

## PENGARUH SUBSTITUSI ION LOGAM PUSAT DAN MODIFIKASI GUGUS DONOR-AKSEPTOR ELEKTRON TERHADAP PENINGKATAN SIFAT FOTOELEKTRONIK KOMPLEKS LOGAM-PORFIRIN SEBAGAI SENSITISER DALAM *DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS* (DSSCs)

Lala Adetia Marlina  
19/451062/SPA/00712

### INTISARI

Dewasa ini, kebutuhan akan energi di dunia sangat besar, sehingga diperlukan untuk mencari alternatif pengganti energi fosil. Salah satunya adalah energi matahari dengan memanfaatkan penggunaan zat warna untuk menangkap cahaya matahari, yang disebut dengan *Dye-sensitized solar cells* (DSSCs). Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui pengaruh modifikasi struktur terhadap sifat elektronika zat warna dan mengetahui perilaku eksitasi elektronik molekul yang terkait dengan struktur molekulnya. Pengaruh modifikasi desain senyawa logam-porfirin terhadap sifat elektroniknya ditinjau berdasarkan hasil perhitungan energi HOMO-LUMO, spektra UV-Vis, analisis ICT, aktivitas NLO, pendekatan parameter elektrokimia dan beberapa parameter pendukung lainnya yang dilakukan dengan metode DFT dan TD-DFT.

Penelitian ini dilakukan dengan modifikasi desain dari senyawa berbasis iminodibenzil-porfirin-benzoat (D- $\pi$ -A). Modifikasi dilakukan dengan tiga jenis modifikasi. Modifikasi pertama dilakukan dengan menyisipkan gugus etinil ( $C\equiv C$ ) dan dilanjutkan dengan menempatkan sejumlah gugus ko-akseptor di antara gugus etinil dan gugus asam benzoat sehingga membentuk struktur D- $\pi$ -A-A. Hasil penelitian menunjukkan kompleks berbasis iminodibenzil-porfirin-benzoat (D- $\pi$ -A) yang dimodifikasi dengan penambahan gugus etinil dan gugus penarik elektron tambahan (ko-akseptor) dalam daerah sistem  $\pi$ -terkonjugasi dapat meningkatkan derajat planaritas molekul. Sensitiser dengan kode Dye9 menghasikan planaritas molekul yang paling baik dibandingkan dengan molekul lain.

Untuk mengkaji interaksi efektif antara sensitiser pewarna dan permukaan semikonduktor, dilakukan modifikasi kedua dengan memvariasikan kelompok penahan (kelompok akseptor) yang langsung terikat pada permukaan semikonduktor  $TiO_2$ . Hasil penelitian menunjukkan bahwa kode senyawa BT4 yang berbasis *benzo[c][1,2,5]thiadiazole* dan TP4 yang berbasis *thieno[3,4-d]pyridazine* sebagai ko-akseptor dengan gugus penahan yang sama yaitu asam rhodanin-3-asetat menunjukkan energi adsorpsi negatif maksimum. Hal ini mengindikasikan bahwa BT4 dan TP4 memiliki stabilitas adsorpsi yang lebih tinggi daripada sensitiser lainnya. Selanjutnya, modifikasi ketiga dilakukan dengan mensubstitusi ion logam pusat  $Zn^{2+}$  dengan ion logam  $Cd^{2+}$  dan  $Hg^{2+}$ . Diketahui bahwa kerapatan elektron juga dapat dipengaruhi oleh ukuran ion pusat dari kompleks logam porfirin, yang dikonfirmasi oleh spektra DOS dengan kelimpahan keadaan  $Hg(II)$ -porfirin di dekat tingkat energi Fermi yang lebih tinggi dibandingkan kompleks metaloporfirin lainnya.

**Kata kunci:** Energi, DSSC, Porfirin, DFT, TD-DFT

## THE EFFECTS OF CENTRAL METAL ION SUBSTITUTION AND ELECTRON DONOR-ACCEPTOR MODIFICATION ON ENHANCEMENT OF OPTOELECTRONIC PERFORMANCE FOR METALLOPORPHYRIN AS SENSITIZERS IN DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS (DSSCs)

Lala Adetia Marlina  
19/451062/SPA/00712

### ABTRACT

Nowadays, the world's energy demand is immense, therefore, it is essential to discover alternatives for fossil fuels. One of these is solar energy, which uses dyes to capture sunlight and is known as dye-sensitized solar cells (DSSCs). The goal of this research was to evaluate the effect of structural modification on the electronic characteristics of dyes, as well as the electronic excitation behavior of molecules as it relates to their molecular structures. The effect of the design modification of metal-porphyrin compounds on their electronic properties was reviewed based on the results of the calculation of the HOMO-LUMO energy, UV-Vis spectra, ICT analysis, NLO activity, electrochemical parameter approach and several other supporting parameters carried out using the DFT and TD-DFT methods.

This study was carried out by altering the design of an iminodibenzyl-porphyrin-benzoate (D- $\pi$ -A) based molecule. Three types of changes are used to take out adjustments. The first change was to insert an ethynyl group ( $C\equiv C$ ), followed by the addition of a number of co-acceptor groups between the ethynyl group and the benzoic acid group to generate a D- $\pi$ -A-A structure. The results revealed that adding an ethynyl group and an extra electron-withdrawing group (co-acceptor) in the  $\pi$ -conjugated system region to the iminodibenzyl-porphyrin-benzoate (D- $\pi$ -A) based complex might increase the degree of molecular planarity. When compared to other compounds, the sensitizer with the designation Dye9 produces the best molecular planarity.

To study the effective interaction between the dye sensitizer and the semiconductor surface, a second modification was performed by varying the anchoring group (acceptor group) which is directly bonded to the  $TiO_2$  semiconductor surface. The results showed that the code for the compound of BT4 based on benzo[c][1,2,5]thiadiazole and TP4 based on thieno[3,4-d]pyridazine as co-acceptors with the same anchoring group namely rhodanine-3-acetic acid show the maximum negative adsorption energy. This indicates that BT4 and TP4 have higher adsorption stability than other sensitizers. Furthermore, the third modification was conducted by substituting the central metal ion  $Zn^{2+}$  with  $Cd^{2+}$  and  $Hg^{2+}$ . It is known that the electron density can also be affected by the size of the central ion of the metal porphyrin complex, which was confirmed by the DOS spectra with the abundance of the Hg(II)-porphyrin state near the higher Fermi energy level than the other metalloporphyrin complexes.

**Keywords:** Energy, DSSCs, Porphyrin, DFT, TD-DFT