



UNIVERSITAS INDONESIA

FABRIKASI DAN KARAKTERISASI NANOPARTIKEL ZnO
UNTUK APLIKASI DYE SENSITIZED-SOLAR CELL

TESIS

ARIF RAHMAN
0906644303

FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK METALURGI DAN MATERIAL
KEKHUSUSAN MATERIAL DAN MANUFAKTUR
DEPOK
JUNI 2011

Universitas Indonesia



UNIVERSITAS INDONESIA

FABRIKASI DAN KARAKTERISASI NANOPARTIKEL ZnO
UNTUK APLIKASI DYE SENSITIZED-SOLAR CELL

TESIS

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister Teknik

ARIF RAHMAN
0906644303

FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK METALURGI DAN MATERIAL
KEKHUSUSAN MATERIAL DAN MANUFAKTUR
DEPOK
JUNI 2011

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Skripsi/Tesis/Disertasi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.**

Nama : Arif Rahman

NPM : 0906644303

Tanda Tangan :

Tanggal : Juli 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :
Nama : Arif Rahman
NPM : 0906644303
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Judul Tesis : Fabrikasi dan Karakterisasi Nanopartikel ZnO
untuk Aplikasi Dye Sensitized Solar Cell

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Teknik pada Program Studi Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Ir. Akhmad Herman Y, M. Phil. Eng. (.....)

Penguji : Dr. Badrul Munir, M. Sc. (.....)

Penguji : Dr. Nofrijon Sofyan (.....)

Penguji : Dr. Ir. Sotya Astutiningsih, M. Eng. (.....)

Ditetapkan di : .Depok

Tanggal : Juli 2011

KATA PENGANTAR

Syukurku pada Allah, Rabb yang pada-Nya segala pengetahuan. Atas rahmat-Nya pula aku bisa menyelesaikan skripsi ini. Tesis ini ditulis sebagai pemenuhan syarat untuk memperoleh gelar Magister Teknik Jurusan Metalurgi dan Material pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Dari masa perkuliahan sampai dengan penyusunan skripsi ini, banyak sekali bantuan yang diberikan pada saya hingga penulisan skripsi ini terasa lebih ringan. Oleh karena itu, terima kasih saya berikan kepada:

- 1) Ir. Akhmad Herman Yuwono, M. Phil. Eng, PhD, sebagai dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, pikiran, juga biaya dalam penelitian yang saya jadikan topik Tesis ini;
- 2) Ayah, Ibu, Ica, Ifa, dan seluruh keluargaku tercinta atas segalanya;
- 3) Kawanku sesama asisten dosen, Alfian untuk semua bantuannya di lab maupun di luar lab, juga Reza dan Odi yang seringkali menjadi tempat limpahan fluktuasi emosional selama mengerjakan Tesis ini;
- 4) Rekan-rekan di Lab, Widi, Mas Harry, Mas Arief, Pak Jandry, Pak Ary, Ghiska, Ane, dan semuanya atas kerja sama dan pinjam-meminjamkan peralatannya;
- 5) Semua kawan dan sahabatku yang tidak akan selesai disebutkan satu-persatu atas segala bantuannya selama pengerjaan skripsi ini.

Semoga Allah memberikan kebaikan kepada semua yang telah membantuku. Semoga penelitian, yang diwakili Tesis ini, yang kami kerjakan bisa memberi manfaat bagi pengembangan pengetahuan dan ilmu.

Jakarta, 22. Juni 2011

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Arif Rahman

NPM : 0906644303

Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material

Departemen : Teknik Metalurgi dan Material

Fakultas : Teknik

Jenis karya : Tesis

demikian pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (Non-exclusive Royalty-Free Right) atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Fabrikasi dan Karakterisasi Nanopartikel ZnO untuk Aplikasi Dye Sensitized
Solar Cell

berserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : Juli 2011

Yang menyatakan


(Arif Rahman)

ABSTRAK

Nama : Arif Rahman
Program Studi : Material dan Manufaktur
Judul : Fabrikasi dan Karakterisasi Nanopartikel ZnO untuk Aplikasi Dye Sensitized Solar Cell

Sel surya tersensitisasi-pewarna merupakan jenis sel surya yang dapat menjadi alternatif sumber energi murah dan mudah dibuat. Prinsip kerjanya relatif berbeda dengan sel surya yang sudah dikenal saat ini. Umumnya, DSSC berbasis titanium (IV) oksida (TiO_2). Telah dibuat partikel nano ZnO dengan metode presipitasi yang diharapkan menjadi basis sel surya tersensitisasi pewarna. NaOH diberikan pada prekursor seng asetat dihidrat dalam pelarut etanol dengan rasio molar NaOH : $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3,6, 1,8, dan 0,9. Penambahan NaOH menghasilkan endapan, kemudian dicuci dengan etanol, dan diproses lanjut dengan pemanasan (anil) dan pascahidrotermal. Partikel yang dicuci pada pengujian XRD memberikan sifat amorf. Keteraturan meningkat dengan perlakuan anil, lalu pascahidrotermal. Sifat elektronik berupa energi celah pita juga diamati dan memberi kecenderungan mengecil dengan ukuran yang meningkat. Kecenderungan berbeda diamati pada sampel dengan rasio molar 1,8. Tegangan sel yang diamati pada setiap rasio molar adalah 30, 67, dan 27 mV.

Kata kunci:

Nanopartikel, ZnO, ukuran kristalit, sifat optik dan elektronik, Sel surya

ABSTRACT

Name : Arif Rahman
Study Program : Materials and Manufacture
Title : Fabrication and Characterization of ZnO Nanoparticle for Dye-sensitized Solar Cell

Dye-sensitized solar cell (DSSC) is a solar cell that may become an economically feasible and easily manufactured alternative source of energy. The principle is different from conventional silicon solar cell. Such solar cells generally based on titanium (IV) oxide (TiO_2). In this research, ZnO nanoparticles was made via precipitation method. The material in question was expected to be the basis of DSSC. NaOH was added to zinc acetate dihydrate precursor in ethanol with the molar ratios of 3.6, 1.8, and 0.9 respectively. It was observed that the addition of NaOH gave rise to precipitate that was washed with ethanol and subsequently processed by heating (annealing) and post-hydrothermal treatment. After XRD examination, the as-washed particle showed the amorphous tendency, but the internal order was improved after the annealing and post-hydrothermal treatment. The band-gap energy was also observed and gave tendency to be lower with the increasing size, although the nanoparticle with 1.8 molar ratio gave slightly different result. The voltage observed (per molar ratio) was 30, 67, and 27 mV.

Keywords:

Nanoparticle, ZnO, crystallite size, optical and electrical properties, solar cells

Daftar Isi

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS.....	v
ABSTRAK.....	vi
Daftar Isi.....	vii
Daftar Gambar.....	ix
Daftar Tabel.....	x
BAB 1	
PENDAHULUAN..... 1	
1.1 Latar belakang.....	1
1.2 Perumusan masalah.....	5
1.3 Tujuan penelitian.....	6
1.4 Ruang lingkup penelitian.....	7
1.5 Sistematika Penulisan.....	9
BAB 2	
TEORI PENUNJANG..... 10	
2.1 Seng Oksida.....	10
2.2 Nanopartikel seng oksida.....	13
2.3 Pembuatan nanopartikel dengan metode presipitasi.....	16
2.4 Sel surya tersensitisasi pewarna.....	19
2.4.1 Pengubahan energi dari cahaya matahari.....	19
2.4.2 Sel surya tersensitisasi pewarna.....	22
2.4.3 ZnO pada sel surya tersensitisasi pewarna.....	24
BAB 3	
METODOLOGI PENELITIAN..... 27	
3.1 Bahan dan Peralatan.....	27
3.2 Prosedur kerja.....	27
3.3 Pembuatan DSSC.....	30
3.4 Tempat Penelitian.....	31
3.5 Karakterisasi partikel nano.....	32
3.5.1 Difraksi sinar-X.....	32
3.5.2 Spektroskopi ultraviolet dan cahaya tampak.....	36
BAB 4	
HASIL DAN PEMBAHASAN..... 38	
4.1 Pengujian XRD.....	38
4.3.3 Sampel hasil pengeringan.....	38
4.3.4 Pengaruh Anil.....	40
4.3.5 Pengaruh Hidrotermal.....	42
4.2 Perhitungan ukuran butir.....	44
4.3 Pengujian Spektroskopi UV.....	50

4.3.1	Sampel hasil pengeringan.....	50
4.3.2	Pengaruh anil.....	52
4.3.3	Pengaruh perlakuan pascahidrotermal.....	54
4.4	Energi Celah Pita.....	56
4.5	Kemungkinan integrasi pada DSSC.....	59
BAB 5		
KESIMPULAN DAN SARAN.....		62
DAFTAR PUSTAKA.....		63



Daftar Gambar

Gambar 1.1: Profil pemenuhan energi dunia [1].....	1
Gambar 2.1: Struktur kristal ZnO, (a) struktur wurtzite, (b) struktur seng blenda (zinc blende), dan (c) garam batu (rocksalt) [20].....	10
Gambar 3.1: Diagram alir rencana penelitian.....	28
Gambar 3.2: Pola difraksi dari ZnO.....	32
Gambar 3.3: Pola difraksi (difraktogram) dari material dengan ukuran kristal yang besar (gambar kiri) dan ukuran kristal yang kecil (gambar kanan) [42].....	33
Gambar 4.1: Difraktogram sampel serbuk kering a) sampel A (0,09 M NaOH), b) B (0,18), dan c) C (0,36).....	39
Gambar 4.2: Difraktogram sampel anil a) sampel A anil (0,09 M NaOH), b) B anil (0,18), dan c) C anil (0,36).....	41
Gambar 4.3: Difraktogram sampel pascahidrotermal a) sampel A HT (0,09 M NaOH), b) B HT (0,18), dan c) C HT (0,36).....	43
Gambar 4.4: Pengepasan (fitting) dengan kurva gaussian.....	45
Gambar 4.5: Plot data pelebaran dan persamaan garis untuk menentukan ukuran kristalit.....	46
Gambar 4.6: Hasil pengujian spektroskopi UV sampel kering.....	51
Gambar 4.7: Hasil pengujian spektroskopi UV pada sampel anil.....	53
Gambar 4.8: Hasil pengujian spektroskopi UV pada sampel pascahidrotermal....	55
Gambar 4.9: Contoh pembuatan Tauc Plot untuk mencari nilai E_g	57
Gambar 4.10 Perbandingan Voc dari sampel: a) A HT (0.09 M, ukuran kristalit 63,91 nm), b) B HT (0,18 M; 33,19 nm), dan c) C HT (0,36 M; 38,48 nm).....	60

Daftar Tabel

Tabel 4.1: Hasil perhitungan besar kristalit (dalam nm) dengan metode Scherrer	44
Tabel 4.2: Besar energi celah pita dari pengujian spektroskopi UV.....	51

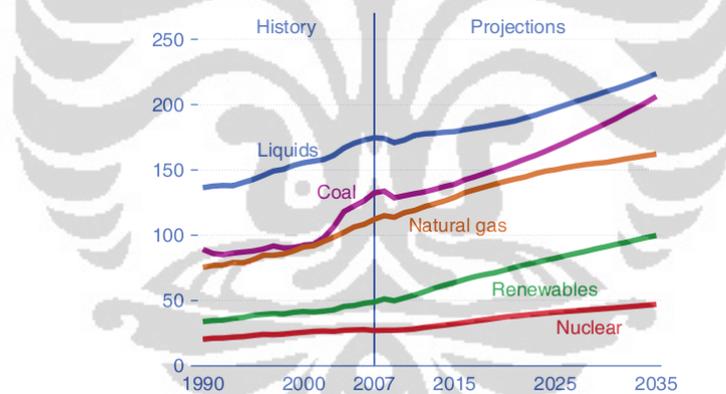


BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar belakang

Hingga kini, perkembangan industri dan teknologi telah mengakibatkan meningkatnya permintaan terhadap energi. Data dari energy information administration (EIA) Departemen Energi Amerika Serikat menyebutkan bahwa pada 2007, permintaan energi dunia mencapai 495 kuadriliun (ribu triliun, 10^{15}) british thermal unit (Btu) [1]. Tanpa perubahan pola penggunaan dan kebijakan, nilai tersebut akan membengkak menjadi 739 kuadriliun Btu, atau peningkatan hingga 49 persen. Sebagian besar permintaan tersebut dipenuhi oleh bahan bakar fosil, seperti ditampilkan pada Gambar 1.1. Jumlah permintaan energi tersebut banyak berasal dari luar negara-negara anggota organisasi kerja sama dan perkembangan ekonomi (OECD), terutama dari negara yang tengah mengembangkan industri secara luas seperti RRC dan India.



Gambar 1.1: Profil pemenuhan energi dunia [1]

Kecenderungan yang terjadi dewasa ini adalah timbulnya kesadaran masyarakat bahwa sumber energi dari bahan bakar fosil yang telah jamak digunakan adalah terbatas. Selain keterbatasan jumlah produksi, lokasi produksi yang terpusat di beberapa negara merupakan kendala yang dapat membuat harga energi menjadi semakin mahal. Kesadaran lingkungan hidup juga mendorong tren menurunnya permintaan bahan bakar tak-terbarukan yang cenderung mempercepat kerusakan lingkungan.

Bahan bakar tak-terbarukan yang berasal dari sisa makhluk hidup pada masa lalu tersebut terbakar menghasilkan berbagai gas rumah kaca. Hal tersebut dapat mengurangi kenyamanan manusia tinggal di muka bumi, bahkan menyebabkan anomali pada peristiwa cuaca di bumi. Pemerintah Republik Indonesia melalui kementerian energi dan sumber daya mineral (ESDM) telah mencanangkan target agar pada tahun 2020, kadar emisi karbon dapat diturunkan sebanyak 26% dari kadar yang ada pada tahun 2009 [2].

Solusi yang dirasa tepat untuk mengatasi pencemaran karbon di atmosfer adalah dengan memanfaatkan bahan bakar terbarukan. Energi yang terkandung pada air, angin, nuklir, maupun matahari dapat dimanfaatkan tanpa melalui proses pembakaran. Meskipun demikian, ketidakmerataan sumber daya air dan angin menjadi faktor pembatas pada aplikasinya untuk pembangkitan listrik, walaupun dua macam sumber energi ini merupakan kandidat kuat secara ekonomis untuk bersaing dengan bahan bakar tak-terbarukan. Energi nuklir mempersyaratkan rancang bangun bangunan pembangkit yang sangat aman dan mahal, pembuangan limbah radioaktif yang dapat berbahaya bagi makhluk hidup, juga aturan yang ketat mengenai sumber tenaga nuklir. Hal ini mau tidak mau membuat kita berpaling pada salah satu sumber energi yang tersedia di hampir seluruh muka bumi, yaitu matahari.

Setiap saat, matahari memancarkan energi ke seluruh tata surya, dengan 170.000 TW di antaranya mencapai bumi [3]. Negara-negara tropis seperti Indonesia mendapatkan keberuntungan menikmati sinaran matahari merata sepanjang tahun dibandingkan negara-negara di lintang tinggi. Energi terkandung dalam cahaya matahari dapat dimanfaatkan melalui setidaknya dua cara: pemanfaatan energi panas, atau pengubahan langsung menjadi energi listrik dengan menggunakan sel fotovoltaik (*photovoltaic/PV*).

Pemanfaatan sel PV telah berlangsung sejak dekade 1950-1960, dan pada mulanya dikembangkan untuk keperluan suplai tenaga listrik untuk kegiatan penjelajahan ruang angkasa. Hal ini disebabkan besarnya biaya yang diperlukan untuk pembuatan modul sel PV pada masa itu. Dengan perkembangan yang terus terjadi sejak saat itu, biaya sel PV terus menurun dan diprediksikan dapat turun mencapai dua atau satu sen dolar amerika per kWh dalam 20-30 tahun mendatang di Amerika Serikat [4]. Hal ini dengan catatan tidak ada perubahan kebijakan dalam rentang waktu tersebut.

Selain kendala biaya pembuatan dan investasi, ada berbagai hambatan lain yang membuat listrik tenaga matahari belum tersebar luas. Teknologi sel surya yang ada sekarang menuntut kualitas bahan baku yang sangat tinggi. Proses pemurnian silikon sebagai bahan baku sel PV memerlukan energi dan biaya tinggi. Pun dengan bahan baku sangat murni, sel PV lemah dalam pencahayaan tidak langsung/baur yang disebabkan permukaannya sangat mulus. Selain hal-hal yang telah disebutkan di atas, faktor lain yang juga menghambat kemajuan sel PV silikon adalah besarnya rekombinasi elektron dan lubang yang dihasilkan selama iluminasi. Hal ini terjadi karena besarnya doping pada sel PV silikon.

Salah satu hal yang diharapkan dapat menurunkan harga sel PV, serta mengatasi beberapa kekurangan sel PV generasi sebelumnya adalah pengembangan sel surya tersensitisasi zat pewarna (*dye-sensitised solar cell*, DSSC). Teknologi ini telah diteliti sejak setidaknya dekade 1960-an. Meskipun demikian, teknologi ini sebelumnya hanya menarik kalangan akademis terkait dengan efisiensi sel yang kecil. Sel PV jenis ini tidak mengalami kemajuan pesat sampai terbitnya publikasi dari O'Regan dan Grätzel pada 1991 yang dapat menghasilkan lonjakan efisiensi sel yang lebih besar dari sebelumnya.

DSSC berinti pada semikonduktor dengan energi celah (*band gap energy*, E_g) lebar seperti TiO_2 dan ZnO yang bersifat mesopori, dengan kekasaran tertentu. Semikonduktor tersebut disensitisasi oleh bahan pewarna (*dye*) yang berfungsi menyerap cahaya matahari dan menyuntikkan elektron ke semikonduktor dan mengalir ke beban. Pada sel, elektron diregenerasi oleh pasangan redoks dan proses kemudian berulang kembali [5].

Teknologi DSSC memiliki beberapa perbedaan fundamental dibandingkan dengan teknologi sel PV berbasis silikon yang telah lebih dipahami secara mendalam. Secara fisik, DSSC dapat dibuat transparan atau berwarna sesuai keperluan, sehingga baik untuk integrasi dengan bangunan. DSSC dapat pula mempergunakan substrat fleksibel seperti polimer (plastik). Dari segi kinerja, pada pencahayaan tak langsung seperti saat mendung atau di bawah atap, DSSC lebih baik daripada sel surya PV silikon.

Salah satu penunjang hal ini adalah sel bersifat dwi-muka (*bifacial*) sehingga penerangan dapat terjadi dari sisi manapun. Salah satu material yang diteliti pada awal perkembangan DSSC adalah seng oksida (ZnO). Material ini memiliki sifat elektronik seperti E_g dan pita konduksi (*conduction band*, CB) yang serupa dengan material TiO_2 (anatase) yang banyak dipergunakan pada DSSC. Meskipun stabilitas kimia ZnO lebih rendah dari TiO_2 (ZnO mudah bereaksi dengan asam maupun basa), ZnO memiliki sifat menarik di antaranya mobilitas elektron yang lebih tinggi daripada TiO_2 . Meskipun sifat ini berbeda, akan tetapi didapati bahwa sifat-sifat transpor elektron kedua material ini sangat mirip [6]. Hal yang juga penting adalah adanya kemudahan untuk memperoleh struktur nano ZnO (struktur wurtzite) dengan berbagai metode.

Struktur kristalin ZnO yang berupa *wurtzite* tidak memiliki pusat simetri dan memiliki pasangan elektromekanis yang besar, sehingga memiliki sifat piezoelektrik dan piroelektrik. Selain itu, energi celah pita ZnO tergolong lebar (3.37 eV) serta energi ikatan eksiton yang tinggi (60 meV) memungkinkan terjadinya emisi eksiton pada suhu ruang [7]. Pada ukuran yang kecil mendekati skala atomik, suatu material dapat memiliki sifat yang berbeda dari sifatnya pada ukuran ruah. Salah satunya, material pada skala nanometer memiliki kekhasan berupa luas permukaan yang besar pada permukaan yang sama daripada material pada skala ruah, atau dengan kata lain, lebih kasar.

Telah diketahui bahwa bahan pewarna/*dye* yang umum digunakan pada DSSC menjadikan semikonduktor berenergi celah lebar sensitif pada cahaya tampak. Akan tetapi, apabila *dye* melekat sebagai lapisan tebal pada permukaan rata, *dye* dalam menginjeksikan elektron. Padahal, injeksi elektron pada DSSC adalah tahapan awal yang menjadi kunci keberhasilan suatu sel. Hal ini tidak terjadi apabila lapisan *dye* hanya selapis pada permukaan rata, akan tetapi kemampuan menyerap cahaya menurun drastis pada susunan seperti ini. Sebagai kompromi akan kedua hal tersebut, permukaan material nano memungkinkan menempelnya lebih banyak *dye* pada permukaan substrat yang sama, dengan tetap mempertahankan penyusunan selapis/monolayer [8].

1.2 Perumusan masalah

Proses yang dipergunakan untuk mendapatkan struktur ZnO yang sesuai untuk pengubahan energi dari matahari menjadi energi listrik sejauh ini masih terus berkembang. Proses yang banyak dipergunakan antara lain adalah proses sol-gel yang dijabarkan oleh Tokumoto dkk [9] dan proses presipitasi oleh Meulenkamp

[10] yang mengambil dasar dari proses sol-gel yang dikerjakan Spanhel & Andersen [11]. Proses ini relatif praktis dan mempergunakan bahan-bahan yang aman yaitu seng asetat dan bahan alkali hidroksida, serta berbiaya relatif rendah.

Meskipun demikian, ukuran partikel nano yang dihasilkan melalui proses ini terbatas hingga ukuran kecil yang masih di bawah 10 nm [10, 12]. Sejauh ini, partikel berukuran di bawah 10 nm dapat menghasilkan sampai dengan 7,5% efisiensi keseluruhan [13]. Sementara ukuran yang besar sekitar 100 nm menghasilkan efisiensi di bawah 2% [14], dengan ketebalan yang hampir serupa. Sampai saat ini, efisiensi terbaik yang mencapai lebih dari 10% masih didapatkan dari partikel yang berukuran pada kisaran 10-20 nm [15, 16].

Proses pascahidrotermal yang akan diterapkan kepada partikel nano telah didapati dapat memperbesar ukuran. Hal ini sebelumnya telah penulis teliti sebelumnya, dan memberikan kenaikan ukuran yang signifikan [17]. Dengan demikian, diharapkan partikel nano yang dihasilkan dari metode presipitasi yang relatif mudah yang telah dilakukan oleh Meulenkamp dapat mengalami peningkatan ukuran dengan perlakuan pascahidrotermal. Peningkatan ukuran partikel ini, selanjutnya diharapkan dapat meningkatkan kinerja konversi energi matahari menjadi energi listrik dari sel PV yang dibuat.

1.3 Tujuan penelitian

- 1) Pembuatan partikel nano ZnO dengan sifat-sifat yang mendekati TiO_2 untuk aplikasi DSSC, antara lain memiliki energi celah pita yang lebar, serta berukuran antara 10 - 100 nm.
- 2) Sintesis kristal nano ZnO dengan metode presipitasi larutan *non-aqueous* senyawa Zn^{2+}

- 3) Mengamati pengaruh perlakuan panas dan tekanan berupa anil dan hidrotermal pada kristal nano ZnO yang dihasilkan
- 4) Karakterisasi sifat-sifat kristal nano ZnO dan kemungkinan integrasi kristal nano tersebut pada DSSC.

1.4 Ruang lingkup penelitian

Metode yang dipergunakan oleh Spanhel [11] yang telah disimplifikasi oleh Meulenkamp [10] adalah metode pembuatan nanopartikel ZnO yang relatif mudah dan sederhana. Metode tersebut, dengan peniadaan refluks pada pelarutan, adalah basis dari penelitian ini. Beberapa modifikasi yang penulis lakukan terkait keterbatasan penulis adalah proses untuk mendapatkan serbuk dari larutan dengan cara pengeringan di udara pada suhu rendah. Terkait dengan penelitian sebelumnya, pada penelitian ini dipergunakan teknik pascahidrotermal untuk meningkatkan keteraturan internal dari serbuk ZnO yang diperoleh agar didapatkan ukuran kristalit yang lebih besar.

Penelitian ini dapat mengambil pembuatan partikel nano ZnO dengan proses presipitasi garam seng organik dengan bantuan basa dalam pelarut non-air. Senyawa seng yang dipergunakan adalah senyawa seng asetat dihidrat, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, yang dipergunakan secara meluas [9,10,11,18]. Basa yang dipergunakan adalah natrium hidroksida, NaOH, yang pada pelarut non-air seperti etil alkohol akan bereaksi dengan seng asetat menjadi seng oksida, ZnO [19]. Pada penelitian ini, variasi diberikan pada konsentrasi NaOH, agar dapat diamati pengaruh apa yang diberikan oleh konsentrasi basa yang berbeda pada partikel ZnO yang dihasilkan. Parameter kontrol pada penelitian ini adalah konsentrasi seng asetat, dan suhu pencampuran.

Pada endapan yang dihasilkan dilakukan proses pencucian untuk menghilangkan sisa produk reaksi. Sebagian dari endapan produk reaksi kemudian diberikan perlakuan pemanggangan/anil pada temperatur dan waktu yang ditentukan, dan sebagian dari partikel yang telah diproses anil diberikan perlakuan hidrotermal pada autoklaf, dengan temperatur dan waktu yang telah ditentukan.

Hal yang diamati pada hasil dari proses ini adalah karakteristik energi celah pita yang didapatkan dari interpretasi hasil pengujian absorbansi sinar UV dan cahaya tampak, serta besarnya ukuran kristalit pada setiap proses dengan pengolahan data hasil pengujian difraksi sinar-X.

Berangkat dari hasil pengujian tersebut, partikel yang karakteristiknya memenuhi kriteria untuk penggunaan DSSC akan difabrikasi menjadi sel PV. Pengujian pada sel PV terkait tegangan dan arus, serta daya dan efisiensi akan dikaitkan dengan karakteristik partikel nano ZnO yang dihasilkan, dengan proses yang dilakukan untuk mendapatkan partikel tersebut. Dengan demikian, diharapkan dapat terlihat bkorelasi antara proses dengan karakteristik sel yang dihasilkan.

Sepanjang pengetahuan penulis, variasi pada konsentrasi NaOH belum pernah dilakukan. Konsentrasi yang bervariasi kemungkinan akan memberikan pengaruh pada ukuran kristalit maupun tingkat kristalinitas ZnO awal, sebelum dilakukan proses pascahidrotermal. Pun untuk DSSC berbasis partikel nano ZnO, belum penulis dapati DSSC yang mempergunakan partikel nano ZnO yang dihasilkan dengan cara presipitasi.

1.5 Sistematika Penulisan

Penulisan karya tulis ini dibagi menjadi 5 bab. Bab Pertama akan berisi tentang hal-hal yang mendasari penulis memilih tema ini, juga bagaimana posisi penelitian ini di peta penelitian terkait. Pada bab pertama juga dituangkan apa-apa yang ingin penulis capai dengan penelitian ini.

Bab Kedua akan berfokus pada studi literatur dan dasar-dasar teori yang terkait dengan penelitian. Dibahas pada bab ini adalah hal-hal berkaitan dengan partikel nano seng oksida, juga tentang sel surya yang diharapkan menjadi aplikasi dari material yang dihasilkan. Tidak lupa proses karakterisasi pada material juga dibahas pada bab ini.

Metode penelitian akan dibahas secara mendalam pada Bab Ketiga. Prosedur-prosedur yang dikerjakan, peralatan dan bahan yang diperlukan, serta tempat penelitian dijabarkan pada Bab Ketiga ini.

Hasil dari penelitian akan didiskusikan pada Bab Keempat, dengan perhitungan serta analisis akan dibahas pada bab tersebut. Terakhir, keseluruhan penelitian akan disimpulkan pada bab terakhir atau Bab Kelima.

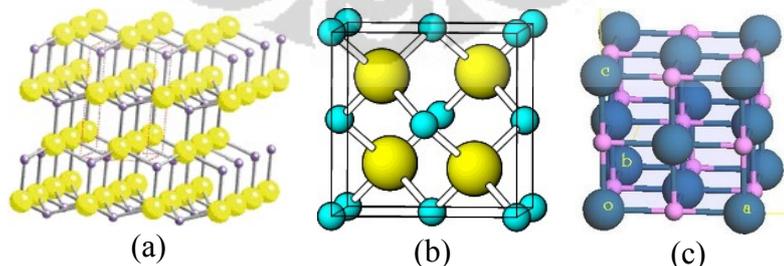
BAB 2

TEORI PENUNJANG

2.1 Seng Oksida

Seng oksida, yang dapat kita temui sehari-hari berupa serbuk putih tak-berbau yang tak dapat larut dalam air dan alkohol, adalah senyawa kimia anorganik dengan rumus kimia ZnO. Sebagai salah satu material keramik, ZnO memiliki titik lebur yang mencapai 1977 °C, meskipun ZnO akan terlebih dulu mengalami dekomposisi pada suhu mendekati titik leburnya. Walaupun termasuk material keramik, ZnO tidak tergolong material keras, dengan nilai kekerasan hanya 4,5 pada skala kekerasan relatif Mohs. Material ini dikenal juga dengan sebutan *zinc white*, atau dalam bentuk mineralnya berupa zinkit (*zincite*).

ZnO dapat mengkristal menjadi dua jenis struktur yaitu heksagonal dan kubik. Struktur heksagonal seng oksida dikenal sebagai struktur *wurtzite*, sedangkan struktur kubik terbagi menjadi dua yaitu struktur kubik seng blenda dan struktur garam batu serupa dengan natrium klorida. Struktur yang paling stabil pada keadaan lingkungan ruang dari ZnO adalah struktur heksagonal / wurtzite. Struktur kubik seng blenda hanya dapat menjadi stabil apabila ditumbuhkan pada medium yang memiliki struktur kubik juga, sedangkan struktur kubik garam batu sangat jarang ditemui kecuali pada tekanan sekitar 10 GPa. Struktur-struktur ini diberikan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1: Struktur kristal ZnO, (a) struktur wurtzite, (b) struktur seng blenda (*zinc blende*), dan (c) garam batu (rocksalt) [20]

Struktur kristal seng oksida wurtzite dan seng blenda memiliki beberapa keunikan yaitu ketiadaan simetri inversi yang memunculkan sifat piezoelektrisitas pada kedua struktur kristal tersebut, dan sifat piroelektrisitas pada struktur wurtzite. Selain itu, seng oksida diketahui memiliki sifat konduktivitas termal yang baik dengan nilai konduktivitas mencapai $1,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. ZnO juga memiliki koefisien muai yang rendah yaitu $6,5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ pada a_0 dan $3,0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ pada c_0 . Sifat lain dari material ZnO adalah konstanta dielektriknya yang cukup baik yaitu 8,656. Sedangkan untuk indeks refraksi, kristal ZnO menunjukkan angka yang cukup besar yaitu 2,008.

Parameter kisi pada struktur heksagonal wurtzite seng oksida memiliki nilai $a = b = 0,3296 \text{ nm}$ dan $c = 0,52065 \text{ nm}$ [16]. Nilai a mewakili bidang alas, sedangkan notasi c pada arah basal. Pembagian antara c dengan a menghasilkan nilai 1,580 yang mendekati nilai rasio $c/a = 1,633$ pada struktur *hexagonal close pack* yang ideal. Selain itu, ciri lain dari struktur ZnO adalah permukaan basalnya yang polar namun, tidak seperti permukaan polar lainnya yang cenderung membentuk faset atau mengalami rekonstruksi permukaan, permukaan polar ZnO bersifat rata secara atomik, stabil, dan tidak mengalami rekonstruksi. Kepolaran permukaan ini didapatkan dari ion bermuatan di permukaan yang menghasilkan permukaan $\text{Zn} - (0001)$ yang bermuatan positif dan $\text{O} - (000\bar{1})$ yang bermuatan negatif. Konfigurasi seperti ini menghasilkan momen dipol yang normal dan polarisasi spontan, bersamaan dengan adanya divergensi pada energi permukaan. Kristal ZnO sendiri memiliki tiga arah yang ke arah tersebut pertumbuhan cenderung lebih cepat terjadi yaitu arah $\pm[0001]$, arah $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ ($\pm[2\bar{1}\bar{1}0], \pm[\bar{1}2\bar{1}0] \pm [\bar{1}\bar{1}20]$), serta pada arah $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ ($\pm[01\bar{1}0], \pm[\bar{1}\bar{1}00], \pm[10\bar{1}0]$).

Energi celah pita (*band gap energy*, E_g) seng oksida, yang menggambarkan konduktivitas elektronik suatu material, berada pada kisaran 3,2-3,4 elektron volt (eV) [21, 22]. Dengan demikian, seng oksida dapat digolongkan kepada material semikonduktor dengan energi celah yang besar. Pengaruh dari besarnya E_g antara lain adalah besarnya tegangan yang diperlukan untuk mengubah material menjadi penghantar listrik, kemampuan untuk bertahan di bawah medan listrik yang kuat, noise elektronik yang rendah, serta kemampuan beroperasi di suhu dan daya tinggi. Besarnya E_g pada seng oksida masih dapat dimanipulasi pada kisaran 3-4 eV dengan pemberian senyawa magnesium oksida ataupun kadmium oksida. Sebagai semikonduktor, seng oksida sebagian besar dapat dikategorikan menjadi tipe “n”, bahkan tanpa unsur tambahan/doping. Mobilitas elektron pada senyawa ini mencapai $2.000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ dan mobilitas hole yang relatif rendah berkisar $5\text{-}30 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [21].

Energi ikatan eksiton pada ZnO mencapai angka 60 meV yang jauh lebih besar daripada energi kalor pada suhu ruang yang hanya 25 meV. Hal ini mengakibatkan dapat terjadinya emisi eksitonik bahkan pada suhu ruang. Elektron dan lubang yang terpisah lebih tidak stabil dan dapat terjebak di pita-pita energi dari material. Energi ikatan ZnO yang tinggi mencegah elektron dan lubang terpisah. Dengan demikian, proses emisi eksitonik atau yang efisien dapat terjadi pada ZnO pada suhu ruang atau lebih tinggi lagi. Sifat seperti ini akan menguntungkan apabila diterapkan untuk penggunaan material optoelektronik.

Material seng oksida telah dikenal sejak lama, dan selama ini banyak digunakan dengan memanfaatkan sifat-sifatnya antara lain reaktivitas yang baik, indeks refraksi yang tinggi, penghantaran kalor yang baik, serta anti bakteri dan melindungi dari sinar ultra violet. Penggunaannya meluas dari industri karet dan ban, industri beton, sebagai pigmen, dan pada kegunaan medis. ZnO pada industri

karet dapat membantu vulkanisasi karet yang memberikan kekakuan pada karet, selain itu senyawa tersebut juga memberikan peningkatan pada hantaran kalor yang memberikan keamanan pada ban yang berputar dan bergesekan dengan muka jalan. Pada industri beton, ZnO digunakan untuk mengurangi waktu proses, serta memberikan ketahanan dari air dan kelembaban. Sebagai pigmen, seng oksida memberikan warna putih yang kurang pekat daripada warna putih yang dihasilkan dari pigmen titanium oksida. Sedangkan, kegunaan di dunia medis dari ZnO antara lain adalah sebagai losion calamine (dicampurkan dengan oksida besi) untuk kulit, sebagai pelindung sinar matahari/sunscreen, serta dapat memiliki sifat deodoran dan anti bakteri pada partikel yang halus, meskipun tidak pada partikel ruah.

2.2 Nanopartikel seng oksida

Skala nanometer memberikan banyak peluang yang baru. Telah disebutkan pada subbab 2.1, seng oksida dapat memiliki sifat penghilang bau dan anti bakteri pada ukuran partikel yang halus, akan tetapi tidak pada partikel ruah yang berukuran lebih besar. Perubahan sifat ini hanyalah satu dari berbagai kemungkinan yang dapat terjadi dengan mengecilnya ukuran partikel suatu material, khususnya seng oksida.

Material pada skala nanometer memiliki rasio luas permukaan terhadap volume yang jauh lebih besar dibandingkan pada skala ruahnya. Dengan demikian, pada reaksi yang terjadi di permukaan partikel, reaksi dapat terjadi lebih intensif. Hal ini memberikan keuntungan berupa berkurangnya kuantitas yang diperlukan untuk keperluan tertentu dapat. Hal ini berimbas pada perbaikan efisiensi secara umum, terutama pada penggunaan ZnO sebagai katalisator.

Salah satu hal krusial yang dapat diraih dengan memperkecil ukuran ZnO sampai ke skala nanometer adalah terkait dengan perbaikan rekombinasi eksitonik pada ZnO. Hal ini terkait dengan besarnya energi dari fonon optik longitudinal yang mencapai 72 meV. Eksiton yang bebas dapat dengan mudah terionisasi dengan proses penghamburan dari fonon optik longitudinal. Kekuatan dari fonon ini sendiri dapat dikurangi seiring dengan pengecilan ukuran dari ZnO. ZnO sendiri menyerap kuat foton dengan energi lebih besar dari energi celah pita [21]

Selain itu, ZnO juga dipergunakan sebagai sensor gas. Penggunaan ZnO pada bidang ini cukup luas terutama dikarenakan harga yang murah dan ukuran yang kecil. ZnO dapat menjadi sensor gas dikarenakan kemampuannya mengadsorpsi oksigen di atmosfer pada permukaan oksida tersebut. Hal ini akan mengeluarkan elektron dari material semikonduktor yang mengakibatkan perubahan kerapatan pembawa muatan serta konduktivitas. Adanya gas-gas pereduksi, seperti H₂S dan NH₃, atau gas oksidator mengubah keseimbangan adsorpsi oksigen yang pada akhirnya mengubah tingkat konduktivitas. Mengingat reaksi ini berlangsung di permukaan, penggunaan partikel nano yang memiliki luas permukaan lebih besar diharapkan dapat meningkatkan performansi dari sensor yang dibuat dengan semikonduktor ini [23]. Sensor yang mempergunakan ZnO selain untuk gas-gas pereduksi dan oksidator juga telah digunakan untuk mendeteksi elpiji dan etanol. [24] Aplikasi deteksi yang lain adalah untuk deteksi cahaya ultraviolet. Detektor yang terbuat dari ZnO diketahui memiliki respons terhadap cahaya yang cepat. [25]

Sebagai material yang dikategorikan “secara umum diketahui aman” (GRAS) [26] oleh *Food and Drugs Agency* (semacam Badan Pengawas Obat dan Makanan, BPOM) di Amerika Serikat, penggunaan ZnO di bidang medis juga telah diselidiki. Beberapa temuan menunjukkan hasil yang positif. Sifat anti bakteri

yang dimiliki ZnO didapati merupakan imbas dari adanya spesi oksigen yang reaktif di permukaan molekul ZnO [27]. Keuntungan ini, seperti halnya fenomena lain yang terjadi di permukaan, diharapkan dapat membaik seiring semakin luasnya permukaan material pada skala nano. Berdasarkan sifat anti mikroba ini, ZnO yang berukuran partikel halus telah diujicobakan pada bahan katun dan menunjukkan hasil yang positif pada bakteri *Staphylococcus aureus* dan *Escherichia coli*. Hasil ini didapatkan tanpa mengurangi sifat mekanis secara signifikan [28].

Selain sifat anti bakteri, sifat lain yang dipergunakan untuk aplikasi medis adalah adanya emisi hijau saat dieksitasi dengan cahaya ultraviolet. Emisi hijau ini dimanfaatkan untuk memberikan tanda pada sel. Sifat ini sedikit terkendala sifat ZnO yang mudah larut dalam air, yang merupakan komponen terbesar tubuh manusia. Hal ini dapat diatasi dengan memberikan perlindungan berupa 'kulit' silika [29].

ZnO, dengan *doping* unsur-unsur dari golongan IIIA (B, Al, In, Ga), dan IVA (Pb, Sn) maupun unsur lain seperti Nb, memiliki sifat transparan dan menghantarkan listrik [30, 31]. Sifat ini dimanfaatkan untuk melapisi bahan transparan seperti kaca dan polimer-polimer yang menyerupai kaca untuk keperluan seperti isolasi panas, atau sebagai salah satu penyusun sel surya berupa lapisan oksida konduktif transparan.

Kegunaan lain yang juga menarik adalah pada konversi energi, terutama dari energi cahaya matahari langsung menjadi listrik [7]. Cara kerja dari sel surya yang mempergunakan ZnO sebagai semikonduktor tidaklah sama sepenuhnya dengan sel surya yang jamak ada di saat ini. Hal ini terkait sifatnya yang merupakan

semikonduktor dengan energi celah pita yang besar. Oleh karena itu, perlu teknik khusus untuk dapat memaksimalkan ZnO sebagai bahan semikonduktor untuk sel surya. Teknik tersebut adalah dengan sel surya tersensitisasi pewarna.

Semikonduktor untuk sel surya disyaratkan memiliki energi celah pita yang lebar, mobilitas pembawa muatan yang tinggi, dan memiliki luas permukaan yang besar pada film yang dihasilkan agar didapatkan sensitisasi dan pengubahan energi yang efisien, yang artinya harus berupa film dari struktur nano [31]. ZnO nampaknya memiliki sifat-sifat yang sesuai dengan persyaratan ini. Selain itu, untuk kegunaan sebagai semikonduktor tidak diperlukan *doping* yang mestinya mempermudah proses pembuatan ZnO yang sesuai untuk sel surya tersensitisasi pewarna.

Penggunaan ZnO sebagai bahan semikonduktor pada sel surya tersensitisasi pewarna bahkan berawal pada awal dekade 1970-an, dengan bahan pewarna yang digunakan saat itu adalah klorofil [32]. Meskipun demikian, baru pada awal 1990-an didapatkan sel surya tersensitisasi pewarna dengan efisiensi yang cukup baik [33] yang berbasiskan semikonduktor berupa oksida titanium. ZnO sendiri, sebagai bahan semikonduktor untuk sel surya jenis ini, menjadi oksida pilihan kedua yang sifatnya menyerupai TiO₂ anatase berupa besarnya energi celah pita pada kisaran 3,2 eV, juga posisi tepian pita konduksi dan, secara umum, struktur pita energi yang mirip. Kedua oksida ini juga stabil, dan tidak beracun yang relatif aman untuk kontak dengan manusia [34, 35, 36].

2.3 Pembuatan nanopartikel dengan metode presipitasi

Partikel nano dapat didefinisikan sebagai sebuah struktur pada skala nanometer yang memiliki dimensi nol, atau menyerupai titik. Untuk mendapatkan partikel nano secara umum dapat menggunakan dua jalan yaitu memperkecil dari partikel berukuran besar (*top-down*) ataupun menyusun partikel nano dari skala atomik

(*bottom-up*). Pengecilan ukuran dapat dilakukan dengan berbagai cara antara lain dengan metode penggilingan (*milling/attrition*), proses perlakuan panas dan pendinginan cepat secara berulang, maupun litografi. Sedangkan penyusunan atom menjadi partikel dapat mempergunakan cara nukleasi homogen dari fasa cair maupun gas atau uap, nukleasi heterogen pada substrat, segregasi fasa dengan proses anil, reaksi kimia pembatas, dan sebagainya.

Proses yang lebih banyak dikerjakan adalah proses *bottom-up*, dengan kemudahan mengendalikan sifat-sifat partikel seperti bentuk, ukuran dan distribusi ukuran, dan sebagainya menjadi alasan utama. Secara umum, proses penyusunan atom dapat dibagi menjadi dua golongan besar berdasarkan pendekatannya, yaitu pendekatan kesetimbangan termodinamika, serta pendekatan kinetika. Pada sintesis dengan pendekatan kesetimbangan termodinamika, proses yang terjadi berturut-turut adalah terjadinya keadaan lewat jenuh, pembentukan inti atau nukleasi, dan pertumbuhan lanjutan. Sementara pada pendekatan kinetika, pembentukan partikel nano dapat terjadi baik dengan membatasi jumlah prekursor yang tersedia untuk pertumbuhan, atau menjalankan proses pada tempat yang terbatas seperti sintesis dengan aerosol.

Proses kimia basah tergolong dalam pembuatan partikel nano dengan pendekatan *bottom-up*. Pada proses ini dapat dipergunakan parameter temperatur tinggi maupun rendah sesuai dengan keperluan. Penggunaan temperatur yang lebih rendah, bagaimanapun lebih disukai terutama karena penggunaan energi yang lebih kecil. Proses kimia yang dilakukan pada temperatur relatif rendah ini sering dinamakan proses *chimie douce* (kimia lunak). Proses ini mensyaratkan prekursor yang tepat agar produk reaksi yang tepat bisa didapatkan tanpa memerlukan suhu yang tinggi. Termasuk dalam metode kimia lunak untuk

mendapatkan partikel nano ZnO antara lain adalah metode pembakaran [37], sonikasi [38], hidrotermal [39], chemical bath deposition [40], metode kimia larutan [9, 11, 18], serta metode presipitasi [10, 19].

Proses pembuatan nanopartikel ZnO dari gel koloid dengan prekursor larutan seng asetat telah dilakukan Spanhel [11] dan Tokumoto, dkk [9]. Proses ini secara garis besar dapat dinyatakan sebagai pelarutan seng asetat pada etanol panas, dan perlakuan refluks dengan pencegahan terhadap masuknya kelembaban dari udara, serta reaksi dengan alkali hidroksida. Proses ini dimodifikasi oleh Meulenkamp [10], dengan peniadaan proses refluks setelah pelarutan seng asetat.

Keduanya menunjukkan bahwa prekursor yang terlibat kemungkinan adalah seng asetat. Prosedur yang dikerjakan Meulenkamp yang mempergunakan pelarut keluarga alkanol telah dikonfirmasi menghasilkan ZnO, dan bukan Zn(OH)₂ yang akan didapatkan apabila mempergunakan larutan air [19]. Reaksi pembentukan ZnO dari ZnAc₂ dalam pelarut keluarga alkanol akan berlangsung mengikuti Persamaan 2.1 berikut ini.



Untuk mendapatkan nanopartikel ZnO, dalam penelitian ini akan diadopsi proses yang telah dilakukan oleh Meulenkamp, dengan harapan didapatkan nanopartikel ZnO berukuran sekitar 2-7 nm. Hal ini didasarkan pada partikel nano TiO₂, yang telah didapati bahwa ukuran partikel nano yang optimum untuk penggunaan DSSC, berada pada kisaran 10-20 nm [13]. Proses yang telah dikerjakan Meulenkamp tersebut tergolong sederhana untuk dapat dilakukan di laboratorium kecil. Diharapkan partikel yang disintesis dengan metode ini apabila diproses lebih lanjut dengan pemanggangan dan pascahidrotermal pada suhu 150 derajat celsius akan mengalami perbaikan ukuran partikel. Penelitian yang telah penulis

lakukan sebelumnya mendapati bahwa ukuran partikel nano dapat ditingkatkan dengan perlakuan tersebut. Diharapkan partikel ZnO yang diberi perlakuan pascahidrotermal dapat memiliki ukuran yang lebih besar. Dengan ukuran partikel yang lebih besar, kinerja DSSC yang dihasilkan diharapkan akan menunjukkan kecenderungan peningkatan seperti pada penelitian penulis sebelumnya.

Sepanjang pengetahuan penulis, variasi pada konsentrasi NaOH untuk mendapatkan partikel nano ZnO belum pernah dilakukan sebelumnya. Konsentrasi yang bervariasi kemungkinan akan memberikan pengaruh pada ukuran kristalit maupun tingkat kristalinitas ZnO awal, sebelum dilakukan proses pascahidrotermal. Demikian pula untuk DSSC berbasis partikel nano ZnO, penulis belum mendapati DSSC yang mempergunakan partikel nano ZnO hasil dari proses presipitasi.

2.4 Sel surya tersensitisasi pewarna

2.4.1 Pengubahan energi dari cahaya matahari

Cahaya sebagai suatu entitas dapat didefinisikan sebagai gelombang dan/atau sebagai partikel. Sifat inilah yang mendasari adanya energi pada cahaya matahari. Sesuai dengan salah satu hukum kekekalan energi, energi dapat diubah menjadi bentuk-bentuk yang lain. Atas logika inilah pengembangan sel surya fotovoltaik bermula, bahwa energi dari cahaya matahari akan diubah secara langsung menjadi energi listrik.

Fenomena fotovoltaik, atau munculnya listrik akibat cahaya pertama kali ditemukan secara tidak sengaja. Saat itu, kejadian yang diamati berupa meningkatnya konduktansi elektroda pada saat diberikan sinar. Kejadian ini

diamati oleh Alexandre E. Becquerel pada Tahun 1839 tersebut dianggap sebagai penemuan awal fotovoltaiik. Penjelasan tentang dua sifat cahaya sendiri baru dikemukakan oleh Einstein pada 1904.

Fenomena fotovoltaiik sendiri banyak ditemukan pada material semikonduktor, atau material yang memiliki sifat pertengahan antara penghantar listrik seperti logam pada umumnya dan bukan penghantar listrik. Secara kuantitatif digunakan sifat konduktivitas (dilambangkan dengan σ), dengan semikonduktor didefinisikan sebagai material dengan konduktivitas menengah dengan $10^4 > \sigma > 10^{-8}$ [41]

Elektron di dalam suatu material berdiam di tempat-tempat tertentu dengan energi tertentu pula. Tempat tersebut, sering disebut dengan pita energi, terbagi menjadi dua yaitu pita konduksi (tempat di mana elektron bebas bergerak) dan pita valensi (tempat di mana elektron dalam keadaan terikat). Jarak antara pita konduksi dan pita valensi adalah daerah dengan keadaan tidak adanya energi yang diperbolehkan untuk didiami elektron. Daerah ini disebut dengan celah pita atau band gap. Pada konduktor listrik, jarak antara kedua pita ini sangat kecil atau bahkan tidak ada, dikarenakan kedua pita energi berimpitan, akan tetapi pada semikonduktor dan isolator listrik, celah ini memiliki nilai tertentu. Sebagai konvensi, material semikonduktor adalah material yang memiliki celah tidak melebihi batas 4 eV. Lebih dari itu, suatu material dikategorikan sebagai isolator listrik. Semikonduktor sendiri dapat dikategorikan sebagai semikonduktor dengan celah pita lebar apabila lebar celah pita tersebut melebihi 2 eV.

Sel surya adalah suatu perangkat yang memiliki kemampuan mengubah energi cahaya matahari menjadi energi listrik dengan mengikuti prinsip fotovoltaiik tersebut. Sel surya adalah salah satu aplikasi yang umumnya mempergunakan

material semikonduktor. Perkembangan sel surya sendiri meningkat seiring kebutuhan untuk energi pada misi ruang angkasa. Penggunaan energi matahari dipilih antara lain karena kepraktisannya untuk keperluan di ruang angkasa, meskipun efisiensi modul (kumpulan sel) surya tersebut masih rendah. Satelit buatan Amerika Serikat bernama “Vanguard I” tersebut menjadi yang pertama mempergunakan sel surya sebagai penyedia energi untuk radio komunikasi di ruang angkasa pada 1958. Satelit tersebut menjalani misi selama 8 tahun yang merupakan suatu pencapaian yang luar biasa pada masa itu. Sejak saat itu, pengembangan satelit dan perjalanan ruang angkasa tidak dapat dipisahkan dari penggunaan sel fotovoltaik sebagai salah satu sumber energinya.

Meski demikian, perkembangan sel surya tidak secara otomatis meningkat setelah keberhasilan penggunaannya pada misi tersebut. Hal ini dikarenakan sulitnya bahan, serta ongkos produksi secara umum yang tinggi. Hal ini dikarenakan sel fotovoltaik pada masa itu, dan masih terus berlaku hingga kini, mempergunakan bahan baku silikon yang sama dengan industri semikonduktor. Penggunaan bahan semikonduktor yang sama ini di satu sisi merupakan suatu keuntungan, dikarenakan pengetahuan tentang bahan tersebut telah cukup mendalam. Akan tetapi, bahan baku yang sama tersebut harus ditebus dengan harga yang tinggi terkait tingginya grade material yang diperlukan. Meskipun demikian, berbagai penelitian akhirnya dapat menurunkan biaya produksi sel surya padat (solid-state) sembari meningkatkan efisiensinya secara signifikan. Termasuk di antaranya adalah kemungkinan mempergunakan silikon polikristalin maupun amorf alih-alih silikon monokristalin yang mahal. Hal ini memungkinkan peningkatan produksi, sehingga penggunaannya pun meningkat secara pesat, dengan sebagian besar sel surya kini adalah sel surya padat berbasis silikon.

Prinsip dasar dari sel surya adalah pemanfaatan energi berupa paket-paket foton dari matahari. Energi tersebut, apabila sesuai besarnya akan dapat mengusir elektron dari pita valensi material semikonduktor menuju ke pita konduksi, menyebabkan elektron bebas untuk bergerak. Elektron kemudian disalurkan melewati sirkuit/beban listrik sebelum bergabung kembali dengan lubang yang ditinggalkannya.

Proses rekombinasi secara spontan akan terjadi, mengingat secara termodinamik, menyatunya elektron dan hole adalah keadaan stabil. Meskipun demikian, secara kinetika reaksi ini tidak begitu cepat. Apabila elektron yang lepas dan belum kembali tersebut dapat segera ditangkap dan dipaksa melewati suatu rangkaian dalam waktu yang lebih cepat, maka terjadilah aliran listrik. Hal inilah yang dimanfaatkan oleh sel surya, untuk menghasilkan listrik dari matahari.

2.4.2 Sel surya tersensitisasi pewarna

Proses produksi sel surya silikon merupakan proses yang memakan biaya dan energi tinggi. Hal ini secara tidak langsung membuat energi netto (selisih antara energi yang dihasilkan dengan energi yang diperlukan untuk memperolehnya) relatif kecil. Selain itu, dengan teknologi yang ada, ada kendala-kendala yang tetap tidak dapat diatasi oleh sel surya silikon. Beberapa kendala tersebut antara lain adalah penurunan efisiensi pada kondisi pencahayaan tidak langsung atau baur, serta terbatasnya penggunaan sebagai sel surya terintegrasi bangunan (*building-integrated photovoltaic*, BIPV). Padahal, salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk memaksimalkan pengubahan energi matahari adalah dengan mengintegrasikannya pada gedung dan bangunan lainnya.

Hal lain yang menjadi kendala penggunaan sel surya silikon secara ekstensif adalah kendala bobotnya. Silikon untuk membuat sel surya harus cukup tebal untuk membuat sebuah sel. Hal ini dikarenakan sifat dari silikon sendiri yang merupakan semikonduktor tidak langsung, yaitu semikonduktor yang pemisahan antara pita valensi dan pita konduksinya tidak tepat berhadapan. Untuk mengatasi hal ini diperlukan ketebalan yang cukup untuk memperoleh sel yang berkinerja baik. Dengan demikian, tidak dapat dibuat sel surya silikon yang tipis sehingga ada bobot yang besar yang harus ditanggung struktur. Untuk itu perlu dilakukan upaya alternatif untuk mengatasi kendala-kendala pada sel surya silikon ini.

Pada awal dekade 1990-an, Michael Graetzel dan Brian O'Regan memperkenalkan konsep yang lain sama sekali dengan konsep sel surya silikon yang telah matang selama ini. Konsep yang ditawarkannya meniru prinsip dari fotosintesis tumbuhan hijau [33]. Sel surya ini mempergunakan proses sensitisasi cahaya pada panjang gelombang tertentu. Proses ini diterjemahkan menjadi digunakannya bahan pewarna (*dye*) untuk menyerap sebanyak mungkin energi dari matahari untuk dikonversi menjadi eksiton, berupa pasangan elektron dan lubang/hole yang tereksitasi. Pasangan ini kemudian bergerak menuju semikonduktor untuk dipisahkan, dengan elektron berpindah ke beban. Elektron kemudian bergerak kembali ke sel untuk kembali ke keadaannya yang stabil, yaitu bersatu kembali dengan hole. Elektron yang lepas dari bahan pewarna dicegah untuk kembali karena bahan pewarna segera mendapat pasokan elektron dari elektrolit redoks.

DSSC sebagai sebuah sel surya yang berbeda memiliki komponen yang lain daripada sel surya silikon. Secara garis besar, komponen pada DSSC dapat dibagi menjadi empat komponen utama. Komponen pertama adalah substrat, yang merupakan tempat melekatnya material-material DSSC, juga memberi perlindungan pada inti penghasil listrik berupa semikonduktor oksida logam

berenergi celah pita lebar yang dilapisi selapis (*monolayer*) bahan pewarna. Substrat ini berupa material kaca atau bahan lain yang secara optik transparan yang diberikan perlakuan sedemikian sehingga dapat menghantarkan listrik. Komponen kedua adalah *sensitizer* yang umumnya berupa bahan pewarna baik pewarna anorganik seperti turunan kompleks organo-rutenium maupun pewarna organik dari tumbuhan yang mengandung antosianin. Pewarna ini yang akan dieksitasi oleh foton dan akan menyuntikkan elektron ke semikonduktor untuk kemudian dialirkan ke sirkuit. Komponen ketiga berupa elektrolit yang pada mulanya berupa pasangan redoks berfasa cair, meskipun tidak menutup kemungkinan dipergunakannya pasangan redoks padat. Pasangan redoks ini berfungsi memberikan suplai elektron pada bahan pewarna yang telah tereksitasi. Komponen terakhir adalah semikonduktor oksida logam berenergi celah pita lebar.

Semikonduktor untuk DSSC harus disensitisasi oleh pewarna. Alasan yang mendasari pentingnya pewarna pada semikonduktor untuk DSSC ini adalah karena kemampuan semikonduktor tersebut sendiri, sebagai contohnya adalah semikonduktor yang banyak dikembangkan yaitu TiO_2 . Semikonduktor tersebut memiliki keterbatasan dalam menyerap cahaya yaitu hanya pada spektra tertentu di bawah 400 nm (spektra UV). Untuk memaksimalkan serapan energi matahari – yang banyak berada pada spektra cahaya tampak – adalah alasan mengapa semikonduktor perlu disensitisasi.

2.4.3 ZnO pada sel surya tersensitisasi pewarna

Material seng oksida sebagai semikonduktor memiliki energi celah pita yang lebar yaitu antara 3,3 hingga 3,4 eV. Besaran energi celah pita ini hampir mirip dengan yang dimiliki oleh anatase (titanium dioksida) yang nilainya 3,2 eV. Posisi tepian

pita konduksi kedua material pun hampir sama. Dengan demikian, diperkirakan bahwa ZnO, selain beberapa material oksida logam lain yang juga serupa, memiliki potensi untuk dikembangkan menjadi semikonduktor pada DSSC.

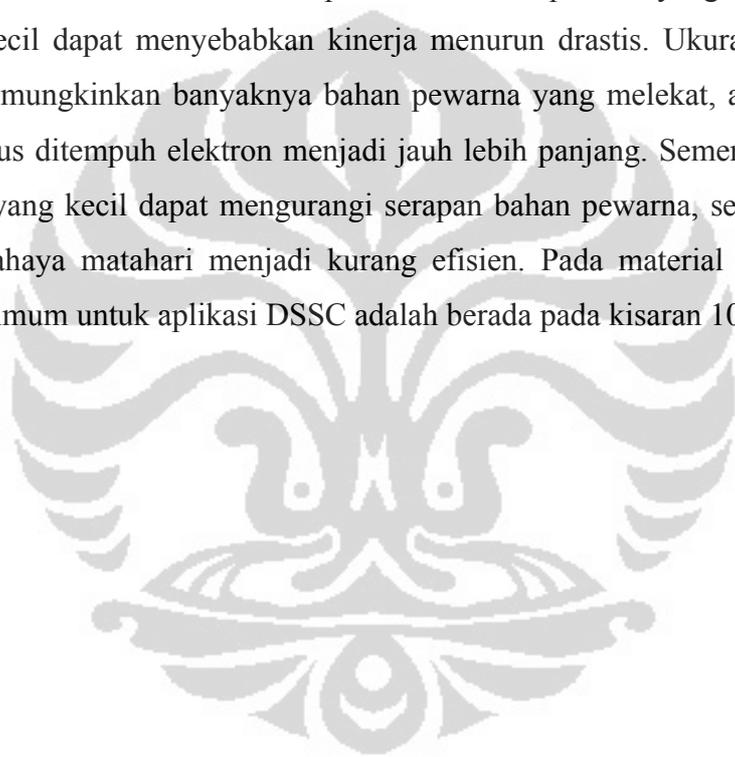
Sifat dari transisi energi celah pita yang dimiliki ZnO, berbeda dengan anatase, adalah langsung. Hal ini diharapkan dapat meningkatkan kinerja pada aplikasi yang mengandalkan fotoeksitasi seperti pada sel surya. Sifat lain dari ZnO yang lebih unggul daripada anatase adalah waktu hayat (*lifetime*) serta mobilitas elektron pada ZnO lebih unggul daripada anatase. Selain itu, laju rekombinasi pada anatase relatif lebih cepat dibandingkan laju rekombinasi pada ZnO [6]. Meskipun demikian, ada beberapa hal yang perlu diperhatikan terkait sifat-sifat ZnO untuk keperluan sel surya tersensitisasi pewarna. Hal tersebut antara lain adalah efisiensi injeksi elektron dari molekul pewarna yang tersensitisasi ke pita konduksi ZnO yang lebih rendah daripada anatase.

Semikonduktor adalah inti dari sistem DSSC. Perwujudan pertama sel surya tersensitisasi pewarna dibuat dengan semikonduktor oksida berenergi celah pita yang lebar yang kontak dengan elektrolit redoks [15]. Semikonduktor ini adalah tempat melekatnya selapis pewarna yang akan tereksitasi saat dikenai cahaya. Selain menjadi tempat perlekatan bahan pewarna, pita konduksi dari semikonduktor ini juga menjadi tempat 'pelarian' dari elektron yang tereksitasi dari bahan pewarna.

Peran dari semikonduktor yang penting ini memerlukan persyaratan yang jelas. Syarat pertama adalah bahwa semikonduktor oksida berenergi celah pita lebar ini harus memiliki luas permukaan yang besar agar sebanyak-banyaknya molekul pewarna dapat melekat kepadanya. Hal ini tidak bisa dicapai dengan material berukuran ruah, dikarenakan luas permukaan material pada skala ruah lebih

kurang sama dengan luas permukaan optisnya. Salah satu cara mendapatkan material seperti ini adalah dengan memanfaatkan sifat dari material pada skala nanometer yang memiliki luasan permukaan yang jauh lebih besar dibandingkan dengan material skala ruah.

Setelah didapatkan bahwa struktur nano akan memperbaiki kinerja DSSC, faktor berikutnya adalah faktor ukuran optimum. Ukuran partikel yang terlalu besar dan terlalu kecil dapat menyebabkan kinerja menurun drastis. Ukuran partikel yang besar memungkinkan banyaknya bahan pewarna yang melekat, akan tetapi jarak yang harus ditempuh elektron menjadi jauh lebih panjang. Sementara itu, ukuran partikel yang kecil dapat mengurangi serapan bahan pewarna, sehingga konversi energi cahaya matahari menjadi kurang efisien. Pada material anatase, ukuran yang optimum untuk aplikasi DSSC adalah berada pada kisaran 10-20 nm [13]



BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Bahan dan Peralatan

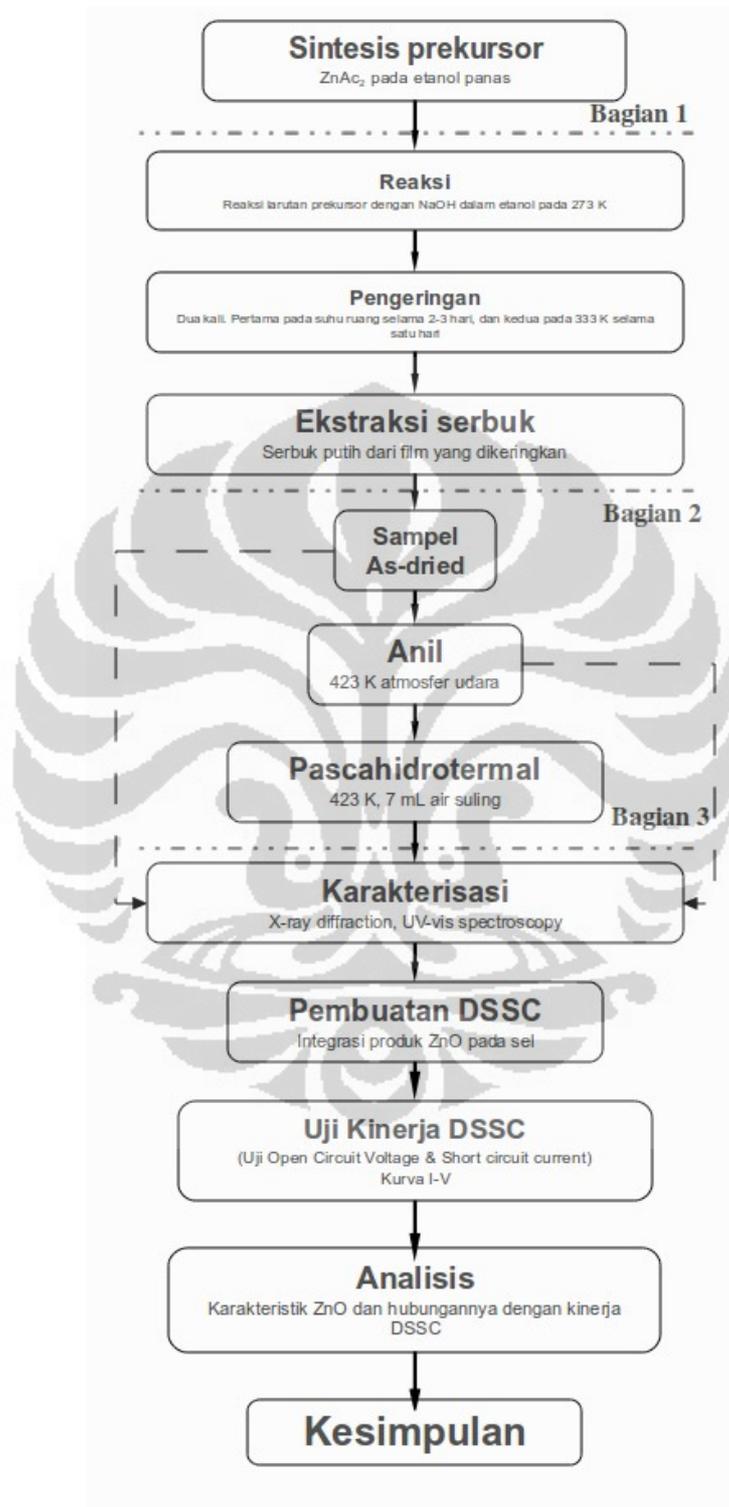
Bahan-bahan yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah senyawa seng asetat dihidrat, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (dinotasikan juga pada tulisan ini sebagai $ZnAc_2$). Material-material lain yang diperlukan adalah natrium hidroksida (NaOH), dan etanol (pada tulisan ini dinotasikan pula sebagai EtOH) berturut-turut sebagai katalis reaksi dan pelarut.

3.2 Prosedur kerja

Pembuatan nanopartikel ZnO secara sol-gel dibagi menjadi tiga langkah untuk mempermudah pengerjaan. Tahap pertama adalah pembuatan larutan prekursor (selanjutnya dipersingkat dengan tahap I). Tahap kedua adalah pencampuran dengan larutan basa (selanjutnya disebut sebagai tahap II). Tahap terakhir adalah proses-proses lanjutan yang terdiri dari anil dan pascahidrotermal. Tahapan-tahapan tersebut dan karakterisasi dalam diagram alir pada Gambar 3.1 pada halaman 28.

Tahap I untuk membuat prekursor dapat dijabarkan dalam langkah-langkah sebagai berikut:

- 1) Etanol disiapkan sejumlah 50 mL dalam erlenmeyer (dimulai dari sini disebut sebagai “labu E”) 100 mL, ceramic magnetic stirrer bar dimasukkan ke labu E dan dipanaskan pada suhu 70-80 °C
- 2) $ZnAc_2$ ditimbang sebanyak 1.10 gr dan dimasukkan ke dalam labu E berisi etanol panas
- 3) Larutan pada labu E diaduk selama 24 Jam pada suhu yang tetap



Gambar 3.1: Diagram alir rencana penelitian

Tahap II atau reaksi dengan larutan basa dikerjakan sebagai berikut:

- 1) Etanol disiapkan 50 mL dalam labu E 100 mL, ceramic magnetic stirrer bar dimasukkan ke dalam Labu E dan dipanaskan pada suhu 70-80 °C
- 2) NaOH ditimbang sebanyak 0,72, 0,36, dan 0,18 gram (0,018, 0,009, dan 0,0045 mol), dan dimasukkan ke etanol panas kemudian diaduk hingga larut
- 3) Larutan NaOH didinginkan Labu E berisi larutan NaOH disiapkan, serta Labu E berisi larutan ZnAc₂ dari tahap A dipindahkan ke wadah berisi es
- 4) Larutan NaOH diteteskan ke dalam labu larutan prekursor dengan pipet tetes sampai volume di dalam labu tepat 100 mL, prosedur diulangi hingga ketiga konsentrasi larutan NaOH telah dipindahkan seluruhnya
- 5) Pengadukan dilanjutkan hingga suhu mencapai suhu kamar
- 6) Sebagian larutan dituangkan ke cawan petri untuk dikeringkan di udara selama 3 hari, dan dikeringkan dalam oven suhu 60 °C selama 1 hari minimum
- 7) Lapisan yang telah dikeringkan kemudian dikikis, digerus, dan disimpan.

Tahap III merupakan perlakuan panas yang diharapkan memberikan peningkatan pada ukuran kristalin partikel nano. Langkah-langkah berikut dikerjakan untuk menyelesaikan tahap III, yang pertama merupakan langkah-langkah untuk proses anil:

- 1) Dapur/oven disiapkan pada suhu 150 C, sampel serbuk dalam wadah dimasukkan untuk proses anil selama 24 jam
- 2) Sampel hasil anil sebagian disimpan, dan sebagian lagi disiapkan untuk perlakuan hidrotermal
- 3) Tanki hidrotermal disiapkan dan diisi air
- 4) Serbuk hasil dari proses anil disiapkan dalam jaring penahan yang dialasi keramik
- 5) Wadah berisi serbuk dimasukkan dalam dapur/oven dengan suhu 150 C selama 24 jam

Partikel nano yang dihasilkan kemudian akan dianalisis struktur kristalnya dengan difraksi sinar-X (XRD). Hasil dari pengujian XRD akan diperhitungkan dengan metode Scherrer untuk mengetahui kisaran ukuran kristalit dari partikel yang dihasilkan. Selain itu, pengujian yang juga dilakukan adalah *UV-visible light* (UV-Vis) spectroscopy untuk mengetahui respons sampel pada cahaya, serta perkiraan besaran energi celah pita yang dihasilkan.

Integrasi partikel nano ZnO pada DSSC akan dilakukan dengan cara membuat pasta ZnO dan kemudian pasta tersebut dilapiskan pada substrat kaca berlapis oksida konduktif. Pengujian yang dilakukan akan meliputi simulasi pengujian dalam ruang untuk mengetahui efisiensi (kurva I-V) dan pengujian luar ruang untuk mengamati kinerja DSSC pada lingkungan sesungguhnya.

3.3 Pembuatan DSSC

Pembuatan satu sel DSSC dilakukan sebagai berikut:

- 1) 0.3 gram serbuk ZnO hasil sintesis dipersiapkan
- 2) 2-3 tetes asam asetat 25% ditambahkan ke serbuk
- 3) Dilakukan pengadukan dengan spatula sampai didapatkan konsistensi yang cukup (lebih kental dari air, tidak terlalu pasta)
- 4) Surfaktan (larutan 0.3 gram BASF PLURONIC® F127 dalam 100 ml air) ditambahkan ke pasta.
- 5) Kaca konduktif diberi pembatas/*mask* pada sisi konduktif menggunakan dua sampai tiga lapis isolasi plastik sedemikian hingga didapatkan daerah yang terbuka di bagian tengah kaca seluas $(15 \times 15) \text{ mm}^2$.
- 6) Pasta diambil dan diberikan pada satu bagian di dalam pembatas
- 7) Batang kaca dipergunakan untuk meratakan pasta di bagian kaca yang terbuka

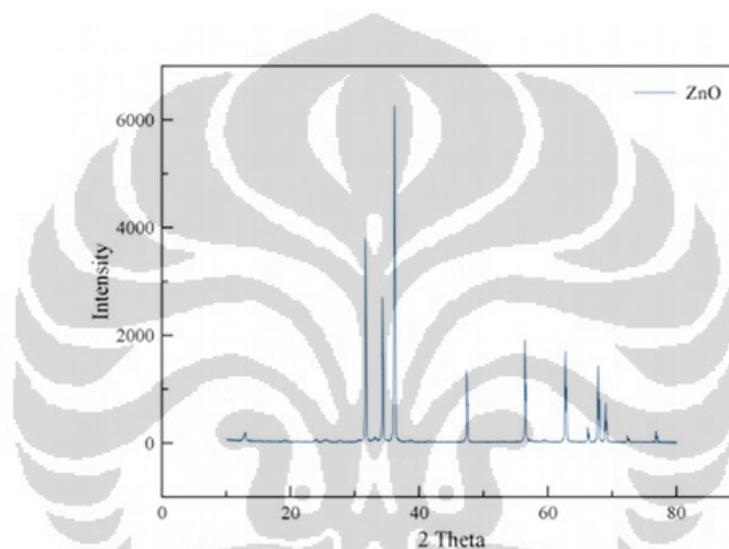
- 8) Kaca yang telah berlapis dikeringkan lebih kurang 10 menit atau hingga pasta terlihat kering
- 9) Kaca dengan lapisan yang kering dipanaskan di atas lempeng pemanas bersuhu 450 °C selama lebih kurang 10 menit untuk menghilangkan senyawa organik yang ada (lapisan akan berubah warna menguning selama pemanasan, tetapi kembali berwarna putih setelah didinginkan)
- 10) Kaca yang masih hangat direndamkan ke dalam bahan pewarna rutenium selama 10 menit hingga bahan pewarna terserap ke lapisan putih
- 11) Kaca yang telah direndam dikeringkan dengan tisu dan pengering rambut.
- 12) Kaca konduktif dipersiapkan dengan melapiskan karbon dari pensil pada sisi konduktif pada kaca
- 13) Kaca berlapis ZnO dan kaca berlapis karbon dipertemukan dengan memberi jarak sisa pada tepi kaca masing-masing dan dijepit dengan klip (*binder clip*)
- 14) Elektrolit berupa campuran I₂ dan KI dalam asetonitril diteteskan 1-2 tetes pada sel
- 15) Pengujian dilakukan dengan penyinaran lampu halogen 50W selama 2 menit dan dilakukan pengamatan pada tegangan sel.

3.4 Tempat Penelitian

Proses fabrikasi material dilakukan pada laboratorium material lanjut Departemen Metalurgi dan Material Fakultas Teknik Universitas Indonesia (DMM FTUI). Sedangkan proses karakterisasi material akan menyesuaikan dengan keberadaan alat-alat yang diperlukan untuk proses karakterisasi. Peralatan pengujian XRD ada dan dilakukan di Badan Tenaga Atom Nasional (BATAN), Puspiptek Serpong. Sedangkan peranti pengujian *UV-vis spectroscopy* tersedia di Lab. Afiliasi Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (F-MIPA), Universitas Indonesia, Depok.

3.5 Karakterisasi partikel nano

Pemahaman pada suatu material didapatkan dengan berbagai cara karakterisasi. Meskipun demikian, untuk karakterisasi partikel nano ZnO, dipilih beberapa metode karakterisasi yang diharapkan bisa menggambarkan sifat ZnO untuk keperluan sel surya tersensitisasi pewarna. Cara-cara Karakterisasi tersebut adalah difraksi sinar-X dan spektroskopi sinar ultraviolet dan cahaya tampak.

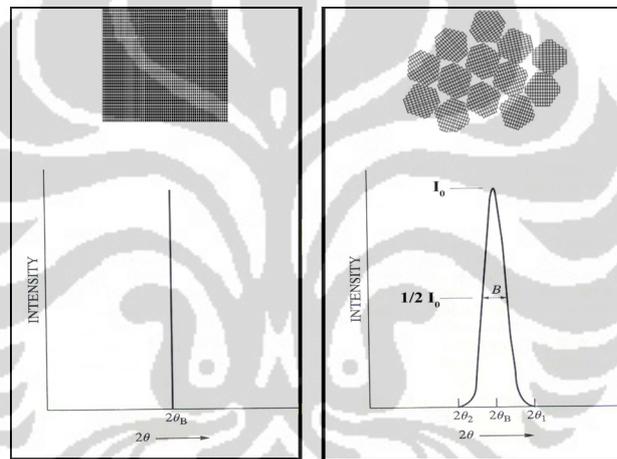


Gambar 3.2: Pola difraksi dari ZnO

3.5.1 Difraksi sinar-X

Sinar-X pertama kali ditemukan pada 1895 oleh seorang ilmuwan Jerman, Wilhelm C. Röntgen. Sinar-X sendiri banyak digunakan pada bidang kedokteran, selain pada bidang ilmu material. Panjang gelombang sinar-X adalah 10 sampai 0.001 nm, membuatnya memiliki energi besar. Energi besar ini dapat menembus ke dalam material dan memberikan informasi-informasi terkait struktur, fasa, dan, dengan pengolahan lebih lanjut, ukuran butir atau kristalit. Hal ini dikarenakan material, apabila ditumbuk sinar-X, akan memberikan respons yang berbeda-beda yang unik untuk setiap fasa. Salah satu dari reaksi tersebut adalah penghamburan

(difraksi). Sifat inilah yang dimanfaatkan sebagai salah satu teknik untuk karakterisasi material. Pola difraksi material yang berbeda akan berbeda pula. Salah satu contoh pola difraksi yang akan ditemukan dari hasil pengujian, dalam hal ini material ZnO ruah, diberikan pada Gambar 3.2. Sebuah material yang tidak dikenali dapat dicocokkan pada suatu basis data untuk melihat kesamaan pola difraksi. Apabila pola yang diperbandingkan serupa, maka dapat dinyatakan bahwa material yang tidak diketahui tersebut adalah benar material yang sama dengan material yang menjadi pembanding.



Gambar 3.3: Pola difraksi (difraktogram) dari material dengan ukuran kristal yang besar (gambar kiri) dan ukuran kristal yang kecil (gambar kanan) [42]

Tingkat kekristalan adalah salah satu yang dapat diamati dengan menggunakan teknik karakterisasi difraksi sinar X (X-ray diffraction, XRD). Pola difraksi yang terbentuk apabila sinar-X mengenai material yang lebih kristalin dan/atau memiliki struktur kristal yang lebih besar berbeda dengan material yang lebih amorf dan/atau memiliki struktur kristal yang lebih kecil. Perbedaan ini diperlihatkan pada Gambar 3.3. Pola difraksi dari material yang lebih kristalin akan tajam dan amplitudonya kecil, sementara pola difraksi material dengan ukuran kristal lebih kecil akan mengalami pelebaran di bawah puncak kurva.

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 3.1, atau juga dikenal sebagai Persamaan Scherrer:

$$t = \frac{k \lambda}{B \cos \theta} \quad (3.1)$$

dengan t adalah besar dari ukuran kristalit rata-rata, k adalah faktor bentuk dari kristalit (biasanya bernilai 0.89), λ adalah panjang gelombang sinar-X yang diberikan, B adalah pelebaran pada setengah maksimum (*full width at half maximum*, FWHM), dan θ adalah besar sudut Bragg. Persamaan ini terbatas pada ukuran kristalit kurang dari 0.1 mikrometer (μm), dan dikemukakan pertama kali 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 ditunjukkan oleh Persamaan 3.2.

$$B_{total} = B_{kristal} + B_{regangan} + B_{instrumen} \quad (3.2)$$

Agar ukuran kekristalan, t , dapat diperhitungkan, maka pelebaran yang berasal dari pengaruh selain kekristalan haruslah dieliminasi. Persamaan 3.2 dapat ditulis ulang menjadi Persamaan 3.3, dengan mengambil jumlahan dari $B_{regangan}$ dan $B_{kristalit}$ sebagai satu besaran tersendiri yaitu B_r .

$$B_r = B_{total} - B_{instrumen} \quad (3.3)$$

Kendati demikian, difraktogram dari pengujian dapat menunjukkan karakteristik Lorentzian, Gaussian, maupun campuran keduanya. Persamaan 3.3 dapat segera digunakan apabila kurva menunjukkan karakteristik Lorentzian. Sedangkan, apabila kurva menunjukkan karakteristik Gaussian serta Campuran, persamaan tersebut harus ditulis ulang menjadi Persamaan 3.4 dan 3.5.

$$B_r^2 = B_{total}^2 - B_{instrumen}^2 \quad (3.4)$$

$$B_r = \sqrt{(B_{total} - B_{instrumen})} \sqrt{(B_{total} + B_{instrumen})} \quad (3.5)$$

Hasil B_r yang didapatkan dari 2 persamaan di atas dapat dikembalikan ke dalam Persamaan 3.3. Dengan penggantian $B_{kristalit}$ pada Persamaan 3.1, maka didapatkan persamaan linear, $y = c + mx$, seperti pada Persamaan 3.6 berikut ini.

$$B_r \cos \theta = \frac{k \lambda}{t} + n \sin \theta \quad (3.6)$$

Nilai c dapat diperoleh dari hasil perhitungan yang telah dilakukan. Dengan memanfaatkan grafik dari pengolahan data untuk data-data pelebaran pada lebih dari satu puncak. Nilai c didapatkan dengan ekstrapolasi garis kecenderungan pada grafik. Nilai c kemudian dapat dipergunakan untuk memperhitungkan nilai t seperti pada Persamaan 3.7.

$$c = k \frac{\lambda}{t}$$

$$\rightarrow t = k \frac{\lambda}{c} \quad (3.7)$$

3.5.2 Spektroskopi ultraviolet dan cahaya tampak

Cahaya sebagai gelombang, tidaklah terdiri dari satu panjang gelombang saja. Adanya panjang gelombang yang berbeda ini antara lain dibuktikan oleh Isaac Newton dengan melewatkan cahaya matahari pada prisma. Cahaya yang mulanya nampak putih ternyata dibiaskan pada sudut yang berbeda-beda, dengan munculnya spektrum warna yang nampak dari merah hingga ungu.

Benda-benda menyerap dan memantulkan cahaya pada gelombang yang tertentu. Misalnya benda yang di bawah cahaya matahari nampak berwarna merah oleh mata, sebenarnya menyerap warna biru dan memantulkan warna merah. Oleh karena itu, mata dapat dikatakan sebagai detektor yang bekerja mendeteksi spektrum mana yang dipantulkan oleh benda-benda.

Prinsip ini pula yang dipergunakan pada spektroskopi ultraviolet dan cahaya tampak (UV-vis). Suatu sampel dikenai gelombang elektromagnetik pada spektrum UV ($200 \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$) dan cahaya tampak ($400 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$), dan respons sampel tersebut, berupa serapan dan atau pemantulan, pada panjang gelombang yang diberikan direkam oleh detektor.

Secara mendasar, karakterisasi material dengan spektroskopi UV dapat dikategorikan menjadi dua modus yang didasari respons sampel pada cahaya yaitu modus serapan/absorbansi dan modus reflektansi/pantulan. Meskipun demikian, berdasarkan sifat dasar sampel, modus absorbansi digunakan pada sampel berupa larutan yang, meskipun menyerap cahaya yang diberikan, masih dapat

meneruskan sebagian energi ke detektor. Di lain sisi, modus reflektansi dipergunakan pada sampel padatan yang cenderung tidak meneruskan cahaya sehingga tidak memungkinkan penggunaan detektor absorbansi.

Salah satu kegunaan karakterisasi menggunakan teknik spektroskopi UV adalah untuk mendapatkan besarnya energi celah pita pada suatu material. Spektra UV material semikonduktor sering berupa kurva huruf 'S' atau Z. Dari kurva S ini bisa didapat tepi absorpsi dari sampel, yang mengindikasikan posisi energi celah pita. Untuk mendapatkan besaran energi celah pita yang dimiliki sampel, ada berbagai metode yang dapat dipergunakan.

Salah satu metode yang dapat dipergunakan untuk material yang amorf adalah dengan mempergunakan Tauc plot [43]. Metode ini memetakan hasil dari pengujian spektroskopi UV ke plot $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$. Cara ini juga dapat dipergunakan untuk semikonduktor yang transisi energi celahnya bersifat langsung. Untuk pengujian material-material yang tidak mengabsorpsi cahaya, nilai α (*molar extinction coefficient*) dapat digantikan dengan fungsi Kubelka, F(R) yang digunakan untuk mendapatkan pendekatan terhadap absorbansi optis dari material tersebut. Nilai F(R), terkait dengan reflektansi material dinyatakan seperti pada Persamaan 3.8 [44]

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.8)$$

Pada kurva yang terbentuk dari peta hasil pengujian, akan didapat suatu daerah yang linear. Penarikan garis lurus yang berimpit dengan daerah linear tersebut sampai memotong sumbu x akan memberikan gambaran tentang energi celah pita yang dimiliki sampel. Energi yang diperoleh dengan cara ini disebut juga dengan Tauc gap.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengujian dilakukan pada sembilan sampel. Kode sampel A, B, dan C berturut-turut adalah untuk sampel dengan penambahan NaOH sebesar 0,09, 0,18, dan 0,36 M. Spanhel & Anderson dan Meulenkamp mempergunakan basa LiOH dengan konsentrasi 0,14 M. Perbedaan diberikan dengan harapan akan terjadi perubahan ukuran apabila diberikan variasi pada konsentrasi basa, lebih khusus lagi, seberapa optimal pengaruh konsentrasi basa pada ukuran kristalit.

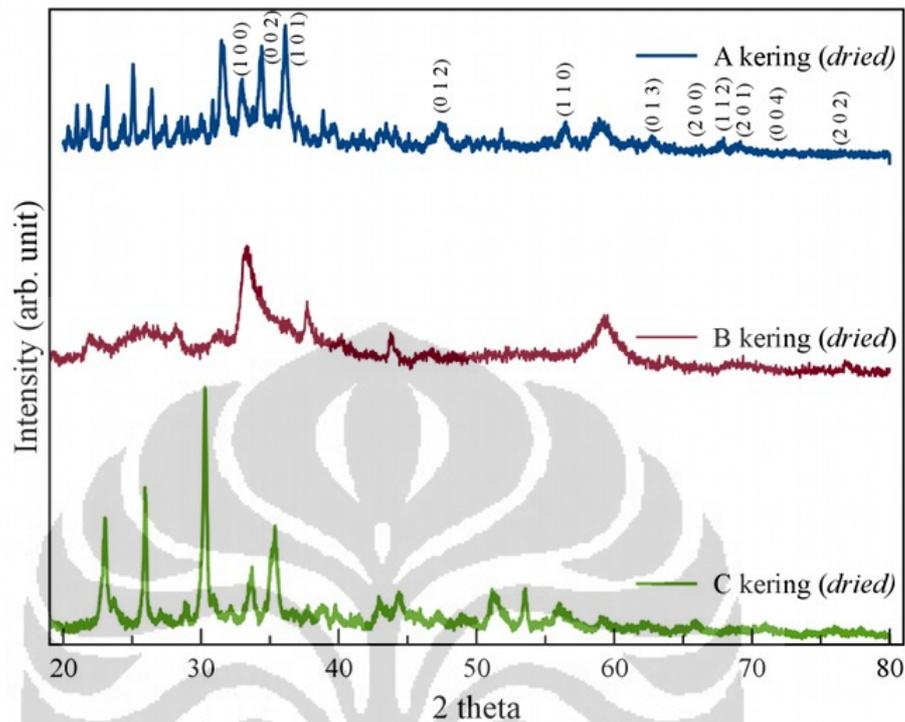
Keterangan tambahan “anil” diberikan pada sampel serbuk yang diberi perlakuan pemanasan pada 150 °C selama 24 jam, sedangkan keterangan “HT” diberikan pada sampel serbuk yang diberi perlakuan anil dan pascahidrotermal. Sampel tanpa keterangan tambahan adalah sampel serbuk yang hanya dikeringkan.

4.1 Pengujian XRD

4.3.3 Sampel hasil pengeringan

Pengujian XRD dilakukan dengan mesin Philips PW 1710 yang memberikan data mentah berupa berkas digital format *.rd dan *.dat. Pada Gambar Gambar 4.1, diberikan difraktogram dari sampel serbuk A, B, dan C yang dikeringkan. Dapat terlihat bahwa pola difraksi seperti pada Gambar Gambar 3.2 belum cukup jelas pada ketiga sampel. Meskipun demikian, kemiripan terhadap pola difraksi sampel ZnO referensi mulai dari yang tertinggi sampai yang terkecil adalah berturut-turut dimiliki sampel C, B, lalu A.

Kemiripan ini didapatkan dengan bantuan peranti lunak MATCH! (Crystal Impact software, versi 1.10a) mempergunakan basis data crystallography open database (COD) tertanggal Juli 2010. Pola difraksi dari *Zincite* (ZnO dalam bentuk mineral) juga ditemukan pada ketiga sampel, meskipun masih banyak fasa lain, atau kemungkinan lain adalah *noise*, yang ditemukan pada pola difraksi ketiga sampel.



Gambar 4.1: Difraktogram sampel serbuk kering a) sampel A (0,09 M NaOH), b) B (0,18), dan c) C (0,36)

Fasa lain yang ditemukan pada kadar yang signifikan pada ketiga sampel terlihat paling besar pada sampel A, dengan sampel B semakin berkurang, dan sampel C terlihat relatif bersih dari fasa lain dibandingkan kedua sampel yang lain. Meskipun puncak-puncak fasa lain tersebut terlihat merata terutama di bawah $2\theta = 30^\circ$, ada puncak yang dapat ditemukan pada ketiga sampel yaitu pada nilai 2θ sekitar 10° . Ada kemungkinan bahwa puncak tersebut adalah milik fasa antara, atau sisa dari prekursor yang tersisa. Fasa antara yang pernah diamati adalah fasa $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ atau *zinc hydroxy double salt* (HDS) yang terlihat memiliki puncak-puncak di 2θ kecil, sekitar 9° sampai 12° [9, 45]. Senyawa HDS tergolong dalam kelas material berlapis yang menunjukkan puncak karakteristik pada 2θ yang kecil. Sifat ini disebabkan terutama karena

sinar-X yang masuk ke material terbelokkan di antara lapisan tersebut. Posisi tepat dari puncak tersebut tidaklah selalu sama, melainkan terkait dengan jarak antar lapisan dari senyawa tersebut. Fasa lain yang juga pernah diamati sebagai fasa antara yang menyebabkan kenaikan intensitas puncak-puncak difraksi pada sudut kecil adalah fasa kompleks karbonat [46].

Dengan mengambil generalisasi, ditarik kesimpulan bahwa keseluruhan sampel serbuk kering belum menampakkan kecenderungan kristalin yang cukup, atau sampel dikategorikan masih relatif amorf.

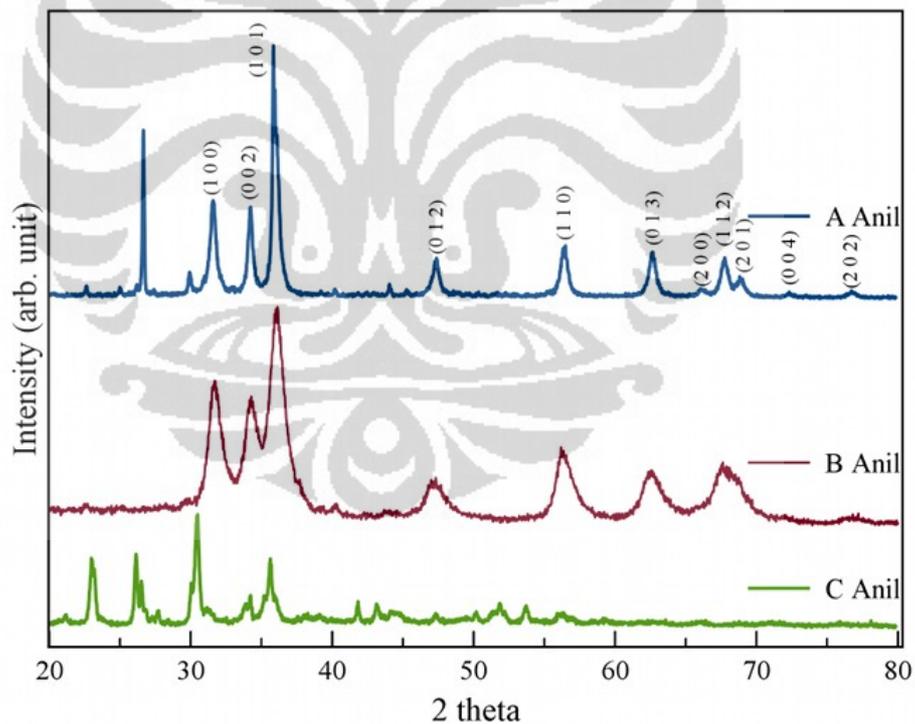
4.3.4 Pengaruh Anil

Pengaruh dari perlakuan anil pada ketiga sampel diwakilkan oleh gambar Gambar 4.2. Sampel A, B, dan C menunjukkan semakin banyaknya ZnO yang terbentuk, terutama pada sampel A dan B yang terlihat mulai bersih dari fasa lain. Sampel A menunjukkan kecenderungan orientasi ke arah (1 0 1) yang terlihat pada puncak tertinggi yang dijumpai pada 2θ sekitar 37° . Pada sampel B, kecenderungan yang sama juga didapati, dengan pelebaran di bawah puncak 2θ sekitar 37° cukup lebar sehingga berinteraksi dengan puncak sekitar 34° . Sementara itu, kecenderungan yang lain ditunjukkan oleh sampel C. Pada difraktogram sampel tersebut, puncak yang terlihat paling kuat berada pada 2θ sekitar 31° , atau arah (1 0 0). Meskipun demikian, kecenderungan ini kemungkinan dipengaruhi fasa antara yang masih cukup banyak dengan 2θ yang berada di kisaran $30-31^\circ$, sehingga terlihat puncak tersebut memiliki intensitas cukup besar.

Secara umum, dapat terlihat bahwa pelebaran di bawah puncak dari setidaknya dua sampel telah mengecil. Fasa-fasa lain yang mungkin ada juga telah relatif menghilang pada sampel A, meskipun masih terlihat cukup signifikan pada

sampel C. Hal ini mengindikasikan ZnO telah mulai membentuk kristal yang berukuran cukup signifikan yang dapat terlihat dari difraktogram ketiga sampel tersebut.

Pemberian panas, atau energi lainnya, memiliki pengaruh pada material. Salah satu sifat yang dapat dipengaruhi oleh pemberian panas adalah tingkat kekristalan. Material yang memiliki kristal yang kecil, pada pemberian kalor akan mengalami perubahan. Kristal-kristal yang kecil, yang memiliki energi permukaan yang besar, pada pemberian panas akan cenderung mencari keadaan lebih stabil, salah satunya dengan menurunkan energi permukaan.



Gambar 4.2: Difraktogram sampel anil a) sampel A anil (0,09 M NaOH), b) B anil (0,18), dan c) C anil (0,36)

Energi permukaan yang lebih kecil didapat dengan mengurangi luas permukaan, oleh karena itu material dengan kristal lebih kecil cenderung bergabung menjadi satu kesatuan kristal yang lebih besar. Fenomena ini dikenal sebagai *Ostwald ripening*, yang dapat didefinisikan sebagai pertumbuhan kristal menjadi kristal yang lebih besar dengan bergabungnya presipitat atau kristal yang lebih kecil [47, 48]. Peristiwa ini tidak selalu terjadi, akan tetapi pemberian energi diduga dapat meningkatkan kecenderungan berlangsungnya proses Ostwald ripening.

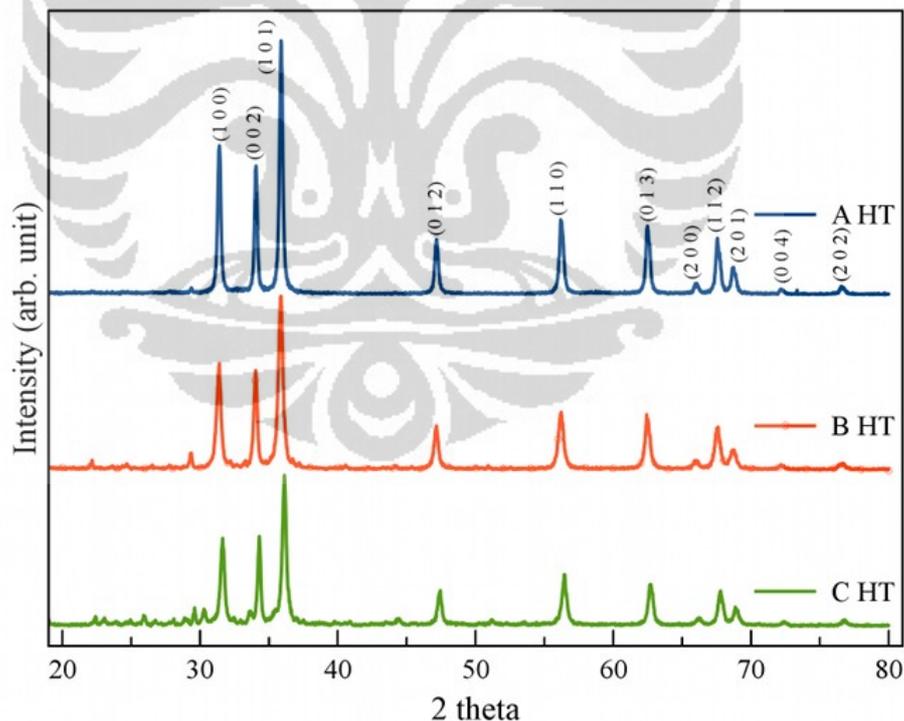
Dibandingkan hasil pengujian sampel yang dikeringkan, sampel yang dikenai proses anil nampak mengalami transformasi menjadi ZnO yang memiliki ukuran kristalit yang berbeda-beda ukurannya. Sampel A dan B, yang pada Gambar 4.1 tidak begitu menunjukkan kemiripan dengan difraktogram ZnO pada Gambar 3.2, ternyata mendapat pengaruh sangat baik dari proses anil. Hal ini diperlihatkan pada Gambar 4.2, dengan difraktogram dari sampel terlihat bersih. Meskipun demikian, sampel C tidak terlihat mengalami perubahan signifikan dengan perlakuan anil. Diduga, perbedaan konsentrasi NaOH sebagai agen presipitasi dari $ZnAc_2$ yang memberikan perbedaan ini. Kuantitas NaOH yang kecil pada sampel A menghasilkan bibit-bibit kristalit yang lebih kecil, sehingga kecenderungan dari sampel A adalah membentuk kristalit yang lebih besar bila dibandingkan dengan sampel B maupun sampel C.

4.3.5 Pengaruh Hidrotermal

Proses hidrotermal adalah proses pemberian panas dan tekanan untuk melakukan sintesis material, maupun untuk memodifikasi sifat dari material [22]. Cara kerja proses hidrotermal dapat didefinisikan sebagai proses pelarutan dan rekristalisasi dari material yang relatif tidak larut pada keadaan yang biasa. Istilah hidrotermal

sendiri berasal dari istilah geologi untuk proses serupa, dan berlangsung di dalam sistem tertutup. Proses hidrotermal di alam bahkan dapat menghasilkan kristal tunggal terbesar berupa kristal beril seberat lebih dari 1000 gram [49].

Pada Gambar 4.3 diberikan difraktogram dari sampel-sampel yang diberikan proses pascahidrotermal. Hasil pengujian dari ketiga sampel menunjukkan bahwa sampel telah sebagian besar terdiri dari ZnO. Hal ini dapat terlihat dengan memperhatikan puncak-puncak di 2θ kurang dari 20° yang telah mengecil secara signifikan. Hal ini menunjukkan fasa antara yang muncul setelah pengeringan dan setelah anil kemungkinan telah berubah menjadi ZnO dengan perlakuan pascahidrotermal.



Gambar 4.3: Difraktogram sampel pascahidrotermal a) sampel A HT (0,09 M NaOH), b) B HT (0,18), dan c) C HT (0,36)

Proses pascahidrotermal dengan bantuan tekanan uap air dan suhu tinggi diduga menyebabkan hilangnya struktur milik fasa lain ini. Proses hidrotermal diduga melarutkan ikatan-ikatan pada fasa lain untuk kemudian memudahkan penyusunan ulang atau rekristalisasi dari fasa ZnO yang sudah ada untuk membentuk ZnO yang sempurna.

Ketiga sampel menunjukkan kecenderungan pertumbuhan pada arah (1 0 1) dengan 2θ sekitar 37° , meskipun pada dua arah lain yaitu (1 0 0) dan (0 0 2) dengan 2θ berturut-turut sekitar 32° dan 34° , juga menunjukkan pertumbuhan yang seimbang. Berdasarkan data ini, diperkirakan bahwa material yang terbentuk berbentuk relatif bulat. Meski demikian, dugaan ini harus diselidiki lebih lanjut.

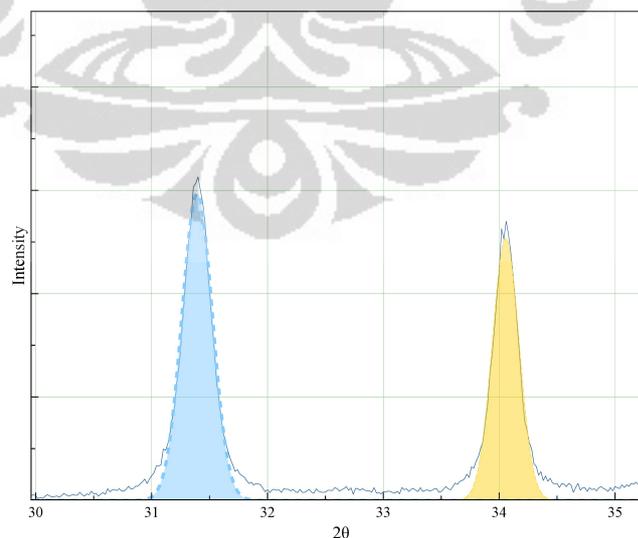
Dengan membandingkan difraktogram pada Gambar 4.1, Gambar 4.2, dan Gambar 4.3, dapat terlihat bahwa proses pascahidrotermal yang menyusul proses anil memberikan hasil yang menjanjikan. Terlihat bahwa puncak-puncak ZnO telah sangat dominan pada difraktogram milik sampel yang diproses dengan pascahidrotermal. Pengaruh lebih besar ditemukan pada sampel B dan C yang sebelumnya masih bercampur dengan fasa antara dan memiliki difraktogram yang tidak begitu menyerupai ZnO. Diduga sebagian besar fasa antara telah dikonversi menjadi ZnO yang sebenarnya. Mekanisme dari perubahan ini diduga adalah terkait reaksi-reaksi kimia heterogen yang terjadi dengan adanya air, tekanan yang lebih dari 1 atm dan suhu di dalam ruang tertutup. Pengaruh hidrotermal nampak cukup besar untuk membentuk fasa ZnO dari prekursor seng asetat.

4.2 Perhitungan ukuran butir

Untuk menghitung ukuran butir, dipergunakan Persamaan 3.1. Untuk mendapatkan pelebaran yang akan diperhitungkan, dipergunakan bantuan komputer dan peranti lunak untuk pengepasan kurva. Peranti lunak yang dipergunakan untuk keperluan ini adalah PEAKFIT dan MAGICPLOT. Prinsip kerja alat

bantu ini adalah membuat kurva yang mendekati bentuk dari difraktogram. Kurva yang dibuat kemudian diperhitungkan lebar pada setengah maksimum, yang diharapkan mendekati nilai asli dari FWHM (lebar pada setengah maksimum). Besaran lebar pada setengah maksima inilah yang menjadi dasar perhitungan besar kristalit/ukuran butir.

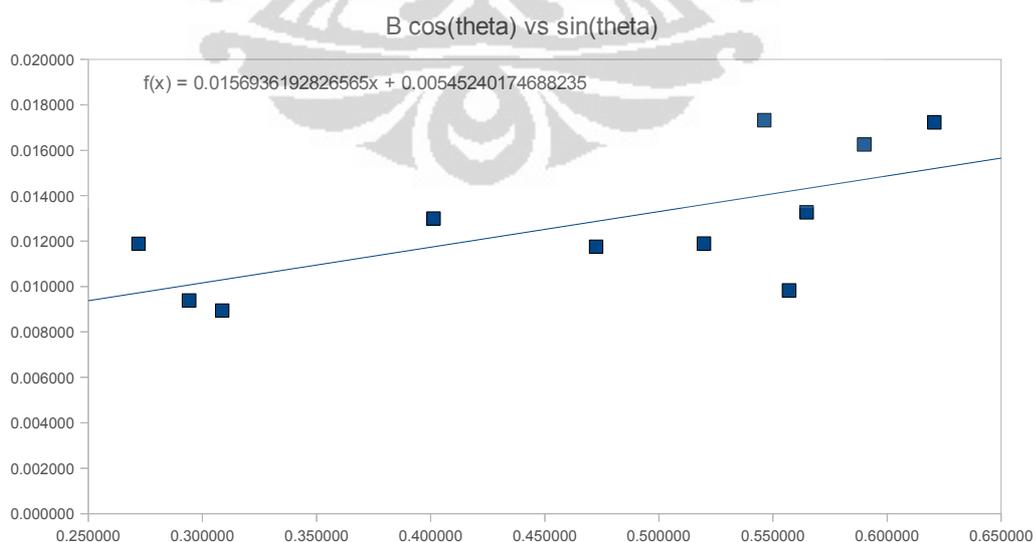
ZnO memiliki 11 puncak difraksi antara $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$, yaitu pada $2\theta = 31^\circ, 34^\circ, 36^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 62^\circ, 66^\circ, 68^\circ, 69^\circ, 72^\circ,$ dan 77° . Intensitas relatif terkuat pada umumnya didapati pada puncak ketiga sekitar $2\theta = 36^\circ$. Untuk memperhitungkan besar kristalit, diambil pendekatan pada pelebaran di bawah puncak-puncak difraksi. Hal ini dimaksudkan untuk mendapatkan profil pelebaran yang melingkupi keseluruhan sampel pada setiap perlakuan. Untuk menjadi perhatian adalah bahwa difraktogram sampel hasil pengeringan menghasilkan puncak yang terlampaui lebar, atau material masih relatif amorf sehingga tidak memungkinkan dilakukan perhitungan yang baik.



Gambar 4.4: Pengepasan (*fitting*) dengan kurva *gaussian*

Langkah pertama yang dilakukan adalah memilih puncak-puncak yang akan dibuat pendekatan terhadap bentuknya. Kemudian, pendekatan terhadap puncak-puncak tersebut dilakukan, dengan pendekatan kurva *gaussian*. Pendekatan ini dilakukan karena bentuk dari difraktogram sendiri tidak cukup baik, sehingga dilakukan *fitting*/pengepasan dengan kurva yang diketahui fungsinya. Kurva-kurva *gaussian* yang terbentuk kemudian dikalkulasi lebar pada setengah maksimumnya. Ilustrasi dari pendekatan ini diberikan pada Gambar 4.4.

Pada langkah selanjutnya, dilakukan tabulasi pada data pelebaran pada kurva-kurva tersebut. Data diolah dengan persamaan 3.4 dan 3.5 untuk mengeliminasi pengaruh dari instrumen. Nilai B_r yang didapatkan kemudian dipetakan pada sumbu x berupa $\sin \theta$ dan sumbu y berupa $B_r \cos \theta$. Pada peta tersebut dapat ditarik garis kecenderungan, dan akan didapatkan persamaan garis $y = c + mx$ seperti pada persamaan 3.6 sehingga nilai t atau besar kristalit dapat diperhitungkan dengan persamaan 3.7. Gambaran proses terakhir ini diberikan pada gambar Gambar 4.5.



Gambar 4.5: Plot data pelebaran dan persamaan garis untuk menentukan ukuran kristalit

Tabel 4.1: Hasil perhitungan besar kristalit (nm) dengan metode Scherrer

Kode sampel	Dry	Anil	HT
A	-	20,13	63,91
B	-	6,81	33,19
C	16,48	19,97	38,48

Perhitungan yang telah dilakukan memberikan hasil yang disajikan pada Tabel 4.1. Pada tabel, proses anil memberikan pengaruh yang berbeda-beda pada setiap sampel. Pengaruh paling besar diterima oleh sampel A anil yang tumbuh mencapai ukuran 20 nm, seperti terlihat pada keteraturan di difraktogram sampel tersebut, dan pengaruh paling kecil diterima oleh sampel B anil yang tumbuh hanya mencapai 6,8 nm. Meskipun demikian, dengan proses pascahidrotermal didapatkan pertumbuhan yang signifikan pada ketiga sampel. Ukuran terbesar mencapai 64 nm ditunjukkan oleh sampel A HT. Hasil positif juga ditunjukkan oleh sampel B HT dan C HT yang mengalami pertumbuhan masing-masing mencapai 33 nm dan 38 nm. Pertumbuhan sebesar 3,2 kali lipat dari ukuran pascaproses anil dicapai sampel A HT, sedangkan sampel B HT mencapai 4,8 kali lipat ukuran kristalit sebelumnya, sementara sampel A HT tumbuh 1,93 kali lipat.

Pada proses sintesis ZnO dengan prekursor berupa $ZnAc_2$ dan NaOH, ukuran butir kristalit dipengaruhi oleh tingkat keasaman (pH). Menurut Wahab dan rekan-rekan [50], pertumbuhan ukuran kristal ZnO akan semakin besar pada pH tinggi, atau konsentrasi basa yang lebih tinggi. Hal ini dapat diperhatikan pada Gambar 4.1 yang memperlihatkan keteraturan lebih baik didapatkan pada sampel C yang dibuat dengan konsentrasi basa yang lebih tinggi dibandingkan dua sampel lainnya.

Meskipun demikian, proses anil dan hidrotermal ternyata memberikan hasil yang berbeda. Ukuran kristalit yang dirangkum pada Tabel 4.1 mengalami perbedaan kecenderungan. Pada proses anil dan hidrotermal, pertumbuhan sampel A anil dan A HT sangatlah besar dibandingkan dengan sampel B anil dan B HT serta C anil dan C HT. Kemungkinan hal ini dapat dijelaskan terkait dengan bakalan kristalit yang dimiliki masing-masing sampel. Diduga, jumlah bakalan kristalit meningkat mengikuti meningkatnya konsentrasi NaOH, dengan sampel A yang paling sedikit dan sampel C yang paling besar jumlahnya. Pada proses anil, terjadi pertumbuhan kristal-kristal ZnO. Pertumbuhan yang diduga mengikuti prinsip *Ostwald ripening* ini terjadi dengan laju yang berbeda-beda pada tiap sampel. Pada sampel yang memiliki bakalan kristalit yang lebih kecil, yaitu sampel A, diduga kompetisi yang terjadi antara bakalan kristalit relatif minim sehingga kristalit dapat tumbuh lebih besar. Sementara pada sampel C, diduga bakalan kristalit yang ada justru berkompetisi lebih ketat sehingga ukuran kristalit dari sampel C anil lebih kecil dibandingkan dengan sampel A anil. Sampel B anil, yang memiliki ukuran terkecil sendiri menimbulkan pertanyaan. Hasil pengukuran dengan metode Scherrer telah dilakukan tiga kali, dan hasil yang didapatkan berkisar pada kisaran angka tersebut. Seperti terlihat pada Gambar 4.2, difraktogram milik sampel B anil menunjukkan ciri-ciri yang dimiliki oleh ZnO, akan tetapi intensitas yang didapatkan relatif kecil dibandingkan dengan intensitas yang didapatkan dua sampel lainnya.

Hal lain yang patut menjadi pertimbangan adalah ukuran dari bakalan kristalit. Pertumbuhan kristal secara umum terjadi dalam dua langkah yaitu pembentukan inti (nukleasi) dan tahap pertumbuhan itu sendiri. Pada proses pembentukan bakalan ZnO, dengan mengambil asumsi proses yang terjadi serupa dengan proses pembentukan kristal nano seria (CeO_2) dengan presipitasi oleh Oh dkk. [51], terjadi reaksi hidrolisis dari anion hidroksida (OH^-) dari NaOH dalam pelarut.

Anion tersebut kemudian bereaksi dengan mengendapkan kation Zink (Zn^{+}). Menurut Oh dkk, pada reaksi pembentukan CeO_2 dengan presipitasi, ukuran partikel berbanding terbalik dengan konsentrasi ion OH^{-} . Ukuran bakalan kristalit yang lebih besar akan menghambat pertumbuhan bila dibandingkan dengan ukuran bakalan kristalit yang lebih kecil.

Meskipun demikian, penggunaan NaOH sendiri mengandung risiko berupa pertumbuhan yang relatif lebih tidak terkendali [52] dibandingkan dengan penggunaan LiOH yang dipergunakan oleh Spanhel & Anderson [11], serta Meulenkamp [10]. Hal ini diduga memengaruhi kecenderungan yang tak biasa pada ukuran kristalit partikel nano ZnO yang diukur dengan metode Scherrer ini.

Proses hidrotermal memberikan kecenderungan yang serupa dengan hasil dari proses anil. Proses hidrotermal yang berlangsung dalam autoklaf tidak memungkinkan untuk dilakukan pengamatan secara mendalam. Meskipun demikian, diduga terjadi pemotongan dan penyusunan ulang dari ikatan-ikatan antara atom seng dan oksigen. Ikatan-ikatan yang belum sempurna pada fasa anil diperbaiki dengan proses hidrotermal. Hal ini diduga terjadi karena adanya reaksi-reaksi heterogen dengan bantuan uap air, serta tekanan tinggi dan suhu yang dapat mengubah struktur kristal dalam material. Sampel B yang memiliki ukuran lebih kecil setelah perhitungan, pada Gambar 4.3 memang cenderung memiliki lebar di bawah puncak yang lebih besar dibandingkan dua sampel lainnya. Kemungkinan, karena masih kurang sempurnanya pembentukan ZnO pada proses B anil, proses pascahidrotermal yang diberikan telah maksimal mengonversi fasa-fasa yang masih amorf dari sampel B anil. Hal inilah yang diduga menjadi penyebab kecilnya ukuran sampel B HT relatif terhadap sampel-sampel A HT dan C HT.

4.3 Pengujian Spektroskopi UV

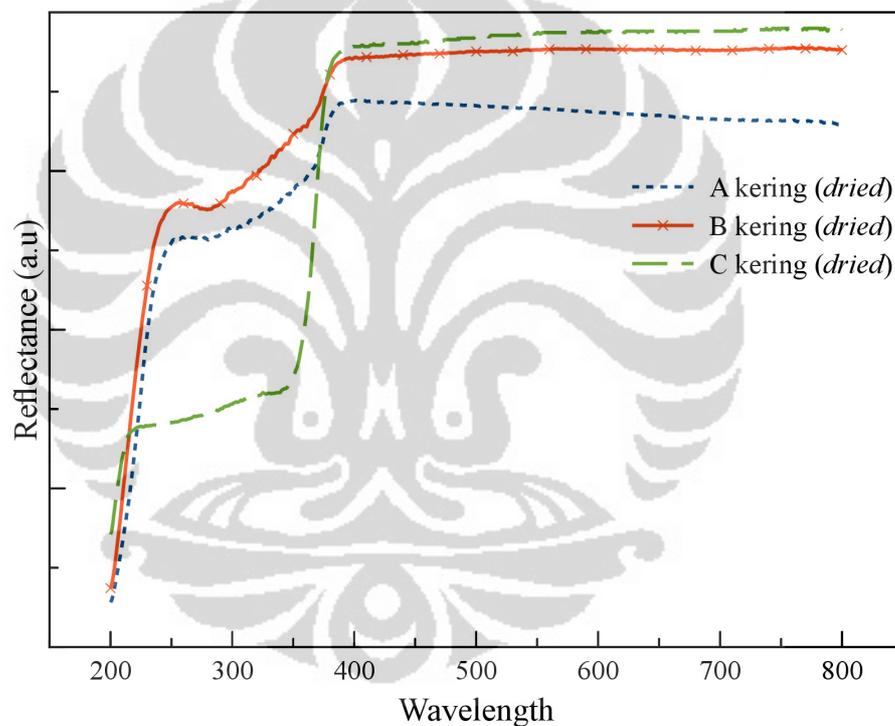
Pengujian dilakukan dengan bantuan instrumen pengujian SHIMADZU UV-2450 UV-Vis Spectrophotometer yang dilengkapi *integrating sphere* untuk dapat dilaksanakannya pengujian dengan modus *diffuse reflectance spectroscopy* (DRS). Data diakuisisi dengan peranti lunak UVP_{ROBE} versi 2, dan data di-ekspor dalam bentuk teks untuk dapat dianalisis dengan peranti lunak pengolah angka. Pengujian DRS dipilih untuk dilakukan dengan pertimbangan sampel berupa serbuk yang tidak tembus cahaya, sehingga pengujian spektroskopi UV dengan modus transmitansi atau absorbansi sulit dilakukan. Sedangkan bila sampel harus dilarutkan agar dapat diuji dengan modus absorbansi atau transmitansi, dikhawatirkan akan terjadi interaksi dengan pelarut yang memengaruhi proses spektroskopi.

4.3.1 Sampel hasil pengeringan

Pada gambar Gambar 4.6 ditampilkan hasil pengujian spektroskopi sinar UV pada sampel yang dikeringkan. Secara umum, ketiga sampel memantulkan gelombang cahaya tampak, seperti terlihat bahwa reflektansi di panjang gelombang lebih dari 400 nanometer yang tinggi. Meskipun demikian, terlihat ada dua tepi absorpsi pada ketiga sampel. Hal ini paling tegas terlihat pada sampel C, dengan tepi absorpsi pertama berada di sekitar panjang gelombang 200 nm, dan tepi kedua pada panjang gelombang antara 350-400 nm.

Tepi absorpsi yang kedua secara tidak langsung menggambarkan besaran energi celah pita bernilai sekitar 3-3,5 eV yang merupakan kisaran besarnya energi celah pita milik ZnO. Sedangkan tepi absorpsi yang pertama, berkorespondensi dengan energi sekitar 5 eV, adalah milik fasa lain dan bukan merupakan milik ZnO. Hal ini bersesuaian dengan hasil pengujian XRD yang menunjukkan adanya fasa lain pada sampel yang baru dikeringkan.

Sampel A dan B, yang pada pengujian XRD diketahui bercampur dengan fasa lain dalam jumlah cukup besar, menunjukkan hasil pengujian spektroskopi UV yang tidak cukup jelas. Terlihat pada gambar Gambar 4.6 bahwa tepi absorpsi sampel A dan B yang tampak jelas adalah justru tepi absorpsi milik fasa antara tersebut. Hal ini mengindikasikan dominasi fasa lain yang menutupi fasa ZnO.



Gambar 4.6: Hasil pengujian spektroskopi UV sampel kering

Hal yang berbeda ditunjukkan oleh hasil pengujian sampel C. Keduanya menunjukkan gejala yang serupa berupa adanya dua tepi absorpsi yang nyata terlihat. Fakta ini kemungkinan didasari lebih sedikitnya fasa antara yang ada pada sampel ini. Dengan demikian, pengaruh dari fasa antara tersebut relatif lebih kecil, tetapi masih cukup nampak.

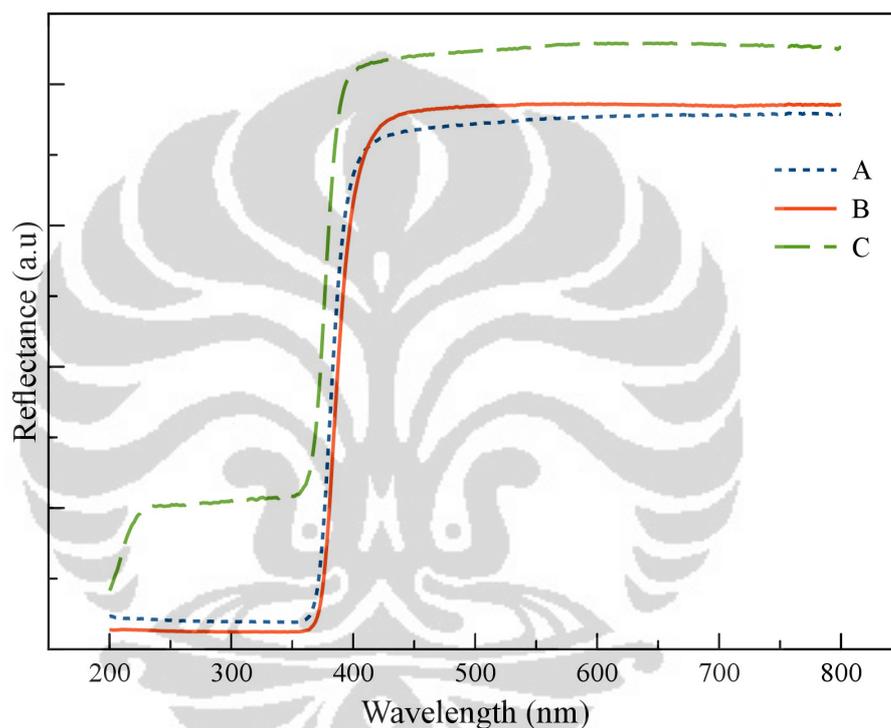
Dapat pula diperhatikan bahwa tepi absorpsi masing-masing sampel tidaklah persis sama. Sampel C menunjukkan adanya sedikit pergeseran ke panjang gelombang yang lebih besar daripada sampel B, atau terjadi pergeseran ke arah panjang gelombang merah.

Perkiraan besaran energi celah pita memungkinkan untuk didapat dengan bantuan pemetaan hasil pengujian spektroskopi UV kepada sumbu-sumbu $(F(R)hv)^2$ vs (hv) untuk semikonduktor langsung [53] Pembahasan terperinci mengenai besarnya energi celah pita untuk masing-masing sampel akan dibahas pada bagian lain dari karya tulis ini.

4.3.2 Pengaruh anil

Pada Gambar Gambar 4.7 ditampilkan hasil pengujian spektroskopi sinar UV pada sampel yang telah mengalami perlakuan anil. Secara umum, ketiga sampel transparan terhadap sinar ultraviolet, seperti terlihat bahwa reflektansi di panjang gelombang lebih dari 400 nanometer yang tinggi. Meskipun demikian, masih terlihat ada dua tepi absorpsi pada sampel ketiga (sampel C anil). Perlakuan anil sepertinya telah menghilangkan sebagian fasa antara yang memiliki tepi absorpsi di sekitar 250 nm pada sampel A anil dan B anil. Meskipun demikian, sampel C anil masih tampak belum banyak berubah dengan masih adanya dua tepi absorpsi masing-masing pada panjang gelombang sekitar 250 nm dan 400 nm.

Pada sampel A anil dan C anil, hasil spektroskopi UV ini memberikan konfirmasi pada hasil pengujian XRD. Tidak demikian dengan sampel B yang menunjukkan hasil yang kontradiktif dengan hasil pengujian XRD. Pada pengujian spektroskopi UV sampel B anil, didapati perubahan yang berarti dibandingkan hasil pengujian sampel B yang dikeringkan.



Gambar 4.7: Hasil pengujian spektroskopi UV pada sampel anil

Sementara itu, pengujian XRD sampel B anil tidak menunjukkan perubahan berarti dibandingkan sampel B yang dikeringkan. Meskipun demikian, hasil pengujian XRD dari sampel B anil masih dalam pengawasan mengingat kecilnya intensitas yang didapatkan pada difraktogram.

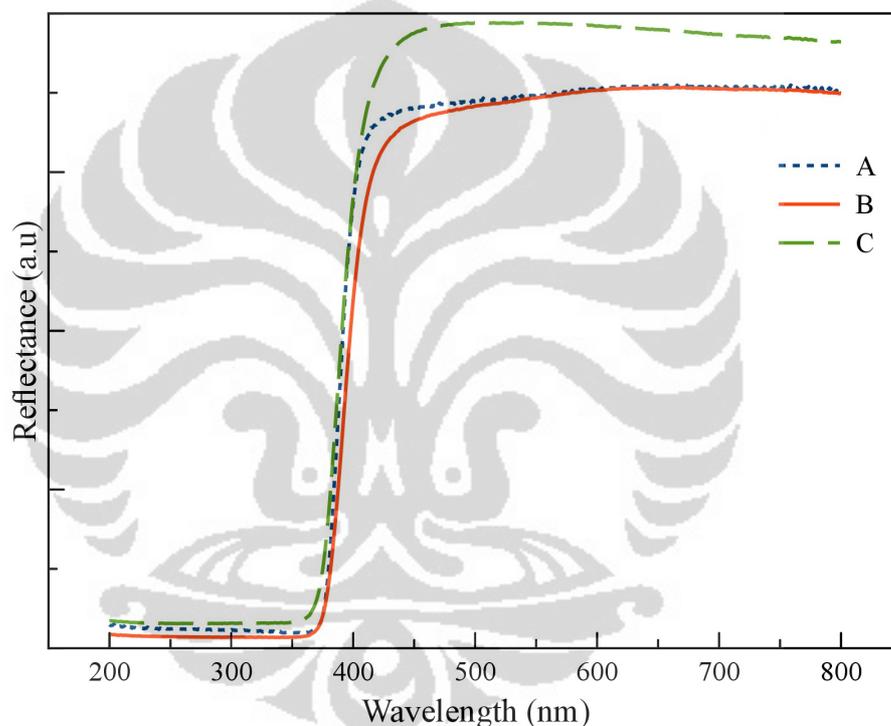
Sama dengan yang telah dibahas sebelumnya, tepi absorpsi yang kedua menggambarkan besaran energi celah pita bernilai sekitar 3-3,5 eV yang merupakan kisaran besarnya energi celah pita milik ZnO. Sementara itu, tepi absorpsi yang pertama, yang masih ditemukan pada hasil pengujian sampel C anil dan berkorespondensi dengan energi sekitar 5 eV, adalah milik fasa lain dan bukan merupakan milik ZnO. Hal ini masih bersesuaian dengan hasil pengujian XRD yang masih menunjukkan adanya fasa lain pada sampel C anil.

Apabila diperhatikan lebih lanjut, dapat terlihat bahwa sampel A anil memiliki tepi absorpsi pada panjang gelombang yang lebih kecil daripada sampel B anil, kemudian sampel B anil memiliki tepi absorpsi yang berada pada panjang gelombang yang lebih kecil dari sampel C anil. Hal ini secara tidak langsung menunjukkan sampel A anil memiliki energi celah pita yang lebih besar dari sampel B anil, dan sampel B anil memiliki energi celah pita yang lebih besar dari sampel C anil. Sampel hasil proses anil mengalami pergeseran tepi absorpsi ke arah panjang gelombang yang lebih besar dari C anil ke B anil ke A anil.

4.3.3 Pengaruh perlakuan pascahidrotermal

Pada gambar Gambar 4.8 ditampilkan hasil pengujian spektroskopi sinar UV pada sampel yang telah melalui proses pascahidrotermal. Secara umum, ketiga sampel transparan terhadap sinar ultraviolet, seperti terlihat bahwa reflektansi di panjang gelombang kurang dari 400 nanometer yang rendah. Seperti diperlihatkan pada Gambar 4.8, tidak terlihat lagi adanya dua tepi absorpsi pada ketiga sampel. Perlakuan hidrotermal nampaknya telah berhasil menghilangkan fasa antara yang memiliki tepi absorpsi di sekitar 250 nm yang masih didapati pada sampel hasil pengeringan maupun sebagian dari sampel hasil proses anil.

Seluruh hasil spektroskopi UV sampel pascahidrotermal ini memberikan konfirmasi pada hasil pengujian XRD. Pada difraktogram masing-masing sampel, sulit untuk ditemukan fasa lain selain ZnO. Hasil ini dicerminkan dengan hanya ada satu tepi absorpsi di sekitar 380-400nm, atau apabila dikonversikan sekitar 3,3 eV.



Gambar 4.8: Hasil pengujian spektroskopi UV pada sampel pascahidrotermal

Apabila diperhatikan lebih lanjut, dapat terlihat bahwa sampel C HT memiliki tepi absorpsi pada panjang gelombang yang lebih kecil daripada sampel A HT, kemudian sampel A HT memiliki tepi absorpsi yang berada pada panjang gelombang yang lebih kecil dari sampel B HT. Hal ini secara tidak langsung menunjukkan sampel A HT memiliki energi celah pita yang lebih besar dari

sampel B HT, dan sampel B HT memiliki energi celah pita yang lebih besar dari sampel C HT. Sampel hasil proses anil mengalami pergeseran tepi absorpsi ke arah panjang gelombang yang lebih besar dari C HT ke A HT ke B HT.

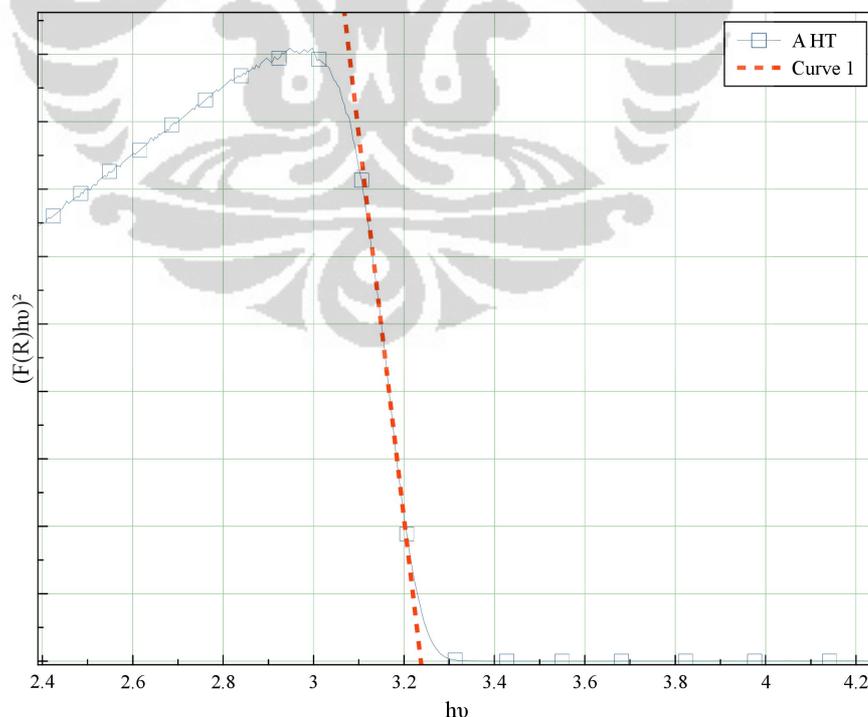
Dibandingkan dengan hasil pengujian spektroskopi UV untuk sampel hasil pengeringan maupun anil, perbedaan yang diberikan sampel HT tidaklah begitu besar. Hal ini dikarenakan sifat dari energi celah pita yang telah tetap pada suatu material ruah. Ukuran partikel yang bergeser ke arah nanometer, bagaimanapun dapat membuat perubahan karena adanya efek keterbatasan kuantum (*quantum confinement effect*). Besarnya pergeseran dari E_g pada skala ruah ini akan dibahas pada bagian berikutnya pada karya tulis ini.

4.4 Energi Celah Pita

Untuk mendapatkan besar energi celah pita dari masing-masing sampel, dibuat *Tauc plot* dengan menarik garis dari kemiringan pada plot dari hasil pengujian spektroskopi. Salah satu contoh dari metode ini diberikan pada Gambar 4.9. Ujung dari garis tersebut akan memotong sumbu x, atau panjang gelombang. Pada contoh, didapatkan bahwa energi yang dimiliki sampel C HT adalah 3.23.

Besarnya energi celah pita pada ukuran ruah relatif tetap, akan tetapi pada ukuran yang semakin mengecil pada skala nanometer, besarnya energi celah pita dapat mengalami perubahan. Perubahan tersebut pada umumnya adalah peningkatan besarnya E_g dengan semakin kecilnya ukuran partikel [54, 55], ataupun perubahan morfologi [56]. Hasil selengkapnya dari *plotting* tersebut yang dituangkan dalam Tabel 4.2 menunjukkan adanya perubahan dari besarnya E_g material ruah, meskipun masih dalam rentang besar E_g milik ZnO sebesar 3,2-3,4 eV. Secara garis besar, dari perubahan ukuran yang ada pada pembahasan pada Subbab 4.2, terlihat bahwa E_g berubah paling besar pada sampel kering yang masih bersifat

amorf. Selain itu, sampel kering juga terlihat pada Gambar 4.1 masih bercampur dengan fasa antara, sehingga besar kemungkinan E_g yang terjadi bukanlah sepenuhnya milik ZnO. Kekecualian ada pada sampel kering C yang, meskipun memiliki 2 tepi absorpsi, telah menunjukkan ciri ZnO yang tegas pada difraktogram sampel tersebut. Perhitungan pada tepi absorpsi sampel C memberikan hasil E_g yang besar yaitu 3,51 eV, cukup banyak bergeser dari E_g ZnO ruah. Hal ini dimungkinkan karena masih relatif amorfnya fasa ZnO pada sampel C, atau masih cukup besarnya pengaruh fasa antara pada sampel C tersebut. Hasil pengukuran tepi absorpsi pada sampel-sampel A dan B memberikan hasil yang jauh dari besaran E_g ZnO ruah, yaitu berturut-turut 4,13 dan 4,75 eV. Hasil pengukuran pada tepi absorpsi kedua memberikan hasil 5,78 dan 5,99 eV yang kemungkinan merupakan milik fasa antara yang masih dominan pada sampel-sampel tersebut.



Gambar 4.9: Contoh pembuatan *Tauc Plot* untuk mencari nilai E_g

Pada Tabel 4.2, dapat diamati bahwa sampel anil dan pascahidrotermal memberikan hasil besaran E_g yang mengalami pergeseran, meskipun tetap berada pada kisaran E_g milik ZnO bulk. Kecenderungan yang dapat diamati pada tabel tersebut adalah bahwa proses pascahidrotermal menghasilkan nilai E_g sampel yang lebih dekat ke 3,2 eV sebagai nilai E_g milik ZnO bulk. Sementara, nilai E_g dari sampel yang diproses anil yang bersesuaian cenderung bergeser lebih jauh dibandingkan dengan sampel pascahidrotermal.

Tabel 4.2: Besar energi celah pita dari pengujian spektroskopi UV

Kode sampel	Dry	Anil	HT
A	4,13	3,30	3,23
B	4,75	3,27	3,22
C	3,51	3,31	3,26

Hasil pengukuran pada hasil pengujian spektroskopi UV untuk sampel anil menunjukkan bahwa proses anil menghasilkan E_g yang besarnya berada pada kisaran 3,3 eV. Berdasarkan perhitungan besar butir pada Subbab 4.2, didapati bahwa sampel anil memiliki ukuran kristalit masing-masing untuk sampel A anil, B anil, dan C anil adalah sebesar 22, 9, dan 15 nm. Semestinya, nilai dari E_g akan berbanding terbalik dengan ukuran butirnya [55, 56]. Apabila hasil pengukuran E_g sesuai dengan teori ini, maka semestinya nilai E_g terbesar akan dimiliki oleh sampel B anil, kemudian disusul oleh C anil, dan terakhir oleh sampel A anil. Pada pengujian ini, hasil yang Penulis dapati ternyata berbeda dengan dugaan tersebut.

Besaran E_g yang diukur menunjukkan bahwa besar energi celah pita yang terbesar dimiliki sampel C anil, berikutnya adalah sampel A anil, dan kemudian sampel B anil sebagai yang terkecil. Pada kasus A anil, hasil pengujian spektroskopi yang ada pada Gambar 4.7 menunjukkan masih adanya fasa lain yang ditunjukkan adanya tepi absorpsi lain selain tepi absorpsi ZnO. Ada kemungkinan, keberadaan fasa tersebut memengaruhi besarnya E_g yang dikalkulasi. Meskipun demikian,

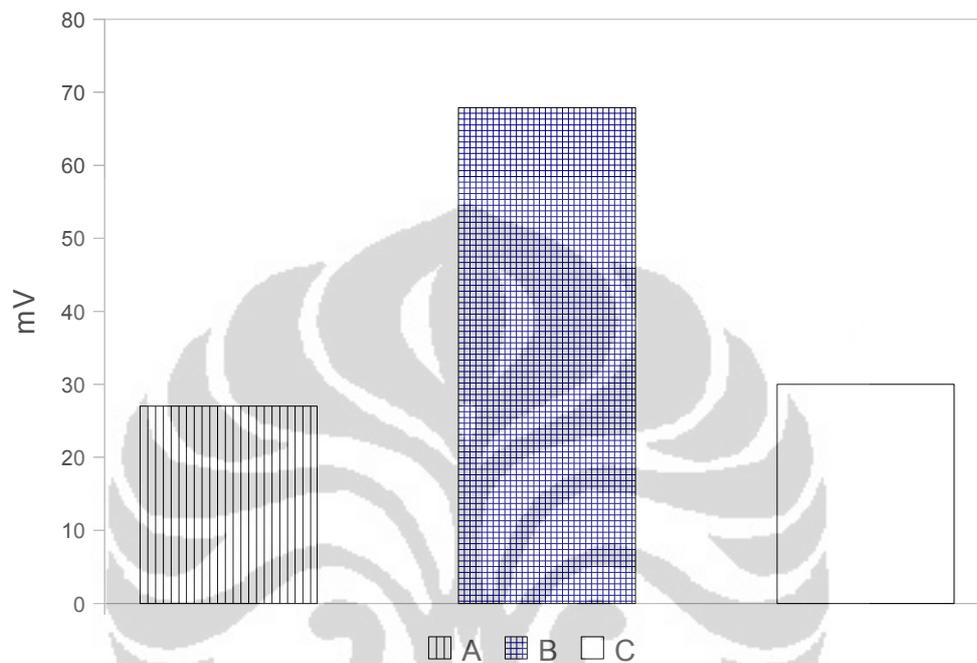
penjelasan yang sama tidak dapat diberikan pada nilai E_g sampel B anil yang tidak banyak berbeda dengan nilai E_g sampel ZnO dalam bentuk ruah, dan justru lebih kecil dibandingkan dengan sampel A anil yang ukurannya menurut analisis Scherrer lebih kecil. Hal yang kemungkinan menyebabkan perbedaan ini, di luar ukuran kristalit adalah adanya cacat pada kristal. Sapnar, dkk. [57] mendapati bahwa adanya cacat elektronik pada kisi kristal ZnO mengakibatkan kenaikan energi celah pita. Kecenderungan yang sama juga terlihat pada hasil pengujian sampel-sampel pascahidrotermal. Ada kemungkinan bahwa sampel-sampel yang pada awalnya diduga akan memiliki nilai E_g yang lebih kecil (mendekati E_g ZnO ruah), seperti sampel A anil serta sampel A HT dan C HT ternyata memiliki cacat kristal yang lebih banyak dibandingkan masing-masing sampel B anil dan B HT. Meskipun demikian, kuat dugaan bahwa masih adanya fasa-fasa yang belum sempurna terkonversi (puncak-puncak kecil antara $20-30^\circ$ pada Gambar 4.3) masih menunjukkan pengaruh pada besarnya energi celah pita.

4.5 Kemungkinan integrasi pada DSSC

Hasil pengujian spektroskopi sinar UV menunjukkan tanda yang cukup menjanjikan. Sebagian besar sampel memiliki besaran energi celah pita pada kisaran 3 sampai 3,5 eV. Hal ini sejalan dengan kriteria energi celah untuk dipergunakan sebagai semikonduktor oksida logam pada sel surya tersensitisasi pewarna.

Meskipun demikian, hasil berbeda ditunjukkan oleh hasil pengujian XRD. Dari analisis mempergunakan metode Scherrer untuk mencari tahu ukuran kristalit dari sampel-sampel, didapatkan hasil yang kurang menggembirakan. Hasil akhir yang didapatkan mengenai ukuran kristalit pada sampel adalah kecenderungan sampel untuk memiliki ukuran yang terlalu besar, pada orde puluhan hingga ratusan nanometer. Hal ini dapat mengurangi efisiensi serapan bahan pewarna, yang pada

akhirnya dapat mengurangi efisiensi total dari sel. Telah dibuat sel dari ZnO hasil proses pascahidrotermal, dengan hasil dari pengujian tegangan keluaran/*open circuit voltage* (Voc) sel yang telah dibuat diberikan pada Gambar 4.10.



Gambar 4.10 Perbandingan Voc dari sampel: a) A HT (0,09 M, ukuran kristalit 63,91 nm), b) B HT (0,18 M; 33,19 nm), dan c) C HT (0,36 M; 38,48 nm)

Seperti diperlihatkan pada Gambar 4.10, besarnya Voc seperti mengalami titik optimum pada sel yang dibuat dari sampel B HT dengan ukuran kristalit ZnO sekitar 33 nm. Sel yang dibuat dari sampel ZnO C HT dengan ukuran kristalit 38 nm ternyata hanya memberikan tegangan keluaran yang tidak begitu jauh dari sel yang dibuat dari sampel A HT yang ukuran kristalitnya 63 nm dengan Voc berturut-turut sekitar 30 dan 28 mV. Sebagai perbandingan, efisiensi terbaik dari sel surya TiO₂ sejauh ini didapatkan dari partikel TiO₂ yang berukuran pada kisaran 10-20 nm [15, 16]. Pada ukuran tersebut serapan bahan pewarna paling optimal dan perpindahan elektron yang tereksitasi dari bahan pewarna ke

semikonduktor paling baik. Dugaan penulis adalah bahwa pada sel ZnO juga akan ditemukan ukuran partikel yang optimal untuk dibuat menjadi DSSC. Pada penelitian kali ini, ukuran optimal tersebut adalah kisaran 33 nm atau kurang dari itu.

Secara umum dapat dinyatakan bahwa konsentrasi basa dapat memengaruhi ukuran kristalit ZnO yang dihasilkan, dengan ukuran kristalit yang paling besar pada konsentrasi terbesar, dan ukuran kristalit paling kecil pada konsentrasi menengah. Meskipun demikian, ukuran kristalit yang meningkat tidak secara langsung meningkatkan kinerja dari DSSC yang dihasilkan. Tegangan keluaran dari sel yang paling baik ternyata didapati pada ukuran kristalit ZnO yang lebih kecil.

Ukuran kristalit sendiri secara langsung dipengaruhi oleh proses lanjutan pada sampel. Proses anil dapat membuat struktur yang masih menunjukkan kecenderungan amorf pada sampel-sampel yang telah dikeringkan menjadi lebih kristalit dengan ukuran kristalit yang relatif kecil. Sementara itu, proses lanjutan berupa pascahidrotermal pada sampel yang telah diproses anil ternyata memberikan peningkatan ukuran kristalit yang signifikan pada semua konsentrasi.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, kesimpulan yang dapat diambil adalah sebagai berikut:

- 1) Pembuatan partikel nano ZnO dengan sifat-sifat yang mendekati TiO_2 untuk aplikasi DSSC. Sifat tersebut antara lain memiliki energi celah pita yang cukup lebar berkisar 3.2-3.4 eV untuk sampel yang diproses anil dan pascahidrotermal. Pembuatan partikel nano tersebut dapat dilakukan dengan ukuran kristalit yang dihasilkan berkisar antara 7 – 64 nm
- 2) Sintesis kristal nano ZnO dengan metode presipitasi larutan non-aqueous senyawa Zn^{2+} dan memberikan proses pascahidrotermal tidak memberikan hasil yang sesuai harapan. Hal ini dikarenakan kristalit yang terbentuk ternyata tumbuh hingga ukuran yang terlalu besar. Besar kemungkinan ada parameter proses, seperti suhu, waktu, atau bahkan komposisi yang perlu diperbaiki untuk mendapatkan proses yang lebih terkendali
- 3) Perlakuan panas berupa anil dan hidrotermal dapat memperbaiki kristalinitas partikel yang dihasilkan dari proses presipitasi pada semua konsentrasi, meskipun harus diteliti lebih mendalam mengenai faktor-faktor apa saja yang dapat mengendalikan pengaruh tersebut
- 4) Sejauh ini, hasil tegangan sel terbaik didapatkan dari ZnO yang dibuat dari basa dengan konsentrasi 0,18 M dengan ukuran sekitar 33 nm dengan tegangan sel mendekati 70 mV. Dua konsentrasi basa lainnya (0,09 dan 0,36 M) menghasilkan ukuran masing-masing 38 dan 64 nm menghasilkan tegangan sel yang tidak terlalu berbeda pada kisaran masing-masing 30 dan 27 mV.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] . "International energy outlook 2010 highlights." (2010): .
- [2] . "Indonesia energy outlook 2009." (2009): .
- [3] R F Service. "Is it time to shoot for the sun?." *Science Magazine* 309 (2005): 548-551.
- [4] Dagobert Brito & Juan Rosellon. "Energy and nanotechnology: prospects for solar energy in the 21st century." (2005): .
- [5] Brian A Gregg. "Excitonic solar cells." *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003): 4688-4698.
- [6] Maria Quintana, Tomas Edvinsson, Anders Hagfeldt, et al. "Comparison of dye-sensitized zno and tio2 solar cells: studies of charge transport and carrier lifetime." *J. Phys. Chem. C* 111 (2007): 1035-1041.
- [7] Gerrit Boschloo, Thomas Edvinsson & Anders Hagfeldt. Dye-sensitized nanostructured zno electrodes for solar cell applications. Tetsuo Sōga (Ed.). Elsevier, 2006.
- [8] G J Meyer. "The 2010 millennium technology grand prize: dye-sensitized solar cells." *Nano Focus* 4 (2010): 4337-4343.
- [9] Miriam S Tokumoto, Sandra H Pulcinelli, Celso V Santili, et al. "Catalysis and temperature dependence on the formation of zno nanoparticles and of zinc acetate derivatives prepared by the sol-gel route." *J. Phys. Chem. B* 107 (2003): 568-574.
- [10] Eric A Meulenkaamp. "Synthesis and growth of zno nanoparticles." *J. Phys. Chem. B* 102 (1998): 5566-5572.
- [11] Lubomir Spanhel & Marc A Anderson. "Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids." *Journal of the American Chemical Society* 113 (1991): 2826-2833.
- [12] M S Tokumoto, V Briois, C V Santilli, et al. "Preparation of zno nanoparticles: structural study of the molecular precursor." *J. Sol-Gel Sci. Tech* 26 (2003): 547-551.
- [13] Jinting Jiu, Seiji Isoda, Motonari Adachi, et al. "Dye-sensitized solar cell based on nanocrystalline tio2 with 3-10 nm in diameter." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 18 (2007): 593-597.

- [14] Yongxiang Li, Jürgen Hagen, Winfried Schaffrath, et al. "Titanium dioxide films for photovoltaic cells derived from a sol-gel process." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 56 (1998): 167 - 174.
- [15] Michael Grätzel. "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164 (2004): 3 - 14.
- [16] Zhong-Sheng Wang, Hiroshi Kawauchi, Takeo Kashima, et al. "Significant influence of TiO_2 photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of n719 dye-sensitized solar cell." *Coordination Chemistry Reviews* 248 (2004): 1381 - 1389.
- [17] Akhmad Herman Yuwono, Badrul Munir, Alfian Ferdiansyah, et al. "Dye sensitized solar cell with conventionally annealed and post-hydrothermally treated nanocrystalline semiconductor oxide TiO_2 derived from sol-gel process." *Jurnal Makara Seri Teknologi* Under Review () : .
- [18] Z L S Seow, A S W Wong, V Thavasi, et al. "Controlled synthesis and application of ZnO nanoparticles, nanorods, and nanospheres in dye-sensitized solar cells." *Nanotechnology* 20 (2009): 1-6.
- [19] Zeshan Hu, Gerko Oskam & Peter C Searson. "Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles." *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003): 454 - 460.
- [20] . <http://wikis.lib.ncsu.edu/images/f/fc/ZnS.png>.
- [21] An-Jen Cheng. One dimensional zinc oxide nanostructures for optoelectronic applications: solar cells and photodiodes. Auburn University. 2008.
- [22] J X Wang, X W Sun, Y Yang, et al. "Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications." *Nanotechnology* 17 (2006): 4995.
- [23] S. Gupta, Aditee Joshi & Manmeet Kaur. "Development of gas sensors using ZnO nanostructures." *Journal of Chemical Sciences* 122 (2010): 57-62.
- [24] Babita Baruwati, D Kishore Kumar & Sunkara V Manorama. "Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: a competitive sensor for Ipg and EtOH ." *Sensors and Actuators B: Chemical* 119 (2006): 676 - 682.
- [25] S Liang, H Sheng, Y Liu, et al. " ZnO Schottky ultraviolet photodetectors." *Journal of Crystal Growth* 225 (2001): 110 - 113.

- [26] . <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/fcn/fcnDetailNavigation.cfm?rpt=scogsListing&id=372>.
- [27] Mariappan Premanathan, Krishnamoorthy Karthikeyan, Kadarkaraithangam Jeyasubramanian, et al. "Selective toxicity of zno nanoparticles toward gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation." *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* In Press, Corrected Proof (2010): -.
- [28] S Anita, T Ramachandran, CV Koushik, et al. "Preparation and characterization of zinc oxide nanoparticles and a study of the anti-microbial property of cotton fabric treated with the particles." *J. Textile and Apparel, Technol. Management* 6 (2010): .
- [29] Xiaosheng Tang, Eugene Shi Guang Choo, Ling Li, et al. "Synthesis of zno nanoparticles with tunable emission colors and their cell labeling applications." *Chemistry of Materials* 22 (2010): 3383-3388.
- [30] J W Xu, H Wang, M H Jiang, et al. "Properties of nb-doped zno transparent conductive thin films deposited by rf magnetron sputtering using a high quality ceramic target." *Bull. Mater. Sci.* 33 (2010): 119-122.
- [31] Lukas Schmidt-Mende & Judith L MacManus-Driscoll. "Zno - nanostructures, defects, and devices." *Materials Today* 10 (2007): 40 - 48.
- [32] A Barkschat, T Moehl, B Macht, et al. "The function of tio2 with respect to sensitizer stability in nanocrystalline dye solar cells." *International Journal of Photoenergy* 2008 (2008): 13.
- [33] Brian O'Regan & Michael Gratzel. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal tio2 films." *Nature* 353 (1991): 737-740.
- [34] Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, et al. "Dye-sensitized solar cells." *Chem. Rev.* 110 (2010): 6595–6663.
- [35] Qifeng Zhang, Christopher S Dandeneau, Xiaoyuan Zhou, et al. "Zno nanostructures for dye-sensitized solar cells." *Adv. Mater.* 21 (2009): 4087-4108.
- [36] Zeng Longyue, Dai Songyuan, Xu Weiwei, et al. "Dye-sensitized solar cells based on zno films." *Plasma Science and Technology* 8 (2006): 172.
- [37] A Khorsand Zak, M Ebrahimizadeh Abrishami, WH Abd Majid, et al. "Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of zno nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method." *Ceramics*

International 37 (2011): 393 - 398.

[38] R. Vijaya Kumar, Y. Diamant & A. Gedanken. "Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates." *Chemistry of Materials* 12 (2000): 2301-2305.

[39] Xiangyang Ma, Hui Zhang, Yujie Ji, et al. "Sequential occurrence of zno nanoparticles, nanorods, and nanotips during hydrothermal process in a dilute aqueous solution." *Materials Letters* 59 (2005): 3393 - 3397.

[40] Eiji Hosono, Shinobu Fujihara & Toshio Kimura. "Synthesis, structure and photoelectrochemical performance of micro/nano-textured zno/eosin y electrodes." *Electrochimica Acta* 49 (2004): 2287 - 2293.

[41] A Goetzberger & V U Hoffman. Photovoltaic solar energy generation. . Springer, 2005.

[42] . http://203.199.213.48/1745/1/x_ray_diffraction.pdf.

[43] D Bruce Buchholz, Jun Liu, Tobin J Marks, et al. "Control and characterization of the structural, electrical, and optical properties of amorphous zinc indium tin oxide thin films." *ACS Applied Materials & Interfaces* 1 (2009): 2147-2153.

[44] . <http://www.msm.cam.ac.uk/ascg/characterisation/uvvis.php>.

[45] Tang Hao. Semiconductor nanostructures: fabrication, characterization and application. City University of Hong Kong. 2008.

[46] Navendu Goswami & Dharendra Kumar Sharma. "Structural and optical properties of unannealed and annealed zno nanoparticles prepared by a chemical precipitation technique." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 42 (2010): 1675 - 1682.

[47] . <http://goldbook.iupac.org/O04348.html> diakses pada 27 Mai 2011.

[48] . <http://xray.bmc.uu.se/terese/crystallization/tutorials/tutorial6.html> diakses pada 27 Mai 2011.

[49] K Byrappa & T Adschiri. "Hydrothermal technology for nanotechnology." *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2007): 117 - 166.

[50] Rizwan Wahab, SG Ansari, Young Soon Kim, et al. "The role of ph

variation on the growth of zinc oxide nanostructures." *Applied Surface Science* 255 (2009): 4891 - 4896.

[51] Myoung-Hwan Oh, Jun-Seok Nho, Seung-Beom Cho, et al. "Novel method to control the size of well-crystalline ceria particles by hydrothermal method." *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010): 134 - 139.

[52] Prinsa Verma, S Pandey & Avinash C Pandey. Synthesis and photoluminescence of zno nanophosphors. In *Proceedings of asid '06*. 2006.

[53] Amit Kumar, Ram C Rai, Nikolas J Podraza, et al. "Linear and nonlinear optical properties of bifeo[sub 3]." *Applied Physics Letters* 92 (2008): 121915.

[54] M Li & JC Li. "Size effects on the band-gap of semiconductor compounds." *Materials Letters* 60 (2006): 2526 - 2529.

[55] Ram Busani, Mareike Folkers & Ori Cheshnovsky. "Direct observation of band-gap closure in mercury clusters." *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998): 3836-3839.

[56] J. W. Li, L. W. Yang, Z. F. Zhou, et al. "Bandgap modulation in zno by size, pressure, and temperature." *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010): 13370-13374.

[57] K B Sapnar, V N Bhoraskar, S D Dhole, et al. Effects of 6 mev electron irradiation on zno nanoparticles synthesized by microwave method. In *Proceedings of 2011 particle accelerator conference*. 2011.