

## **PENGGUNAAN ZAT WARNA ORGANIK UNTUK MENINGKATKAN PERFORMA PERALATAN SOLAR CELL MENGGUNAKAN METODA *DENSITY FUNCTIONAL THEORY* (DFT)**

**Imelda**

Universitas Andalas

E\_mail: imeldai@gmail.com

### **Abstract**

To improve the performance of solar cell equipment can be used dye as a sensitizer, a sensitizer role is to help absorb visible light in equipment that uses a semiconductor with a wide band gap such as TiO<sub>2</sub> and ZnO . The calculation methods used are computationally DFT and TD - DFT to determine the value of geometry optimization , energy , population density and optical properties . As for knowing the performance of experimental equipment can be obtained from the value of the open circuit voltage ( Voc ) , short circuit current density (Jsc), Fill Factor. The dye can be enhanced sensitivity capabilities with the engineering structure or conformation of the molecule.

**Keywords:** *Dye, solar cell, density functional theory.*

## **PENDAHULUAN**

### **1. Latar Belakang**

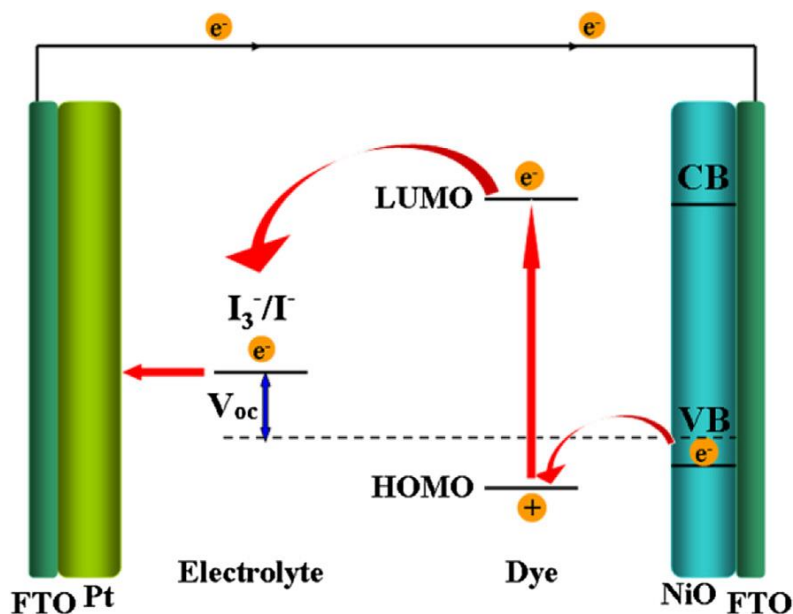
Dengan meningkatnya kebutuhan terhadap energi dan cadangan minyak yang terbatas, investigasi terhadap sumber energi alternatif dan terbarukan menjadi perhatian utama saat ini. Dalam beberapa tahun terakhir, banyak perhatian ditujukan kepada penggunaan energi matahari sebagai sumber energi alternatif karena sumber energi yang berlimpah, tidak terbatas dan ramah lingkungan.

Sinar matahari dapat diambil dan dikonversi menjadi energi listrik menggunakan peralatan fotovoltaik. DSSCs pertama kali di laporkan oleh Gratzel dan O'regan tahun 1990 adalah teknologi solar cell generasi ketiga, merupakan peralatan fotovoltaik yang mudah diproduksi dan murah serta menghasilkan efisiensi yang tinggi dalam mengkonversi sinar matahari menjadi energi listrik<sup>1</sup>. Dalam peralatan DSSCs digunakan zat warna organik maupun anorganik untuk meningkatkan sensitifitas peralatan solar cell terhadap sinar matahari.

### **2. Dye sensitizer Solar Cells**

DSC tipe Gratzel pertamakali dikembangkan diawal tahun 1990, mengkonversi cahaya matahari menjadi energi listrik menggunakan wadah transfaran dan semikonduktor dengan band gap yang lebar yang dimodifikasi dengan zat warna anorganik pada permukaan sebagai

sensitizer pada peralatan solar sel , Skema peralatan dapat dilihat pada Gambar 1. Sinar tampak tidak bisa mengeksitasi elektron pada semikonduktor dengan band gap yang lebar, seperti  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{ZnO}$ . Maka dengan adanya zat warna sebagai sensitizer menyebabkan sinar tampak dapat mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi<sup>1</sup>.



Gambar 1. Skema peralatan DSSCs

Pada DSSCs permukaan semikonduktor difungsikan dengan material berwarna (fotosensitizer) yang menyerap zat warna dan menyerap sinar tampak dengan energi keadaan dasar berada dibawah pita dan keadaan eksitasi berada diatas pita konduksi semikonduktor.

Kebanyakan DSSCs dengan zat warna organik menggunakan konfigurasi dasar D- $\pi$ -A (Donor elektron- jembatan  $\pi$ - Aseptor elektron) untuk meningkatkan sifat fotofisik karena efek *push-pull*. Salah satu cara untuk memperbaiki sifat fotofisik adalah dengan memperpanjang  $\pi$ -konjugasi yang dapat menggeser spektrum adsorpsi ke daerah sinar tampak. Konfigurasi lainnya yaitu D-D- $\pi$ -A yang tidak hanya menyebabkan pergeseran merah dari pita absorpsi tapi juga meningkatkan koefisien ekstinsi.<sup>3</sup>

## METODOLOGI KOMPUTASI

### 1. Density Functional Chemistry (DFT) dan Time Dependent- Density Functional Chemistry (TD-DFT)

Simulasi komputer dan kimia komputasi berperan penting dalam perkembangan DSSC karena teknik komputasi memberikan studi yang mendalam tentang struktur dan sifat elektronik dari sistem. Saat ini metoda DFT dan TD-DFT sangat populer digunakan untuk perhitungan sifat elektronik sistem keadaan dasar dan keadaan eksitasi. Semua sifat molekul dalam keadaan dasar dihitung dengan DFT dan keadaan eksitasi dihitung dengan TD-DFT<sup>1-15</sup>.

Menggunakan basis set 6-31G(d,p), Becke 3-parameter-Lee-Yang-Parr (B3LYP), C-PCM, SVP

## 2. Perhitungan kimia kuantum

Beberapa perhitungan kimia kuantum yang bisa diprediksi secara teori adalah

### a. Optimasi geometri

Tahap pertama dalam perhitungan kimia kuantum adalah optimasi geometri molekul dalam keadaan elektronik dasar kemudian dilanjutkan ke keadaan eksitasi

### b. Energi

Energi yang ditentukan adalah Energi HOMO, LUMO, energi total molekul, energi hidrasi, energi eksitasi, energi ikatan

### c. Populasi dan densiti

Populasi yang bisa ditentukan adalah muatan, panjang ikatan, orde ikatan, moment dipole, transfer muatan. Selain itu juga bisa ditentukan densiti elektron pada pita HOMO maupun LUMO

### d. Sifat optik

Sifat optik suatu molekul bisa ditentukan dengan penentuan spektrum absorpsi dan dapat diketahui terjadi pergeseran merah maupun biru.

Sedangkan untuk mengetahui performa Solar Cell bisa diketahui secara eksperimen dengan melihat sifat listriknya seperti  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , Fill Faktor (FF), efisiensi penyerapan energi.<sup>1-15</sup>

## ZAT WARNA ORGANIK

Zat warna yang bisa digunakan dalam peralatan DSSCs adalah zat warna organik dan anorganik. Zat warna organik juga bisa ditingkatkan daya sensitisasinya dengan merekayasa struktur molekul tersebut, beberapa zat warna organik yang diteliti pada peralatan DSSCs diantaranya:

### 1. Zat warna Betalain dengan berbagai struktur molekul

Hasil penelitian mengkombinasikan eksperimen dan studi teoritik dari zat warna alam betalain yang digunakan sebagai sensitizer untuk dye-sensitized solar cells (DSSCs TiO<sub>2</sub>). Untuk analisa penuh dari bentuk yang bervariasi dari zat warna betalain digunakan metoda perhitungan density functional theory (DFT), yang mana memberikan geometri optimasi, struktur elektronik dan spektrum elektronik dari zat warna dalam protonasi penuh seperti bentuk deprotonasi parsial. Adsorpsi diatas substrat, kesesuaian spektrum adsorpsi dari zat warna dengan spektrum matahari, penjajaran tingkat energi dengan semikonduktor dan elektrolit dan transfer muatan ke substrat. Dengan membandingkan hasil teoritik dengan data

eksperimen diidentifikasi betasianin sebagai konstituen yang sangat berguna dari ekstrak betalain dan merupakan ekstrak murni yang utama<sup>2</sup>.

## **2. Zat warna organik tipe –p dengan dasar Malonitril-triphenilamin**

Untuk meningkatkan daya sensitifikasi maka malonitril dan triphenilamin dihubungkan dengan berbagai senyawa rantai  $\pi$ . Geometri, struktur elektronik dan spektrum absorpsi dan karakter keadaan eksitasi tipe-p dari sensitizer O2, O6 dan O7 dan desain 1-5 dengan rantai- $\pi$  diteliti menggunakan perhitungan DFT dan TD –DFT, untuk memperlihatkan pengaruh rantai  $\pi$  pada performa DSSCs. Ditemukan IPCE tertinggi pada O7 dibanding O6 dari peningkatan efisiensi penyerapan cahaya (LHE) dan regenerasi yang efisien. Dan, untuk O2 dan O6 dengan IPCB sebanding, sedikit meningkatkan Jsc untuk O2 dapat dianggap spektrum lebih cocok dengan spektrum matahari. Perhitungan indeks transfer muatan (DCT, matrik dari pemisahan fotoinduksi - elektron hole) menunjukkan sensitizer berkorelasi baik dengan pengukuran waktu hidup yang berhubungan dengan Voc. Yang sangat penting, zat warna 4 kandidat yang diusulkan untuk sensitizer tipe-p disebabkan terjadinya absorpsi pergeseran merah, LHE yang lebih besar dan DCT yang lebih panjang dibandingkan dengan bentuk asli O7

## **3. Senyawa Indigo dan turunannya**

Analisis teoritik dari molekul zat warna indigo (nila) dan turunannya dengan Substituen Clorin (Cl), Sulfur (S), Selenium (Se) dan Bromin (Br) diperlihatkan menggunakan paket software Gaussian 09. Perhitungan berdasarkan kerangka kerja dari density functional theory (DFT) dengan fungsional Becke-3-parameter -Lee-Yang-Parr (B3LYP) dimana basis set 6-31G(d,p) digunakan. Semuanya untuk mempelajari sifat yang digunakan bersama oksida logam dalam dye-sensitized solar cells (DSSC). Tiap molekul dianalisa secara teoritik. Berdasarkan hasil ini semua zat warna bersama TiO<sub>2</sub> dapat bekerja untuk DSSC, dimana tidak ada yang dapat bekerja dengan ZnO, dan hanya nila yang dapat bekerja dengan (ZnO)<sub>12</sub><sup>4</sup>.

## **4. Senyawa phenotiazin yang difungsionalisasi dengan senyawa yang memiliki rantai D- $\pi$ -A ( TMH-CNcis, TMH-CNtrans, TMH-COOH dan TMH-2COOH)**

Struktur dan sifat elektronik dari empat sensitizer phenotiazin (TMH-CNcis, TMH-CNtrans, TMH-COOH dan TMH-2COOH) telah ditentukan menggunakan perhitungan DFT dan TD-DFT. Metoda DFT digunakan untuk menginvestigasi adsorpsi zat warna pada permukaan TiO<sub>2</sub> anatase dengan kode Dmo13. Hasil perhitungan menunjukkan zat warna dengan grup CN yang terikat kuat efektif menginjeksikan elektron pada pita konduksi dari

permukaan  $\text{TiO}_2$  yang berarti bahwa TMH-CN<sub>cis</sub> dan TMH-CN<sub>trans</sub> memperlihatkan performa yang lebih baik dari keempat zat warna. Energi adsorpsi dan densiti muatan dihitung untuk menginvestigasi kemungkinan model adsorpsi dari zat warna pada permukaan  $\text{TiO}_2$ . Setelah membuat konfigurasi jangkar yang lebih disukai, diperlihatkan analisis detail dari struktur elektronik dari kompleks zat warna- $\text{TiO}_2$  untuk mengeksplor spektrum absorpsi, distribusi muatan dan komposisi dari keadaan densiti (DOS), deskripsi kuantitatif dari variasi kopling elektron yang diinduksi oleh grup jangkar yang berbeda. Hasil perhitungan memperlihatkan, setelah terikat pada semikonduktor, keempat kompleks zat warna- $\text{TiO}_2$  secara signifikan terjadi pergeseran merah spektrum absorpsi dibandingkan dengan zat warna saja dan TMH-CN<sub>trans</sub>- $\text{TiO}_2$  akan mentransfer lebih elektron selama fotoeksitasi, yang memperlihatkan karakteristik muatan transfer yang jelas<sup>5</sup>



Gambar 2. Struktur molekul TMH-CN<sub>cis</sub>, TMH-CN<sub>trans</sub>, TMH-COOH and TMH-2COOH.

## 5. Senyawa DR3TBDT dengan 14 tipe donor elektron A- $\pi$ -D- $\pi$ -A.

Dengan mengambil donor DR3TBDT, seri dari A- $\pi$ -D- $\pi$ -A tipe donor meliputi inti donor planar yang berbeda didesain dan diteliti menggunakan metoda DFT dan TD-DFT. Perhitungan pendahuluan pada geometri, tingkat energi dan sifat spektrum memperlihatkan bahwa empat molekul yang didesain (4,5,12,13) dapat berpotensi sebagai donor pengganti dari DR3TBDT disebabkan keplanaran yang baik, efisiensi penyerapan cahaya yang lebih besar dan kapabilitas migrasi exciton yang sama, sebagai tambahan beberapa faktor yang mempengaruhi rapat arus sirkuit terbuka ( $J_{sc}$ ) dianalisa secara investigasi kimia kuantum mendalam pada matrik transisi density, indek transfer muatan, energi ikatan eksiton dan

energi bebas Gibbs yang dilepaskan pada proses disosiasi muatan. Analisis perbandingan memperlihatkan dimana 4 donor indaceno[1,2-b:5,6-b<sub>0</sub>]dithiophene memiliki karakter transfer elektron yang signifikan dan kemampuan disosiasi eksiton yang baik untuk meningkatkan Jsc, dan berpotensi Sebagai material donor dalam solar cell organik<sup>6</sup>.

#### **6. Senyawa triphenil amin yang memiliki rantai $\pi$ -konyugasi yang berbeda (PPS, PSP dan PSS).**

Penggunaan teknik teoritik dalam perkembangan dye-sensitized solar cells (DSSCs) membantu dalam screening zat warna. Untuk proses desain zat warna, perhitungan standar dihubungkan menggunakan fungsional long-range terkoreksi exchange-correlation.(xc) dengan parameter pemisah bervariasi agar dapat untuk memprediksi energi keadaan eksitasi dari zat warna berdasarkan triphenilamin, dengan nama: PPS, PSP dan PSS, dimana mereka berbeda pada jembatan  $\pi$ -konyugasi menggunakan thiophen dan/atau phenil. Hasil memperlihatkan bahwa fungsional LC-xPBE xc dengan sebuah parameter optimasi memberikan korelasi yang lebih baik dengan hasil eksperimen dibandingkan dengan fungsional yang lain. Pergeseran relatif dari spektrum absorpsi, efisiensi penyerapan cahaya, momen dipol normal, potensial ionisasi dan afinitas elektron dari zat warna dimana berkorelasi baik dengan data eksperimen. Set terbaru dari zat warna didesain dalam upaya. untuk meningkatkan efisiensi solar cell yang dipolakan setelah PSS dengan tambahan donor seperti fluorene, cyclopentaindole, dan pyrene dilekatkan secara asimetri pada cincin triphenilamin. Diantara desain zat warna terbaru, mengandung 4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydrocyclopenta[ b]indole (I) dan pyrido[2,3,4-5-imn]phenanthridine-5,10(4H,9H)-dione (P2) sebagai donor tambahan menghasilkan sifat fotofisik terbaik dan karakteristik transfer muatan untuk zat warna yang diaplikasikan pada solar cell<sup>7</sup>.

#### **7. Senyawa indolin dan triphenilamin sebagai donor elektron, quinoxalin dan turunannya (dengan berbagai cincin heteroatom (furan, benzen, dan selenophon) sebagai aseptor (IQ2, IQF, IQB, TQ2, TQF, TQB).**

Didapatkan IQS2 dan IQS3 meningkatkan sifat elektronik dari Solar cell dan waktu hidup energi eksitasi yang lebih lam. Seri sensitizer dari indolin dan triphenilamin sebagai grup donor, quinolin dan turunannya sebagai aseptor, cincin heteroatom yang berbeda (furan, benzen dan selenophene) sebagai grup  $\pi$ -konyugasi, asam 2-sianoacrilik sebagai aseptor/jangkar yang diutamakan pada arsitektur D-A- $\pi$ -A telah dirancang secara teoritik berdasarkan zat warna IQ2 dan TQ2 yang digunakan pada DSSCs. Untuk melepaskan cahaya bagaimana aseptor tambahan (pembantu) dan pengatur jarak  $\pi$  mempengaruhi performa zat warna. Hal ini untuk menentukan faktor utama yang mempengaruhi efisiensi DSSCs. Seperti efisiensi penyerapan cahaya, waktu hidup keadaan eksitasi, energi ikatan exciton , energi

reorganisasi total dan daya angkut injeksi elektron serta momen dipole vertikal. Hasil teoritik menunjukkan dibandingkan dengan zat warna IQ2, zat warna IQS2 dan IQS3 memperlihatkan sifat penyerapan cahaya yang lebih baik dan waktu hidup eksitasi pertama lebih lama<sup>8</sup>.

#### **8. Senyawa phenothiazin dengan mengontrol quinoizdisasi dari unit thiopen untuk melihat berbagai grup penarik elektron**

Penelitian dimulai dari desain zat warna penotiazin dengan mengontrol quinoidisasi dari unit thiopen. Kami secara sistematis mempelajari pengaruh dari grup fungsional penarik elektron termasuk pseodo dan superhalogen. Diusulkan zat warna baru dimana unit fumaronitril menginduksi peningkatan panjang gelombang berselang seling dan pergeseran merah yang terjadi bersamaan dalam spektrum absorpsi vs zat warna induk. Puncak absorpsi visibel diprediksi pada 520 nm, dalam CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vs 450 nm untuk zat warna induk. Tingkat energi LUMO dan HOMO zat warna baru cocok untuk diinjeksi kedalam TiO<sub>2</sub> dan regenerasi oleh redoks, berturut-turut<sup>9</sup>.

#### **9. Penambahan grup NH untuk menghubungkan phenyl dalam triphenilamin.**

Didapatkan Nitrogen dengan hibridisasi sp<sup>2</sup> berperan penting dalam transfer muatan. Satu dari aspek yang terpenting dalam perkembangan DSSCs adalah ekplorasi dan desain dari zat warna efisiensi tinggi dan biaya murah. Dalam paper sekarang, kami meloporkan desain teoritik dari zat warna organik efisiensi tinggi yang dimodifikasi donor triphenilamin, menggunakan TD-DFT dengan metoda CAM-B3LYP. Metoda CAM-B3LYP adalah validasi pertama untuk mempunyai performa yang sangat bagus dalam menggambarkan sifat spektrum dari zat warna C214 dan C216. Dengan C214 sebagai bentuk dasar, modifikasi molekular kemudian dibuat dan diskemakan, menggunakan grup NH untuk koneksi phenil tetangga dalam donor triphenilamin, telah sukses didemonstrasikan untuk panjang gelombang absorpsi maksimum pergeseran merah secara signifikan, perpanjangan waktu hidup dari keadaan eksitasi pertama dan menurunkan energi gap antara HOMO dan LUMO. Faktanya, perubahan jumlah dari sifat ini tergantung pada jumlah nitrogen yang ditambahkan, penemuan penting memungkinkan untuk pengaturan sifat secara perhitungan dari sensitizer organik untuk kecocokan bermacam-macam keperluan dalam pembentukan efisiensi yang tinggi dari DSC. Nitrogen yang seimbang telah dikarakterisasi pada hibridisasi sp<sup>2</sup> dan memperlihatkan peran penting dalam membantu transfer muatan<sup>10</sup>.

## **10. Senyawa kopolimer donor-aseptor dari dithiopen ( memiliki gugus C-, Si-, N- ) dengan turunan thienopyrroleidion.**

Didapatkan copolimer dengan grup penarik elektron sangat efektif untuk meningkatkan performa solar cell. Maksud dari kerja ini adalah untuk mengatur kekuatan penarik elektron dalam donor-aseptor (D-A) polimer konyugasi untuk memperbaiki performa fotovoltaiik. Untuk mencapai tujuan ini, dimulai dari melaporkan seri dari kopolimer D-A (PCPDTTPD(Pa1), PDTSTPD (Pa2) and PDTPTPD (Pa3)) berdasarkan C kaya elektron, Si-, bitiopen jembatan N dan thienopirrolidin(TPD) kekurangan elektron. Kami menggantikan atom nitrogen dengan atom sulfur atau oksigen pada unit TPD untuk membentuk dua tipe dari kopolimer D-A (Pb1-Pb3 and Pc1-Pc3). Dibandingkan dengan Pa1-Pa3, desain kopolimer Pb1-Pb3 dan Pc1-Pc3 memperlihatkan performa yang lebih baik dengan band gap terkecil, tingkat energi HOMO terendah, adsorpsi optik terluas, tegangan sirluit terbuka terbesar (Voc) dan mobiliti hole terbesar. Efisiensi konversi daya (PCEs) dari w8,8%, w10,0%, w8,4%, w8,5%, w9,9% dan w7,9% untuk solar cel organik dibuat dari desain polimer (Pb1, Pb2, Pb3, Pc1, Pc2, Pc3) diprediksi dengan model Scharber. Kesimpulannya, bahwa pemasukan dari group penarik elektron kedalam copolimer dapat memperbaiki secara efektif sifat elektronik dari polimer untuk performa yang lebih baik dari organik solar sel<sup>11</sup>.

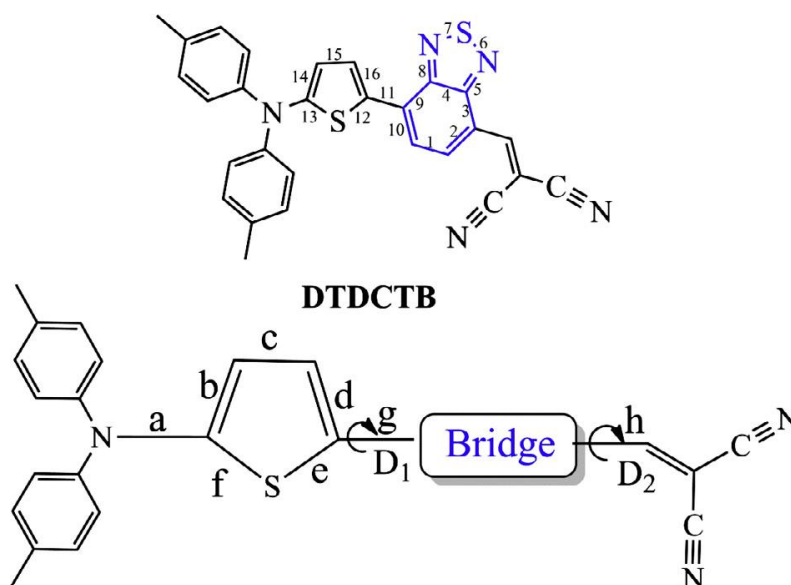
## **11. Senyawa indolin dengan berbagai konformasi molekul (16 konformasi molekul) dengan pengaturan sudut torsi 180° dan 0° menggunakan group metil, chlorida dan hidrosil.**

Dilakukan perhitungan Density Functional Chemisry (DFT) dan Time Dependent-Density Functional Chemisry (TD-DFT) pada zat warna indolin D149 untuk mengelusidasi pengaruh dan/atau efek dari konformasi zat warna fleksibel pada spektrum cahaya absorpsi. Perhitungan energi konformasi untuk D149 memperlihatkan 16 macam konformasi yang mungkin dalam pelarut asetonitril. Perhitungan TD-DFT menunjukkan 16 macam konformasi menghasilkan dua tipe spektrum absorpsi. Tipe pertama memperlihatkan sekitar 1,3 kali kekuatan osilator yang lebih tinggi dari pada tipe yang kedua pada daerah panjang gelombang-panjang sekitar 530 nm, dimana tipe yang kedua memperlihatkan sekitar 1,7 kali kekuatan osilator yang lebih tinggi daripada tipe pertama pada daerah panjang gelombang-pendek sekitar 390 nm. Terjadinya dua tipe dari spektrum absorpsi karena sudut torsi antara bagian indolin dan rhodanin adalah 180 atau 0. Dengan mengontrol sudut torsi turunan dari D149 secara komputasi, dilakukan pemasukan metil, klorida dan grup hidrosil dalam bagian indoline dan memungkinkan untuk menyempurnakan sudut torsi pada bagian 0 atau 180 dan secara selektif didapatkan zat warna dengan satu dari dua tipe spektrum absorpsi<sup>12</sup>.



## 12. Senyawa organik donor elektron tipe D-A-A (DTDCTB) dengan jembatan heterosiklik yang berbeda (30 senyawa)

Didapatkan senyawa [1,2,5]Thiadiazol[3,4-d]pyridazin sebagai donor terbaik dan meningkatkan efisiensi peralatan. Seri dari molekul kecil tipe D-A-A diturunkan dari sintesis donor DTDCTB untuk melihat material donor band gap sempit efisiensi tinggi dalam meningkatkan rapat arus sirkuit pendek ( $J_{sc}$ ) pada solar cells organik, dan dengan perbedaan jembatan heterosiklik didesain dan dikarakterisasi menggunakan perhitungan DFT dan TD-DFT. Berdasarkan kekuatan penarik elektron dari jembatan heterosiklik dan energi molekul yang berhubungan cocok, kami mendesain dan menyatakan empat pilihan ideal donor (3,5,16 dan 19) yang mempunyai tingkat energi yang sesuai untuk dicocokkan dengan PCBM dan celah pita sempit dari DTDCTB. Berikutnya, sifat-sifat yang mempengaruhi tegangan sirkuit terbuka ( $V_{oc}$ ),  $J_{sc}$  dan fill faktor (FF) diteliti dengan perhitungan struktur geometri, tingkat energi orbital molekul perbatasan, spektrum absorpsi, efisiensi pengambilan cahaya, indeks transfer muatan, energi eksitasi ikatan dan mobilitas hole dari donor ideal, efisiensi absorpsi tertinggi, disosiasi lebih menguntungkan dan transpor hole daripada yang lainnya, memfasilitasi peningkatan  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  dan FF. Kesimpulannya, donor 3 yang akan lebih dipromosikan dari seri ini dan lebih menambah efisiensi peralatan<sup>13</sup>.



Gambar 6. Struktur DTDCTB

## 13. Senyawa-senyawa organoimido yang disubstitusi dengan hexamolibdat (1, 2, 3, 4, 5, 6). Senyawa keenam merupakan kandidat yang bagus untuk performa fotovoltaik.

Zat warna baru heksamolybdate tersubstitusi organoimido didesain melalui unit 3,4-etilendioksitiopen (EDOT) atau tinoitiopen (TT) sebagai donor elektron  $[Mo_6O_{18}(MBTH)]^{2-}$ . Struktur elektronik, spektrum absorpsi dan transisi alami dari sistem telah diteliti secara teoritik berdasarkan perhitungan DFT dan TD-DFT. Dibandingkan dengan zat warna 1,

spektrum absorpsi dari zat warna hexamolybdat tersubstitusi organoimido memperlihatkan absorpsi yang kuat dan lebar dari panjang gelombang 400-800 nm, pergeseran merah yang sangat baik disebabkan oleh jembatan  $\pi$ -konyugasi dan delokalisasi yang tinggi. Khususnya untuk zat warna 6, yang mengandung unit biTT, mempunyai absorpsi maksimum terbesar pada 733 nm dan memperlihatkan rapat arus sirkuit pendek ( $J_{sc}$ ) juga memiliki efisiensi penyerapan cahaya lebih baik (LHE) dan daya hantar yang layak (DERP). Penelitian ini menyatakan bahwa desain molekul 6 adalah kandidat yang diusulkan untuk material solar cell performa tinggi<sup>1</sup>.

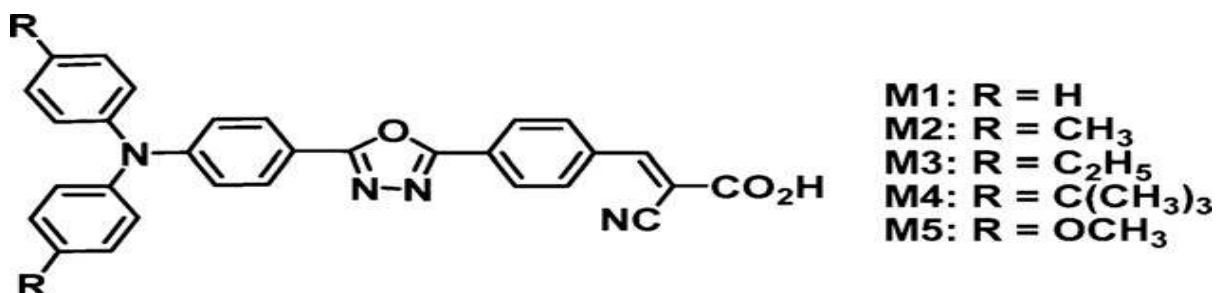
#### **14. Senyawa Benzothiadiazol dengan pemasukan cincin phenil (1,2,3,4,5,6,7) dan senyawa 6 dan 7 yang diturunkan dari senyawa 2 paling mampu meningkatkan performa solar cell.**

Faktor penggabungan dengan rapat arus sirkuit pendek ( $J_{sc}$ ) dan tegangan sirkuit terbuka ( $V_{oc}$ ) dari DSSCs telah dianalisa melalui perhitungan DFT dan TD-DFT untuk mengeksplorasi keadaan asal dari perbedaan performa penting dengan hanya perbedaan struktur yang sangat kecil (1,24% untuk 1 dan 8,21 untuk 2). Hasil menunjukkan dimana penyisipan cincin phenil dalam 2 memperbesar jarak antara hole kation zat warna dan permukaan semikonduktor dan membuat unit benzothiazol (BTDA), yang mana mempunyai interaksi yang kuat dengan elektrolit, jauh dari semikonduktor, menghasilkan penurunan kecepatan rekombinasi muatan dibandingkan dengan yang 1. Bagaimanapun, penyisipan cincin phenil juga menghasilkan sebuah penyimpangan struktur molekul, berperan untuk menurunkan kemampuan menyerap cahaya. Karenanya, dua zat warna (6 dan 7) diturunkan dari 2 dengan derajat konyugasi lebih baik, posisi lebih jauh dari unit BTPA dan molekul lebih panjang telah didesain untuk menjaga keuntungan dan sekaligus mengatasi kerugian dari 2. Hasil memperlihatkan dimana didapatkan sifat yang diinginkan dari zat warna melalui desain molekul yang masuk akal, dan dua zat warna ini dapat sebagai kandidat yang diizinkan dalam medan DSSC dan memperbaiki lebih lanjut performa dari sel<sup>14</sup>.

#### **15. Senyawa –senyawa tipe donor- $\pi$ -spacer- aseptor dimana 1, 3,4-oxadiazol sebagai $\pi$ -spacer, triphenilamin sebagai donor dan asam sianasetat sebagai aseptor.**

Molekul tipe donor- $\pi$ -spacer-aseptor dimana 1,2,4 oksadiazol adalah  $\pi$ -spacer, triphenilamin adalah donor dan asam sianasetat adalah aseptor untuk digunakan sebagai sensitizer dalam DSSCs. Adsorpsi detil, emisi, elektrokimia, fotoelektrokimia dan studi komputasi telah dilakukan pada lima derivat baru. Zat warna mempunyai range adsorpsi 377-388 nm dan emisi pada range 494-540 nm. Bentuk baling-baling dari triphenilamin dan substituen sangat besar membantu mengurangi agregasi zat warna pada permukaan TiO<sub>2</sub>.

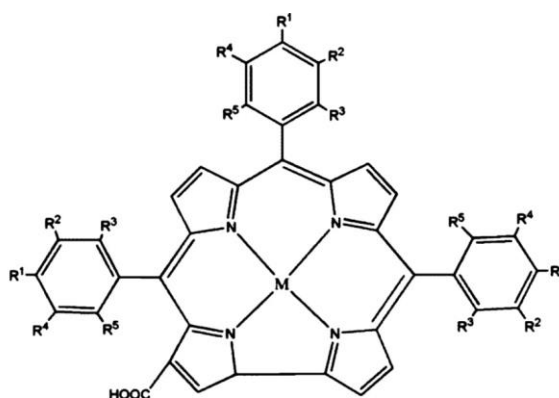
Zat warna menunjukkan efisiensi konversi yang bagus secara keseluruhan (2,79-3,21%). Perhitungan gelombang mengindikasikan bahwa zat warna mempunyai ikatan kuat yang nyata pada permukaan TiO<sub>2</sub> dan gambar generasi dos memperlihatkan sebuah overlap dari orbital molekul zat warna dan pita TiO<sub>2</sub><sup>15</sup>.



Gambar 8. Struktur zat warna oxadiazol -triphenilamin - asam sianooasetat.

### 16. Efek substitusi karboksilat pada zat warna corrol ( $\beta$ -karboksil-corrol)

Penggabungan eksperimen dan studi komputasi dari 4 seri  $\beta$ -karboksil-corroles, keduanya dalam bentuk basa-bebas dan kompleks Cu. Tujuan utama dari kerja ini adalah untuk memahami perhitungan DFT level tinggi dan TD-DFT yang dimaksudkan untuk performa fotovoltaiik ketika zat warna digunakan pada DSSC. Kami juga melaporkan perbandingan antara unsubstitusi 5-10-15, triphenyl-corrol dan analognya 3-carboksilasi, untuk menginvestigasi pengaruh asam karboksilat pada geometri, elektrokimia dan sifat optik dari sensitizer ini. Dengan modelling, adsorpsi zat warna pada nanocluster TiO<sub>2</sub> yang diperpanjang dan dengan analisa densiti dari sistem dye-TiO<sub>2</sub>, didapatkan barisan tingkat energy dye/semikonduktor yang tidak menguntungkan pada proses injeksi elektron, berkemungkinan perhitungan untuk performa fotovoltaiik yang buruk dari senyawa corrol<sup>16</sup>.



$R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=H$ ;  $M=3H$ ; 1-H,  $M=Cu(III)$ ; 1-Cu

$R^1= -CH_3$ ;  $R^2=R^3=R^4=R^5=H$ ;  $M=3H$ ; 2-H,  $M=Cu(III)$ ; 2-Cu

$R^1= -OCH_3$ ;  $R^2=R^3=R^4=R^5=H$ ;  $M=3H$ ; 3-H,  $M=Cu(III)$ ; 3-Cu

$R^1=R^3=R^5= H$ ;  $R^2=R^4= -CH_3$ ;  $M=3H$ ; 4-H,  $M=Cu(III)$ ; 4-Cu

Gambar 9. Struktur molekul Corrole

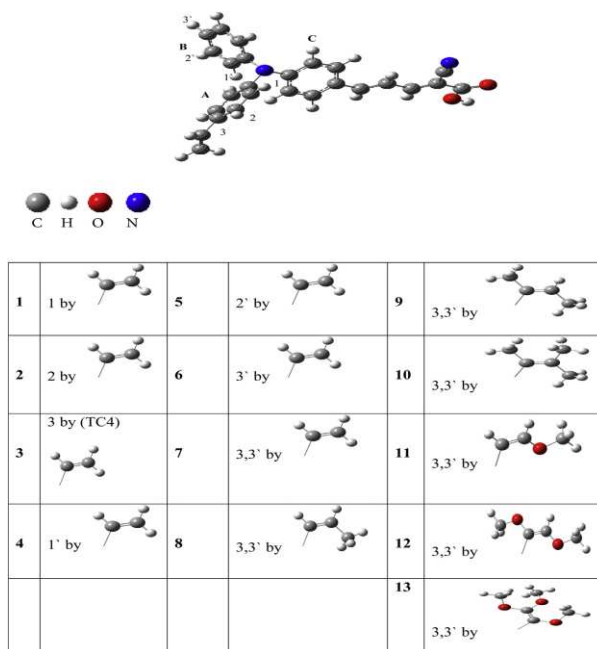
**17. Senyawa organik dengan struktur D- $\pi$ -A ( Donor elektron- $\pi$  konjugasi -Aseptor elektron) terdiri dari triphenilamin, kumarin, fluoren dll, sebagai donor elektron dan sianokrilik sebagai aseptor elektron yang dihubungkan dengan rantai  $\pi$  konyugasi (10 tipe zat warna).**

Optimasi struktur dan sifat foto fisik diteliti menggunakan metode Density Functional Theory (DFT/B3LYP/6-31G(d)). Zat warna ini terdiri dari donor elektron (triphenilamin, kumarin, fluorin, dsb) dan aseptor/jangkar( sianokrilik) yang dihubungkan dengan rantai p-konjugasi sebagai pemberi jarak elektron. Faktanya, rantai donor elektron dan p-konjugasi penting dan membuat pengaruh yang kuat pada performa zat warna dalam DSSCs. Analisis secara komputasi menunjukkan zat warna dengan grup donor elektron terkuat meningkatkan energi HOMO dibandingkan dengan grup donor elektron terlemah. Ditandai dengan pita transfer muatan intra molekul (ICT) pada 590-770 nm dan puncak absorpsi lainnya bergabung dengan transisi  $\pi/\pi$  dari keseluruhan molekul. Rantai p-konjugasi dengan substituen penarik elektron menghasilkan pita absorpsi pergeseran biru dibandingkan dengan yang tanpa substituen. Analisis orbital ikatan alami (NBO) untuk zat warna organik juga menunjukkan sumber transfer muatan dari grup donor elektron ke penarik-elektron. Analisis keadaan densiti(PDOS) untuk zat warna ini menunjukkan elektron density dari pita HOMO berada pada grup donor elektron dan diperpanjang pada rantai p-konjugasi. Density elektron dari LUMO berkonsentrasi pada rantai p-konjugasi dan pada bagian penarik elektron. Hasil komputasi menyimpulkan bahwa terjadinya mekanisme transfer muatan intramolekular oleh zat warna D-p-A ketika diaplikasikan pada DSSCs<sup>17</sup>.

**18. Zat warna Triphenilamin**

Dipelajari pengaruh Injeksi elektron pada zat warna triphenilamin dan efek ukuran TiO<sub>2</sub>: Dengan meningkatnya ukuran TiO<sub>2</sub> maka muatan transfer intramolekular dari molekul zat warna meningkat sehingga meningkatkan performa Solar Cells: Density functional theory (DFT) dan time dependent DFT (TD-DFT) diaplikasikan pada sumber cahaya pada sifat elektronik, sifat fotofisik dan injeksi elektron dalam fotosensitizer asam 2-cyano-5-(4-(phenyl(4-vinylphenyl)amino)phenyl)penta-2,4-dienoic (TC4) dan turunannya. Struktur keadaan dasar telah dioptimasi menggunakan DFT-B3LYP/6-31G\*\* . Spektrum absorpsi dihitung menggunakan PCM-TDBH dan HLYP/6-311 p G\*\*. Secara umum, HOMO terletak pada zat warna dan secara keseluruhan LUMO terletak pada ligan C , rantai konyugasi dan group jangkar. Dengan mensubstitusikan Vinyl pada posisi 3,30 pada ligan A dan B menyebabkan terjadinya pergeseran merah. Grup metoksi adalah donor yang lebih baik daripada metil yang mana dapat memperbaiki injeksi elektron dan konstanta coupling. Efisiensi penyerapan cahaya dari mono- metoksi derivatif (11) dapat dibandingkan dengan

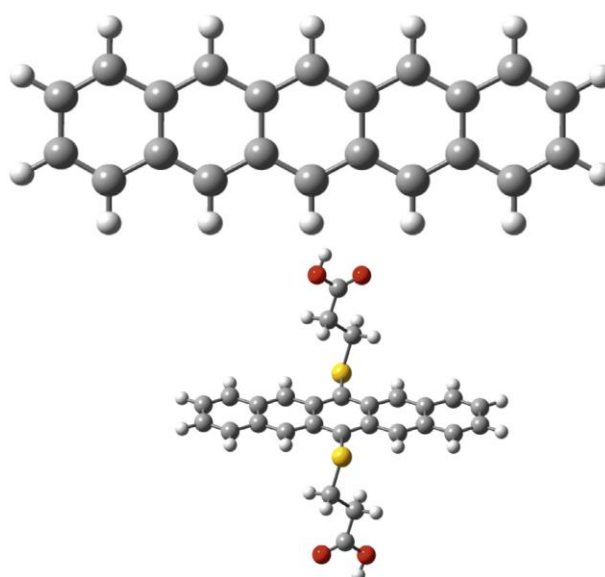
TC4. Efek ukuran TiO<sub>2</sub>(nanopartikel) diteliti pada struktur elektronik zat warna. Dengan meningkatkan ukuran TiO<sub>2</sub> muatan transfer intra molekul dari zat warna ke nanopartikel juga meningkat<sup>18</sup>.



Gambar 10. Zat warna triphenilamin yang diteliti

### 19. Molecul organik Pentasen-fulleren

Pentasendan turunannya berperan sebagai donor elektron pada fulleren dan didapatkan turunan pentasen dengan grup donor elektron terkuat meningkatkan efesiensi penyerapan cahay dari DSSC. Perhitungan DFT/TD-DFT untuk studi sifat optoelektronik dari beberapa molekul organik pentasen dan turunannya, yang mana dapat digunakan sebagai donor ketika berikatan dengan aseptor fulleren dalam model bulk-heterojunction solar cell. Optimasi sifat fotovoltaiik pada basis perhitungan mekanikal quantum dari tingkat energi perbatasan dan dari sifat absorpsi dari molekul individual dan komposit molekul-fullerens<sup>19</sup>.



Gambar 11. optimasi keadaan dasarmolekul pentasen a) pentasen diacid 2)

## 20. Zat Warna Kumarin

Efek medan elektrik eksternal terhadap zat warna kumarin dengan cara menambahkan berbagai grup fungsional pada kumarin dalam fasa gas dan pelarut ethanol dan didapatkan medan elektrik meningkatkan konversi daya dari DSSC. Penelitian dimulai dengan perhitungan berbagai sifat elektronik keadaan dasar dan eksitasi dari kumarin NKX-2807. Perhitungan performa, investigasi struktur elektronik dan sifat optik pada fasa gas dan larutan ethanol menggunakan Density Functional Theory (DFT) dan Time Dependent-DFT (TD-DFT). Pita absorpsi menunjukkan transisi p-p. Juga dihasilkan momen dipol keadaan dasar dan eksitasi dan polarisasi dari zat warna kumarin. Pelarut ethanol menginduksi pergeseran merah dari energi eksitasi vertikal dan berakibat pada geometri molekular dan struktur elektronik. Medan elektrik mempengaruhi berbagai proses atau transisi yang meliputi muatan transfe. Efek dari medan elektrik diobservasi sebagai perluasan pita absorpsi jika ada perubahan pada moment dipole dan polarisasi saat eksitasi. Hasil penelitian menunjukkan aplikasi medan yang paralel dengan momen dipole sangat efektif untuk meningkatkan efisiensi DSSC<sup>20</sup>.

## KESIMPULAN

Untuk meningkatkan performa dari solar sel dapat digunakan zat warna organik sebagai sensitizer, zat warna ini berperan untuk meningkatkan kesensitifan solar terhadap cahaya, efisiensi zat warna sebagai sensitizer ditentukan oleh banyak faktor, diantaranya stuktur molekular, konformasi molekular, sudut torsi, substituen, pelarut dll.

## DAFTAR PUSTAKA

- Chin-Kuen Tai, Yu-Jung Chen, Hung-Wei Chang, DFT and TD-DFT investigations of metal-free dye sensitizers for solar cells: Effects of electron donors and  $\pi$ -conjugated linker, *J. Computational and theoretical Chemistry*, 971, 2011, 42-50
- Corneliu I. Opreaa, Anca Dumbrav<sup>ab</sup>, Irina Enache, a. Combined experimental and theoretical Study of Natural Betalain Pigments, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2012
- Dong-Sheng Liu, Wei-Lu Ding, Kai-Li Zhu, The master Factors Influencing the Efficiency of D-A- $\pi$ -A Configured Organic Sensitizers in Dye-sensitized Solar Cell Via theoretically Characterization: Design and Verification, *J. Dyes and Pigments*, 105, 2014, 192-201,
- Dongmei Wang, Weilu Ding, Zhiyuan Geng, Rational design and Characterization of High-efficiency planar A- $\pi$ -D- $\pi$ -A type electron donors in small molecule organic solar Cells: A quantum Chemical Approach, *J. Materials Chemistry and Physics*, 145, 2014, 387-396
- Dongmei Wang, Xinghui Zhang, Weilu Ding, Density Functional Theory design and Characterization of D-A-A type electron Donors with Narrow Band Gap for Small-Molecule Organic Solar Cells. *J. Computational and Theoretical Chemistry*, 1029, 2014, 68-78

- Francisco Cervantes-Navarro, Daniel Glossman-Mitnik, Density Functional Theory Study of Indigo and its Derivatives as Photosensitizers for dye-sensitized Solar Cells, *J.Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 255 (2013)24-26.
- Hiroaki Fukunishi, Shin Nakamura, Shinji Fujieda, Influence of Conformation on the Absorption spectra of flexible organic dyes used in dye-sensitized Solar cells, *J. Computational and Theoretical Chemistry*, 2013, 29-36.
- Irfan, Ahmad, Quantum Chemical Investigation of electron Injection in Triphenylamine-dye sensitized TiO<sub>2</sub> used in dye sensitized solar cells, *J.Materials Chemistry and Physics*, 142,2013,238-247Jian-Zhao zhang, Ji zhang, Hai-Bin Li, Modulation on charge recombination and light harvesting toward high-performance benzothiadiazole-based sensitizer in dye-sensitized solar cells: A theoretical investigation,*J. A Power Sources*, 2014, 300-308
- Jing-Jing Fu, Yu-Ai Duan, Jian-Zhao zhang, Theoretical Investigation of Novel Phenothiazine-based D- $\pi$ -A Conjugated Organic dyes as dye-sensitizer in dye-sensitized Solar Cells, *J. Computational and Theoretical Chemistry*, 1045, 145-153
- Kola Srinivas, G.Sivakumar, Novel 1,3,4-oxadiazole derivatives efficient sensitizers for dye-sensitized solar cells: Acombined experimental and computational study, *J. Synthetic metals*, 2011,1671-1681
- Mannix P. Balanay, Camille Marie G.Enopia, Sang Hee lee, Theoretical design of Triphenylamine-based derivatives with asymmetric D-D- $\pi$ -A Configuration for dye – Sensitized Solar Cells, *J. Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 140, 2015, 382-391.
- Mannix P.Balanay, Camille Marie G.Enopia, Sang Hee lee, Theoretical design of Triphenylamine-based derivatives with asymmetric D-D- $\pi$ -A Configuration for dye – Sensitized Solar Cells, *J. Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 140, 2015, 382-391.
- Morteza Moghimi Waskasi, Seyed Majid H, Omolbanin M,S, Significant Enhancement in Efficiency of NKX-2807 Coumarin dye by applying external electric field in dye sensitizer solar cell : Theoretical Study, *J. Computational and Theoretical Chemistry*, 978, 2011,33-40.
- Paolo Salvatori, Anna Amat, Mariachiara Pastore, Corrole dyes for dye-sensitized solar cells: The crucial role of the dye/semiconductor energy level alignment, *J. Computational and Theoretical Chemistry*, 1030,2014, 59-66
- Pramanik, Anup, Sunandan Sarkar, Sougata Pal, Pranab Sarkar, Pentacene-fullerene bulk-heterojunction solar cell: A computational Study, *J.Physics Letters A*, 379, 2015, 1036-1042.
- Shi-Lu Chen, Li-Na Yang, Ze-Sheng Li, How to design more efficient organic Dyes for dye Sensitized Solar Cells? Adding more sp<sup>2</sup>-hybridized nitrogen in the triphenylamine donor, *J. Of Power Sources*, 2013, 86-93
- Xiaorui Liu, Rongxing He, Wei Shen, Ming Li, Molecular design of Donor-Acceptor Conjugated Copolymer based on C-Si and N-Bridged dithiophene and Thienopyrroledione derivatives units for organic solar cells, *J of Power Sources*, 2014, 217-223
- Yi Yin Tan, Wei Han Tu, Sergei Manzhos, Computational design of Small Organic Dyes with Strong Visible Absorption by Controlled Quinoidization of the Thiophen Unit, *J.Chemichal Physics Letters*, 593, 2014, 14-19

Yonghuai Wei, Ting Zhang, Zhongling Lang, Theoretical design of organoimido-substituted hexamolybdates with different electron donors for dye-sensitized solar cells, *J. Dye and Pigments*, 2014, 6-12