

# ***Electrospinning Polyacrylonitrile dengan Titanium Dioksida sebagai Fotoanoda Dye Sensitized Solar Cell***

Markus Diantoro<sup>1,2\*</sup>, Ulwiyatus Sa'adah<sup>1</sup>, Sujito<sup>1</sup>, Siti Wihdatul Himmah<sup>1</sup>, Nasikhudin<sup>1,2</sup>, Worawat Meevasana<sup>3</sup>

\*Corresponding author: markus.diantoro.fmipa@um.ac.id

<sup>1</sup>Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Malang, Malang 65145, Indonesia

<sup>2</sup>Research Center of Advanced Materials for Renewable Energy, CAMRY, Universitas Negeri Malang, Jl. Semarang 5, Malang 65145, Indonesia

<sup>3</sup>School of Physics, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand

## **Abstrak**

Material satu dimensi memiliki kemampuan transpor eletron baik, area permukaan luas, dan interkoneksi pori tinggi. *Electrospinning* merupakan metode mudah untuk menghasilkan material berstruktur nanofiber menggunakan matriks polimer. Dalam perkembangannya, nanofiber PAN-TiO<sub>2</sub> banyak dikaji sebagai material dengan sifat optik baik. Penambahan nanopartikel TiO<sub>2</sub> ke dalam polimer PAN mampu mengubah sifat optik material yang ditunjukkan dengan adanya penurunan nilai pita energi dalam rentang semikonduktor. Pita energi yang cukup ini membuka peluang untuk diaplikasikan sebagai fotoanoda DSSC. Chapter ini fokus pada aspek sintesis nanofiber komposit polyacrylonitrile (PAN) dengan nanopartikel titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) (PAN-TiO<sub>2</sub>) dan karakteristik struktur serta sifat optik dan listriknya. Secara khusus, chapter ini membahas tentang pengaruh komposisi nanopartikel TiO<sub>2</sub> dalam matriks PAN terhadap sifat optik dan performa DSSC. Uji solar simulator menunjukkan bahwa penambahan komposisi nanopartikel TiO<sub>2</sub> menurunkan nilai band gap film dan meningkatkan efisiensi DSSC hingga 0,43%.

**Kata Kunci:** Nanofiber, polyacrylonitrile, titanium dioksida, fotoanoda, DSSC

## **1. Pendahuluan**

*Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) merupakan sebuah piranti sel surya berbasis sambungan p-n yang dikembangkan oleh Michael Gratzel dan O'Regan pada tahun 1991 [1,2]. Piranti ini menjadi sumber energi alternatif yang mengimitasi proses fotosintesis pada tumbuhan dan selanjutnya dikenal sebagai reaksi fotoelektrokimia. Mekanisme ini melibatkan *dye* untuk menangkap energi cahaya [3]. DSSC mampu mengonversi cahaya tampak menjadi listrik berdasarkan prinsip sensitisasi semikonduktor dengan *band-gap* lebar [4,5]. DSSC dikenal sebagai sel surya generasi ketiga dengan biaya produksi rendah dan efisiensi konversi energi relatif tinggi [6], proses fabrikasi mudah [7], serta ramah lingkungan [8] dibandingkan sel

surya berbasis silikon [9]. DSSC telah terbukti memiliki performa lebih baik daripada sel surya konvensional, karena efisiensinya tidak mengalami perubahan secara signifikan [10].

DSSC tersusun atas tiga komponen utama, yaitu fotoanoda, yang terbuat dari semikonduktor band gap lebar  $\text{TiO}_2$  [11–13],  $\text{SnO}_2$  [14,15], atau  $\text{ZnO}$  [11,16] dengan monolayer molekul dye teradsorpsi pada permukaan fotoanoda, suatu elektrolit, serta suatu substrat konduktif yang dilapisi dengan katalis (Pt, C, dan lain-lain) sebagai katoda [10]. Sejak DSSC diperkenalkan pertama kali dengan menggunakan fotoanoda berupa film  $\text{TiO}_2$ , para peneliti telah meningkatkan performansi DSSC sebagai piranti yang berpotensi untuk dikomersilkan [1]. Titanium dioksida merupakan material yang umum digunakan sebagai sel photovoltaic [17,18]. Material ini memiliki sifat optoelektronik dan fotokatalitik tinggi [19,20].  $\text{TiO}_2$  anatase dengan space group  $I4_1/amd$  [9] memiliki band gap sebesar 3,2 eV [21].  $\text{TiO}_2$  fase anatase bersifat paling aktif dibandingkan dengan kedua fase lain [22], sehingga material tersebut banyak dimanfaatkan untuk aplikasi DSSC.

Telah banyak upaya yang dilakukan untuk meningkatkan performa sistem, diantaranya dengan memodifikasi material fotoanoda dan *counter electrode* (CE), salah satunya dengan mengembangkan material komposit sebagai fotoanoda seperti  $\text{ZnO-TiO}_2$  **after Diantoro et al., 2018 (presented at MRS ID)** [23],  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  [24], dan  $\text{PANI-TiO}_2$  [25], **after Himmah et al., 2018 (presented at IC2MAM)** [26]. Sementara itu, para peneliti juga telah memperkenalkan beberapa material inert yang dapat dimanfaatkan sebagai sebagai material CE untuk menggantikan platina (Pt) yang harganya mahal seperti grafit, karbon, graphene [27,28], carbon nanotube (CNT) [29,30], dan beberapa polimer lain seperti polypyrrole [31], poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PProDOT), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), polyaniline (PANI) [29], PANI-Graphene [32,33], PANI-Ag [34,35], PANI-CSA [31], dan PANI-Ag-CSA (**will be published elsewhere**) [36].

Pada umumnya, proses deposisi fotoanoda DSSC dilakukan dengan metode *spin coating* [37–39], *screen printing* [40–43], dan *doctor blade* [44–51]. Material yang umum digunakan berupa nanopartikel tiga dimensi. Adapun material berstruktur satu dimensi memberikan peluang kajian yang lebih luas, seperti mengatur densitas, porositas, ketebalan, penjurangan, orientasi, dan lain-lain. Material semikonduktor berstruktur nanofiber (satu dimensi) yang terdeposisi pada fotoanoda memiliki luas permukaan spesifik tinggi [52]. Tingginya luas permukaan tersebut mengakibatkan semakin meningkat pula dye yang teradsorpsi, sehingga semakin banyak pula foton yang diserap. Selain itu, nanofiber yang dihasilkan dari metode ini memiliki interkonektivitas pori baik sehingga menunjang performa piranti konversi energi [53]. DSSC berbasis fotoanoda  $\text{TiO}_2$  nanofiber telah banyak dikembangkan oleh para peneliti. Salah satu tim peneliti mengungkapkan bahwa efisiensi sistemnya mencapai nilai 8,15% dengan  $J_{sc}$  16  $\text{mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc}$  784 mV, dan FF 0,65 [54].

Terdapat beberapa metode untuk membuat material nanofiber, yaitu *chemical vapor deposition* (CVD), *self-assembly*, *wet chemical synthesis*, dan *electrospinning* [53]. Diantara berbagai metode tersebut, *electrospinning* merupakan metode yang paling umum digunakan karena tergolong sederhana, efisien, murah, dan dapat diproduksi secara massal. Prinsip kerja alat ini berdasarkan teori medan elektrostatik, dimana tegangan tinggi diterapkan pada sistem untuk

memberikan muatan pada droplet polimer. Ketika gaya elektrostatis melebihi viskositas dan tegangan permukaan fluida, pada ujung jarum akan terbentuk *conical droplet* yang dikenal sebagai *Taylor cone* yang bentuknya dipengaruhi oleh tegangan yang diberikan [55]. Jika *Taylor cone* sudah terbentuk dengan bagus dan stabil, maka jet polimer yang bermuatan akan disemprotkan melalui tip jarum. Interaksi antara medan listrik dan tegangan permukaan fluida meregangkan aliran jet dan membuatnya mengalami gerak *whipping* dan mengevaporasi pelarut [53]. Fenomena ini mengakibatkan aliran jet bisa mengulur secara kontinu, membentuk filamen tipis dan panjang yang terdeposisi pada kolektor, menghasilkan fiber yang seragam.

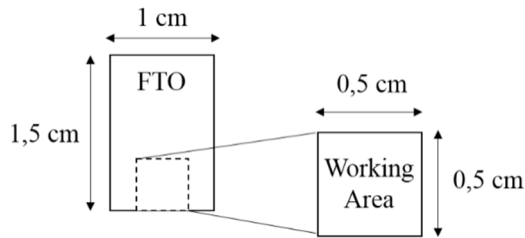
Dalam beberapa dekade terakhir, telah dikembangkan nanokomposit polimer yang menggabungkan matriks polimer dengan nanopartikel anorganik. Nanopartikel membawa pengaruh yang cukup besar pada sifat komposit yang dihasilkan, sehingga dengan memilih jenis nanopartikelnya akan diperoleh sifat optik, magnetik, mekanik, maupun termal yang dapat dikontrol [56]. Dalam sebuah penelitian dilaporkan bahwa komposit nanofiber PAN-TiO<sub>2</sub> memiliki efisiensi fotokatalis tinggi di bawah sinar ultraviolet dan berpotensi besar untuk dapat diaplikasikan dalam sistem sel surya [57–59]. Analisis Tauc plot data karakterisasi spektroskopi UV-Vis menunjukkan bahwa *polyacrylonitrile* (PAN) dan komposit nanofiber PAN-TiO<sub>2</sub> masing-masing memiliki *band gap* sebesar 3,92 eV dan 3,83 eV [60]. Penambahan nanopartikel TiO<sub>2</sub> ke dalam matriks PAN mampu menurunkan nilai *band gap* material. Dengan demikian, dapat diprediksi bahwa komposit PAN-TiO<sub>2</sub> yang dideposisikan pada substrat konduktif *Fluorine Tin Oxide* (FTO) memiliki rentang *band gap* di wilayah semikonduktor berpotensi untuk difungsikan sebagai fotoanoda dalam sistem DSSC (**will be published elsewhere**) [36].

Bab ini mengkaji proses sintesis nanofiber komposit PAN-TiO<sub>2</sub> dan beberapa karakteristiknya, meliputi morfologi, sifat optik, dan aplikasinya untuk difungsikan sebagai fotoanoda dalam sistem DSSC. Performa *photovoltaic* sistem dievaluasi menggunakan set alat solar simulator yang menghasilkan kurva I-V sehingga akan diperoleh nilai parameter-parameternya.

## 2. Material dan Metode

### 2.1 Preparasi Substrat FTO

Preparasi substrat dilakukan dengan cara mencuci FTO-*glass* yang telah dipotong ukuran 1,5 × 1 cm<sup>2</sup> menggunakan aseton, DI water, dan etanol pada *ultrasonic cleaner* masing-masing selama 20 menit dengan suhu 50 °C. Tujuan pencucian ini adalah agar kaca substrat terbebas dari material-material yang tidak bisa dihilangkan dengan air. Selanjutnya, dilakukan *masking* pada FTO untuk membentuk *working area* seluas 0,5 × 0,5 cm<sup>2</sup> dengan cara melekatkan *scotch tape* pada bagian luar *working area* yang telah ditentukan seperti diilustrasikan oleh Gambar 1.



**Gambar 1.** Desain *working area* fotoanoda dan *counter electrode* DSSC

## 2.2 Pembuatan Fotoanoda Komposit Nanofiber PAN-TiO<sub>2</sub>/FTO

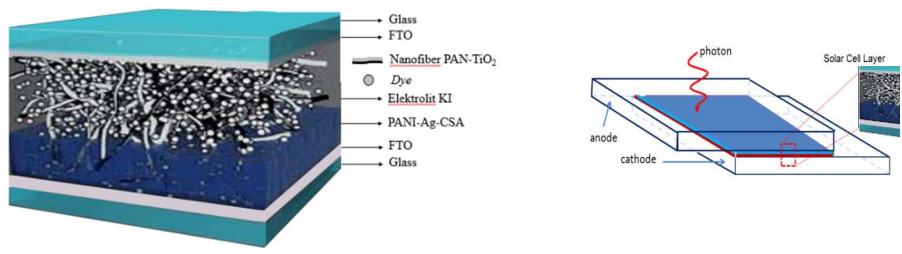
Komposit PAN-TiO<sub>2</sub> diperoleh dengan mencampurkan polimer PAN ( $M_w=150000$ , Sigma-Aldrich) dengan nanopartikel TiO<sub>2</sub> yang disintesis menggunakan metode kopresipitasi [58]. Mula-mula, 0,28 g PAN dilarutkan dalam 3,72 g DMF, diaduk menggunakan magnetic stirrer pada laju kecepatan 1000 rpm suhu 80°C selama 1 jam. Kemudian, nanopartikel TiO<sub>2</sub> ditambahkan ke dalam larutan PAN dengan variasi massa 10, 15, 20, dan 25% terhadap total massa PAN dalam larutan, diaduk kembali selama 12 jam. Deposisi larutan pada substrat FTO-glass dilakukan menggunakan metode *electrospinning* pada tegangan 14 kV dan laju alir 100  $\mu\text{L}/\text{menit}$  selama 1 jam. Film dipanaskan dalam oven suhu 200°C selama 1 jam.

## 2.2 Pembuatan Counter Electrode PANI-Ag-CSA/FTO

Pembuatan film diawali dengan sintesis komposit menggunakan metode *solid state reaction*. Serbuk PANI dan nanopartikel Ag masing-masing disintesis terlebih dahulu melalui metode polimerisasi kimia [59] dan reduksi kimia [61]. 0,1 g PANI, 0,5 g CSA, dan 0,025 g nanopartikel Ag dihaluskan secara bersamaan dalam suatu mortar hingga homogen yang ditandai dengan adanya perubahan warna menjadi hijau pekat. Kemudian, sebanyak 0,5 g komposit PANI-Ag-CSA tersebut dilarutkan ke dalam 0,95 g m-cressol sehingga dihasilkan larutan PANI-Ag-CSA 1%. Larutan disonikasi selama 4 jam, lalu dideposisikan pada substrat FTO-glass menggunakan metode *spin coating* kecepatan 1500 rpm selama 1 menit. Film dipanaskan di atas *hot plate* suhu 100°C selama 15 menit. Proses deposisi dan *annealing* diulang kembali sebanyak 2 kali.

## 2.3 Proses Sandwiching DSSC

Tahap ini diawali dengan proses deposisi *dye*, dalam penelitian ini digunakan kombinasi chl-a dan  $\beta$ -karoten dengan rasio molaritas 1:4. Adapun larutan elektrolit KI diteteskan di atas fotoanoda menggunakan *syringe*. Proses terakhir yaitu *assembly*, yaitu menggabungkan fotoanoda dan *counter electrode* membentuk struktur seperti pada Gambar 2.



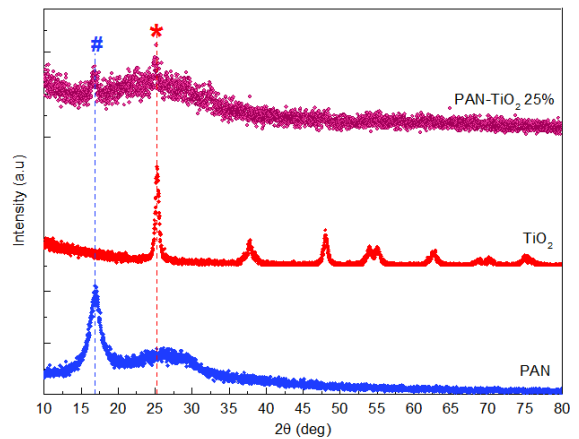
**Gambar 2.** Desain struktur *sandwich* DSSC

Kedua elektroda dijepit menggunakan klip membentuk satu kesatuan sel tunggal DSSC. Performa sistem diuji dengan set alat solar simulator di bawah pencahayaan lampu. Kurva I-V selanjutnya difitting dan dianalisis untuk mengekstraksi parameter-parameter terkait.

### 3. Hasil dan Diskusi

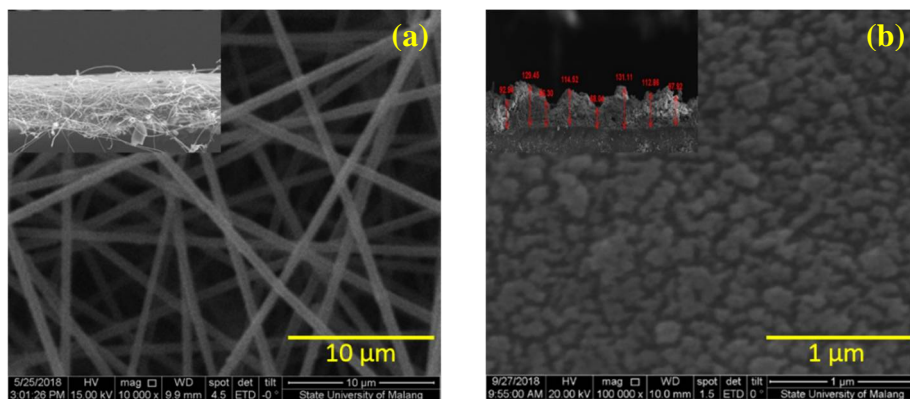
#### 2.1 Struktur Fotoanoda

Pola difraksi nanofiber PAN-TiO<sub>2</sub> ditunjukkan oleh Gambar 3. Puncak polyacrylonitrile teramati pada sudut 2θ 16,75°. Adapun nanopartikel TiO<sub>2</sub> yang disintesis melalui metode kopresipitasi ini memiliki struktur kristal tetragonal fase anatase dengan space group I4<sub>1</sub>/amd [62] dengan puncak pada 2θ 25,3°; 37,8°; 48,0°; 53,9°; 55,0°; 62,6°; 68,7°; 70,2°; dan 75,0° masing-masing menempati bidang Bragg (011), (004), (020), (015), (121), (024), (116), (220), dan (125). Besarnya kisi parameter material ini yaitu a = b = 3.7896 Å and c = 9.5160 Å. Dengan menerapkan persamaan Debye-Scherrer, diperoleh ukuran kristal nanopartikel TiO<sub>2</sub> sebesar 15,86 nm. Analisis pola difraksi komposit fiber menunjukkan bahwa PAN-TiO<sub>2</sub> bersifat semikristalin dengan dua puncak intensitas pada 2θ 16,75° dan 25,25° masing-masing teridentifikasi sebagai PAN dan TiO<sub>2</sub>.



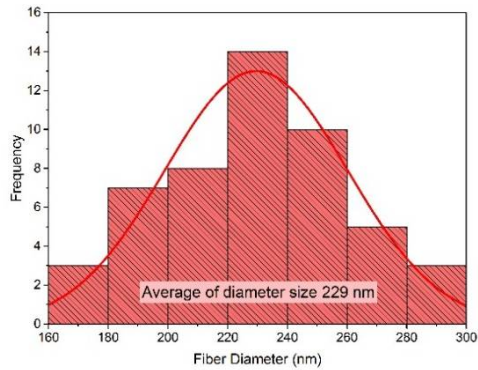
**Gambar 3.** Pola XRD PAN, TiO<sub>2</sub>, dan nanofiber komposit PAN-TiO<sub>2</sub>

Hasil karakterisasi *Scanning Electron Microscopy* (SEM) film nanofiber PAN-TiO<sub>2</sub> sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 4. Terlihat jelas bahwa komposit PAN-TiO<sub>2</sub> yang dideposisikan dengan metode *electrospinning* telah berhasil membentuk struktur fiber seperti dilaporkan oleh beberapa peneliti sebelumnya Tanski et al. [56]. Terbentuk aglomerasi di beberapa titik perpotongan fiber yang disebabkan oleh gaya adhesi yang besar dan interaksi antarindividu partikel. Uji EDX menunjukkan bahwa material ini teridentifikasi sebagai nanopartikel TiO<sub>2</sub> yang tidak terdistribusi merata pada saat dideposisikan. Sementara itu, pada film PANI-TiO<sub>2</sub> yang disintesis menggunakan metode *screen printing* juga tampak adanya aglomerasi nanopartikel membentuk koloni-koloni yang dapat mengurangi luas permukaan spesifik material. Berdasarkan citra *cross section* terlihat bahwa permukaan film yang dideposisi dengan metode *electrospinning* lebih halus dibandingkan dengan metode *screen printing* yang masih menunjukkan kekasaran (*roughness*).



**Gambar 4.** Citra SEM film nanofiber PAN-TiO<sub>2</sub> metode *electrospinning* (a) film nanopartikel PANI-TiO<sub>2</sub> metode *screen printing* after Himmah et al., 2018 (presented at IC2MAM) [26] (b)

Citra SEM dianalisis guna mengukur rata-rata diameter fiber dari 50 titik yang dipilih secara acak menggunakan program ImageJ. Hasil pengukuran diameter diolah ke dalam bentuk histogram dan dilakukan fitting distribusi normal sehingga dapat diketahui distribusi ukuran diameter fiber PAN-TiO<sub>2</sub> seperti ditunjukkan oleh Gambar 5. Pengukuran diameter fiber PAN-TiO<sub>2</sub> didasarkan pada pencitraan topografi permukaan di bawah perbesaran 10000x. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa fiber film PAN-TiO<sub>2</sub> memiliki besar diameter yang beragam dari 160-300 nm. Sebanyak 28% sampel memiliki ukuran diameter berkisar pada 220-240 nm. Diameter rata-rata fiber film PAN-TiO<sub>2</sub> adalah 229 nm.

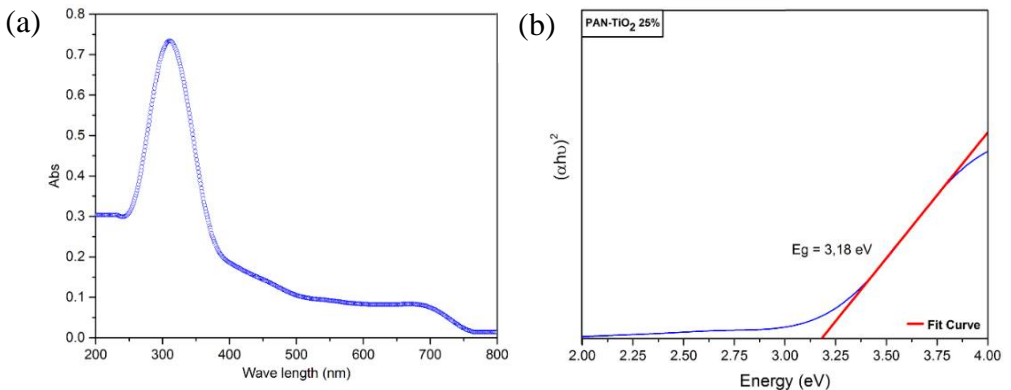


**Gambar 5.** Distribusi ukuran diameter fiber PAN-TiO<sub>2</sub>

Nanopartikel TiO<sub>2</sub> yang ditambahkan ke dalam matriks PAN menurunkan viskositas (kekentalan) larutan, sehingga dihasilkan diameter fiber yang lebih kecil [63]. Selain itu, penambahan material semikonduktor berupa nanopartikel TiO<sub>2</sub> meningkatkan nilai konduktivitas larutan yang mengakibatkan penurunan diameter fiber [64]. Ukuran diameter fiber yang lebih kecil ini meningkatkan luas permukaan spesifik fotoanoda, sehingga akan memaksimalkan absorpsi foton ke dalam sistem DSSC. Selain itu, diameter fiber yang kecil juga akan meningkatkan luas pori-pori sehingga absorpsi dye menjadi lebih optimal. Dengan demikian, efisiensi DSSC yang dihasilkan menjadi lebih tinggi.

## 2.2 Sifat Optik Fotoanoda

Sifat optik film nanofiber PAN-TiO<sub>2</sub> dikonfirmasi dengan uji UV-Vis. Absorpsi cahaya pada panjang gelombang tertentu berkaitan dengan energi elektron yang dibutuhkan untuk eksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi. Ekstrapolasi grafik dilakukan dengan metode Tauc plot guna menentukan besarnya band gap film. Hasil fitting linear disajikan dalam bentuk kurva  $(\alpha h\nu)^2$  terhadap energi  $(h\nu)$  sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 6.



**Gambar 6.** Hasil UV-Vis film PAN-TiO<sub>2</sub> (a) kurva absorpsi b) fitting perhitungan *band gap*

Berdasarkan hasil fitting kurva diatas, diketahui bahwa puncak absorpsi film PAN-TiO<sub>2</sub> berada pada panjang gelombang 309,43 nm. Setelah dikompositkan dengan nanopartikel TiO<sub>2</sub>, puncak absorpsi maksimum rata-rata bergeser ke arah kanan mendekati cahaya tampak. Pergeseran daerah absorpsi pada film PAN yang diakibatkan oleh penambahan TiO<sub>2</sub> nanopartikel berhubungan dengan batas absorpsi masing-masing material PAN dan TiO<sub>2</sub>. Pada spektrum nanopartikel, terdapat pergeseran hipokromik dari komposit PAN-TiO<sub>2</sub> pada arah gelombang yang lebih pendek, kemungkinan disebabkan oleh adanya atom nitrogen dalam PAN yang memiliki rumus kimia (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>n</sub>. Sementara pada spektrum polimer, terdapat pergeseran batokromik ke dalam gelombang cahaya tampak, yang disebabkan oleh adanya TiO<sub>2</sub> nanopartikel [56]. Band gap yang dimiliki sebesar 3,18 eV, mendekati nilai band gap TiO<sub>2</sub> anatase yaitu 3,2 eV [21], sehingga sifat optik film tersebut berpotensi untuk diaplikasikan ke dalam sistem photovoltaic. Nilai band gap film nanofiber PAN-TiO<sub>2</sub> variasi komposisi nanopartikel TiO<sub>2</sub> hasil fitting sebagaimana disajikan dalam Tabel 1.

Film Nanofiber PAN-TiO <sub>2</sub> /FTO	E <sub>g</sub> (eV)
10%	3,55
15%	3,41
20%	3,37
25%	3,18

**Tabel 1.** Band gap film nanofiber PAN-TiO<sub>2</sub> metode *electrospinning*

Film Nanopartikel PANI-TiO <sub>2</sub> /FTO	E <sub>g</sub> (eV)
TiO <sub>2</sub>	3,22
1500 PANI-TiO <sub>2</sub>	2,87
2000 PANI-TiO <sub>2</sub>	2,93
2500 PANI-TiO <sub>2</sub>	3,06

**Tabel 2.** Band gap film nanopartikel PANI-TiO<sub>2</sub> metode *screen printing* after Himmah et al., 2018 (presented at IC2MAM) [26]

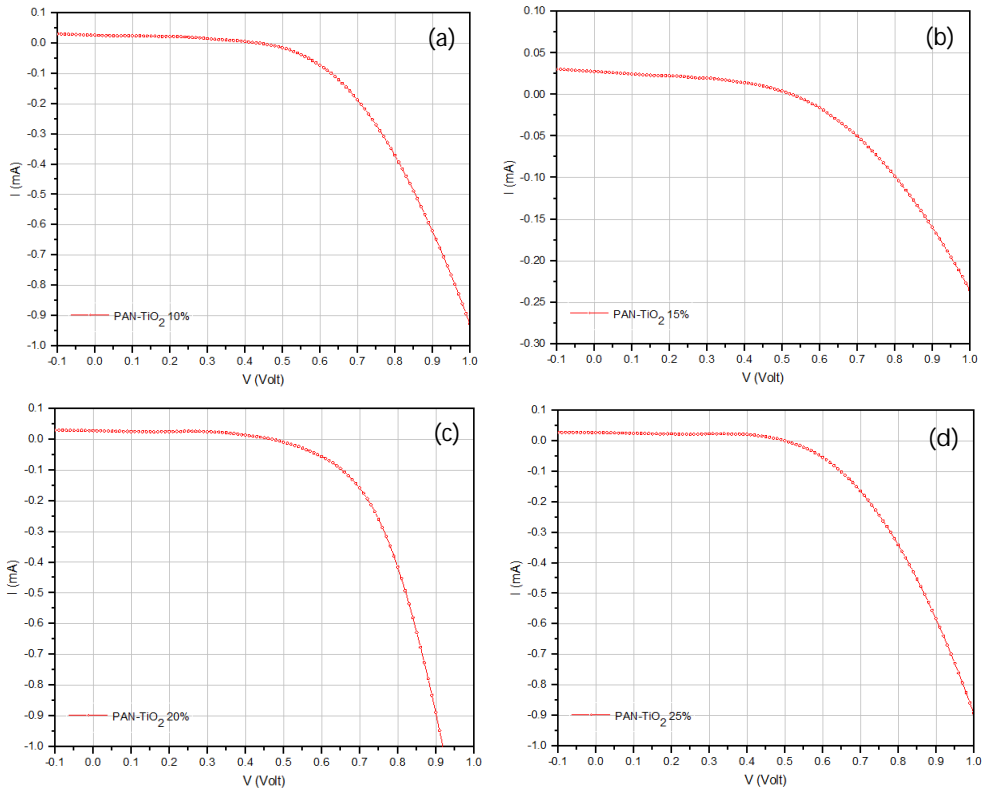
Himmah et al., telah melakukan penelitian untuk membuat fotoanoda berbasis komposit polimer dengan oksida logam PANI-TiO<sub>2</sub>. Deposisi komposit pada substrat FTO-glass dilakukan dengan metode *screen printing* yang telah umum digunakan. Hasil uji UV-Vis menunjukkan bahwa band gap film yang dihasilkan dari metode ini berkisar 2,87-3,06 eV. Sementara pada film nanofiber PAN-TiO<sub>2</sub> yang disintesis menggunakan metode *electrospinning*, nilai band gap mengalami penurunan secara linier seiring dengan bertambahnya massa nanopartikel dalam film. Hasil ini serupa dengan penelitian yang dilakukan oleh Tanksi et al. [56]. Metode ini memberikan peluang dan kemudahan bagi peneliti untuk memodifikasi ketebalan, densitas, porositas material, dan lain-lain.

### 2.3 Performa Sistem DSSC

DSSC yang difabrikasi dalam bentuk *sandwich* fotoanoda nanofiber PAN-TiO<sub>2</sub>/FTO dan *counter electrode* PANI-Ag-CSA/FTO dengan kombinasi klorofil dan β-karoten sebagai *dye*



*sensitizer* selanjutnya diuji solar simulator. Pengujian ini berfungsi untuk mengkaji performa DSSC dalam melakukan konversi energi surya ke energi listrik. Performa DSSC dievaluasi melalui pengukuran arus dan tegangan listrik (I-V) [12]. Grafik karakteristik I-V DSSC sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 7.



**Gambar 7.** Grafik karakteristik I-V DSSC fotoanoda nanofiber PAN-TiO<sub>2</sub>/FTO variasi komposisi TiO<sub>2</sub> 10% (a) 20% (b) 15% (c) 25% (d)

Pada saat anoda dan katoda tidak terhubung dalam rangkaian listrik, maka diperoleh nilai V<sub>oc</sub>. Dengan kata lain, V<sub>oc</sub> merupakan potensial yang diperoleh saat sel tidak menghasilkan arus. Sebaliknya, pada saat potensial 0 V, akan dihasilkan arus pada rangkaian pendek yang dikenal dengan I<sub>sc</sub> [10]. Nilai V<sub>oc</sub> berkaitan dengan tingkat rekombinasi muatan dalam sistem, yang mana V<sub>oc</sub> rendah menandakan adanya rekombinasi muatan yang tinggi. Parameter-parameter hasil ekstraksi kurva I-V DSSC di atas sebagaimana disajikan dalam Tabel 3.

Material/Metode	Variasi	$J_{sc}$ (mA)	$V_{oc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	Eff (%)
Nanofiber PAN-TiO <sub>2</sub> /FTO Variasi TiO <sub>2</sub> (%)/ Metode Electrospinning	10	0,098	0,429	0,741	0,297
	15	0,105	0,520	0,713	0,370
	20	0,077	0,418	1,292	0,393
	25	0,147	0,520	0,593	0,431
PANI/TiO <sub>2</sub> /FTO-Glass/ Metode <i>Screen Printing</i> after Himmah et al., 2018 (presented at IC2MAM) [26]	TiO <sub>2</sub>	0,20	0,08	0,25	0,04
	1500PANI/TiO <sub>2</sub>	0,11	0,32	0,50	0,17
	2000PANI/TiO <sub>2</sub>	0,14	0,30	0,34	0,14
	2500PANI/TiO <sub>2</sub>	0,06	0,26	0,71	0,10

**Tabel 3.** Parameter-parameter karakteristik I-V DSSC

*Fill Factor* (FF) merupakan parameter penting untuk mengukur kinerja sel DSSC. Parameter ini menggambarkan kualitas dan menjadi indikator tingkat keidealan suatu sel. Secara matematis, FF didefinisikan sebagai rasio daya maksimum yang dibangkitkan sistem ( $P_{max}$ ) terhadap daya maksimum teoritis sel surya sesuai dengan Persamaan 1 [65].

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (1)$$

$V_{mp}$  dan  $I_{mp}$  masing-masing adalah tegangan dan arus kurva I-V dimana daya dibangkitkan secara maksimum [66]. Idealnya, dalam banyak kasus FF juga direpresentasikan sebagai luas area persegi di bawah kurva I-V. Dalam kasus lain, kondisi tidak ideal mengakibatkan adanya penurunan daya maksimum dan mengakibatkan area di bawah kurva I-V tidak berbentuk persegi simetri. Berdasarkan Tabel 3, tampak bahwa sistem DSSC berbasis nanofiber PAN-TiO<sub>2</sub> menunjukkan nilai  $V_{oc}$  dan FF yang relatif tinggi dibandingkan dengan sistem yang disintesis menggunakan metode *screen printing*, dimana kedua parameter ini berbanding lurus dengan nilai efisiensi sebagaimana dinyatakan oleh Persamaan 2 [67].

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{mp} \cdot V_{mp}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (2)$$

Efisiensi ( $\eta$ ) DSSC merupakan parameter yang menyatakan persentase konversi cahaya matahari yang diserap menjadi energi listrik, dimana parameter ini bergantung pada

karakteristik komponen penyusun DSSC. Secara matematis, efisiensi menunjukkan rasio daya maksimum ( $P_{max}$ ) dengan daya radiasi yang datang ( $P_{in}$ ) [5]. Peningkatan efisiensi akan membuat piranti DSSC semakin kompetitif dibandingkan dengan sumber energi konvensional [68].

Hasil analisis kurva I-V menunjukkan bahwa rata-rata efisiensi DSSC berbasis material nanofiber lebih tinggi dibandingkan rata-rata efisiensi sistem berbasis nanopartikel. Penambahan sejumlah nanopartikel meningkatkan nilai efisiensi secara linier seperti tercantum pada Tabel 3. Jika ditinjau dari sifat optiknya, besarnya efisiensi sistem dipengaruhi oleh besarnya *band gap* film, yang mana penambahan nanopartikel menurunkan nilai *band gap* film [56]. *Band gap* didefinisikan sebagai energi yang dibutuhkan elektron untuk eksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi. Dengan demikian, penurunan nilai *band gap* mengakibatkan terjadinya peningkatan jumlah foton yang diserap oleh fotoanoda, sehingga semakin banyak pula elektron yang tereksitasi dari *ground state* menuju *excited state*.

## 4. Kesimpulan

Nanofiber komposit PAN-TiO<sub>2</sub> yang disintesis melalui metode *electrospinning* berpotensi untuk dikembangkan sebagai material fotoanoda DSSC. Secara khusus, penambahan nanopartikel TiO<sub>2</sub> ke dalam komposit PAN-TiO<sub>2</sub> mampu menurunkan *band gap* film hingga 3,18 eV yang mengakibatkan meningkatnya nilai efisiensi sistem. Potensi film sebagai fotoanoda DSSC telah dikonfirmasi melalui uji solar simulator, yang mana efisiensi sistem telah mencapai 0,43%. Masih banyak parameter yang dapat dimainkan selama proses *electrospinning*, sehingga eksplorasi metode ini membuka peluang untuk dilakukan penelitian secara intensif.

## Acknowledgement

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Universitas Negeri Malang yang telah mendanai penelitian ini melalui program hibah PNBPU UM tahun anggaran 2018. Selain itu, penulis mengucapkan terimakasih pula kepada kepala Laboratorium Mineral dan Material Maju FMIPA UM, Laboratorium Material Fisika UM, dan Laboratorium Kimia FMIPA UGM Yogyakarta yang telah berperan dalam proses eksperimen sekaligus pengambilan data.

## Referensi

- [1] Sulaeman U, Abdullah AZ. The way forward for the modification of dye-sensitized solar cell towards better power conversion efficiency. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;74:438–452.
- [2] Grätzel M. Dye-sensitized solar cells 2003;4:145–53. DOI:10.1016/S1389-5567(03)00026-1.
- [3] Erten-Ela S, Ocakoglu K, Tarnowska A, Vakuliuk O, Gryko DT. Performance of zinc chlorophyll based molecules for dye sensitized solar cell. *Dye Pigment* 2015;114:129–37. DOI:10.1016/j.dyepig.2014.11.008.
- [4] Al-Alwani MAM, Ludin NA, Mohamad AB, Kadhum AAH, Sopian K. Extraction,

- preparation and application of pigments from cordyline fruticosa and hylocereus polyrhizus as sensitizers for dye-sensitized solar cells. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc 2017;179:23–31. DOI:10.1016/j.saa.2017.02.026.
- [5] Alhamed M, Issa AS, Doubal AW. Studying of natural dyes properties as photo-sensitizer for dye sensitized solar cells (DSSC). J Electron Devices 2012;16:1370–1383.
  - [6] Hamadani M, Jabbari V. Improved conversion efficiency in dye-sensitized solar cells based on electrospun TiCl<sub>4</sub>-treated TiO<sub>2</sub> nanorod electrodes. Int J Green Energy 2014;11:364–75. DOI:10.1080/15435075.2012.674080.
  - [7] Lee J-K, Choi H-J, Park S-H, Won D-H, Park H-W, Kim J-H, et al. Fabrications of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nanofibers containing inorganic filler by electrospinning technique and its application to dye-sensitized solar cells. Mol Cryst Liq Cryst 2010;519:234–44. DOI:10.1080/15421401003598231.
  - [8] Zhou H, Wu L, Gao Y, Ma T. Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. J Photochem Photobiol A Chem 2011;219:188–94. DOI:10.1016/j.jphotochem.2011.02.008.
  - [9] Zhang J, Zhou P, Liu J, Yu J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. Phys Chem Chem Phys 2014;16:20382–20386.
  - [10] Jena A, Mohanty SP, Kumar P, Naduvath J, Gondane V, Lekha P, et al. Dye sensitized solar cells: a review. Trans Indian Ceram Soc 2012;71:1–16. DOI:10.1080/0371750X.2012.689503.
  - [11] Chandiran AK, Abdi-jalebi M, Nazeeruddin MK, Gra M. Analysis of electron transfer properties of ZnO and TiO<sub>2</sub> photoanodes for dye-sensitized solar cells 2014:2261–8.
  - [12] Diantoro M, Suprayogi T, Hidayat A, Taufiq A, Fuad A, Suryana R. Shockley 's equation fit analyses for solar cell parameters from I-V curves. International Journal of Photoenergy 2018. DOI:10.1155/2018/9214820
  - [13] Solehudin, Diantoro M, Saadah U, Hidayat A. Effect of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles on band gap energy of x(SnO<sub>2</sub>)-y(Ag)-β-carotene/FTO thin film. J. Phys.: Conf. Ser. 2018. DOI:10.1088/1742-6596/1093/1/012049
  - [14] Li Z, Zhou Y, Sun R. Nanostructured SnO<sub>2</sub> photoanode-based dye-sensitized solar cells 2014;59:2122–34. DOI:10.1007/s11434-013-0079-3.
  - [15] Saadah U, Hidayat A, Solehudin, Sujito, Mufti N, Diantoro M. Band gap shift and electrical conductivity of (Ag-xSnO<sub>2</sub>) NPs-β-carotene thin film. J. Phys.: Conf. Ser. 2018. DOI:10.1088/1742-6596/1093/1/012032
  - [16] Giannouli M. Application in dye-sensitized solar cells. 2013.
  - [17] Pottier A, Chanéac C, Tronc E, Mazerolles L, Jolivet J-P. Synthesis of brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticles by thermolysis of TiCl<sub>4</sub> in strongly acidic aqueous media. J Mater Chem 2001;11:1116–21. DOI:10.1039/b100435m.
  - [18] Diantoro M, Kusumaatmaja A, Triyana K. Stabilization of PVA/Chitosan/TiO<sub>2</sub> nanofiber membrane with heat treatment and glutaraldehyde crosslink. 2018. DOI:10.1088/1757-899X/367/1/012004.
  - [19] Wypych A, Bobowska I, Tracz M, Opasinska A, Kadlubowski S, Krzywania-Kaliszewska A, et al. Dielectric properties and characterisation of titanium dioxide

- obtained by different chemistry methods. *J Nanomater* 2014;2014.
- [20] Diantoro M, Istirohah T, Fuad A, Ristanti I. Dielectric properties and bioactivity of PVA/PEG/TiO<sub>2</sub> fibers for capacitive based body sensor. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. DOI: 10.1088/1742-6596/1040/1/012045
- [21] Zallen R, Moret MP. The optical absorption edge of brookite TiO<sub>2</sub>. *Solid State Commun* 2006;137:154–7. DOI:10.1016/j.ssc.2005.10.024.
- [22] Yin H, Wada Y, Kitamura T, Kambe S, Murasawa S, Mori H, et al. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO<sub>2</sub> using amorphous phase TiO<sub>2</sub>. *J Mater Chem* 2001;11:1694–703. DOI:10.1039/b008974p.
- [23] M. Diantoro, W. N. L. Amini, A. Hidayat AF. Modification of structure and performance of integrated photosupercapacitor by ratio of CA-TiO<sub>2</sub>-ZnO-BaTiO<sub>3</sub>/Al-foil supercapacitor and its microstructural, capacitance and electrical conductivity, Present. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. Mater. Res. Soc. Indonesia. 2018.
- [24] Nupearachchi CN, Perera VPS. Analysis of the behaviour of SnO<sub>2</sub> composites of ZnO and TiO<sub>2</sub> using impedance spectroscopy 2014;42:17–22.
- [25] Kawata K, Gan S, Ang DT, Sambasevam KP, Phang S, Kuramoto N. Preparation of polyaniline/TiO<sub>2</sub> nanocomposite film with good adhesion behavior for dye-sensitized solar cell application 2013;2.
- [26] S W Himmah, U Sa'adah, A D Iswatin, Arif Hidayat, M Diantoro. The Effect of PANI/TiO<sub>2</sub>/FTO-Glass thickness as Photoanode on the Optoelectronic Properties. Present. Int. Conf. on Cond. Matt. and Adv. Mater. Indonesia. 2018
- [27] Zhang DW. Graphene-based counter electrode for dye-sensitized solar cells 2011;9:0–6. DOI:10.1016/j.carbon.2011.08.005.
- [28] Environ E, Wang H, Hu YH. Environmental science minireview graphene as a counter electrode material for dye-sensitized solar cells 2012;8182–8. DOI:10.1039/c2ee21905k.
- [29] Qin Q, Guo Y. Preparation and characterization of nano-polyaniline film on ITO conductive glass by electrochemical polymerization. *J Nanomater* 2012;2012:1.
- [30] Wu J, Lan Z, Lin J, Huang M, Huang Y, Fan L, et al. *Chem Soc Rev* 2017;5975–6023. doi:10.1039/c6cs00752j.
- [31] Jeon SS, Kim C, Lee TH, Lee YW, Do K, Ko J, et al. Camphorsulfonic acid-doped polyaniline transparent counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem C* 2012;116:22743–8. DOI:10.1021/jp307209n.
- [32] Rahman MS, Hammed WA, Yahya RB. Prospects of conducting polymer and graphene as counter electrodes in dye-sensitized solar cells 2016. DOI:10.1007/s10965-016-1090-6.
- [33] Wang G, Zhuo S, Xing W. Graphene/polyaniline nanocomposite as counter electrode of dye-sensitized solar cells. *Mater Lett* 2012;69:27–9. DOI:10.1016/j.matlet.2011.11.086.
- [34] Ghani S, Sharif R, Shahzadi S, Zafar N, Anwar AW, Ashraf A, et al. Simple and inexpensive electrodeposited silver/polyaniline composite counter electrodes for dye-sensitized solar cells 2014. DOI:10.1007/s10853-014-8708-z.
- [35] Choudhury A. Polyaniline/silver nanocomposites: Dielectric properties and ethanol vapour sensitivity. *Sensors Actuators B Chem* 2009;138:318–25. DOI:10.1016/j.snb.2009.01.019.
- [36] Diantoro M, Saadah U, Suprayogi T, Nasikhudin, Taufiq A, Meevasana W.

- Electrospinning PAN/TiO<sub>2</sub> nanofibers as a photoanode for efficient performance of natural dye sensitized solar cells. Will be Published Elsewhere. 2019.
- [37] Sadikin SN, Rahman MYA, Umar AA, Salleh MM. Effect of spin-coating cycle on the properties of TiO<sub>2</sub> thin film and performance of DSSC 2017;12:5529–38. DOI:10.20964/2017.06.57.
- [38] Huang A, Pien W, Kuo H. Preparation of the working electrode of dye-sensitized solar cells using screen printing with alkyd resins. Energy Procedia 2014;61:1528–31. DOI:10.1016/j.egypro.2014.12.162.
- [39] Mariani P, Vesce L, Carlo A Di. The role of printing techniques for large-area dye sensitized solar cells. Semicond Sci Technol n.d.;30:104003. DOI:10.1088/0268-1242/30/10/104003.
- [40] Papers F. Screen-printing of ZnO nanostructures from sol-gel solutions for their application in dye-sensitized solar cells 2015:2696–704. DOI:10.1002/cssc.201500450.
- [41] Shakeel M, Pandey AK, Abd N. Advancements in the development of TiO<sub>2</sub> photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. Renew Sustain Energy Rev 2017;77:89–108. DOI:10.1016/j.rser.2017.03.129.
- [42] Freitag M, Teuscher J, Saygili Y, Zhang X, Giordano F, Liska P, et al. generation under ambient lighting. Nat Photonics 2017:1–8. DOI:10.1038/nphoton.2017.60.
- [43] James S, Jiang G. Fabrication of efficient electrodes for dye-sensitized solar cells using additive manufacturing 2018:1–8.
- [44] Santhaveesuk S. Synthesis TiO<sub>2</sub> with doctor blade technique for dye sensitized solar cell 2014.
- [45] Sima C, Grigoriu C, Toma O, Antohe S. Study of dye sensitized solar cells based on ZnO photoelectrodes deposited by laser ablation and doctor blade methods. Thin Solid Films 2015;597:206–11. DOI:10.1016/j.tsf.2015.11.051.
- [46] Lai Y, Hsu H, Lai Y, Chou Y, Hsu N. Material analysis and characterization of working electrodes of dye-sensitized solar cells 2018;00037:1–8.
- [47] Sreekala CO, Pragash R, Sreelatha KS, Jinchu I. Influence of film thickness of photoanode on dye sensitized solar cell performance. 2017 Int Conf Technol Adv Power Energy (TAP Energy) 2017:1–4.
- [48] Gu P, Yang D, Zhu X, Sun H, Wangyang P, Li J, et al. Influence of electrolyte proportion on the performance of dye-sensitized solar cells 2017;105219. DOI:10.1063/1.5000564.
- [49] Yeoh M, Chan K, Wong H. Investigation on the thickness effect of TiO<sub>2</sub> photo-anode on dye-sensitized solar cell performance 2018;280:76–80. DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.280.76.
- [50] Paper C, Huynh T, Tran T. Preparation of TiO<sub>2</sub> thin film using modified doctor-blade method for improvement of dye-sensitized solar cell 2009. DOI:10.1109/PVSC.2009.5411405.
- [51] Gong J, Sumathy K, Qiao Q, Zhou Z. crossmark. Renew Sustain Energy Rev 2017;68:234–46. DOI:10.1016/j.rser.2016.09.097.
- [52] Shojaei M, Sadjadi S, Rajabi-Hamane M, Ahmadi SJ. Synthesis of TiO<sub>2</sub>/polyacrylonitrile nanofibers composite and its application to lead ions removal from waste waters. Desalin Water Treat 2015;56:1403–12. DOI:10.1080/19443994.2014.950991.

- [53] Shi X, Zhou W, Ma D, Ma Q, Bridges D, Ma Y, et al. Electrospinning of nanofibers and their applications for energy devices. *J Nanomater* 2015;2015:1–20. DOI:10.1155/2015/140716.
- [54] Liao J-Y, He J-W, Xu H, Kuang D-B, Su C-Y. Effect of TiO<sub>2</sub> morphology on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells: nanoparticles, nanofibers, hierarchical spheres and ellipsoid spheres. *J Mater Chem* 2012;22:7910–7918.
- [55] Sun G, Sun L, Xie H, Liu J. Electrospinning of nanofibers for energy applications. *Nanomaterials* 2016;6:129. DOI:10.3390/nano6070129.
- [56] Tański T, Matysiak W, Krzemiński Ł. Analysis of optical properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and PAN/TiO<sub>2</sub> composite nanofibers. *Mater Manuf Process* 2017;32:1218–24. DOI:10.1080/10426914.2016.1257129.
- [57] Ji BC, Bae SS, Rabbani MM, Yeum JH. Photocatalytic activity of electrospun PAN/TiO<sub>2</sub> nanofibers in the photodecomposition. *Text Color Finish* 2013;25:94–101. DOI:10.5764/TCF.2013.25.2.94.
- [58] Indicus P, Piw W, Iqbal MR, Asri IT, Rakhmah S. Dielectric properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles doped flavonoid of pterocarpus indicus willd ( PIW ) Latex 2018.
- [59] Diantoro M, Hidayat A, Taufiq A, Fuad A. The influence of Iron-and copper-doped of PANi thin film on their structure and dielectric properties 2012. DOI:10.1063/1.4730737.
- [60] Tański T, Matysiak W, Hajduk B. Manufacturing and investigation of physical properties of polyacrylonitrile nanofibre composites with SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Beilstein J Nanotechnol* 2016;7:1141–55. DOI:10.3762/bjnano.7.106.
- [61] Diantoro M, Suprayogi T, Saadah U, Mufti N, Fuad A, Hidayat A, Nur H. Modification of Electrical Properties of Silver Nanoparticle. *IntechOpen*. 2018. DOI:10.5772/intechopen.75682
- [62] Suriyaraj SP, Begam MB, Deepika SG, Biji P, Selvakumar R. Photocatalytic removal of nitrate using TiO<sub>2</sub>/polyacrylonitrile nano fiber membrane synthesized by co-electrospinning process 2014:554–60. DOI:10.2166/ws.2014.007.
- [63] Nasikhudin, Ismaya EP, Diantoro M, Kusumaatmaja A, Triyana K. Preparation of PVA/TiO<sub>2</sub> composites nanofibers by using electrospinning method for photocatalytic degradation. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2017;202:012011. DOI:10.1088/1757-899X/202/1/012011.
- [64] Diantoro M, Kusumaatmaja A, Triyana K, Diantoro M, Kusumaatmaja A, Triyana K. Preparation of PVA/Chitosan/TiO<sub>2</sub> nanofibers using electrospinning method 2016;150002. DOI:10.1063/1.4958575.
- [65] Shalini S, Balasundara R, Prasanna S, Mallick TK, Senthilarasu S. Review on natural dye sensitized solar cells: operation, materials and methods. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;51:1306–25. DOI:10.1016/j.rser.2015.07.052.
- [66] Hug H, Bader M, Mair P, Glatzel T. Biophotovoltaics: natural pigments in dye-sensitized solar cells. *Appl Energy* 2014;115:216–25. DOI:10.1016/j.apenergy.2013.10.055.
- [67] Chiba Y, Islam A, Watanabe Y, Komiya R, Koide N, Han L. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2006;45.
- [68] Divya C, Janarthanan B, Premkumar S, Chandrasekaran J. Journal of Advanced Physical Sciences. *J Adv Phys Sci* 2017;1:4–6.