

Pengaruh Variasi pH pada Kombinasi Ekstrak Bunga Telang (*Clitoria ternatea*) dan Daun Mangga (*Mangifera indica L.*) sebagai Photosensitizer Alami Terhadap Kinerja Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)

The Effect of pH Variation on Combination Extract of Telang Flower (*Clitoria ternatea*) and Mango Leaf (*Mangifera indica L.*) as Natural Photosensitizer on Performance of Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)

Qonita Arky Hafidha, Nita Kusumawati*

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang Wiyata No. 62, Kota Surabaya, Indonesia

*Corresponding author: nitakusumawati@unesa.ac.id

Abstrak. *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) dapat dijadikan sebagai energi alternatif dalam mengatasi permasalahan penipisan ketersediaan energy fosil seiring dengan peningkatan kebutuhan energi listrik, dan lingkungan. Sistem DSSC terdiri dari fotoelektroda, elektrolit, counter elektroda dan pewarna dengan prinsip kerja fotoelektrokimia. Elektrolit dan pewarna merupakan komponen penentu kinerja DSSC dengan permasalahan kebocoran, penguapan cairan elektrolit, desorpsi pewarna dan pemanenan cahaya matahari yang kurang maksimal dapat menurunkan kinerja DSSC. Penggunaan elektrolit berbasis polimer *poly(vinylidene fluoride)* (PVDF), pencampuran ekstrak pewarna dan pengkondisian pH larutan pewarna dapat dijadikan solusi untuk mengatasi permasalahan tersebut. Pada penelitian ini dilakukan pembuatan elektrolit berbasis membrane PVDF dengan metode cetak *casting* ketebalan 0,4 mm, pencampuran ekstrak bunga telang dan daun mangga dengan komposisi perbandingan 1:1, 1:3 dan 3:1, dan pengkondisian larutan pewarna pada pH 2, 7 dan 12. Hasil menunjukkan komposisi kombinasi kedua ekstrak dan pH optimal pada perbandingan 1:3 dan pH 2. Serapan panjang gelombang pewarna dikarakterisasi Spektrofotometer UV-Vis memunculkan puncak pada 573 dan 617 nm. Parameter elektrokimia dikarakterisasi menggunakan Voltametri Siklik menghasilkan nilai HOMO, LUMO, dan band-gap sebesar -4,297, -3,161 dan 1,137 eV. Pengukuran listrik menggunakan multimeter menghasilkan nilai Voc, Isc, *fill factor* (FF), dan efisiensi listrik (η) sebesar 0.432 V, 2.17×10^{-3} mA/cm², 3.09% dan 2.89%. Kata-kata kunci: DSSC, antosianin, klorofil, elektrolit berbasis membrane PVDF

Abstract. *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) can be used as an alternative energy in overcoming the problem of depletion of fossil energy availability along with the increasing demand for electrical energy and environment. The DSSC system consists of photoelectrode, electrolyte, counter electrode and dye with a photoelectrochemical working principle. Electrolytes and dye are component that determine the performance of DSSC with problems of leakage, evaporation of electrolyte liquid, desorption of dye and less than optimal harvesting of sunlight that can reduce DSSC performance. The use of polymer based electrolytes from *poly(vinylidene fluoride)* PVDF, mixing of dye extract and pH conditioning of the dye solution can be used as solutions to overcome these problems. In this study, an electrolyte based on PVDF membrane was made using the casting method with a thickness of 0.4 mm, mixing the extracts of telang flower and mango leaves with a composition ratio of 1:1, 1:3, and 3:1, and conditioning the dye solution at a pH of 2, 7 and 12. The result showed the composition of the two extract and the optimal pH at a ratio of 1:3 and pH 2. The absorption wavelength of the dye was characterized using Spectrophotometer UV-Vis showing a peak at 573 and 617 nm. The electrochemical parameters were characterized using cyclic voltammetry resulting in HOMO, LUMO, and band-gap values of -4,297, -3,161 and 1,137 eV. Electrical measurement using multimeter produce values of Voc, Isc, fill factor (FF) and electrical efficiency (η) of 0.432 V, 2.17×10^{-3} mA/cm², 3.09% and 2.89%.

Keywords: DSSC, anthocyanins, chlorophyll, PVDF membrane based electrolytes

1. Pendahuluan

Bahan bakar fosil merupakan sumber energy utama dalam menyokong keberlangsungan hidup manusia [1]. Seiring dengan pertumbuhan penduduk dan perkembangan industri menyebabkan peningkatan permintaan energy. Badan Energi Internasional (2017) melaporkan bahwa konsumsi energy dunia akan tumbuh sebesar 28% dimana peningkatan dari 19,2 tahun 2015 menjadi 24,6 TWy tahun 2040 [1-2]. Sebagian besar penggunaan energy berasal dari fosil. Penggunaan sumber daya ini berdampak pada ketersediaan bahan fosil berkurang tidak sebanding dengan permintaan energy dapat memicu krisis energi di masa depan, perubahan iklim, dan menimbulkan masalah lingkungan seperti pencemaran lingkungan [2-3]. Untuk mengatasi permasalahan tersebut, banyak penelitian mengembangkan sumber energy terbarukan sekaligus ramah lingkungan yaitu *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) [4]. *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) terdiri dari fotoelektroda, counter elektroda dan photosensitizer dan elektrolit [5].

Elektrolit merupakan salah satu komponen penting yang memainkan peranan utama dalam penentu kinerja DSSC [6]. Elektrolit berperan dalam regenerasi pewarna dan transportasi dalam DSSC. Jenis elektrolit yang umum digunakan adalah elektrolit cair, namun penggunaannya banyak menimbulkan permasalahan seperti kebocoran dan penguapan pelarut yang mempengaruhi stabilitas DSSC menjadi lebih pendek [2]. Penggunaan elektrolit berbasis polimer *poly(vinylidene fluoride)* (PVDF) menjadi solusi untuk mengatasi permasalahan tersebut [7]. PVDF memiliki karakteristik unggul dalam kekuatan mekanik, stabilitas termal yang baik, stabilitas elektrokimia yang tinggi sehingga penggunaan bahan ini kinerja DSSC dapat berjalan dengan baik dan stabil [8].

Selain elektrolit, photosensitizer atau pewarna memainkan peranan utama dalam penentu kinerja DSSC. Pewarna berperan dalam penyerapan foton dan injeksi electron fotoeksitasi ke dalam pita konduksi semikonduktor tipe-n [2,9]. Secara umum, sel surya menggunakan pewarna sintetis ruthenium seperti N3 dan N719. Meskipun memiliki keunggulan nilai efisiensi konversi yang tinggi sebesar 11-12%, pewarna sintetis ini mahal, langka, toksisitas dan menimbulkan polusi sehingga mendorong penggunaan sel surya berbasis pewarna alami yang melimpah, murah, mudah difabrikasi, dan ramah lingkungan [10-11]. Pewarna alami yang digunakan berasal dari pigmen klorofil, karoten, antosianin, tannin dan flavonoid yang diperoleh dari bagian tumbuhan meliputi daun, bunga, buah, akar, batang, biji dan kulit [12]. Berbagai jenis tumbuhan telah dijadikan sebagai fotosensitizer seperti bunga *Nasturtium (Tropaeolum majus)*, bayam merah, rosella, labu dan bunga kamboja merah menghasilkan nilai efisiensi sebesar 0,28%, 0,091%, 0,05%, 0,15%, 0,08%, 0,30% [13-15]. Upaya telah dilakukan dengan memanfaatkan pewarna alami sebagai sensitizer, namun nilai efisiensinya relatif kecil dan berbeda jauh dengan efisiensi pewarna sintetis. Hal ini disebabkan oleh spectrum penyerapan sinar matahari yang sempit sehingga dilakukan penggabungan dua atau lebih pewarna untuk memperpanjang spektrum penyerapan sinar matahari sehingga dapat meningkatkan kinerja sel surya [15]. Wang et al. (2015) melaporkan pencampuran pigment antosianin dan β -karoten meningkatkan nilai efisiensi dari masing-masing pewarna tunggal 0,17% dan 0,04% menjadi 0,21% [15].

Penggabungan pewarna yang digunakan berasal dari bunga telang (*Clitoria ternatea*) dan daun mangga (*Mangifera Indica L.*). Bunga telang (*Clitoria ternatea*) merupakan bunga dengan ciri khas kelopak tunggal berwarna biru, ungu, putih, dan merah muda [16-17]. Bunga ini mengandung pigmen antosianin [18]. Antosianin termasuk dalam kelompok flavonoid yang memiliki serapan cahaya yang kuat di rentang cahaya tampak (300-400 nm dan 500-600 nm) dan gugus karboksil yang ada di dalamnya mampu berikatan dengan lapisan titanium oksida (TiO_2) sehingga transfer muatan antarmuka pada pewarna/ TiO_2 efisien [15,19]. Selain itu, adanya gugus hidroksil yang cukup untuk mengikat nanokristalin TiO_2 mampu menyuntikkan electron ke pita konduksi TiO_2 secara cepat ketika eksitasi electron. Sementara, daun mangga (*Mangifera Indica L.*) merupakan daun hijau dengan bentuk linier, elips, panjang 10-30 cm, lebar 2-9 cm, dan berbau resin ketika dihancurkan [20]. Daun ini mengandung antrakuinon dan flavonoid yang terdiri dari lupeol, tannin, dan saponin yang menyerap cahaya tampak pada rentang 412 – 664 nm. Struktur

lupeol memiliki gugus karboksilat yang mampu berikatan dengan permukaan lapisan titanium oksida (TiO_2) [21]. Selain itu, daun mangga mengandung pigmen klorofil yang terdiri dari klorofil-a (hijau tua) dan klorofil-b (hijau muda) serta memiliki porifirin (struktur kompleks) yang terikat kuat dengan Mg dan gugus karboksil yang menggabungkan rantai hidrokarbon yang panjang [22]. Dengan struktur karboksil dan hidroksil dari penggabungan dua pewarna ini yang mampu berikatan dengan permukaan lapisan titanium oksida (TiO_2) dan rentang panjang gelombang yang melebar berpotensi meningkatkan kinerja DSSC.

Pewarna alami mudah terdegradasi akibat cahaya, zat pengoksidasi dan derajat keasaman (pH) [23]. Perubahan pH menyebabkan perubahan struktur kimia, akibatnya terjadi perubahan warna. Dalam kondisi asam, antosianin didominasi kation flavylum akan lebih stabil dan berwarna merah sedangkan kondisi tanpa perlakuan akan berubah menjadi biru, kuning atau tidak berwarna dan tidak stabil [24]. Sama halnya dengan pigmen lainnya seperti klorofil, struktur geometrisnya akan meningkatkan jumlah ikatan hydrogen yang mengakibatkan cincin terdeformasi dan spectral merah tergeser membentuk agregat [25,26]. Perubahan struktur kimia pada pewarna akan mempengaruhi kemampuan pigmen dalam menyerap sinar matahari sehingga jumlah electron yang dapat bereksitasi juga berbeda. Akibatnya, penyesuaian pH dapat memberikan nilai efisiensi DSSC yang berbeda sehingga diperlukan pengkondisian pH dengan tujuan meningkatkan nilai efisiensi rangkaian DSSC.

Pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan photosensitizer kombinasi bunga telang (*Clitoria ternatea*) dan daun mangga (*Mangifera Indica L.*) dengan variasi komposisi 1 : 1, 1 : 3, 3 : 1 dengan parameter penentu nilai bandgap. Komposisi kombinasi dua pewarna yang terbaik divariasi nilai pH 2, 7 dan 12 kemudian ditentukan nilai pH pewarna yang optimal untuk rangkaian DSSC berdasarkan nilai tegangan terbuka (V_{oc}), arus hubung singkat (I_{sc}) dan efisiensi ($\eta\%$).

2. Bahan dan Metode

2.1. Alat dan Bahan

Dalam penelitian ini, alat yang digunakan adalah kaca arloji, pipet tetes, spatula, pinset, gelas kimia IWAKI Pyrex, gelas ukur IWAKI Pyrex, neraca analitik OHAUS PAJ1003, Rotavator Buchi R-300, pH meter digital EUTECH pH 700, *magnetic hotplate stirrer* MS-H280-Pro, spektrofotometer UV-VIS Shimadzu UV-1700, voltametri 797 VA Computrace, *casting knife*, bak koagulasi, dan multimeter digital Victor VC890C. Selain itu, bahan yang digunakan adalah daun mangga, bunga telang, serbuk polyvinylidene fluoride (PVDF; 534,00 by GPC), serbuk titanium dioksida (TiO_2) for analysis Emsure, polietilena glikol (PEG 100), tween-80 (PT. Brataco Chemika), etilen karbonat (EC) anhidrat 99%, kalium iodide (KI) for analysis Emsure, propilen karbonat (PC) anhidrat 99,7%, aseton for analysis $\geq 99.5\%$, *N,N-Dimethylacetamide* (DMAc) for synthesis $\geq 99\%$, asam nitrat (HNO_3) 0,1 M, asam klorida (HCl) 0,1 M, natrium hidroksida (NaOH) 0,1 M dan aquades.

2.2. Pembuatan Pasta Titanium Oksida (TiO_2)

Pembuatan pasta titanium oksida (TiO_2) diawali dengan menimbang 0,2 gram serbuk titanium oksida (TiO_2) dan 0,08 gram PEG-1000 menggunakan neraca analitik kemudian ditambahkan 0,05 mL tween 80 dan 0,4 mL larutan asam nitrat (HNO_3) 0,1 M. Selanjutnya, diaduk menggunakan *magnetic hotplate stirrer* dengan kecepatan 100 rpm selama 30 menit.

2.3. Pembuatan Photosensitizer Alami

Ekstraksi daun mangga dan bunga telang sebagai larutan pewarna alami pada DSSC dilakukan menggunakan metode maserasi dan evaporasi dengan perbandingan komposisi bahan pewarna alami pada tabel 1. Ekstraksi dengan metode maserasi dilakukan dengan merendam pewarna alami dalam pelarut dengan perbandingan 1: 6 selama 24 jam. Tahap awal yang dilakukan yaitu mencuci daun mangga dan bunga telang dengan air mengalir

sampai bersih, ditiriskan dan dipotong kecil-kecil. Selanjutnya, menimbang masing-masing bahan pewarna alami sesuai perbandingan kemudian dimasukkan kedua bahan pewarna alami ke dalam gelas kimia yang sama, ditambahkan dalam 60 mL pelarut etanol-aquades, direndam selama 24 jam dan diletakkan pada ruangan yang gelap. Hasil maserasi disaring menggunakan kertas saring diperoleh filtrate maserasi kemudian dievaporasi selama setengah waktu evaporasi sampai dihasilkan ekstrak kental dengan tujuan menguapkan pelarut sehingga diperoleh ekstrak dengan tingkat viskositas yang optimal. Dengan tingkat viskositas yang optimal dapat meningkatkan konsentrasi pigmen dan memudahkan jalannya interaksi antara lapisan semikonduktor titanium oksida (TiO_2) dengan pigmen pewarna [27]. Sementara, filtrat hasil evaporasi memiliki tingkat viskositas tinggi dapat menghambat laju transfer antara lapisan semikonduktor titanium oksida (TiO_2) dengan pigmen pewarna sehingga kinerja sistem didalam DSSC akan terhambat [28]. Selanjutnya, filtrate hasil maserasi dikondisikan pada pH 2, 7 dan 12 kemudian larutan pewarna disimpan dalam botol gelap pada suhu ruang berkisar 20-25°C.

Tabel 1. Perbandingan Komposisi Bahan Pewarna Alami

Kode	Perbandingan	Massa Pewarna Alami (gram)	
		Bunga Telang	Daun Mangga
S (1)	1 : 1	5	5
S (2)	1 : 3	2,5	7,5
S (3)	3 : 1	7,5	2,5

2.4. Pembuatan Membran Polyvinylidene Fluoride (PVDF)

Pembuatan membrane PVDF diawali dengan pembuatan larutan polimer membrane PVDF kemudian dicetak menggunakan metode *casting knife*. Tahap awal yang dilakukan yaitu menimbang 1,8 gram serbuk PVDF, 4 gram aseton dan 6 gram DMAc kemudian memasukkan bahan ke dalam gelas kimia yang telah diberi magnetic dengan urutan PVDF, DMAc, aseton lalu diaduk menggunakan *magnetic hotplate stirrer* pada suhu 65°C, kecepatan 270 rpm selama 12 jam [29]. Larutan polimer dicetak diatas plat kaca dengan ketebalan 0,4 mm pada suhu 30°C dengan waktu pra-imersi 5 menit. Selanjutnya, larutan yang telah tercetak diimersi dalam bak koagulasi yang berisi 1000 mL aquades (larutan non-pelarut) dengan suhu imersi 30°C selama 30 menit. Membrane PVDF yang telah memadat dicuci sebanyak dua kali menggunakan 500 mL aquades selama 1 menit lalu dikeringkan selama 24 jam pada suhu ruang [30].

2.5. Pembuatan Larutan Elektrolit

Pembuatan larutan elektrolit diawali dengan menimbang 0,06 gram kalium iodida (KI), 0,0092 gram I_2 (Iodin), 0,4 gram etilen karbonat (EC), dan 0,4 gram propilen karbonat (PC) kemudian dimasukkan dalam gelas kimia diaduk menggunakan *magnetic hotplate stirrer* dengan kecepatan 100 rpm selama 30 menit [31].

2.6. Perangkaian DSSC

DSSC terdiri dari elektrolit dan dua kaca Fluoride Thin Oxide (FTO) yaitu FTO anoda dan FTO katoda. Elektrolit dalam penelitian ini menggunakan elektrolit berbasis membrane polimer dengan menggunakan membrane PVDF ketebalan 0,4 mm. elektrolit berbasis membrane PVDF dibuat dengan tahap awal memotong membrane PVDF dengan ukuran 2 x 1,5 cm kemudian direndam dalam 1 ml larutan elektrolit selama 60 menit. Pembuatan FTO anoda diawali dengan membatasi kaca FTO berukuran 2,5 x 2,5 cm bagian kanan, kiri dan atas menggunakan selotip sebesar 0,5 cm kemudian melapiskan pasta TiO_2 diatasnya dengan metode *doctor blade*. Selanjutnya, dilepas selotip pada kaca FTO sehingga diperoleh lapisan pasta TiO_2 memiliki ketebalan 0,2 mm dan luas permukaan 3 cm^2 kemudian disintering menggunakan *magnetic hotplate stirrer* pada suhu 450°C selama 60 menit lalu didinginkan

selama 24 jam pada suhu ruang. Kaca FTO direndam dalam 10 mL larutan pewarna selama 24 jam. Pembuatan FTO katoda dibuat dengan cara melapiskan karbon dari jelaga hasil pembakaran lilin selama 1 menit kemudian dibentuk sehingga luas permukaan 3 cm². Selanjutnya, perakitan DSSC dilakukan berstruktur *sandwich* dengan cara meletakkan membrane elektrolit diatas FTO katoda kemudian diletakkan FTO anoda diatas membrane elektrolit sehingga susunan urutannya FTO katoda / membrane elektrolit / FTO anoda lalu bagian atas dan bawah kaca dijepit menggunakan binder clip.

2.7. Karakterisasi

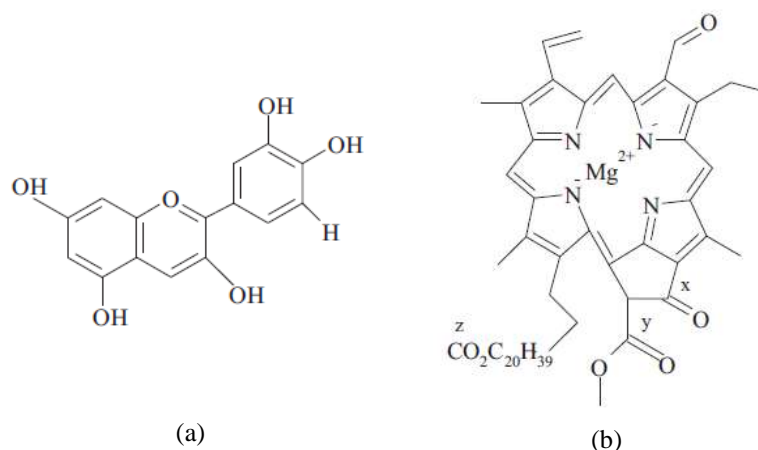
Penentuan efektivitas komposisi dan nilai pH sebagai photosensitizer melalui pengukuran serapan panjang gelombang pada panjang gelombang 400-800 nm menggunakan instrument spektrofotometer UV-Vis, pengukuran nilai HOMO, LUMO menggunakan voltametri dengan menambahkan KCl 0,3 M dan pewarna dengan perbandingan 1 : 4 pada rentang potensial -1,6 V sampai dengan 1,6 V dengan laju pindai 0,5 V/det dan pengukuran listrik meliputi arus dan tegangan menggunakan multimeter dengan intensitas cahaya 100 mW/cm² [32-34].

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

3.1. Analisa Spektrofotometer UV-Vis Photosensitizer

Analisa spektrofotometer UV-Vis Photosensitizer dilakukan untuk mengetahui serapan panjang gelombang pewarna. Salah satu syarat pewarna sebagai sensitizer adalah memiliki panjang gelombang pada cahaya tampak dengan rentang panjang gelombangnya berkisar 200 – 700 nm [35]. Pewarna yang digunakan dalam penelitian ini adalah bunga telang dan daun mangga.

Bunga telang (*Clitoria ternatea*) merupakan bunga dengan ciri khas kelopak tunggal berwarna ungu, biru, merah muda dan putih yang mengandung pigmen antosianin [16-18]. Antosianin memiliki daerah penyerapan cahaya yang luas berkisar 450 – 600 nm [24]. Antosianin mengandung gugus karbonil dan hidroksil yang terikat pada permukaan lapisan semikonduktor nanopartikel titanium dioksida (TiO₂) yang membantu pita konduksi berpori lapisan titanium dioksida (TiO₂) dalam stimulasi dan transfer electron [36].



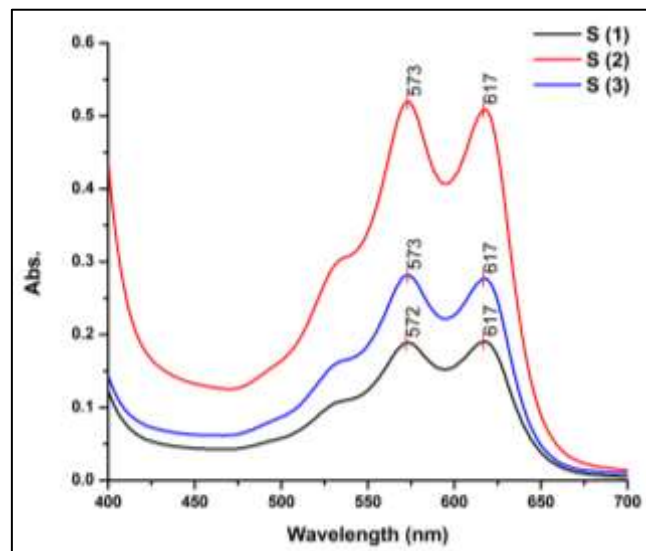
Gambar 1. Struktur Pigmen: (a) Antosianin, (b) Klorofil

Daun mangga (*Mangifera Indica L.*) merupakan daun hijau yang mengandung antrakuinon dan flavonoid yang terdiri dari lupeol, tannin, dan saponin yang menyerap cahaya tampak pada rentang 412 – 664 nm. Struktur lupeol memiliki gugus karboksilat yang mampu berikatan dengan permukaan lapisan titanium oksida (TiO₂) [21]. Selain itu, daun mangga didominasi oleh pigmen klorofil yang terdiri dari klorofil-a (hijau tua) dan klorofil-b

(hijau muda) [22]. Selain itu, klorofil memiliki porifirin (struktur kompleks) yang terikat kuat dengan Mg dan gugus karboksil yang menggabungkan rantai hidrokarbon yang panjang. Dengan struktur karboksil dan hidroksil dari penggabungan dua perwarna ini yang mampu berikatan dengan permukaan lapisan titanium oksida (TiO₂) dan rentang panjang gelombang yang melebar berpotensi meningkatkan kinerja DSSC.

Tabel 2. Hasil Pengukuran Serapan Panjang Gelombang UV-Vis

Kode	Pigmen			
	Antosianin		Klorofil	
	Absorbansi	λ (nm)	Absorbansi	λ (nm)
S (1)	0,189	572	0,191	617
S (2)	0,520	573	0,509	617
S (3)	0,282	573	0,277	617



Gambar 2. Spektrum Serapan Kombinasi Bunga Telang dan Daun Mangga

Hasil pengukuran spectrum serapan kombinasi pewarna bunga telang dan daun mangga menunjukkan puncak pada rentang panjang gelombang cahaya tampak yaitu 572, 573 dan 617 nm sehingga kombinasi pewarna bunga telang dan daun mangga berpotensi sebagai photosensitizer. Keberadaan puncak pada panjang gelombang 572 dan 573 nm menunjukkan adanya pigmen antosianin [37]. Sementara, puncak panjang gelombang 617 nm menunjukkan adanya pigmen klorofil [38]. Dari ketiga komposisi kombinasi pewarna yang terbaik untuk rangkaian DSSC adalah S (2) (bunga telang: daun mangga = 1: 3) karena memiliki nilai absorbansi tertinggi yang mengindikasikan pigmen terekstrak secara optimal.

3.2. Analisa Elektrokimia Photosensitizer

Sifat elektrokimia photosensitizer berhubungan dengan energy celah pita untuk menentukan potensi pewarna sebagai photosensitizer pada DSSC [39]. Energy celah pita (*bandgap*) adalah energy minimum yang diperlukan electron untuk bereksitasi dari pita valensi (HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*)) ke pita konduksi (LUMO (*Lowest Occupied Molecular*)) yang dianalisis menggunakan voltametri siklik [40]. Energi celah pita terjadi pada proses pemisahan muatan, ketika pigment menyerap energi foton dari cahaya tampak, electron akan tereksitasi dari HOMO ke LUMO kemudian ditransfer ke pita konduksi semikonduktor.

Energi celah pita ditentukan melalui persamaan:

$$E_{(LUMO)} = - (E_{red} + 4,4) \text{ eV}$$

$$E_{(HOMO)} = - (E_{ox} + 4,4) \text{ eV}$$

$$\Delta E = E_{(LUMO)} - E_{(HOMO)} \text{ eV [41]}$$

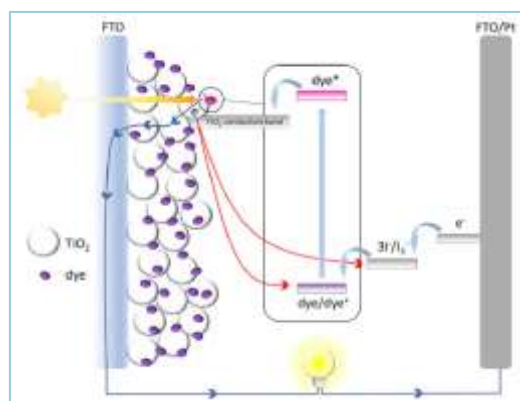
Tabel 3. Sifat Elektrokimia Photosensitizer

Kode	Energy (eV)				
	E_{red}	E_{ox}	LUMO	HOMO	Bandgap
S (1)	-1,316	-1,03	-3,084	-4,297	1,213
S (2)	-1,239	-1,03	-3,161	-4,297	1,137
S (3)	-1,247	-1,03	-3,153	-4,297	1,144

Suatu pewarna berpotensi sebagai photosensitizer bila nilai LUMO lebih tinggi dari pita konduksi semikonduktor TiO_2 yaitu -3.2 eV , nilai *bandgap* lebih rendah dari energy *bandgap* semikonduktor TiO_2 yaitu 3.2 eV dan memiliki nilai *bandgap* yang paling rendah [42-43]. Dengan nilai LUMO yang memenuhi syarat, electron akan lebih mudah terinjeksi ke lapisan semikonduktor TiO_2 yang mengakibatkan terjadinya regerasi electron [44]. Selain itu, pewarna dengan nilai *bandgap* terendah dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik dan mempercepat transfer electron [39]. Berdasarkan data pada tabel 3 diatas, semua komposisi pewarna telah memenuhi syarat nilai LUMO dan energy *bandgap*. Dari ketiga komposisi pewarna yang berpotensi sebagai photosensitizer adalah komposisi pewarna S(2) karena telah memenuhi syarat nilai LUMO dan memiliki nilai *bandgap* yang paling rendah diantara komposisi photosensitizer lainnya. Dengan nilai *bandgap* terendah, akan memudahkan electron dalam eksitasi dari pita valensi ke pita konduksi sehingga dapat mempercepat transfer electron dan meningkatkan kinerja sel DSSC.

3.3. Studi Fotovoltaik Rangkaian DSSC

Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) dapat dijadikan sebagai energi alternatif yang memiliki prinsip kerja fotoelektrokimia yang memanfaatkan energy cahaya matahari diubah menjadi energy listrik. DSSC tersusun dari sepasang kaca konduktif FTO (*Fluoride Thin Oxide*) sebagai elektroda dan elektroda counter, elektroda yang berlapis nanokristal titanium dioksida (TiO_2) sebagai fotoanoda, pewarna sebagai photosensitizer, counter elektroda yang berlapis karbon sebagai katalis reaksi redoks dan elektrolit [45-46]. Pemilihan bahan semikonduktor titanium dioksida (TiO_2) karena memiliki celah pita lebar, inert, fotoaktif, dan ramah lingkungan [47]. Mekanisme kerja DSSC ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 4. Mekanisme Kerja DSSC [2]

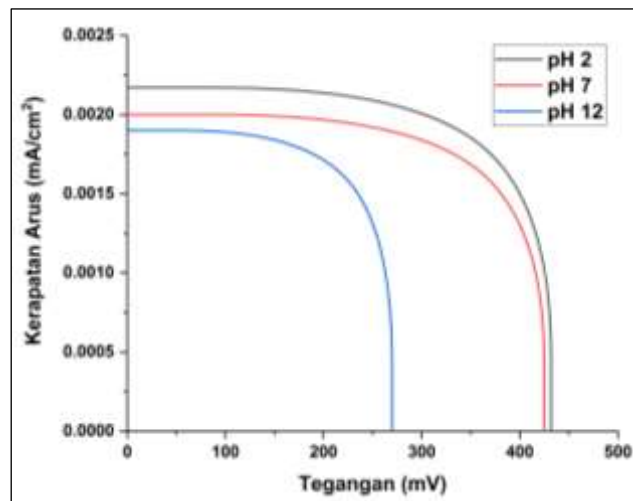
Ketika pewarna menyerap energy foton dari sinar matahari terjadi proses eksitasi electron dari tingkat energy terendah (HOMO) ke energy tertinggi (LUMO) kemudian electron berpindah pita konduksi semikonduktor TiO_2 menuju elektroda FTO. Selanjutnya, electron mengalir melalui sirkuit luar menuju counter elektroda kemudian memicu terjadinya reaksi redoks I/I_3^- dimana electron dihasilkan untuk regenerasi pewarna [48-49].

Elektrolit merupakan salah satu komponen penting yang memainkan peranan regenerasi pewarna dan transportasi dalam penentu kinerja DSSC [6]. Penggunaan elektrolit berbasis polimer *poly(vinylidene fluoride)* (PVDF) menjadi solusi untuk mengatasi permasalahan kebocoran dan penguapan pelarut [2,7]. PVDF memiliki karakteristik unggul dalam kekuatan mekanik, stabilitas termal yang baik, stabilitas elektrokimia yang tinggi [8]. Hasil uji morfologi menunjukkan membrane PVDF merupakan membrane asimetri yang memiliki tipe kombinasi pori rongga kecil (*sponge pore*) dan pori seperti spons lapisan atas dan rongga memanjang lapisan bawah (*finger pore*). Dengan tipe pori kombinasi dapat menyerap dan menyimpan elektrolit secara optimal sehingga membrane PVDF dapat menjebak elektrolit. Dengan demikian, penggunaan elektrolit berbasis membrane PVDF dapat mengurangi degradasi pewarna dan meningkatkan stabilitas jangka waktu DSSC [31].

Selain elektrolit, photosensitizer memainkan peranan penyerapan foton dan injeksi electron fotoeksitasi ke dalam pita konduksi semikonduktor tipe-n dalam penentu kinerja DSSC [2] [9]. Pewarna yang digunakan berasal dari pewarna alami mudah terdegradasi akibat cahaya, zat pengoksidasi dan derajat keasaman (pH) [23]. Perubahan pH akan mempengaruhi kemampuan pigmen dalam menyerap sinar matahari sehingga jumlah electron yang dapat bereksitasi juga berbeda. Dengan demikian, diperlukan pengkondisian pH untuk menstabilkan pewarna dengan tujuan menghasilkan nilai efisiensi rangkaian DSSC yang tinggi. Pada penelitian ini, komposisi pewarna yang optimal dikondisikan dalam tiga variasi pH yaitu 2, 7 dan 12 kemudian dianalisis pengaruhnya terhadap kinerja DSSC disajikan dalam kurva I-V pada gambar 5 dan table 4. Penentuan kinerja DSSC yang optimal ditinjau dari nilai *short circuit current* (J_{sc}), *open circuit voltage* (V_{oc}), *fill factor* (FF) dan efisiensi (η) yang ditentukan melalui persamaan berikut:

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad [50]$$



Gambar 5. Kurva I-V DSSC Pewarna Kombinasi Bunga Telang dan Daun Mangga

Tabel 4. Fotovoltaik DSSC

Kode	pH	Karakteristik			
		Jsc (mA.cm ⁻²)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
S (2) A	2	2,17 x 10 ⁻³	432	3,09	2,89
S (2)	7	2,00 x 10 ⁻³	425	3,07	2,61
S (2) B	12	1,90 x 10 ⁻³	270	3,06	1,56

Berdasarkan table 4 diatas, derajat keasaman atau pH (*potential of Hidrogen*) mempengaruhi nilai fotovoltaik rangkaian DSSC. Pada pH 2 (asam), rangkaian DSSC menghasilkan nilai ouput listrik yang tinggi dibandingkan pH 7 (netral) maupun pH 12 (basa). Pada pH 2 (asam), pigmen klorofil dan antosianin stabil [46]. Kedua pigmen ini mengalami deprotonasi. Deprotonasi pigmen klorofil meningkatkan jumlah magnesium dan porifirin sehingga jumlah pewarna yang terabsorp ke permukaan TiO₂ lebih banyak yang menyebabkan arus listrik yang dihasilkan tinggi [48]. Sementara, deprotonasi pigmen antosianin membentuk lebih banyak kation flavilium yang meningkatkan jumlah ikatan antosianin. Selain itu, adanya muatan negative dari molekul antosianin meningkatkan injeksi electron ke pita konduksi TiO₂ dan probabilitas rekombinasi muatan sehingga arus listrik yang dihasilkan tinggi. Pada pH basa dan netral merupakan kondisi yang tidak stabil untuk dua pigmen tersebut. Namun pada pH netral, output listrik yang dihasilkan lebih tinggi dibandingkan keadaan basa karena kation flavilium mengalami kehilangan proton dan kemampuan dalam menyerap spectrum radiasi sinar matahari lebih kuat. Berbeda dengan antosianin, dalam keadaan basa kemampuan dalam menyerap spectrum radiasi sinar matahari buruk yang berdampak pada penyerapan sinar tidak optimal sehingga output listriknya kecil [51]. Dengan demikian, pH pewarna yang optimal untuk rangkaian DSSC adalah pH 2 (kondisi asam).

4. Kesimpulan

Peningkatan kinerja DSSC dapat dilakukan dengan pengoptimalan photosensitizer dan elektrolit. Penggunaan elektrolit berbasis membrane mampu menjebak elektrolit sehingga dapat meningkatkan kinerja dan stabilitas DSSC. Pengoptimalan photosensitizer dilakukan dengan kombinasi dua pigment alami untuk memperlebar penyerapan energy foton. Komposisi kombinasi pewarna terbaik pada perbandingan bunga telang: daun mangga adalah 1: 3. Pada pH 2 (asam), pigmen stabil dan mengalami deprotonisasi yang meningkatkan jumlah pewarna yang terikat pada permukaan TiO₂ sehingga mampu menghasilkan nilai output listrik yang tinggi. pH pewarna yang optimal untuk rangkaian DSSC adalah pH 2 (kondisi asam) dengan nilai fotovoltaik meliputi nilai Voc, Isc, *fill factor* (FF), dan efisiensi listrik (η) sebesar 0.432 V, 2.17 x 10⁻³ mA/cm², 3.09% dan 2.89%.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Tim Riset Merah Putih Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia, FMIPA, Unesa dan semua pihak yang telah membantu dan mendukung pelaksanaan penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] M. Hosseinezhad, K. Gharanjig, M. K. Yazdi, P. Zarrintaj, S. Moradian, M. R. Saeb and F. J. Stadler, "Dye-sensitized solar cells based on natural photosensitizers: A green view from Iran," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 828, pp. 1-16, 2020.
- [2] A. Carella, F. Borbone and R. Centore, "Research Progress on Photosensitizers for DSSC," *Frontiers in Chemistry*, vol. 6, no. 481, pp. 1-24, 2018.
- [3] R. E. Y. Adu, G. Gelyaman and M. Kabosu, "Pemanfaatan ekstrak antosianin dari limbah kulit bawang merah (*Allium cepa*) sebagai zat pemeka (sensitizer) pada Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)," *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, vol. 18, no. 1, pp. 103-111, 2022.
- [4] H. Chang, M.-J. Kao, T.-L. Chen, C.-H. Chen, K.-C. Cho and X.-R. Lai, "Characterization of natural dye extracted from wormwood and purple cabbage for Dye-Sensitized Solar Cells," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2013, pp. 1-8, 2013.
- [5] M. Ye, X. Wen, M. Wang, J. Iocozzia, N. Zhang, C. Lin and Z. Lin, "Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes," *Materials Today*, vol. 18, no. 3, pp. 155-162, 2015.
- [6] I. Smolarkiewicz, A. Rachocki, K. Pogorzelec-Glasser, R. Pankiewicz, P. Lawniczak, A. Lapinski, M. Jarek and J. Tritt-Goc, "Proton-conducting microcrystalline cellulose doped with imidazole. Thermal and Electrical Properties," *Electrochimica Acta*, vol. 155, pp. 38-44, 2015.
- [7] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan and G. Luo, "Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells," *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 5, pp. 2136-2173, 2015.
- [8] Y. Wu, Y. Li, Y. Wang, Q. Liu, Q. Chen and M. Chen, "Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 64, pp. 62-84, 2022.
- [9] M. Z. Iqbal, S. R. Ali and S. Khan, "Progress in dye sensitized solar cell by incorporating natural photosensitizers," *Solar Energy*, vol. 181, pp. 490-509, 2019.
- [10] A. Ammar, H. Mohamed, M. Yousef, G. Abdel-Hafez, A. Hassanien and A. Khalil, "Dye-sensitized solar cells (DSSCs) based on extracted natural dyes," *Journal Nanometer*, vol. 019, pp. 1-10, 2019.
- [11] N. Patni, S. G. Pillai and P. Sharma, "Effect of using betalain, anthocyanin and chlorophyll dyes together as a sensitizer on enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cell," *International Journal Energy Research*, pp. 1-14, 2020.
- [12] S. Shalini, R. B. Prabhu, S. Prasanna, T. K. Mallick and S. Senthilarasu, "Review on natural dye sensitized solar cells: operation, materials, and methods," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 51, pp. 1306-1325, 2015.
- [13] S. Shalini, I. C. Maurya, S. Sharma, S. P. S. Kushwaha, P. Srivastava and L. Bahadur, "Application of new natural dyes extracted from Nasturtium flowers (*Tropaeolum majus*) as photosensitizer in dye-sensitized solar cells," *Optik*, vol. 243, 2021.
- [14] F. Kabir, M. M. H. Bhuiyan, M. R. Hossain, M. S. Manir, M. S. Rahaman, M. T. Islam and S. M. Ullah, "Refining of red spinach extract for the enhanced photovoltaic performance of natural dye-based DSSC and degradation study," *Optik*, vol. 251, 2022.
- [15] H. Nan, H.-P. Shen, G. Wang, S.-D. Xie, G.-J. Yang and H. Lin, "Studies on the optical and photoelectric properties of anthocyanin and chlorophyll as natural co-sensitizers in dye sensitized solar cell," *Optical Materials*, vol. 73, pp. 172-178, 2017.
- [16] S. Budiasih, "Kajian potensi farmakologis bunga telang (*Clitoria ternatea*)," *Prosiding Seminar Nasional Kimia UNY*, no. 201-206, 2017.
- [17] S. Y. Miraje, N. M. Amlepati, A. K. Sahoo and G. V. Mote, "Anthocyanin extraction from winery waste material: a review," *Journal of Innovations in Pharmaceutical and Biological Sciences*, vol. 2, no. 2, pp. 218-221, 2015.
- [18] H. Azwar, E. P. A. Erwin, A. Novriany and S. S. Pandey, "Clitoria ternatea flower as natural dyes for Dye-sensitized solar cells," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 619, 2019.
- [19] Y. A. Negese, W. A. Delele and A. T. Yeshitila, "Recent advances in anthocyanin dyes extracted from plants for dye sensitized solar cell," *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, pp. 9-23, 2020.
- [20] T. J. Abodunrin, O. Obafemi, A. O. Boyo, T. Adebayo and R. Jimoh, "The effect of electrolyte on dye sensitized solar cells using natural dye from mango (*M. indica* L.) leaf as sensitizer," *Dvances in Materials Physic and Chemistry*, vol. 5, pp. 205-213, 2015.
- [21] G. Shivanghi, *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, vol. 7, pp. 1-85, 2015.

- [22] H. Riansyah, Maharani, M. Dessy and A. Nugroho, "The intensity and stability of dye from the leave pandan, suji, katuk, and moringa as natural green dyes," *Jurnal Riset Teknologi Industri*, vol. 15, no. 1, pp. 103-112, 2021.
- [23] A. Omar, M. S. Ali and N. A. Rahim, "Electron transport properties analysis of titanium dioxide dye-sensitized solar cells (TiO₂-DSSCs) based natural dyes using electrochemical impedance spectroscopy concept: A review," *Solar Energy*, vol. 207, pp. 1088-1121, 2020.
- [24] V. Pramananda, T. A. H. Fityay and E. Misran, "Anthocyanin as natural dye in DSSC fabrication: A review," *Material Science and Engineering*, vol. 1122, 2020.
- [25] M. Yasuda, K. Oda, T. Ueda and M. Tabata, "Physico-chemical chlorophyll-a species in aqueous alcohol solutions determine the rate of its discoloration under UV light," *Food Chemistry*, vol. 277, pp. 463-470, 2019.
- [26] F. Qu, N. Gong, S. Wang, G. Wang, S. Yue, F. Chenglin, M. Wenhui and Zhiwei, "Effect of pH on fluorescence and absorption of aggregates of chlorophyll and carotenoids," *Dyes and Pigments*, vol. 173, pp. 1-28, 2019.
- [27] B. Pandian, S. Ramalingam, Sreeram, K. Janardhanan and J. R. Rao, "Natural pigment: preparation of brown pigment from lignin biomass for coloring application," *Dyes and Pigments*, vol. 195, 2021.
- [28] G. Suna, Y. Zihang, W. Fan, Z. Ning and X. Li, "Optimal design of wide viscosity range turbine flow sensor based on flow field analysis," *Flow Measurement and Instrumentation*, vol. 79, 2021.
- [29] M. Moshfeghian, H. Azimi, M. Mahkam, M. Kalace, M. Saeedeh and M. Hossein, "Effect of solution properties on electrospinning of polymer nanofibers: a study on fabrication of PVDF nanofibers by electrospinning in DMAc and (DMAc/acetone) solvents," *Journal Advances in Applied NanoBio-Technologies*, vol. 2, no. 2, pp. 53-58, 2021.
- [30] A. H. Wicaksono and N. Kusumawati, "Pengaruh ion Al³⁺ dalam larutan asam humat terhadap permeabilitas dan selektivitas membran polyvinylidene fluoride," *Prosiding Seminar Nasional Kimia*, pp. 115-121, 2019.
- [31] T. M. W. J. Bandara, A. M. J. S. Weerasinghe, M. A. K. L. Dissanayake, G. K. R. Senadeera, M. Furlani, I. Albinsson and B.-E. Mellander, "Characterization of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) nanofiber membrane based quasi solid electrolytes and their application in a dye sensitized solar cell," *Electrochimica Acta*, vol. 266, pp. 276-283, 2018.
- [32] D. D. Pratiwi, F. Nurosyid, Kusumandari, A. Supriyanto and R. Suryana, "Performance improvement of dye-sensitized solar cells (DSSC) by using dyes mixture from chlorophyll and anthocyanin," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 909, 2017.
- [33] M. Lancaster, A. Jhamb, X. Song, M. Youderian, G. Unger and G. L. Kim, "Electrical characterization of solar cell using arduino and polarization film," *Educational Materials*, 3., 2022.
- [34] G. G. Kose, G. K. Karaoglan, Y. E. Maden and A. Koca, "Novel silicon phthalocyanine photosensitizers containing carboxylic acid base axial anchoring groups: electrochemistry, spectroelectrochemistry, and dye sensitized solar cell performance," *Dyes and pigments*, vol. 207, 2022.
- [35] C. Silva, A. Santos, R. Salazar, C. Lamilla, B. Pavez, P. Meza, R. Hunter and L. Barrientos, "Evaluation of dye sensitized solar cells based on a pigment obtained from Antarctic *Streptomyces fildesensis*," *Solar Energy*, vol. 181, pp. 379-385, 2019.
- [36] N. A. Ludin, A. A. A. Mahmoud, A. B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, K. Sopian and N. S. A. Karim, "Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 31, pp. 386-396, 2014.
- [37] H. Munawaroh, G. Fadillah, L. N. M. Z. Saputri, R. Hidayat and S. Wahyuningsih, "The co-pigmentation of anthocyanin isolated from mangosteen pericarp (*Garcinia mangostana* L.) as natural dye for dye sensitized solar cells (DSSC)," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 107, 2016.
- [38] M. Gibson, Kasman and Iqbal, "Analisa kualitas klorofil daun jarak kepyar (*Ricinus comunis* L.) sebagai bahan pewarna pada dye sensitized solar cell (DSSC)," *Gravitasi*, vol. 16, no. 2, pp. 31-40, 2017.
- [39] D. S. Vasanthi, K. Ravichandran, P. Kavitha, S. Sriram and P. K. Praseetha, "Combined effect of Cu and N on bandgap modification of ZnO film towards effective visible light responsive photocatalytic pewarna degradation," *Superlattices and Microstructures*, vol. 145, 2020.
- [40] T. Jalali, P. Arkian, M. Golshan, M. Jalali and S. Osfour, "Performance evaluation of natural native dyes as photosensitizer in dye-sensitized solar cells," *Optical Materials*, vol. 110, pp. 1-9, 2020.
- [41] D. Sinha, D. De and A. Ayaz, "Photo sensitizing and electrochemical performance analysis of mixed natural dye and nanostructured ZnO based DSSC," *Sadhana*, vol. 45, no. 175, pp. 1-12, 2020.
- [42] D. Ganta, J. Jara and R. Villanueva, "Dye-sensitized solar cell using Aloe Vera and Cladode of Cactus extracts as natural sensitizers," *Chemical Physics Letter*, vol. 679, pp. 97-101, 2017.

- [43] K. Sharma, V. Sharma and S. S. Sharma, "Dye-sensitized solar cells: fundamental current status," *Nanoscale Research Letters*, vol. 13, no. 381, 2018.
- [44] Kathiravan, T. Khamrang, M. Velusamy and M. Jaccob, "Synthesis, density functional theory and sensitization of indole dyes," *Materials Letters*, 2020.
- [45] P. Semalti and S. N. Sharma, "Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) Electrolytes and Natural Photo-Sensitizers: A Review," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 20, pp. 3647-3658, 2020.
- [46] M. C. Misbachudin, F. S. Rondonuwu and A. Sutresno, "Pengaruh pH larutan antosianin strawberry dalam prototipe dye sensitized solar cell (DSSC)," *Jurnal Fisika dan Aplikasinya*, vol. 10, no. 2, pp. 57-62, 2014.
- [47] L. K. Singh, T. Karlo and A. Pandey, "Performance of fruit extract of *Melastoma malabathricum* L. as sensitizer in DSSCs," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 118, pp. 938-943, 2014.
- [48] A. H. Ahliha, F. Nurosyid and A. Supriyanto, "Kajian pH klorofil terhadap ikatan kimia dye pada TiO₂ sebagai aplikasi Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)," *Jurnal Fisika dan Aplikasinya*, vol. 14, no. 1, pp. 16-19, 2018.
- [49] O. Adedokun, K. Titilope and A. O. Awodugbs, "Review on natural dye-sensitized solar cells (DSSCs)," *International Journal of Engineering Technologies*, vol. 34, no. 2, 2016.
- [50] F. I. Saaid, T.-Y. Tseng and T. Winie, "Effect of ionic liquid concentration on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell," *6th International Conference on Functional Materials & Devices*, vol. 17, pp. 401-407, 2019.
- [51] C.-Y. Chien and B.-D. Hsu, "Optimization of the dye-sensitized solar cell with anthocyanin as photosensitizer," *Solar Energy*, vol. 98, pp. 203-211, 2013.