



MODIFIKASI TEORITIK SIANIDIN SEBAGAI SENSITISER PADA DYE SENSITIZED SOLAR CELL (DSSC) MENGGUNAKAN GUGUS PENARIK ELEKTRON ASAM RODANINASETAT

Theoretical Modification of Cyanidin as Sensitizers in Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) Using Rhodanine Acetic Acid as Electron Withdrawing Group

Sudarlin

Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta
Jl. Marsda Adisucipto, Caturtunggal, Depok, Sleman, Yogyakarta 55221, Indonesia

* Untuk korespondensi: tel/fax : (0274-540971), email: sudarlin@uin-suka.ac.id

Received: March 29, 2019

Accepted: April 25, 2019

Online Published: April 30, 2019

DOI : 10.20961/jkpk.v4i1.28978

ABSTRAK

Modifikasi sianidin sebagai sensitiser *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) telah dilakukan secara teoritik pada penelitian ini menggunakan asam rodaninasetat. Sifat asam rodaninasetat sebagai gugus penarik elektron diharapkan mampu meningkatkan kerapatan elektron posisi LUMO sehingga injeksi elektron ke semikonduktor dapat meningkat. Metode perhitungan teoritik yang digunakan adalah metode DFT/B3LYP menggunakan aplikasi *NWChem*. Hasil perhitungan menunjukkan energi LUMO sianidin rodaninasetat lebih tinggi 0.052 eV dari energi LUMO sianidin sehingga secara teori, injeksi elektron ke pita konduksi semikonduktor lebih mudah terjadi. Kondisi ini didukung oleh energi gap HOMO-LUMO yang lebih kecil dengan selisih 0.013 eV sehingga memperlebar rentang sinar matahari yang dapat terlibat dalam proses eksitasi elektron. Selain itu, kerapatan elektron posisi LUMO sianidin termodifikasi dapat terlokalisasi dengan baik pada rodaninasetat sehingga jarak elektron tereksitasi lebih dekat ke semikonduktor yang akan memudahkan injeksi elektron.

Kata Kunci: DFT, energi HOMO-LUMO, pita konduksi, semikonduktor

ABSTRACT

Modification of cyanidin as sensitiser on *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) has been carried out theoretically in this study using rhodanine acetic acid. The rhodanine acetic acid as electron withdrawing group can increase the electron density of the LUMO state, so injection of the excited electron to the semiconductor can also be increase. The theoretical method used is DFT/B3LYP theory by *NWChem* software. The calculation shows that the LUMO energy of cyanidin rhodanine acetic is higher than cyanidin, so electron injection to the conduction band of the semiconductor is easier. This condition is supported by reduced of HOMO-LUMO energy gap, so the range of the sunlight that can be involved in the electron excitation process is wider. In addition, the LUMO electron density of the cyanidin rhodanine acetic is localized at rhodanine acetic which makes the distance of the excited electron is closer to the semiconductor, thereby facilitating electron injection.

Keywords: DFT, HOMO-LUMO energy, conduction band, semiconductor.

PENDAHULUAN

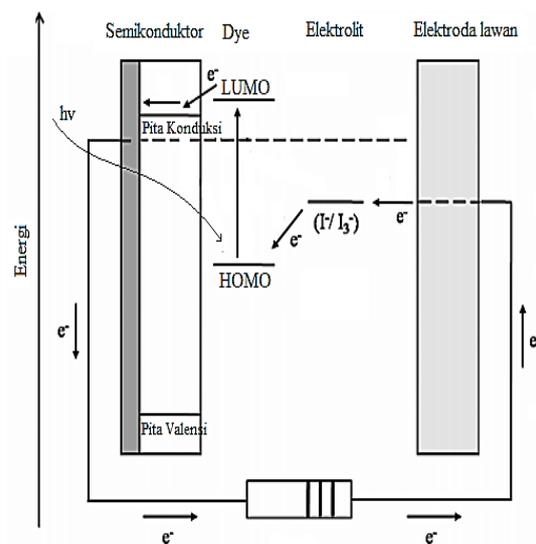
Sel surya merupakan salah satu alat yang digunakan untuk mengubah energi matahari menjadi energi listrik. Prosesnya menghasilkan energi listrik sama dengan proses aliran elektron pada fotosintesis tumbuhan. Energi matahari berupa foton digunakan untuk melepaskan elektron bebas dari molekul. Selanjutnya, elektron bebas tersebut mengalir sebagai listrik [1].

Jenis sel surya yang saat ini berkembang pesat adalah Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) memanfaatkan sensitiser berupa zat warna. Zat warna tersebut dapat berupa zat warna alami atau zat warna sintesis. Hasil beberapa penelitian menunjukkan zat warna sintesis, khususnya yang menggunakan kompleks ruthenium menghasilkan efisiensi yang lebih tinggi dibandingkan zat warna alami. Efisiensi yang dihasilkan telah mencapai 10-11% dibandingkan zat warna alami yang hanya berada pada kisaran 4-5%. Namun, zat warna sintesis sebagai sensitiser relatif lebih mahal dan berpotensi mencemari lingkungan [2]. Oleh karena itu, penggunaan zat warna alami seperti kurkumin, klorofil, antosianin, rodamin, kumarin, dan lain-lain sangat perlu untuk dikembangkan karena relatif lebih murah dan aman bagi lingkungan.

Salah satu zat warna yang telah banyak dipelajari dan dikembangkan adalah antosianin. Hasil ekstraknya dari buah anggur, blueberry, pir, dan terong mampu menghasilkan efisiensi hingga 2.06% [3]. Penelitian yang lebih lengkap membandingkan beberapa turunan antosianin dan menghasilkan kesimpulan bahwa efisiensi sianidin sebagai sensitiser DSSC lebih baik daripada

turunan antosianin lainnya. Sianidin memiliki efisiensi 1,43%, pelargonidin 0,87%, dan maritimin 0,60% [4]. Namun, hasil ini masih sangat rendah jika dibandingkan dengan sensitiser dari zat warna sintesis.

Oleh karena itu, pemanfaatan gugus fungsional tertentu yang dapat meningkatkan transfer elektron sianidin sangat diperlukan. Beberapa gugus yang dapat digunakan adalah 3-glukosida dan 3,5 diglukosida yang secara alami telah terikat pada sianidin. Hasil penelitian yang telah dilakukan sebelumnya menunjukkan efisiensi maksimal yang dapat dihasilkan sianidin 3-glukosida dan sianidin 3,5-diglukosida menggunakan pelarut etanol adalah 1.11-1.37% [5].



Gambar 1. Mekanisme aliran elektron/listrik pada DSSC [2]

Modifikasi lainnya menggunakan gugus sianoasetat yang dipelajari secara komputasi (DFT/TDDFT) dengan efek pelarut etanol. Hasilnya menunjukkan sianidin yang dimodifikasi memiliki energi LUMO lebih tinggi dibandingkan sianidin tanpa modifikasi [6]. Hal ini disebabkan sifat sianoasetat sebagai gugus penarik elektron

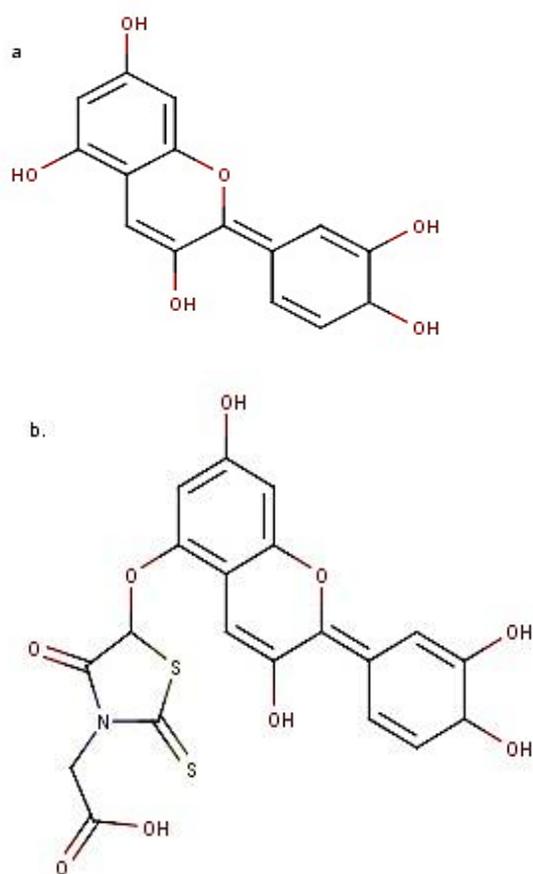
meningkatkan kerapatan elektron LUMO di sekitar gugus asetat yang akan terikat pada semikonduktor. Energi LUMO yang tinggi tersebut akan memudahkan injeksi elektron dari sensitiser ke pita konduksi semikonduktor sebagaimana ilustrasi yang ditampilkan pada gambar 1 [2].

Gugus penarik elektron lainnya yang telah dipelajari secara komputasi dalam kondisi vakum adalah sianasetat, sianovinil, sianosinamik, dan benzotiadizol sianoakrilik dengan kesimpulan yang sama bahwa sianasetat mampu meningkatkan energi LUMO sensitiser [7,8]. Oleh karena itu, penggunaan gugus penarik elektron yang memiliki gugus asetat sangat potensial untuk terus dipelajari. Salah satu diantaranya adalah rodaninasetat yang telah diaplikasikan secara eksperimen pada turunan indoline. Efisiensi yang dihasilkan mencapai 4.48% [9]. Penelitian lainnya menghasilkan efisiensi 2.17% pada turunan karbasol [10], 3.10% pada turunan trifenil-amin [11], dan 6.11 % pada turunan kompleks Ru-diasetilida [12]. Keberadaan gugus asetat pada rodaninasetat diharapkan dapat meningkatkan efisiensi sianidin sebagaimana gugus asetat pada sianasetat yang telah diuraikan di atas.

Penelitian ini dibutuhkan untuk memberikan gambaran teoritis terkait penggunaan asam rodaninasetat sebagai gugus penarik elektron pada sianidin. Parameter teoritik seperti energi HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), dan kerapatan elektron akan membantu dalam fabrikasi DSSC berbasis zat warna sianidin termodifikasi rodaninasetat secara eksperimental di laboratorium basah [8].

METODE PENELITIAN

Penelitian menggunakan metode DFT dengan basis set 6-311G* untuk semua atom dan perhitungan. Software optimasi yang digunakan adalah *NwChem*, sedangkan untuk visualisasi menggunakan *Avogadro* dan *Chemission*. Proses penelitian diawali dengan optimasi sianidin sesuai gambar 2.a. Selanjutnya, hasil optimasi sianidin dimodifikasi menggunakan gugus rodaninasetat sesuai gambar 2.b.



Gambar 2. Rancangan struktur molekul (a) sianidin dan (b) sianidin rodaninasetat

Parameter yang digunakan adalah energi LUMO untuk mengetahui tingkat kemudahan injeksi elektron ke semikonduktor. Parameter ini akan dikombinasikan dengan parameter tingkat kerapatan elektron pada posisi LUMO

untuk mengetahui ketersediaan elektron yang dapat diinjeksi. Parameter lainnya adalah energi gap HOMO-LUMO terkait rentang sinar matahari yang terlibat dalam proses eksitasi elektron

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Pemilihan Metode

Hasil perhitungan yang diperoleh pada penelitian ini dibandingkan dengan hasil eksperimen yang dilakukan oleh Harborne (1958) [13]. Parameter yang dibandingkan adalah energi eksitasi sianidin dalam satuan eV sebagaimana tercantum pada Tabel 1. Parameter lain seperti panjang ikatan tidak dapat dibandingkan karena tidak tersedia data eksperimen.

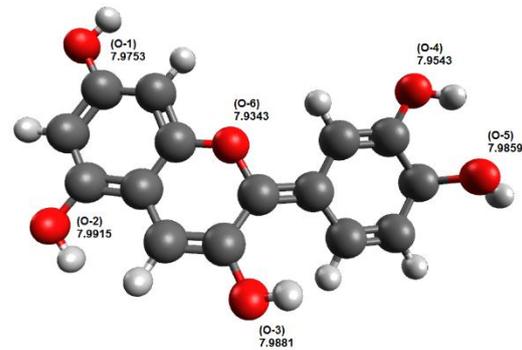
Tabel 1. Energi eksitasi data eksperimen dan data perhitungan

Data	Energi Eksitasi (eV)	Keterangan
Eksperimen	2,3175	Harborne (1958)
Perhitungan	2,5927	Metode DFT-B3LYP (6-311G*)

Pada penelitiannya, Harborne menggunakan ekstrak metanol siadinin dari berbagai jenis tanaman. Hasil yang diperoleh menunjukkan energi eksitasi siadinin sebesar 2.3175 eV yang berbeda 0.2752 eV dengan hasil perhitungan sebagaimana disajikan pada tabel 1 di atas. Persentase kemiripan energi eksitasi hasil eksperimen dan perhitungan yang mencapai 89,39% menunjukkan metode perhitungan komputasi yang digunakan, yakni metode DFT-B3LYP dengan basis set 6-311G* untuk semua atom cukup akurat dan mendekati hasil eksperimen.

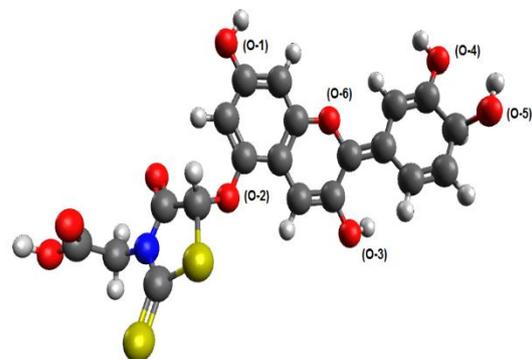
2. Optimasi dan Energi HOMO-LUMO

Optimasi molekul dilakukan untuk memperoleh struktur stabil dan muatan Mulliken masing-masing atom O sebagaimana disajikan pada gambar 3.



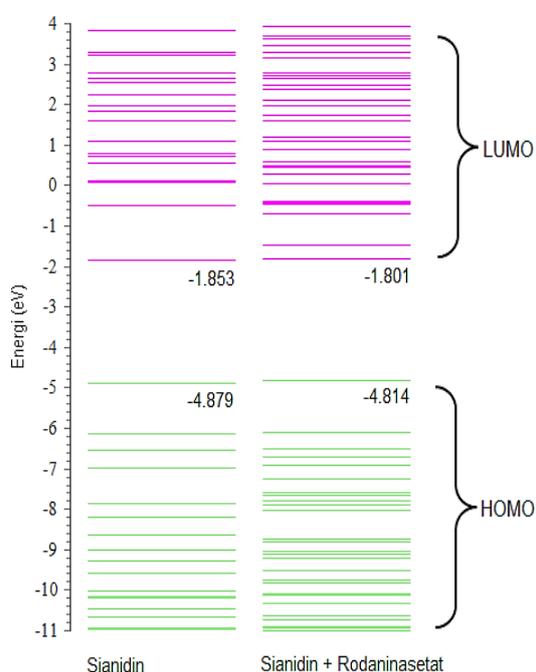
Gambar 3. Struktur molekul sianidin hasil optimasi dan muatan mulliken masing-masing atom O

Nilai muatan mulliken pada gambar 3 menunjukkan atom O-2 memiliki distribusi muatan paling negatif dengan nilai negatif sebesar -7.9915. Distribusi muatan ini menjadikan atom O-2 lebih reaktif sehingga lebih mudah berikatan dengan molekul lain, dalam hal ini berikatan dengan gugus yang akan ditambahkan. Oleh karena itu, modifikasi menggunakan asam rodaninasetat akan diposisikan/diikatkan pada atom O-2 sebagaimana disajikan pada gambar 4.



Gambar 4. Struktur molekul modifikasi sianidin menggunakan asam rodaninasetat pada atom O-2 hasil optimasi

Modifikasi sianidin menggunakan asam rodaninasetat pada atom O-2 sebagaimana disajikan pada gambar tersebut menunjukkan perubahan orientasi beberapa gugus OH. Perubahan orientasi ini termasuk sifat elektronik asam rodaninasetat sebagai gugus penarik elektron menyebabkan perubahan energi molekul. Hal ini terkonfirmasi dari diagram energi HOMO-LUMO sebagaimana disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Diagram energi HOMO-LUMO hasil optimasi

Energi LUMO sianidin rodaninasetat yang lebih tinggi menjadikan molekul hasil modifikasi akan lebih mudah menginjeksikan elektron hasil eksitasi ke pita konduksi semikonduktor, misal pita konduksi TiO_2 yang tingkat energinya pada kondisi vakum sebesar pada 4.0 eV [4]. Injeksi elektron yang lebih mudah tersebut merupakan parameter yang berkaitan dengan peningkatan efisiensi sel surya DSSC [14].

Selain itu, energi gap HOMO-LUMO molekul hasil modifikasi (3.013 eV) lebih kecil dibandingkan energi gap HOMO-LUMO sianidin (3.026 eV). Kondisi ini menjadikan eksitasi elektron pada molekul hasil modifikasi bergeser ke arah sinar tampak dan inframerah dekat sehingga rentang sinar matahari yang terlibat dalam eksitasi elektron akan lebih banyak berdasarkan persentase sinar matahari. Peningkatan jumlah sinar matahari akan meningkatkan efisiensi sel surya DSSC.

Kelemahan molekul hasil modifikasi adalah energi HOMOnya yang lebih tinggi dibandingkan dengan energi HOMO sianidin. Kondisi ini disebabkan peningkatan ikatan rangkap terkonjugasi yang memudahkan serangan elektrofilik [15]. Selain itu, energi HOMO yang lebih tinggi menjadikan rekombinasi elektron dari elektrolit ke molekul sensitiser, dalam hal ini molekul hasil modifikasi akan lebih lambat dibandingkan rekombinasi elektron tersebut ke sianidin. Rekombinasi elektron akan lebih mudah terjadi jika energi HOMO lebih rendah dari tingkat energi oksidasi ion I_3^- [14].

Energi HOMO molekul hasil modifikasi yang lebih tinggi merupakan informasi penting untuk melakukan penelitian eksperimental. Informasi ini dapat digunakan untuk mengatur kondisi sistem larutan sensitiser seperti pH, temperatur, konsentrasi, dan lain-lain sebagaimana kesimpulan yang dihasilkan oleh peneliti sebelumnya yang menunjukkan pengaruh pH, temperatur, dan konsentrasi beberapa sensitiser, serta intensitas sinar matahari terhadap efisiensi yang dihasilkan DSSC [16,17].

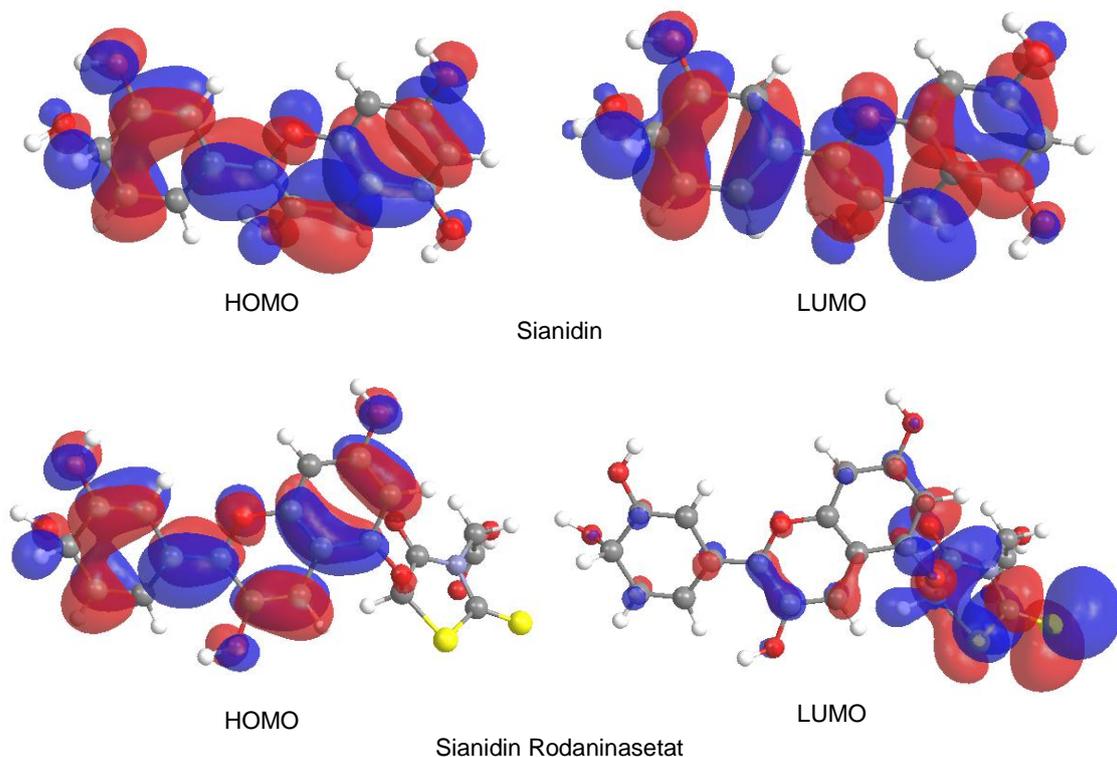
3. Kerapatan elektron posisi HOMO dan LUMO

Kerapatan elektron posisi HOMO dan LUMO digunakan untuk mengetahui apakah asam rodaninasetat dapat berperan sebagai gugus penarik elektron dengan baik. Kerapatan elektron posisi HOMO dan LUMO sianidin dan molekul hasil modifikasi disajikan pada gambar 6. Gambar tersebut menunjukkan kerapatan elektron posisi LUMO pada molekul hasil modifikasi, yakni sianidin rodaninasetat telah terlokalisasi pada gugus rodaninasetat.

Hal ini menunjukkan, saat terjadi eksitasi elektron, rodaninasetat berperan dengan baik sebagai gugus penarik elektron. Hasilnya, elektron-elektron hasil eksitasi tersebut berkumpul di dekat semikonduktor yang berikatan langsung dengan rodaninasetat melalui gugus asetat. Kondisi

ini menjadikan elektron-elektron tersebut dapat dengan mudah diinjeksikan ke pita konduksi semikonduktor [14].

Data tersebut menunjukkan bahwa rodaninasetat dapat digunakan sebagai gugus penarik elektron pada sianidin. Hasil yang sama diperoleh pada turunan karbasol [10], trifenil-amin [11], dan turunan kompleks Ru-diasetilida [12]. Informasi ini dapat digunakan pada penelitian eksperimental, yakni dengan mengatur pH dan temperatur larutan sianidin rodaninasetat sebagai sensitiser sehingga dapat terikat pada semikonduktor melalui gugus asetat yang secara teoritik, keadaan LUMOnya menunjukkan kerapatan elektron yang tinggi. Posisi ikat tersebut sangat dipengaruhi oleh kondisi sistem sensitiser, seperti pH, temperatur, dan konsentrasi [16,17].



Gambar 6. Kerapatan elektron posisi HOMO dan LUMO masing-masing elektron

KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan modifikasi sianidin menjadi sianidin rodaninasetat menghasilkan energi LUMO yang lebih tinggi. Kondisi ini menjadikan injeksi elektron dari keadaan LUMO ke pita konduksi semikonduktor lebih mudah terjadi. Selain itu, kerapatan elektron pada posisi LUMO telah terlokalisasi pada gugus rodaninasetat yang menjadikan jarak elektron tereksitasi lebih dekat ke semikonduktor yang akan memudahkan injeksi elektron. Dengan demikian, sianidin rodaninasetat sebagai sensitiser dapat meningkatkan efisiensi DSSC dengan mengatur posisi ikat ke semikonduktor melalui gugus asetat pada rodaninasetat.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] M. R. Narayan, "Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Sep. 2011.
- [2] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-Sensitized Solar Cells," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6595–6663, Nov. 2010.
- [3] G. Calogero, J.-H. Yum, A. Sinopoli, G. Di Marco, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, "Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells," *Sol. Energy*, vol. 86, no. 5, pp. 1563–1575, May 2012.
- [4] P. Ekanayake, M. R. R. Kooh, N. T. R. N. Kumara, A. Lim, M. I. Petra, V. N. Yoong, and L. C. Ming "Combined experimental and DFT–TDDFT study of photo-active constituents of *Canarium odontophyllum* for DSSC application," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 585, pp. 121–127, Oct. 2013.
- [5] L. K. Singh, T. Karlo, and A. Pandey, "Performance of fruit extract of *Melastoma malabathricum* L. as sensitizer in DSSCs," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 118, pp. 938–943, Jan. 2014.
- [6] K. Galappaththi, P. Ekanayake, and M. I. Petra, "A rational design of high efficient and low-cost dye sensitizer with exceptional absorptions: Computational study of cyanidin based organic sensitizer," *Sol. Energy*, vol. 161, pp. 83–89, Feb. 2018.
- [7] M. I. Ainurraziqin, S. Sudarlin, and P. Artsanti, "Kajian Teoritis Pengaruh Gugus Trifenilamin dan Sianoasetat pada Sianidin sebagai Senyawa Dye Sel Surya Tersensitasi (DSSC)," *Indones. J. Mater. Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–8, Sep. 2018.
- [8] M. N. M. Mahmud and S. Sudarlin, "Theoretical Study of the Use of Cyano Acid Derivatives as Electron Acceptors in Cyanidin as Compounds of Dye Sensitized Solar Cells (DSSC)," *J. Kim. Sains dan Apl.*, vol. 22, no. 1, p. 1, Jan. 2019.
- [9] M. Matsui, Y. Asamura, Y. Kubota, and K. Funabiki, "Highly efficient substituted triple rhodanine indoline dyes in zinc oxide dye-sensitized solar cell," *Tetrahedron*, vol. 66, no. 37, pp. 7405–7410, Sep. 2010.
- [10] S. Ramkumar, S. Manoharan, and S. Anandan, "Synthesis of D-(π -A)₂ organic chromophores for dye-sensitized solar cells," *Dyes Pigments*, vol. 94, no. 3, pp. 503–511, Sep. 2012.
- [11] Z. Wan, C. Jia, Y. Wang, and X. Yao, "A Strategy To Boost the Efficiency of Rhodanine Electron Acceptor for Organic Dye: From Nonconjugation to Conjugation," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 30, pp. 25225–25231, Aug. 2017.
- [12] S. D. Sousa, S. Lyu, L. Ducasse, T. Toupance, and C. Olivier, "Tuning visible-light absorption properties of Ru–diacetylide complexes: simple access to colorful efficient dyes for DSSCs," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 35, pp. 18256–18264, Aug. 2015.

- [13] J. B. Harborne, "Spectral methods of characterizing anthocyanins," *Biochem. J.*, vol. 70, no. 1, pp. 22–28, Sep. 1958.
- [14] G. Calogero, A. Sinopoli, I. Citro, G. Di Marco, V. Petrov, A. M. Diniz, A. J. Parola, and F. Pina, "Synthetic analogues of anthocyanins as sensitizers for dye-sensitized solar cells," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 12, no. 5, pp. 883–894, Apr. 2013.
- [15] A. Rauk, *Orbital interaction theory of organic chemistry*. New York: Wiley-Interscience, 2001.
- [16] A. Castañeda-Ovando, Ma. de L. Pacheco-Hernández, Ma. E. Páez-Hernández, J. A. Rodríguez, and C. A. Galán-Vidal, "Chemical studies of anthocyanins: A review," *Food Chem.*, vol. 113, no. 4, pp. 859–871, Apr. 2009.
- [17] A. Yusoff, N. T. R. N. Kumara, A. Lim, P. Ekanayake, and K. U. Tennakoon, "Impacts of Temperature on the Stability of Tropical Plant Pigments as Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cells," *J. Biophys.*, vol. 2014, pp. 1–8, 2014.