

# BAB I

## PENDAHULUAN

### A. Latar Belakang Masalah

Sintesis semikonduktor hibrid menggunakan material semikonduktor oksida dengan cara mendopingkan sensitiser pada material tersebut telah banyak diteliti. Sayo, Deki *and* Hayashi (1999), telah mensintesis katalis Au yang diimbangkan pada material TiO<sub>2</sub> untuk katalis oksidasi CO menjadi CO<sub>2</sub>. Blair, Lowe, Mathien, Parker, Senanayake *and* Katakya (2001), telah melakukan sintesis kompleks dari logam europium dan terbium yang terimobilisasi pada sol-gel SiO<sub>2</sub> untuk keperluan sensor pH. de Dood, van Kats, Polmann *and* Blaaderen (2002), telah melakukan sintesis material *luminescence* dengan cara mendopingkan logam tanah jarang Er<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> dan Tb<sup>3+</sup> pada sistem koloidal SiO<sub>2</sub>.

TiO<sub>2</sub> merupakan bahan semikonduktor fotokatalis yang cukup stabil namun TiO<sub>2</sub> memiliki gap energi yang lebar (3,2 eV) sehingga hanya aktif dalam daerah cahaya ultraviolet yang hanya 10 % dari seluruh cahaya matahari (Linsebigler, Lu *and* Yates, 1995). Keterbatasan serapan TiO<sub>2</sub> pada daerah visibel tersebut dapat diatasi dengan memodifikasi bahan semikonduktor TiO<sub>2</sub> yaitu dengan mendopingkan kompleks *dye-sensitizer* untuk meningkatkan kisaran respon panjang gelombang ke daerah visibel yang melibatkan proses MLCT (*metal-to-ligand charge transfer*). Vinodgopal, Hun, Dahlgren, Lappin, Patterson *and* Kamat (1995), telah mempelajari spektrum elektronik kompleks Ru(bpy)<sub>2</sub>-dcbpy)<sup>2+</sup> (dcbpy = 4,4'-dikarboksi-2,2'-bipiridin) yang berperan sebagai sensitiser pada permukaan TiO<sub>2</sub>. Spektrum elektronik yang diperoleh menunjukkan terjadinya pelebaran pita saat dibandingkan dengan spektrum senyawa kompleks bebas yang memiliki absorpsi maksimum pada 465 nm. Sedangkan pada senyawa kompleks bebas memiliki ekor serapan mencapai panjang gelombang 600 nm. Jayaweera, Palayangoda, Tennakone *and* Gamage (2002), telah mempelajari sifat fotosensitisasi kompleks [Co<sup>2+</sup>(1,10-phen)<sub>2</sub>BPR] (BPR = *bromopyrogallol-red*) pada material nanopori TiO<sub>2</sub> yang menunjukkan bahwa kompleks tersebut mampu

memperbaiki sifat elektronik TiO<sub>2</sub> melalui proses MLCT sehingga panjang gelombang maksimum TiO<sub>2</sub> bergeser ke 565 nm.

Mayoritas peneliti mula-mula memfokuskan pada kompleks logam Ru(II)-*polypyridine* sebagai *dye* karena absorpsi transfer muatan pada daerah visibel yang intensitasnya sangat tinggi, namun studi MLCT akhirnya meluas untuk kompleks-kompleks menggunakan ligan-ligan *polypyridine* dan turunannya dengan ion logam Os(II), Cu(I), Re(I), Fe(II), Ir(III) dan Co(II) (Whittle, 2001; Islam, 2001; Jayaweera, *et al.*, 2002).

Keberhasilan pembuatan material semikonduktor sangat bergantung pada distribusi senyawa kompleks yang didispersikan pada material semikonduktor. Telah dilaporkan bahwa penggunaan gugus-gugus penghubung (*anchoring group*) pada kompleks *dye-sensitizer* dapat mengatasi kecenderungan agregasi *dye* pada permukaan semikonduktor dengan cara membentuk ikatan yang stabil antara permukaan film semikonduktor oksida dalam bentuk sol-gel dengan kompleks *dye-sensitizer* dan menghasilkan pita absorpsi transfer muatan yang kuat. Murray, *et al.*, pada tahun 1980 (Kalyanasundaram *and* Gratzel, 1998) menunjukkan terbentuknya ikatan antara permukaan TiO<sub>2</sub> dengan kompleks [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] dengan gugus *silanyl* (-O-Si-) sebagai agen penghubung dan panjang gelombang maksimum TiO<sub>2</sub> tersensitisasi bergeser ke 493 nm.

Penggunaan dua jenis ligan yaitu jenis ligan  $\sigma$ -donor dan ligan  $\pi$ -akseptor dapat mengarahkan terjadinya MLCT kepada ligan  $\pi$ -akseptor. Misalnya penggunaan ligan Cp (siklopentadienil), ligan PPh<sub>3</sub> atau ligan halida dengan ligan-ligan *polypyridine* atau turunan *pyridine*. Pada senyawa kompleks kontribusi  $\sigma$ -donor dan  $\pi$ -akseptor memberi kestabilan senyawa kompleks secara keseluruhan.

Pada penelitian ini, dilakukan sintesis material semikonduktor TiO<sub>2</sub> yang disensitisasi dengan kompleks kobalt(II) dengan gugus penghubung 3-kloropropiltrimetoksisilan dan dilakukan karakterisasi fotofisik dan fotoelektrokimianya.

## B. Perumusan Masalah

### 1. Identifikasi Masalah

Semikonduktor hibrid adalah suatu bahan semikonduktor yang didoping dengan senyawa kompleks atau ligan baru untuk mendapatkan material yang diinginkan. Material yang biasa digunakan sebagai semikonduktor adalah  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ ),  $\text{WO}_3$  ( $E_g = 2,8 \text{ eV}$ ),  $\text{SrTiO}_3$  ( $E_g = 3,1 \text{ eV}$ ),  $\text{ZnO}$  ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ ) dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 3,1 \text{ eV}$ ) (Hoffmann, Martin, Choi *and* Bahnemann, 1995). Material tersebut memiliki  $E_g$  yang besar dan hanya aktif pada daerah ultraviolet.

Sensitisasi semikonduktor dengan kompleks logam transisi semakin banyak dipelajari karena dapat meningkatkan kisaran panjang gelombang ke arah panjang gelombang visibel dari suatu bahan semikonduktor. Kompleks logam transisi yang mampu berperan sebagai fotosensitiser merupakan kompleks dengan logam yang berada pada tingkat oksidasi rendah, mempunyai elektronegativitas rendah dan memiliki densitas elektron berlebih yang disebabkan oleh tambahan densitas elektron dari ligan secara ikatan  $\sigma$ . Beberapa peneliti telah mensintesis kompleks sensitiser dengan logam Os(II), Cu(I), Re(I), Fe(II) dan Ir(III) (Whittle, 2001; Islam, 2001; Jayaweera, 2002). Ligan *polypyridine*, *porphine* atau *phthalocyanine* merupakan ligan yang disukai dalam pembuatan kompleks sensitiser. Ligan-ligan tersebut, semua nitrogen heterosiklisnya mempunyai sistem  $\pi$  terdelokalisasi atau cincin aromatik sehingga mampu membentuk kompleks dengan berbagai ion logam transisi dan kompleks yang terbentuk secara elektronik berada pada tingkat eksitasi  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $d \rightarrow d^*$ ,  $d \rightarrow \pi^*$  (MLCT) (Kalyanasundaram *and* Gratzel, 1998). Penggunaan ligan dua jenis yaitu jenis ligan  $\sigma$ -donor dan ligan  $\pi$ -akseptor dapat mengarahkan terjadinya MLCT kepada ligan  $\pi$ -akseptor. Misalnya penggunaan ligan Cp (siklopentadienil), ligan  $\text{PPh}_3$  atau ligan halida dengan ligan-ligan *polypyridine* atau turunan *pyridine*. Pada senyawa kompleks kontribusi  $\sigma$ -donor dan  $\pi$ -akseptor memberi kestabilan senyawa kompleks secara keseluruhan.

Proses injeksi muatan dari kompleks *dye-sensitizer* ke material semikonduktor berlangsung sangat cepat sehingga permukaan semikonduktor memerlukan penutupan oleh *dye-sensitizer* yang cukup bagus untuk

memaksimalkan efisiensi pengabsorpsian cahaya. Oleh karena itu, diperlukan gugus penghubung yang dapat menghubungkan *dye-sensitizer* dengan material semikonduktor. Gugus-gugus yang digunakan sebagai gugus penghubung pada modifikasi semikonduktor oksida antara lain *silanyl* (-O-Si-), amida (-NH-(C=O)-), fosfonato (-O-(HPO<sub>2</sub>)-), dan karboksil (O-(C=O)-) telah menghasilkan suatu ikatan yang stabil dengan semikonduktor oksida. Penggunaan ligan *polypyridine* yang termodifikasi oleh gugus-gugus *silanyl* juga telah berhasil menunjukkan ikatan dengan permukaan semikonduktor oksida (Kalyanasundaram and Gratzel, 1998).

Penambahan sensitiser pada suatu material semikonduktor oksida akan menurunkan *gap* energi material semikonduktor melalui proses MLCT dan MMLL'CT sehingga panjang gelombang maksimum bergeser ke daerah visibel. Fenomena ini diketahui dari spektrum FTIR dan UV-Vis. Karakter permukaan material semikonduktor hibrid mencakup luas permukaan dan porositas dapat diketahui dengan SAA. Kristalinitas bahan dan perubahan struktur mesopori dapat diketahui dengan XRD. Sifat termal material semikonduktor hibrid yang meliputi pelepasan sisa pelarut, pembentukan ikatan baru,  $T_g$  maupun dekomposisi produk dipelajari dengan DTA. TEM/SEM digunakan untuk mengetahui tingkat keseragaman dan keteraturan pori serta fenomena agregasi bahan sensitiser pada material semikonduktor. Sedangkan karakterisasi fotoelektrokimia dipelajari dengan simulator fotolistrik.

## 2. Batasan Masalah

- a. Material semikonduktor hibrid yang disintesis adalah xerogel TiO<sub>2</sub> yang disensitisasi dengan *dye-sensitizer* kompleks Co(II) dengan bspy dan PPh<sub>3</sub> sebagai ligan dan 3-kloropropiltrimetoksisilan (KPTS) sebagai gugus penghubung pada material TiO<sub>2</sub>.
- b. Fenomena MLCT dan MMLL'CT pada senyawa kompleks *dye-sensitizer* dan semikonduktor hibrid xerogel TiO<sub>2</sub>/[*dye*] diketahui dengan spektrofotometer UV-Vis dan FTIR.

- c. Untuk mengetahui efisiensi konversi energi cahaya ke arus listrik dan stabilitas fotoelektrokimia semikonduktor xerogel  $\text{TiO}_2/[\text{dye}]$  digunakan simulator fotolistrik.

### 3. Rumusan Masalah

- a. Bagaimanakah mensintesis material semikonduktor hibrid xerogel  $\text{TiO}_2$ -*dye-sensitizer* kompleks Co(II) dengan bspy dan  $\text{PPh}_3$  sebagai ligan dan 3-kloropropiltrimetoksisilan (KPTS) sebagai gugus penghubung pada material  $\text{TiO}_2$ ?
- b. Apakah fenomena MLCT dan MMLL'CT terjadi pada senyawa kompleks *dye-sensitizer* dan semikonduktor hibrid xerogel  $\text{TiO}_2/[\text{dye}]$  ?
- c. Bagaimana efisiensi konversi energi cahaya ke arus listrik dan stabilitas fotoelektrokimia semikonduktor xerogel  $\text{TiO}_2/[\text{dye}]$  ?

## C. Tujuan dan Manfaat

### 1. Tujuan

- a. Mensintesis material semikonduktor hibrid xerogel  $\text{TiO}_2$ -*dye-sensitizer* kompleks Co(II) dengan bspy dan  $\text{PPh}_3$  sebagai ligan dan 3-kloropropiltrimetoksisilan (KPTS) sebagai gugus penghubung pada material  $\text{TiO}_2$ .
- b. Mengetahui fenomena MLCT dan MMLL'CT pada senyawa kompleks *dye-sensitizer* dan semikonduktor hibrid xerogel  $\text{TiO}_2/[\text{dye}]$ .
- c. Mengetahui efisiensi konversi energi cahaya ke arus listrik dan stabilitas fotoelektrokimia semikonduktor xerogel  $\text{TiO}_2/[\text{dye}]$ .

### 2. Manfaat

Memberikan sumbangan informasi tentang sintesis material semikonduktor hibrid baru dengan sifat baik dengan cara merubah keadaan elektroniknya ke dalam daerah visibel sehingga dapat diaplikasikan sebagai bahan fotokatalisator yang efektif, sel surya, dan material sensor.