



## Kajian Teoritis Pengaruh Gugus Trifenilamin dan Sianoasetat Pada Sianidin Sebagai Senyawa *Dye* Sel Surya Tersensitasi (DSSC)

Moh. Irfan Ainurraziqin\*, Sudarlin, Pedy Artsanti

Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta  
Jl. Marsda Adisucipto Yogyakarta 55281 Telp. +62-274-540971  
Email: ainurraziqinirfan@gmail.com \*

**Abstrak.** Kajian teoritis pengaruh gugus trifenilamin dan sianoasetat pada sianidin sebagai senyawa *dye* sel surya tersensitasi (DSSC) telah dilakukan berdasarkan beberapa parameter teoritis. Parameter teoritis yang digunakan adalah panjang ikatan antara Ti dan molekul *sensitizer*, spektra, serta posisi kerapatan elektron pada posisi HOMO dan LUMO. Modifikasi dilakukan menggunakan sianidin sebagai molekul dasar, trifenilamin sebagai donor elektron, dan sianoasetat sebagai akseptor elektron. Optimasi geometri menggunakan software *NwChem* basis set 6-31G\*. Optimasi keadaan dasar menggunakan metode DFT-B3LYP dan optimasi keadaan tereksitasi menggunakan metode TD-DFT. Hasil penelitian menunjukkan bahwa masing-masing molekul modifikasi memiliki kelebihan dan kekurangan yang dapat mempengaruhi efektivitas sianidin sebagai senyawa *dye* pada DSSC. Berdasarkan parameter panjang ikatan dengan semikonduktor TiO<sub>2</sub>, sianidin sianoasetat memiliki panjang ikatan paling kecil. Untuk parameter energi HOMO-LUMO, sianidin trifenilamin memiliki energi HOMO dan LUMO paling tinggi, sedangkan sianidin sianoasetat sebaliknya. Kerapatan elektron molekul sianidin trifenilamin baik pada keadaan HOMO maupun LUMO terpusat pada sianidin. Sementara itu, kerapatan elektron molekul sianidin sianoasetat pada posisi HOMO terpusat pada sianidin dan pada posisi LUMO terpusat pada gugus sianoasetat.

**Kata kunci:** DFT, DSSC, HOMO-LUMO, sianidin, sianoasetat, TD-DFT, trifenilamin.

This publication is licensed under a



## Pendahuluan

Sel surya atau sel fotovoltaik merupakan alat yang mampu mengubah energi sinar matahari menjadi listrik. Prinsip dasar sel surya adalah efek fotovoltaik. Efek fotovoltaik ditemukan oleh Becquerel pada tahun 1839, dimana Becquerel mendeteksi adanya tegangan foton yang muncul ketika sinar matahari mengenai elektroda pada larutan elektrolit (Ningsih dan Hastuti, 2012).

Berdasarkan perkembangannya, sel surya terbagi dalam tiga generasi. Sel surya generasi pertama terbuat dari silikon kristalin yang digolongkan menjadi silikon monokristalin dan polikristalin. Generasi kedua merupakan modifikasi dari sel surya generasi pertama yang disebut sel surya lapis tipis (*thin film solar cell*) dan generasi ketiga adalah sel surya organik atau dikenal dengan nama *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) (Khuzaifah, 2014). Sistem sel surya generasi ketiga ini pertama kali diperkenalkan oleh Gratzel *et al.* (1991) sehingga disebut juga sebagai sel Gratzel (Dewi *et al.*, 2010).

Diantara berbagai jenis sel surya, DSSC merupakan sel surya yang secara intensif dikembangkan oleh peneliti untuk mendapat konversi efisiensi yang maksimum. *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) merupakan jenis sel surya yang memanfaatkan zat warna (*dye*) sebagai medium penyerap cahaya (foton). Beberapa kelebihan DSSC antara lain biaya fabrikasi yang relatif murah karena menggunakan material dasar yang murah, preparasinya mudah (Pujiarti, 2014), memiliki kinerja yang rasional, tidak beracun dan ramah lingkungan, memiliki stabilitas yang baik dalam jangka waktu yang panjang, serta memiliki temperatur kerja yang moderat hingga 50°C (Harianto, 2014).

Efisiensi *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) dipengaruhi oleh beberapa faktor. Faktor-faktor tersebut meliputi jenis TCO, jenis semikonduktor, jenis *sensitizer*, pasangan spesi redoks serta elektrolit yang digunakan, dan material elektroda lawan (Harianto, 2014). Saat ini, efisiensi yang dihasilkan dari sel surya tersensitasi *dye* telah mencapai 10-11% (Maddu *et al.*, 2007).

Sejauh ini, *dye* yang digunakan sebagai *sensitizer* dapat berupa *dye* sintesis maupun *dye* alami. *Dye* sintesis umumnya menggunakan organik logam berbasis kompleks ruthenium. *Dye* ini masih cukup mahal serta mengandung ruthenium yang berpotensi menimbulkan pencemaran lingkungan (Prasetya dan Susanti, 2013). Sebaliknya, *dye* alami merupakan senyawa organik non logam yang dapat diekstrak dari bagian-bagian tumbuhan seperti daun, bunga, atau buah. Berbagai jenis ekstrak tumbuhan telah digunakan sebagai *fotosensitizer* pada sistem DSSC (Maddu *et al.*, 2007).

Sifat molekul *sensitizer* memiliki peran penting dalam sistem kerja DSSC. Ketika terjadi absorpsi cahaya, separasi muatan akan melibatkan kontak antara molekul *sensitizer* dengan permukaan semikonduktor. Efisiensi DSSC umumnya bergantung pada tingkat energi relatif molekul *sensitizer* dan kinetika elektron yang berpusat pada molekul *sensitizer* tersebut (Harianto, 2014).

Salah satu *dye* alami yang telah banyak diteliti adalah antosianin. Senyawa ini merupakan pigmen yang larut dalam air dan terdapat pada berbagai jenis tumbuhan. Warna pigmen muncul dari susunan ikatan rangkap terkonjugasinya yang panjang sehingga mampu menyerap cahaya pada rentang cahaya tampak (Rahman dan Prajitno, 2013). Senyawa antosianin yang paling banyak ditemukan adalah pelargonidin, sianidin,

peonidin, delphinidin, petunidin, dan malvidin (Fernando dan Senadeera, 2008).

Hasil penelitian menunjukkan sianidin memiliki efisiensi yang lebih baik berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Ekanayake *et al.* (2013) menggunakan ekstrak antosianin dari *Canarium odonthophyllum*. Hasil yang diperoleh menunjukkan efisiensi konversi energi matahari sianidin sebesar 1,43%, pelargonidin 0,87%, dan maritmein sebesar 0,60%. Sementara itu, pelargonidin menunjukkan efektivitas yang lebih baik jika menggunakan gugus penarik elektron seperti sianoasetat (Affandi, 2016).

Terkait sistem kerjanya, struktur dasar senyawa organik sebagai *dye* umumnya memiliki gugus donor elektron (D), jembatan elektron ( $\pi$ ), dan akseptor elektron (A) yang biasanya tergabung dalam struktur molekul D- $\pi$ -A. Desain dan modifikasi sistem D- $\pi$ -A yang tepat dibutuhkan untuk mengembangkan efisiensi *sensitizer* organik non logam dalam DSSC (Preat *et al.*, 2009). Studi teoritis dan eksperimental menunjukkan bahwa bagian kaya elektron dalam molekul donor dan jembatan  $\pi$  terkonjugasi memiliki pengaruh yang signifikan terhadap sifat fotoelektrokimia dan efisiensi dari *sensitizer* (Xu *et al.*, 2007). Jembatan  $\pi$  mempengaruhi injeksi elektron dari keadaan eksitasi *sensitizer* pada semikonduktor TiO<sub>2</sub> (Shen *et al.*, 2009).

Salah satu penelitian yang membuktikan hal tersebut adalah penelitian yang dilakukan oleh Preat *et al.* (2009) menggunakan trifenilamin (TPA) dan asam sianoasetat. Hasilnya menunjukkan kedua senyawa ini merupakan donor dan akseptor elektron yang potensial. Molekul TPA dapat menekan agregasi struktur non planar senyawa *dye*, sehingga dapat dijadikan sebagai *sensitizer* DSSC (Xu *et al.*, 2007). Beberapa kelompok peneliti telah melaporkan bahwa DSSC dengan berbagai pewarna berbasis TPA menunjukkan efisiensi sampai dengan 7,62% (Shen *et al.*, 2009). Sementara itu, modifikasi pelargonidin menggunakan TPA telah dilaporkan oleh Affandi (2016), dimana molekul TPA tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap posisi orbital elektron pada molekul pelargonidin.

Berdasarkan uraian diatas, potensi pemanfaatan sianidin sebagai senyawa *dye* pada DSSC dapat dimaksimalkan menggunakan trifenilamin (TPA) dan asam sianoasetat. Modifikasi yang dapat dilakukan adalah menggunakan sianidin sebagai donor dan asam sianoasetat sebagai akseptor elektron atau senyawa TPA sebagai donor dan sianidin sebagai akseptor elektron.

Parameter teoritis yang akan digunakan untuk mengetahui hasil modifikasi tersebut adalah panjang ikatan Ti dan molekul *sensitizer*, energi, spektra, serta posisi kerapatan elektron pada posisi HOMO dan LUMO. Perbedaan sebaran elektron pada masing-masing modifikasi akan menyebabkan perbedaan nilai pada masing-masing parameter tersebut. Harapannya, modifikasi yang dilakukan akan menunjukkan pengaruh penggunaan trifenilamin dan asam sianoasetat sebagai gugus pendonor dan akseptor elektron pada sianidin sehingga dapat dilakukan modifikasi lebih lanjut.

## Metode Penelitian

### Alat

Alat yang dipakai dalam penelitian ini meliputi perangkat hardware dan software. Perangkat hardware meliputi *Personal Computer* (PC) Intel Core i7 3,40 GHz dan Ram 8 GB. Perangkat software meliputi *NwChem*, ECCE, *Chem Craft*, dan *Avogadro* yang dijalankan pada sistem operasi Linux Debian.

### Rancangan Penelitian

Optimasi dan perhitungan energi molekul menggunakan aplikasi *NwChem*. Visualisasi molekul menggunakan ECCE, *Chem Craft*, dan *Avogadro*. Semua aplikasi dijalankan pada sistem operasi Linux Debian.

### Prosedur Penelitian

#### Penentuan Metode

Metode yang digunakan ditentukan berdasarkan perbandingan energi eksitasi hasil eksperimen dengan spektra hasil perhitungan komputasi. Molekul yang tersedia adalah sianidin 3-glukosida. Metode yang menghasilkan energi eksitasi molekul mendekati hasil eksperimen adalah metode yang digunakan. Metode tersebut meliputi DFT dengan fungsi basis B3LYP untuk optimasi molekul dan metode TDDFT dengan pendekatan RPA untuk penentuan energi aktivasi dan spektra molekul. Basis set yang digunakan untuk semua atom adalah 6-31G\*.

#### Optimasi Struktur dan Penentuan Energi

Optimasi geometri, penentuan energi eksitasi, dan penentuan spektra mengikuti prosedur menggambar desain molekul sianidin dan sianidin termodifikasi, kalkulasi menggunakan *NWChem*, dan interpretasi data menggunakan ECCE dan *Chem Craft*.

Hasil interpretasi menghasilkan data energi, panjang ikatan, spektra, dan kerapatan elektron molekul. Data tersebut dibandingkan, sehingga dapat diketahui pengaruh dan modifikasi terbaik.

#### Pengolahan Data

Metode pengolahan data menggunakan beberapa software, yaitu *Avogadro* untuk menentukan panjang ikatan, *NwChem* untuk optimasi molekul, ECCE untuk mengetahui tingkat energi keadaan HOMO-LUMO dan kerapatan elektron, serta *Chem Craft* untuk mengetahui spektrum UV-Vis masing-masing molekul.

## Hasil dan Pembahasan

### Penentuan Metode

Hasil perhitungan yang diperoleh pada penelitian ini dibandingkan dengan eksperimen uji laboratorium yang dilakukan oleh Rakic *et al.* (2014). Parameter yang dibandingkan adalah energi eksitasi sianidin 3-glukosida dalam satuan eV sebagaimana pada tabel 1.

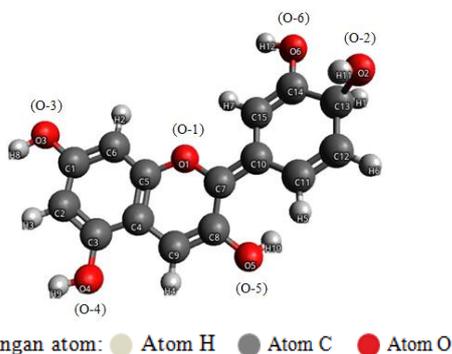
**Tabel 1.** Energi eksitasi sianidin 3-glukosida eksperimen dan perhitungan.

No.	Data	Energi eksitasi	Keterangan
1	Eksperimen	2,4698 eV	Rakic <i>et al.</i> (2014)
2	Perhitungan	2,8900 eV	Hasil penelitian yang dilakukan

Berdasarkan hasil perhitungan, energi eksitasi data eksperimen sebesar 2,4698 eV dan energi eksitasi data perhitungan sebesar 2,8900 eV. Selisih energi eksitasi yang diperoleh sebesar 0,4202 eV. Persentase perbandingan antara hasil eksperimen terhadap hasil perhitungan adalah 85,46 %. Hasil ini menunjukkan pemilihan metode dan basis set pada penelitian ini cukup akurat. Menurut Affandi (2016), tingkat keakuratan data dapat dilihat dari kedekatan hasil uji antara hasil penelitian yang dilakukan dengan hasil eksperimen.

#### Optimasi Molekul dan Energi HOMO-LUMO

Optimasi pertama dilakukan pada sianidin sebagai molekul dasar. Hasil optimasi berupa struktur stabil sebagaimana terlihat pada gambar 1 dan nilai muatan mulliken yang ditunjukkan pada tabel 2. Menurut Mulliken (1935), muatan mulliken dapat dideskripsikan sebagai kecenderungan sebuah atom menarik elektron-elektron yang didasarkan pada perhitungan rata-rata energi ionisasi pertama dan afinitas elektron.

**Gambar 1.** Optimasi DFT sianidin.

Hasil optimasi sianidin pada gambar 1 menunjukkan bahwa tiap-tiap atom O memiliki muatan mulliken yang berbeda-beda sebagaimana pada tabel 2. Atom O-2 dan O-5 secara berturut-turut memiliki muatan mulliken lebih negatif dibandingkan atom O-1, O-3, O-4, dan O-6. Hal ini menunjukkan bahwa atom O-2 dan O-5 secara berturut-turut memiliki kecenderungan menarik elektron-elektron yang lebih besar dibandingkan dengan atom O lainnya.

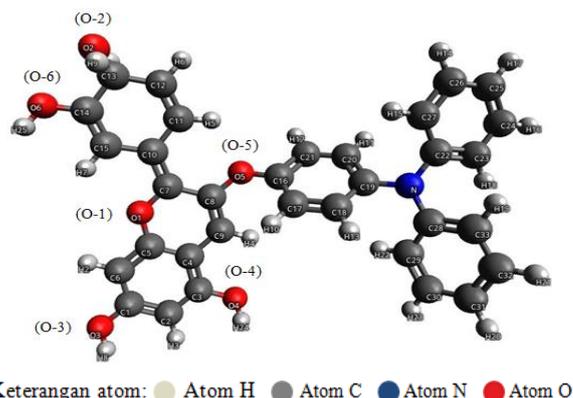
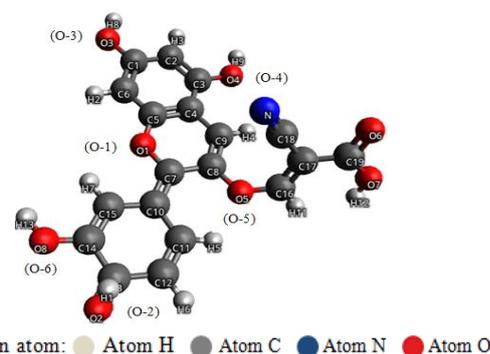
Berdasarkan nilai muatan mulliken pada tabel 2, atom O-2 digunakan untuk mengikat TiO<sub>2</sub>, sedangkan atom O-5 digunakan untuk mengikat sianoasetat atau trifenilamin. Hal ini berdasarkan pertimbangan elektronegativitas atom yang akan digunakan untuk berikatan, dimana elektronegativitas atom Ti pada TiO<sub>2</sub> lebih kecil dari atom C pada sianoasetat maupun trifenilamin, sehingga TiO<sub>2</sub> lebih mudah terikat pada atom O-2 yang memiliki muatan mulliken lebih negatif dari O-5.

Sebaliknya, atom C sianoasetat maupun trifenilamin dengan elektronegativitas lebih besar dari Ti pada TiO<sub>2</sub> dapat terikat pada atom O-5 yang memiliki muatan mulliken lebih kecil dari pada atom O-2.

**Tabel 2.** Nilai muatan mulliken sianidin.

Atom O	Muatan mulliken
(O-1)	-0,150205
(O-2)	-0,457103
(O-3)	-0,377839
(O-4)	-0,378595
(O-5)	-0,385109
(O-6)	-0,366043

Hasil modifikasi molekul sianidin dengan trifenilamin dan sianidin dengan sianoasetat dioptimasi menggunakan metode yang sama. Struktur molekul modifikasi hasil optimasi molekul sianidin trifenilamin ditampilkan pada gambar 2 dan sianidin sianoasetat pada gambar 3.

**Gambar 2.** Optimasi DFT sianidin trifenilamin.**Gambar 3.** Optimasi DFT sianidin sianoasetat.

Energi HOMO-LUMO masing-masing molekul teroptimasi dapat dilihat pada tabel 3. Energi HOMO merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi kereaktifan suatu molekul. Jika energi HOMO tinggi, maka energi ionisasinya lebih kecil sehingga cenderung lebih mudah mentransfer elektron untuk

terjadinya ikatan kimia. Sementara itu, energi pada keadaan LUMO berbanding lurus dengan efektivitas injeksi elektron ke pita konduksi semikonduktor TiO<sub>2</sub>. Semakin tinggi energi LUMO senyawa *dye* dari pita konduksi TiO<sub>2</sub>, maka semakin mudah terjadinya injeksi elektron, dan sebaliknya.

**Tabel 3.** Energi HOMO-LUMO sianidin dan sianidin termodifikasi.

	Sianidin	Sianidin trifenilamin	Sianidin sianoasetat
HOMO (eV)	-4,186663775	-4,178609201	-4,225657705
LUMO (eV)	-0,974358461	-0,945514381	-1,015610938
Δ HOMO-LUMO (eV)	3,212305314	3,23309482	3,210046767

Keterangan: Δ HOMO-LUMO (selisih energi HOMO-LUMO)

Berdasarkan tabel 3, diantara ketiga molekul tersebut, sianidin trifenilamin memiliki energi HOMO paling tinggi sedangkan energi HOMO paling rendah adalah sianidin sianoasetat. Jika ditinjau dari energi HOMO, baik sianidin trifenilamin maupun sianidin sianoasetat memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing. Sianidin trifenilamin dengan energi HOMO paling tinggi memiliki energi ionisasi yang lebih kecil daripada dua molekul lainnya, sehingga cenderung lebih mudah membentuk ikatan dengan semikonduktor. Namun, tingginya energi HOMO dapat menghambat transfer elektron dari elektrolit untuk mengisi kembali *hole* pada molekul *dye*.

Sebaliknya, sianidin sianoasetat memiliki energi HOMO paling rendah yang menunjukkan bahwa sianidin sianoasetat memiliki energi ionisasi lebih besar dari pada dua molekul lainnya, sehingga cenderung lebih sulit membentuk ikatan dengan semikonduktor. Kelebihan sianidin sianoasetat dengan energi HOMO paling rendah adalah lebih efektif pada proses transfer elektron dari elektrolit ke molekul *dye*.

Pada keadaan LUMO, sianidin trifenilamin memiliki tingkat energi paling tinggi yang menunjukkan bahwa lebih mudah untuk menginjeksikan elektron ke semikonduktor TiO<sub>2</sub>. Energi LUMO terendah yaitu pada sianidin sianoasetat yang menunjukkan bahwa injeksi elektron ke pita konduksi semikonduktor TiO<sub>2</sub> lebih sulit terjadi dibandingkan molekul lainnya.

Menurut Male *et al.* (2015), selisih energi HOMO-LUMO menunjukkan jumlah energi yang dibutuhkan suatu molekul untuk mengeksitasikan elektron valensinya. Semakin rendah selisih energi HOMO-LUMO, maka semakin mudah terjadinya eksitasi elektron sehingga memiliki sifat fotosensitivitas yang cenderung lebih kuat, dan sebaliknya.

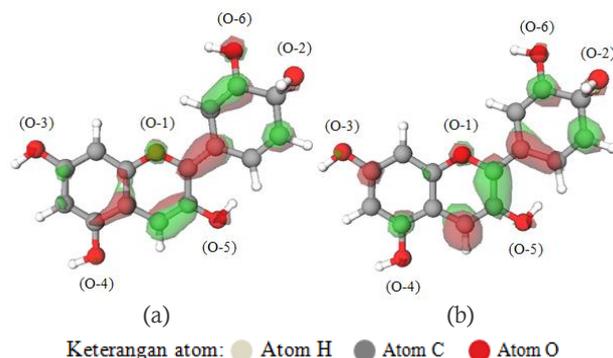
Selisih energi HOMO-LUMO terkecil adalah pada molekul sianidin sianoasetat. Elektron valensi molekul sianidin sianoasetat lebih mudah tereksitasi dari pada dua molekul lainnya. Sedangkan selisih energi HOMO-LUMO terbesar adalah pada sianidin trifenilamin, sehingga elektron valensi sianidin trifenilamin lebih sulit tereksitasi dibandingkan dengan molekul lainnya.

Berdasarkan energi HOMO-LUMO ketiga molekul tersebut, maka baik sianidin sianoasetat maupun sianidin trifenilamin memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing sebagai *sensitizer* DSSC. Sianidin trifenilamin lebih mudah membentuk ikatan dengan semikonduktor TiO<sub>2</sub> karena energi HOMO yang tinggi atau energi ionisasinya kecil dan lebih mudah menginjeksikan elektron ke semikonduktor TiO<sub>2</sub> karena tingginya energi LUMO. Akan tetapi, karena energi HOMO yang tinggi tersebut, maka proses transfer elektron dari elektrolit ke molekul *dye* akan terhambat. Selain itu, selisih energi HOMO-LUMO sianidin trifenilamin juga tinggi, sehingga akan lebih sulit tereksitasi dibandingkan molekul lainnya.

Sementara itu, sianidin sianoasetat lebih mudah tereksitasi karena selisih energi HOMO-LUMO yang kecil dan transfer elektron dari elektrolit ke molekul *dye* akan lebih mudah karena energi HOMO rendah. Akan tetapi, sianidin sianoasetat akan lebih sulit untuk terikat pada semikonduktor TiO<sub>2</sub> karena memiliki energi HOMO rendah atau tingginya energi ionisasi serta akan lebih sulit menginjeksikan elektron ke semikonduktor TiO<sub>2</sub> karena energi LUMO yang rendah.

*Posisi Orbital Energi pada Keadaan HOMO dan LUMO*

Orbital energi pada keadaan HOMO dan LUMO menunjukkan pola sebaran elektron pada keadaan dasar dan pada keadaan tereksitasi. Gambar 4 memperlihatkan orbital energi sianidin pada keadaan HOMO dan LUMO. Pada keadaan HOMO, elektron sianidin tersebar hampir merata pada setiap ikatan elektron, terutama tersebar pada beberapa ikatan terkonjugasi. Sementara itu, pada keadaan LUMO, elektron sianidin cenderung bergeser ke arah atom O-2 yang memiliki muatan mulliken paling negatif. Hal ini dapat dijadikan sebagai salah satu pertimbangan untuk menentukan ikatan antara molekul sianidin dengan TiO<sub>2</sub>, dimana Ti pada TiO<sub>2</sub> akan lebih efektif jika diikatkan dengan atom O-2 sianidin.

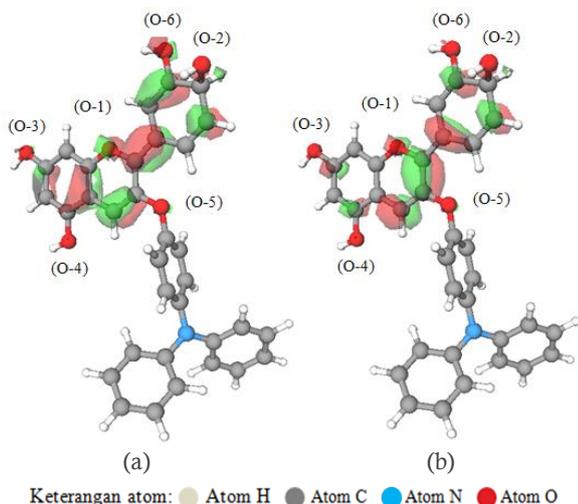


**Gambar 4.** Orbital sianidin posisi (a) HOMO dan (b) LUMO.

Pada molekul sianidin trifenilamin, orbital energi keadaan HOMO dan LUMO memiliki karakteristik yang tidak jauh berbeda dengan molekul sianidin. Adanya gugus trifenilamin tidak memberikan pengaruh signifikan terhadap orbital energi posisi HOMO maupun LUMO, dimana elektron molekul tetap

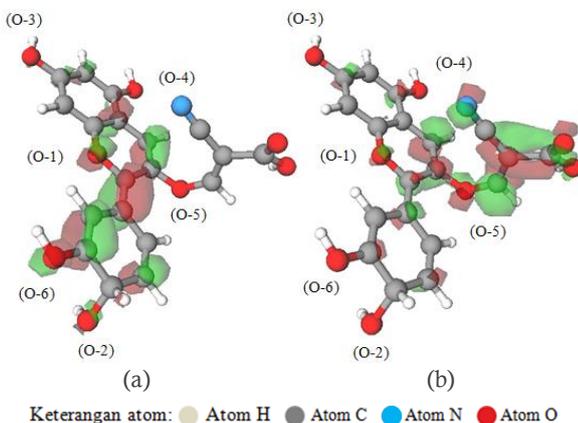
terpusat pada gugus sianidin. Posisi orbital energi sianidin trifenilamin dapat dilihat pada gambar 5.

Begitu pula dengan pergeseran elektron yang terjadi pada posisi HOMO ke LUMO. Elektron molekul sianidin trifenilamin pada posisi HOMO tersebar hampir merata pada setiap ikatan antar atom, terutama banyak berpusat pada ikatan terkonjugasi. Sementara pada keadaan LUMO, elektron molekul lebih tertarik menuju atom O-2. Berdasarkan hal tersebut maka  $\text{TiO}_2$  akan lebih cocok jika diikat dengan atom O-2 pada gugus sianidin, sehingga transfer muatan dari *sensitizer* ke semikonduktor lebih efektif.



**Gambar 5.** Orbital sianidin trifenilamin posisi (a) HOMO dan (b) LUMO.

Orbital energi posisi HOMO dan LUMO sianidin sianoasetat ditunjukkan pada gambar 6. Berdasarkan gambar tersebut, pada keadaan HOMO elektron cenderung terpusat pada sianidin, dan sebaliknya pada keadaan LUMO elektron terpusat pada gugus sianoasetat. Hasil ini sesuai dengan sifat sianoasetat sebagai gugus akseptor elektron yang menarik elektron dari gugus sianidin yang berfungsi sebagai donor elektron. Oleh karena itu, gugus sianoasetat lebih cocok untuk diikat dengan  $\text{TiO}_2$ , sehingga proses transfer muatan akan lebih efektif.



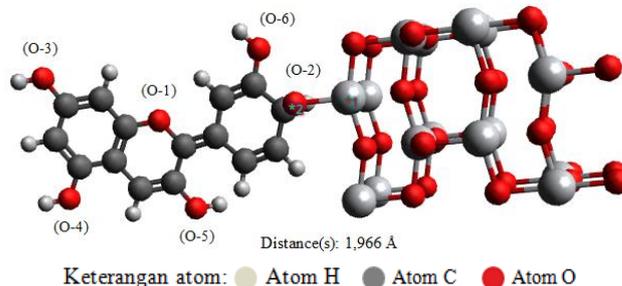
**Gambar 6.** Orbital sianidin sianoasetat posisi (a) HOMO dan (b) LUMO.

### Panjang Ikatan

Perhitungan panjang ikatan dilakukan untuk mengetahui terjadi atau tidaknya ikatan antara masing-masing molekul dengan semikonduktor  $\text{TiO}_2$  anatase. Menurut Affandi (2016), dua atom dapat dikatakan berikatan apabila nilai panjang ikatan lebih kecil dari penjumlahan jari-jari kedua atom tersebut. Jumlah jari-jari atom Ti dan O adalah sebesar 2,36 Å.

Menurut Ekanayake *et al.* (2013), absorpsi sianidin terhadap  $\text{TiO}_2$  dapat terjadi melalui pembentukan satu atau dua ikatan gugus hidroksil (OH) terhadap Ti pada  $\text{TiO}_2$ . Pembentukan satu ikatan antara sianidin dengan  $\text{TiO}_2$  jauh lebih efektif dari pada pembentukan dua ikatan. Hal ini disebabkan karena pada pembentukan dua ikatan, posisi orbital sianidin cenderung terpusat pada salah satu ikatan, sedangkan ikatan lainnya kurang efektif untuk proses transfer elektron, sehingga menyebabkan penurunan efisiensi konversi fotoenergi. Penelitian tersebut juga sejalan dengan hasil penelitian Terranova, bahwa adsorpsi paling stabil dari sianidin pada  $\text{TiO}_2$  adalah monodentat.

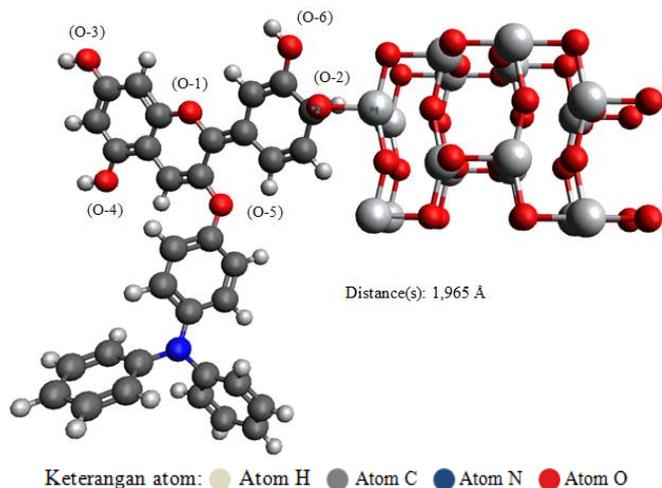
Berdasarkan nilai muatan mulliken dan posisi orbital HOMO-LUMO, maka atom Ti semikonduktor  $\text{TiO}_2$  diikat pada atom O-2 sianidin. Demikian pula dengan sianidin trifenilamin, pemodelan ikatan dengan semikonduktor  $\text{TiO}_2$  dilakukan sebagaimana pada sianidin. Berbeda pada sianidin sianoasetat, pemodelan ikatan berbeda dengan kedua senyawa sebelumnya, dimana atom Ti semikonduktor  $\text{TiO}_2$  diikat pada atom O gugus sianoasetat karena elektron keadaan LUMO terpusat pada gugus sianoasetat.



**Gambar 7.** Panjang ikatan sianidin dengan  $\text{TiO}_2$ .

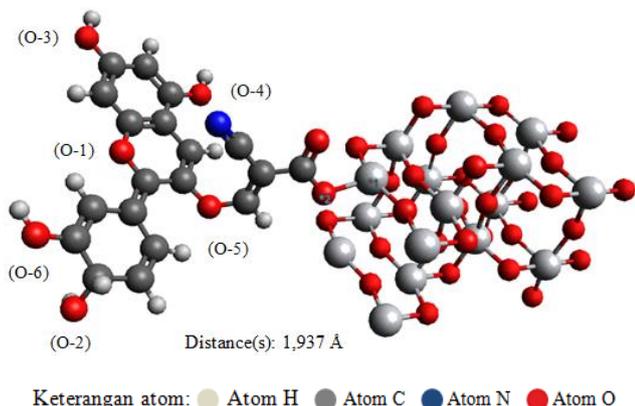
Interaksi antara sianidin dengan  $\text{TiO}_2$  ditunjukkan pada gambar 7. Hasil perhitungan panjang ikatan antara atom O-2 sianidin dengan Ti pada  $\text{TiO}_2$  adalah 1,966 Å. Hal ini menunjukkan bahwa antara sianidin dan  $\text{TiO}_2$  terjadi ikatan, karena panjang ikatan kedua atom O tersebut lebih kecil dari pada nilai penjumlahan jari-jari atom O dan Ti.

Selanjutnya, pada gambar 8 diperlihatkan panjang ikatan antara sianidin trifenilamin dengan  $\text{TiO}_2$ . Berdasarkan gambar tersebut, panjang ikatan atom O-2 dengan atom Ti adalah 1,965 Å. Hal tersebut menunjukkan terbentuknya ikatan antara sianidin trifenilamin dengan semikonduktor  $\text{TiO}_2$ .



**Gambar 8.** Panjang ikatan sianidin trifenilamin dengan TiO<sub>2</sub>.

Interaksi sianidin sianoasetat dengan TiO<sub>2</sub> yang ditunjukkan pada gambar 9, panjang ikatan atom O dan Ti adalah 1,937 Å. Panjang ikatan atom O dan Ti lebih kecil dari jari-jari atom keduanya. Hal tersebut mengindikasikan telah terjadi ikatan antara atom O sianidin sianoasetat dan Ti pada TiO<sub>2</sub>.



**Gambar 9.** Panjang ikatan sianidin sianoasetat dengan TiO<sub>2</sub>.

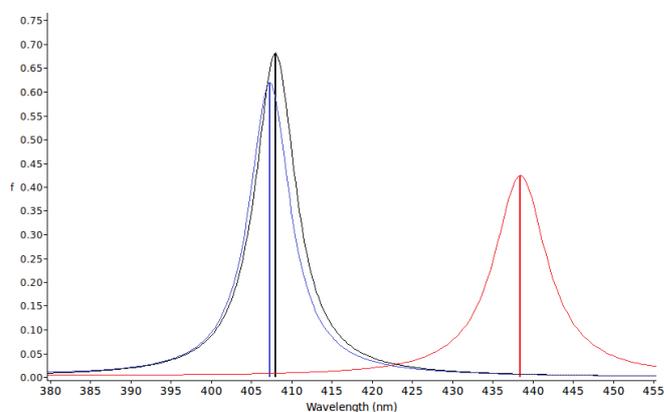
Hasil perhitungan berdasarkan parameter panjang ikatan antara ketiga molekul tersebut dengan TiO<sub>2</sub> disajikan pada tabel 4. Data pada tabel 4 menunjukkan bahwa panjang ikatan antara sianidin dan sianidin trifenilamin dengan TiO<sub>2</sub> menunjukkan selisih yang sangat kecil yaitu 0,001 Å. Selisih yang kecil ini terjadi karena model ikatan kedua senyawa tersebut dengan TiO<sub>2</sub> sama, sehingga dapat disimpulkan bahwa gugus trifenilamin tidak memberikan pengaruh signifikan terhadap panjang ikatan dengan TiO<sub>2</sub>. Sementara itu, panjang ikatan antara sianidin sianoasetat dengan TiO<sub>2</sub> lebih pendek dari kedua senyawa sebelumnya yang memungkinkan proses transfer elektron lebih mudah terjadi.

**Tabel 4.** Panjang ikatan sianidin dan sianidin termodifikasi dengan TiO<sub>2</sub>.

Senyawa	Ikatan	Jumlah jari-jari Ti-O (Å)	Panjang ikatan (Å)
Sianidin	Ti-O	2,36	1,966
Sianidin trifenilamin	Ti-O	2,36	1,965
Sianidin sianoasetat	Ti-O	2,36	1,937

*Spektra*

Sianidin memiliki cukup banyak ikatan π terkonjugasi yang dapat mengalami transisi π→π\*. sehingga probabilitas injeksi elektron terhadap semikonduktor cukup tinggi (Hardeli *et al.*, 2013). Banyaknya ikatan π ini juga memudahkan terjadinya rekombinasi antara elektron dengan hole pada molekul sianidin yang berperan dalam penentuan efisiensi DSSC (Sundari, 2012). Spektrum absorpsi sianidin dan sianidin termodifikasi hasil perhitungan ditunjukkan pada gambar 10.



**Gambar 10.** Spektrum absorpsi sianidin dan sianidin termodifikasi.

Sianidin memiliki serapan maksimum pada panjang gelombang 407,965 nm dengan kekuatan osilator 0,680 pada daerah tampak. Panjang gelombang pada spektrum absorpsi berbanding terbalik dengan energi eksitasi, sementara kekuatan osilator (f) sebanding dengan intensitas spektrum yang menjelaskan besarnya probabilitas elektron yang tereksitasi.

Spektrum absorpsi sianidin trifenilamin menunjukkan perubahan yang tidak terlalu signifikan jika dibandingkan dengan spektrum sianidin. Serapan maksimum sianidin trifenilamin yang berada pada panjang gelombang 407,263 nm dengan kekuatan osilator 0,588. Nilai ini lebih rendah dibandingkan dengan serapan maksimum sianidin baik dari segi panjang gelombang maupun kekuatannya. Adanya gugus trifenilamin pada sianidin trifenilamin tidak berpengaruh signifikan terhadap daerah serapan sianidin.

Spektrum absorpsi sianidin sianoasetat pada gambar 10 menunjukkan adanya serapan kuat pada panjang gelombang 438,430 nm dengan kekuatan osilator 0,423. Jika dibandingkan dengan spektra dua molekul lainnya, terjadi pergeseran signifikan ke arah panjang gelombang yang lebih tinggi atau energi lebih rendah pada daerah serapan sianidin sianoasetat.

Pergeseran daerah serapan ini dipengaruhi oleh gugus sianoasetat yang memiliki gugus karboksilat pada satu ujung dan gugus siano  $C \equiv N$  pada ujung lainnya. Hal ini menunjukkan bahwa sianidin sianoasetat lebih mudah mengalami eksitasi elektron untuk diinjeksikan pada semikonduktor dibandingkan dengan sianidin dan sianidin trifenilamin.

## Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan dapat ditarik kesimpulan antara lain:

1. Masing-masing molekul modifikasi memiliki kelebihan dan kekurangan yang dapat mempengaruhi efektivitas sianidin sebagai senyawa *dye* pada DSSC.
2. Sianidin trifenilamin memiliki energi HOMO lebih tinggi sehingga lebih mudah membentuk ikatan dengan semikonduktor, akan tetapi kondisi tersebut dapat menghambat transfer elektron dari elektrolit untuk mengisi *hole* pada *dye*. Sianidin sianoasetat menunjukkan kondisi sebaliknya.
3. Posisi LUMO sianidin trifenilamin memiliki energi lebih tinggi yang menunjukkan tingkat kemudahan injeksi elektron ke  $TiO_2$ . Sementara sianidin sianoasetat dengan energi LUMO terendah akan lebih sulit untuk menginjeksikan elektron ke semikonduktor  $TiO_2$ .
4. Kerapatan molekul sianidin trifenilamin baik pada keadaan HOMO maupun LUMO tetap berpusat pada sianidin. Sedangkan sianidin sianoasetat pada posisi HOMO elektron terpusat pada sianidin dan pada posisi LUMO terpusat pada gugus sianoasetat.

## Daftar Pustaka

- Affandi, G. S. 2016. Kajian Teoritis Pengaruh Gugus Trifenilamin dan Asam Sianoasetat pada Pelargonidin sebagai Senyawa *Dye* Sel Surya Tersensitasi (DSSC). *Skripsi*. Program Studi Kimia. Fakultas Sains dan Teknologi. UIN Sunan Kalijaga: Yogyakarta.
- Dewi, P. A., Gunawan, Haris. A. dan. 2010. Pengaruh Pelarut Metanol dan Pelarut Metanol-Asam-Asetat-Air Terhadap Efisiensi *Dye Sensitized Solar Cell* dari Ekstrak Bunga Rosela (*Hibiscus Sabdariffa*). *Jurnal Sains dan Matematika (JSM)*. No. 4. Vol. 18. 132-138.
- Ekanayake, P., Kooh, M. R. R., Kumara. N. T. R. N., Lim, A., Petra, M. I., Yoong, V. N., dan Ming, L. C. 2013. Combined Experimental and DFT-TDDFT Study of Photoactive Constituents of *Canarium Odontophyllum* for DSSC Application. *Elsevier: Chemical Physics Letters*. 36. 2484-2488.
- Fernando, J., dan Senadeera, G. K. R. 2008. Natural Anthocyanins as Photosensitizers for Dye Sensitized Solar Devices. *Curr. Sci*, 95 (5), 10.
- Hardeli., Suwardani., Riky., Fernando, T., Maulidis., dan Ridwan, S. 2013. *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) Berbasis Nanopori  $TiO_2$  Menggunakan Antosianin dari Berbagai Sumber Alami. *Prosiding Semirata Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung*. Lampung. 155-161.
- Harianto, B. 2014. Studi Awal Fabrikasi *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) Berbasis Pemeka Erithrosine. *Tesis*. Program Studi Magister Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Institut Teknologi Bandung: Bandung.
- Khuzaifah, S. 2014. Karakteristik Absorpsi Ekstrak Krokot (*Portulaca Oleracea L.*) sebagai *Sensitizer* Alami untuk *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC). *Skripsi*. Program Studi Kimia. Fakultas Sains dan Teknologi. UIN Sunan Kalijaga: Yogyakarta.
- Maddu, A., Zuhri. M., dan Irmansyah. 2007. Penggunaan Ekstrak Antosianin Kol Merah sebagai Fotosensitizer pada Sel Surya  $TiO_2$  Nanokristal Tersensitasi *Dye*. *Makara, Teknologi*. No. 2. Vol. 11. 78-84.
- Male, Y. T., Sutapa, I. W., Ranglalin, O. M. 2015. Studi Komputasi Zat Warna (*Dyes*) Alami sebagai Material Aktif pada Sel Surya Organik Menggunakan Teori Fungsional Kerapatan (*Density Functional Theory, Dft*). *Ind. J. Chem. Res*. 2. 205-212.
- Mulliken, R. S. 1935. *Electronic Structures of Molecules XI. Electroaffinity, Molecular Orbitals and Dipole Moments*. *J. Chem. Phys*. 3. 573-585.
- Ningsih, R., dan Hastuti, E. 2012. Karakterisasi Ekstrak Teh Hitam dan Tinta Cumi-cumi sebagai Fotosensitizer pada Sel Surya Berbasis Pewarna Tersensitasi. *Jurnal SAINTIS Universitas Islam Negeri Maliki*. No. 2. Vol. 1.
- Prasatya, A. N., dan Susanti, D. 2013. Pengaruh Temperatur Kalsinasi pada Kaca FTO yang Dicoating ZnO Terhadap Efisiensi DSSC (*Dye Sensitized Solar Cell*) yang Menggunakan *Dye* dari Buah Terung Belanda (*Solanum Betaceum*). *Jurnal Teknik Pomits*. No. 2. Vol. 2. 2337-3539.
- Preat, J., Michaux, C., Jacquemin, D., dan Perpete, E. A. 2009. Enhanced Efficiency of Organic Dye Sensitized Solar Cells: Triphenylamine Derivatives. *J. Phys. Chem*. 113. 16821-16833.
- Pujiarti, H. 2014. Kajian Karakteristik Fotovoltaik dan Impedensi dari *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) dengan Gel Elektrolit. *Tesis*. Departemen Fisika. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Institut Teknologi Bandung: Bandung.
- Rahman, H., dan Prajitno, G. 2013. Pengaruh Pemberian *Space* (Bantalan) untuk Mendapatkan Kestabilan Arus dan Tegangan Prototipe DSSC dengan Ekstraksi Kulit Buah Manggis (*Garcinia Mangostana L.*) sebagai *Dye Sensitizer*. *Jurnal Sains dan Seni Pomits*. No. 2. Vol. 1. 2301-982X.
- Rakic, V. P., Ota, A. M., Bornsek, S. F. M., Miljkovic, M. N., Sokolovic, D. T., Ulrih, D. T. S. 2014. The Colour and Stability of Cyanidin and Cyanidin 3-O- $\beta$ -Glucopyranoside. *Advanced Technologies*. 3(2). 05-09.
- Shen, P., Liu, Y., Huang, X., Zhao, B., Xiang, N., Fei, J., Liu, L., Wang, X., Huang, H., dan Tan, S. 2009. Efficient Triphenylamine Dyes for Solar Cells: Effects of Alkyl Substituents and  $\pi$ -Conjugated Thiophene Unit. *Elsevier: Dyes and Pigments*. 83 (2). 187-197.
- Sundari, C. D. D. 2012. Investigasi TD-DFT pada Struktur Elektronik dan Spektrum Absorpsi Kompleks Cis-

- (Ru(H<sub>2</sub>dc bpy)<sub>2</sub>(SCN) dan Cis-(Ru(H<sub>2</sub>dc biq)<sub>2</sub>(SCN<sub>2</sub>) Fasa Gas dan Fasa Larutan Etanol Untuk Aplikasi DSSC. *Skripsi*. Program Studi Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Institut Teknologi Bandung: Bandung.
- Terranova, U. Challenges in Dye Sensitised Solar Cells: A Theoretical Study. *Thesis*. Department of Physics and Astronomy. UCL.
- Xu, W., Peng, B., Chen, J., Liang, M., dan Cai, F. 2008. New Triphenylamine Based Dyes for Dye Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem.* 112. 874-880.