran karena ukuran kristalit, regangan, dan instrumen, seperti pada Persamaan 2.3.

$$B_{total} = B_{kristal} + B_{regangan} + B_{instrumen} \quad (2.3)$$

Agar ukuran kekrystalan,  $t$ , dapat diperhitungkan, maka pelebaran yang berasal dari pengaruh selain kekrystalan haruslah dieliminasi. Persamaan 2.3 dapat ditulis ulang menjadi persamaan 2.4, dengan mengambil jumlahan dari  $B_{regangan}$  dan  $B_{kristalit}$  sebagai satu besaran tersendiri yaitu  $B_r$ .

$$B_r = B_{total} - B_{instrumen} \quad (2.4)$$

Kendati demikian, difraktogram dari pengujian dapat menunjukkan karakteristik Lorentzian, Gaussian, maupun campuran keduanya. Persamaan 2.4 digunakan apabila kurva menunjukkan karakteristik Lorentzian. Sedangkan, apabila kurva menunjukkan karakteristik Gaussian serta Campuran, persamaan

2.4 harus ditulis ulang menjadi persamaan 2.5 dan 2.6

$$B_r^2 = B_{total}^2 - B_{instrumen}^2 \quad (2.5)$$

$$B_r = \sqrt{(B_{total} - B_{instrumen})\sqrt{(B_{total}^2 - B_{instrumen}^2)}} \quad (2.6)$$

Hasil  $B_r$  yang didapatkan dari Persamaan 2.5 dan 2.6 di atas dapat dikembalikan ke Persamaan 2.4. Dengan penggantian  $B_{kristalit}$  dengan persamaan 2.2, maka didapatkan sebuah persamaan yang linear,  $y = c + mx$ , seperti pada Persamaan 2.7 berikut ini.

$$B_r \cos \theta = \frac{k \lambda}{t} + n \sin \theta \quad (2.7)$$

Dari hasil perhitungan yang dilakukan, dapat dicari besar  $c$  dengan memanfaatkan grafik pengolah data pelebaran pada beberapa puncak. Nilai  $c$  didapatkan dengan mengekstrapolasi garis kecenderungan pada grafik. Kemudian nilai  $c$  dapat digunakan untuk menghitung nilai  $t$ , seperti pada Persamaan 2.8.

$$\begin{aligned} c &= k \frac{\lambda}{t} \\ \Leftrightarrow t &= k \frac{\lambda}{c} \end{aligned} \quad (2.8)$$