

STUDI FLUORESENS FIKOSIANIN DARI MIKROALGA *Spirulina platensis* DAN FOTOSENSITISASI NANOPARTIKEL TiO₂ ANATASE

Idawati Supu¹, Akhiruddin^{1*}, I. Setyaningsih²

¹Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,

²Departemen Teknologi Hasil Perairan, Fakultas Perikanan Ilmu dan Kelautan
Institut Pertanian Bogor, Kampus IPB Dramaga, Bogor, Indonesia 16680

*e-mail: akhiruddin@ipb.ac.id

ABSTRACT

The electron injection (photosensitization) between titanium oxide (TiO₂) nanoparticle and phycocyanin has been studied. The TiO₂ nanoparticle was synthesized by sol gel method using TiCl₄ as titanium source and H₂SO₄ as hydrolysis phase. XRD pattern showed crystalline phase (anatase phase) when annealed at temperature 600°C. According to the XRD pattern and SEM images, crystal size and particle size were 49.30 nm and 44.91 nm, respectively. The optical measurement of TiO₂/phycocyanin hybrid film carried out using UV-Vis spectrophotometer. Phycocyanin has structure which conjugated double bonds, such as carboxyl (-COOH) group can be explored its potential as anchoring group to TiO₂ semiconductor surface. The strongest absorption peak of phycocyanin observed at wavelength 619.36 nm with relaxation energy 2.945 eV. Moreover, the maximum emission spectrum as observed at wavelength 708.55 nm and relaxation energy 2.793 eV. It was one of the characteristic pigment suitable used as a sensitizer in solar cell. Additional of phycocyanin increased absorption spectrum from UV to visible region and indicated well efficiency in solar cell application like DSSC.

Keywords: DSSC, phycocyanin, photosensitization, absorption, fluorescence.

ABSTRAK

Telah dikaji fluoresens dye fikosianin dan fotosensitisasi nanopartikel titanium oksida (TiO₂) dengan dye fikosianin dari mikroalga *Spirulina platensis*. Nanopartikel TiO₂ disintesa dengan metode sol gel dari titanium klorida (TiCl₄) melalui tahap hidrolisis menggunakan asam sulfat (H₂SO₄). Pola XRD menunjukkan bahwa fase kristal TiO₂ anatase terbentuk pada suhu kalsinasi 600°C. Hasil analisis XRD diperoleh ukuran kristal 49,30 nm, sedangkan hasil foto SEM diperoleh ukuran butiran partikel TiO₂ sebesar 44,91 nm. Karakterisasi optik fikosianin menunjukkan daerah serapan fikosianin pada daerah spektrum kuning-oranye dengan puncak pada panjang gelombang 619,36 nm dengan energi relaksasi 2,945 eV. Ketika dieksitasi dengan sumber laser violet 405 nm, fikosianin memancarkan (emission) spektrum merah dengan emisi tertinggi pada panjang gelombang 708,55 nm dengan energi relaksasi 2,793 eV. Uji fotosensitisasi nanopartikel TiO₂ dengan fikosianin diamati berdasarkan karakteristik serapan film hibrid TiO₂/fikosianin. Penambahan fikosianin mampu menambah lebar serapan dari daerah ultraviolet (UV) sampai daerah tampak (visible) dan mengindikasikan dapat dimanfaatkan sebagai fotosensitizer pada sel

surya tersensitasi dye (DSSC). Fikosianin memiliki ikatan ganda yaitu gugus karboksil sehingga mampu berikatan dengan permukaan semikonduktor TiO_2 .

Kata kunci : DSSC, fikosianin, fotosensitisasi, absorpsi, fluoresens.

PENDAHULUAN

Saat ini, teknologi sel surya yang banyak dikembangkan didominasi oleh sel surya berbasis silikon amorf dan silikon kristal namun harga bahan dasar dan biaya produksi yang mahal menjadikan harga jual sel surya di pasaran relatif tinggi.¹ Pengembangan metode-metode sederhana dalam fabrikasi sel surya banyak dilakukan untuk menekan biaya produksi. Oleh sebab itu, mulai dikembangkan *dye sensitiser solar cell* (DSSC) dengan menggunakan bahan organik. Jika dibandingkan dengan fotovoltaik berbasis Silikon (Si), DSSC memiliki keuntungan yaitu tidak sensitif terhadap cacat dalam semikonduktor seperti cacat di dalam struktur Si, mudah terbentuk dan biayanya lebih murah untuk produksi serta lebih memungkinkan terjadinya transfer energi langsung dari foton menjadi energi kimia.² Salah satu semikonduktor yang sering digunakan adalah TiO_2 (titanium dioksida), yang juga disebut titania. Hal ini dikarenakan TiO_2 relatif murah, banyak dijumpai, inert, dan juga tidak beracun.³

Integrasi antara protein pemanen cahaya dan molekul fotosintesis lainnya dengan permukaan semikonduktor memiliki peranan penting dalam meningkatkan performa DSSC. DSSC didasarkan pada fotosensitisasi yang diproduksi oleh pewarna (*dye*) pada semikonduktor celah pita lebar logam oksida mesopori, seperti TiO_2 . Sensitisasi ini disebabkan adanya penyerapan bagian spektrum cahaya tampak oleh zat warna.⁴ Ekstrak *dye* tumbuhan yang digunakan dalam sistem DSSC berupa ekstrak antosianin,^{5,6} klorofil,⁷ karoten,⁸ buah mulberry hitam,⁹ Cryptophyta,¹⁰ kol merah,¹¹ fikokeritrin,¹² bunga bougainville, lobak cina merah dan buah pear,¹³ penggunaan 20 warna alami dari tumbuhan untuk aplikasi DSSC.¹⁴

Selain itu, Hall dan Rao menyatakan bahwa fikosianin merupakan salah satu dari tiga pigmen (klorofil dan karotenoid) yang mampu menangkap radiasi yang tersedia dari matahari paling efisien.¹⁵ Kathiravan dan Renganathan telah meneliti ikatan TiO_2 /fikosianin, dimana fikosianin berperan sebagai pemanen cahaya (sensitiser) karena memiliki gugus –COOH yang dapat digunakan sebagai “*anchoring group*” antara *dye* dan permukaan TiO_2 , serta mengandung beberapa bilin kromofor dan koefisien absorpsi tinggi di wilayah spektrum tampak (visible).¹⁶ Fikosianin mempunyai absorpsi cahaya maksimum pada panjang gelombang 546 nm, merupakan salah satu protein yang dapat digunakan dalam mencapai tujuan tersebut karena fikosianin termasuk ke dalam kelompok fikobilisom yang bersifat sebagai pemanen cahaya. Dengan struktur partikel yang nano maka permukaan dari TiO_2 yang dilapiskan menjadi lebih luas sehingga memperbanyak *dye* yang terserap sehingga memungkinkan lebih banyak elektron yang tereksitasi ketika disinari cahaya tampak.

METODOLOGI

Kultivasi dan pemanenan *Spirulina platensis*

Proses kultivasi diawali dengan persiapan air, meliputi penyaringan air laut dan penurunan salinitas air laut menjadi 15 ppt. Kultivasi *Spirulina platensis* dilakukan di dalam ruangan, menggunakan media yang terdiri atas MgSO₄, CaCl₂, FeCl₃, EDTA, Urea, ZA, NaHPO₄, dan Vitamin B12. Pemanenan *Spirulina platensis* dilakukan saat kepadatan sel sudah cukup tinggi (rapat optis kultur > 0,5). Pengeringan biomasa *S. platensis* dilakukan dengan oven pada suhu 25-30°C.

Ekstraksi fikosianin

Fikosianin diekstraksi dari biomassa *Spirulina sp.* menggunakan larutan buffer fosfat 100 mM dengan pH 7. Campuran biomassa dan buffer fosfat dengan perbandingan 0.04 g/ml (Lorenz 1998) dikocok menggunakan vorteks agar homogen¹⁷. Sampel disimpan dalam lemari pendingin pada suhu 10°C selama 24 jam. Selanjutnya disentrifugasi dengan kecepatan minimum 12.000 rpm selama 15 menit pada suhu 10°C. Fikosianin dikeringkan menggunakan *freeze dryer* pada suhu -50°C selama 104 jam. Bentuk akhir berupa serbuk kering fikosianin. Sifat optic fikosianin hasil ekstraksi (cairan) diukur menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 615 nm dan 652 nm, nilai *optical density* (OD) yang diperoleh pada masing-masing panjang gelombang digunakan untuk mengetahui konsentrasi fikosianin (PC) dengan menggunakan persamaan Bennet dan Bogorad (1973) yaitu¹⁸

$$PC = \frac{(OD_{615}) - 0,474(OD_{652})}{5,34} \quad (1)$$

dimana PC adalah konsentrasi fikosianin (mg/ml), OD₆₁₅ adalah nilai absorbansi pada panjang gelombang 615 nm, dan OD₆₅₂ adalah nilai absorbansi pada panjang gelombang 652 nm. Uji fluoresens fikosianin dilakukan dengan menggunakan laser violet 405 nm sebagai sumber eksitasi, sedangkan emisi fluoresens diambil dengan menggunakan spektrofluorometer (Ocean Optics).

Sintesis dan karakterisasi nanopartikel TiO₂

Sintesis bubuk nanopartikel TiO₂ dilakukan dengan metode *sol-gel* menggunakan TiCl₄.¹⁹ Mula-mula sebanyak 1 ml TiCl₄ dihidrolisis dengan menambahkan 2 ml H₂SO₄ sambil diaduk selama 30 menit. Selanjutnya campuran dipanaskan sampai membentuk larutan bening. Penambahan amonia ke dalam larutan dilakukan sampai membentuk gel berwarna putih dengan pH 7 sambil tetap diaduk selama 12 jam sampai homogen. Larutan disaring sampai bebas klorida menggunakan larutan AgNO₃ 0,1 M. Endapan putih dikeringkan pada suhu ruang. Selanjutnya digerus sampai halus dan dipanaskan pada tanur dengan suhu 600°C. Bubuk TiO₂ ditetesi dengan asam asetat 3% sambil digerus pada mortar sampai homogen membentuk koloid. Koloid tersebut dilapiskan pada kaca TCO dengan metode *casting* membentuk film, selanjutnya film dikeringkan pada suhu ≥ 400°C selama 2 jam. Bubuk TiO₂ dikarakterisasi menggunakan XRD-GCM EMMA dari sudut

$2\theta = 20^{\circ}$ - 80° , dan analisis morfologi permukaan film menggunakan SEM (*Scanning electron microscope*). Sedangkan karakterisasi sifat optik film TiO_2 menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Ocean Optics).

Pembuatan dan karakterisasi film koloid TiO_2 /fikosianin

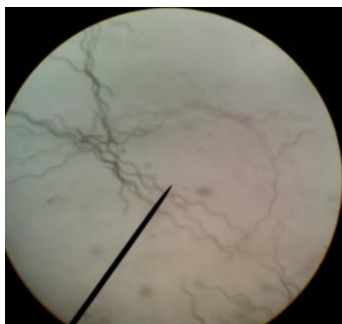
Masing-masing bubuk TiO_2 dan fikosianin ditimbang dengan perbandingan 1:1. Bubuk TiO_2 ditetesi dengan asam asetat 3% sekitar 2 ml sambil digerus dengan mortar membentuk koloid. Kemudian ditambahkan bubuk fikosianin dan ditetesi dengan etanol (5-6 tetes) sambil tetap digerus sampai merata. Setelah homogen, koloid dilapiskan secara merata pada kaca transparan dengan metode *casting*. Film dikeringkan pada suhu ruang kemudian pengukuran sifat optik (absorbansi) dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Ocean Optics). Analisis fotosensitisasi didasarkan pada karakteristik absorpsi film hibrid TiO_2 /fikosianin.

HASIL DAN PEMBAHASAN

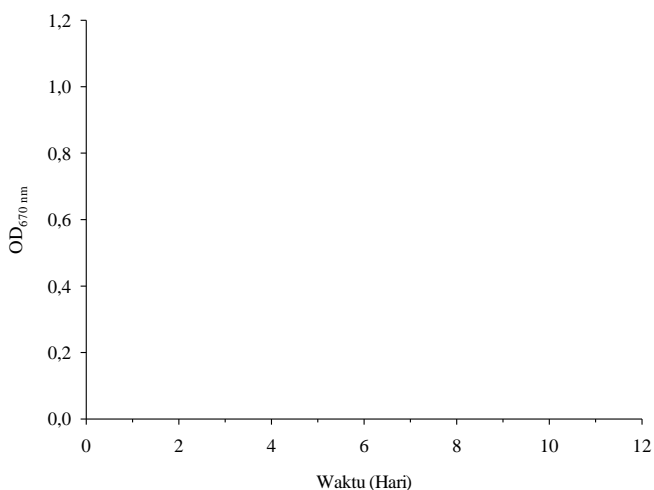
Rendemen fikosianin *S. platensis*

Kultivasi *Spirulina platensis* dilakukan dengan media MT (media teknis modifikasi Hastuti) dengan pemberian aerasi serta intensitas cahaya 3000 lux. Salinitas air laut yang digunakan sebesar 15 ppt. Kandungan garam yang terlalu tinggi dapat menyebabkan inokulum tidak mampu untuk bertahan hidup. Pertumbuhan kultur ditandai dengan perubahan nilai *optical density* (OD) yang meningkat dan mengindikasikan jumlah sel yang semakin padat. Kandungan nutrisi dari media MT yang digunakan berupa nitrogen (berasal dari urea) merupakan salah satu faktor yang memicu pertumbuhan sel.

Bentuk sel berupa benang yang memanjang, filamen berwarna hijau-biru berbentuk silinder dan tidak bercabang (Gambar 1). Pengamatan kepadatan sel dilakukan setiap 24 jam dengan menggunakan spektrofotometer. Kepadatan sel optimum (fase stasioner) pada hari ke-8 dengan nilai OD > 0,5. Pada keadaan tersebut, kultur dapat dipanen dengan menggunakan *nylon mesh*. Gambar 2 memperlihatkan kurva nilai OD biomassa harian.



Gambar 1. Sel fikosianin *Spirulina platensis*.



Gambar 2. Pertumbuhan *S.platensis* pada media MT.

Pemisahan pigmen fikosianin dari biomassa dilakukan melalui proses yang disebut ekstraksi. Proses ekstraksi bertujuan untuk memperoleh ekstrak murni atau ekstrak yang hanya terdiri dari satu komponen tunggal. Ekstraksi dapat dilakukan dengan menggunakan aquades dan bufer posfat. Pada penelitian ini digunakan bufer posfat 10 mM dengan pH 7 dengan cara *organic phase*. Hal ini bertujuan untuk menentukan konsentrasi fikosianin (PC) dan kemurnian fikosianin.²⁰ Inokulum *S.platensis* yang dikultur dari 80 liter dihasilkan berat kering biomassa 10,46 gram dan bobot fikosianin dalam bentuk bubuk kering 5,50 gram. Dengan demikian, berdasarkan bobot kering yang dihasilkan menunjukkan bahwa metode MT cukup optimum untuk menghasilkan fikosianin. Bahan yang digunakan cenderung lebih murah (bahan teknis) serta kultivasi dapat dilakukan di dalam ruangan.

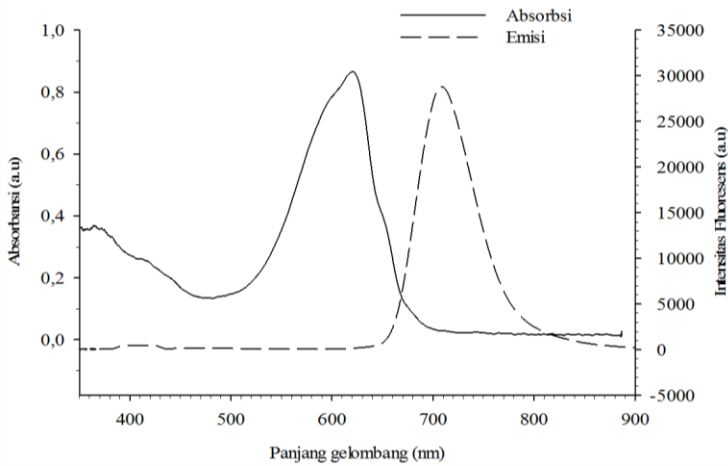
Karakteristik fluoresens fikosianin

Fikosianin adalah penyimpan cadangan nitrogen dan asam amino serta merupakan pigmen fotosintetik utama pada *Spirulina*. Fikosianin merupakan protein yang bersifat larut air yang dapat dibebaskan secara sederhana yaitu oleh penghancuran mekanis, seperti perlakuan pembekuan kemudian dicairkan (*freeze-thaw*). Fikosianin banyak digunakan sebagai pewarna alami untuk bahan pangan dan kosmetik. Keberadaan pigmen fikosianin ini mampu menyerap cahaya tampak.

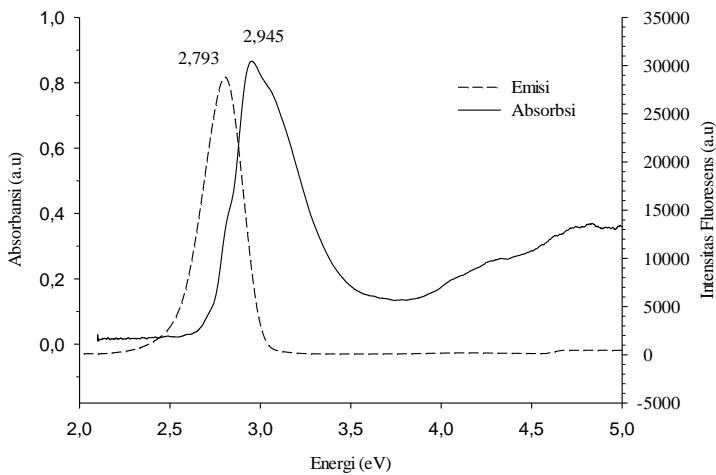
Pigmen fikosianin merupakan kelompok pigmen fikobiliprotein yang dipisahkan menjadi dua kelompok utama berdasarkan warnanya. Kelompok pertama adalah fikoeritrin, yaitu pigmen berwarna merah bila terkena cahaya dan memancarkan cahaya pendar berwarna kuning-oranye. Kelompok kedua adalah fikosianin, yaitu pigmen berwarna biru dan memancarkan cahaya pendar merah kuat. Pigmen ini di *Spirulina* berfungsi sebagai pigmen asesoris yang membantu klorofil sebagai penyerap cahaya pada sistem fotosintesis.²¹ Senyawa organik mampu menyerap cahaya

karena mengandung elektron valensi yang dapat dieksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi, seperti fikosianin.

Gambar 3 memperlihatkan spektrum serapan dan emisi sampel larutan pigmen fikosianin yang diukur dari panjang gelombang 400 nm hingga 700 nm. Pada gambar tampak bahwa karakteristik puncak serapan berada pada wilayah spektrum cahaya tampak (visible). Serapan tertinggi fikosianin berada pada panjang gelombang 619,36 nm yang bersesuaian dengan energi relaksasi 2,94 eV (Gambar 4). Gambar 4 memperlihatkan spektrum serapan (absorpsi) dan emisi (fluoresens) ekstrak fikosianin sebagai fungsi energi foton ($h\nu$). Spektrum emisi tertinggi pada panjang gelombang 708,55 nm yang bersesuaian dengan energi relaksasi 2,79 eV.



Gambar 3. Perbandingan spektrum absorpsi dan emisi fikosianin.

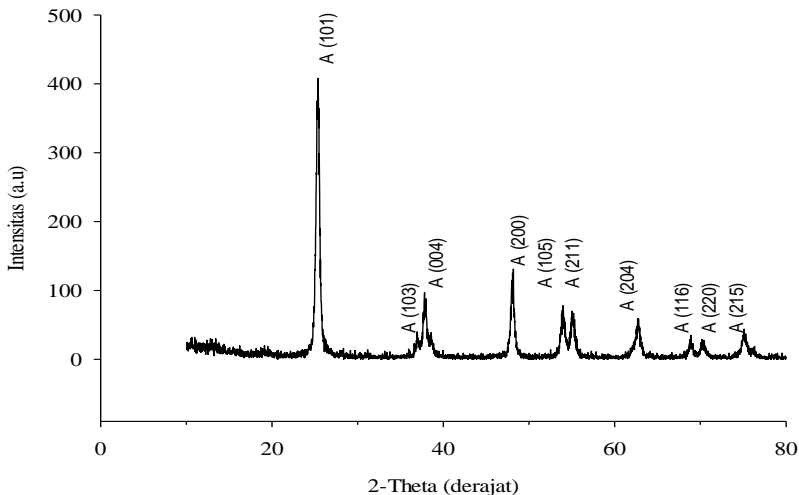


Gambar 4. Plot energi foton ($h\nu$) vs absorbansi dan fluoresens fikosianin

Berdasarkan kurva absorpsi dan emisi, pergeseran Stokes yaitu perbedaan transisi absorpsi dan emisi fikosianin sebesar 0,152 eV. Transisi elektronik merupakan penyebab terjadinya transisi absorpsi tersebut. Lebar spektrum ditentukan oleh transisi elektron dari satu keadaan energi ke keadaan yang lain, serta meliputi beberapa keadaan vibrasi. Peristiwa ini terjadi karena perbedaan energi antara dua keadaan yang berdekatan akibat keadaan vibrasi yang lebih kecil jika dibandingkan dengan keadaan elektroniknya. Kedua karakteristik ini menunjukkan bahwa fikosianin mampu menyerap cahaya yang datang serta memancarkan kembali cahaya yang diterima. Hal ini merupakan salah satu karakteristik pigmen yang cocok digunakan sebagai sensitiser dalam sel surya jenis DSSC.

Analisis difraksi sinar-X TiO₂

Pola difraksi sinar-X sampel TiO₂ disajikan pada Gambar 5. Berdasarkan pola difraksi tersebut, tampak bahwa fase kristal yang muncul untuk sampel TiO₂ dengan pemanasan 600°C hanya anatase, semua puncak muncul dengan jelas pada sudut difraksi anatase. Puncak anatase tertinggi pada sudut $2\theta = 25,33^\circ$ yang bersesuaian dengan bidang (101) (JCPDS 21-1272). Pada suhu kalsinasi 600°C hanya terdapat satu jenis fase yang muncul disebut fase tunggal (*single phase*), karena tidak terdapat puncak difraksi lain (pengotor).



Gambar 5. Pola difraksi sinar-X pada TiO₂ fase anatase (A) dengan suhu kalsinasi 600°C.

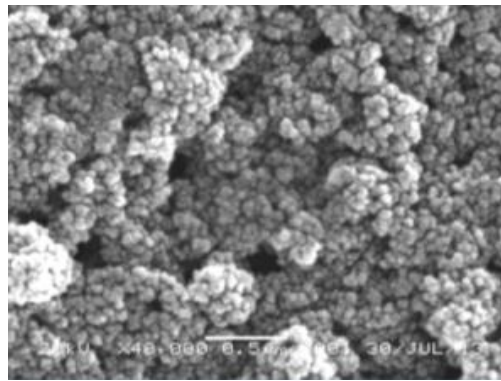
Ukuran kristal sampel TiO₂ dihitung dengan persamaan Debye-Scherrer, yaitu

$$\sigma = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

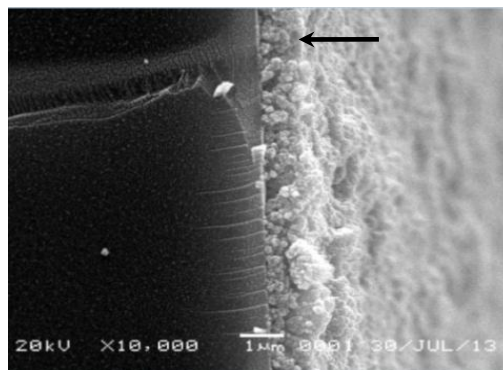
dengan σ adalah ukuran kristal, λ adalah panjang gelombang sumber sinar-X (Cu K α adalah 0,154059). Nilai β yang digunakan adalah setengah nilai puncak difraksi (dalam radian), nilai puncak maksimum disebut FWHM (*full width at half maximum*) dan θ adalah sudut difraksi Bragg. Dari hasil perhitungan diperoleh ukuran kristal rata-rata TiO₂ yaitu 49,30 nm. Ukuran kristal TiO₂ dipengaruhi oleh suhu kalsinasi karena adanya proses *sintering* yaitu peningkatan suhu akibat adanya energi tambahan pada material tersebut berupa energi panas. Energi panas menyebabkan material-material tersebut memiliki energi lebih untuk memperbesar ukuran kristal melalui proses difusi antar partikel-partikel TiO₂. Suhu kalsinasi yang semakin meningkat akan merubah ikatan interatomik di dalam partikel dan merusak ikatan -OH, sehingga menjadi semakin tumbuh membesar.

Morfologi TiO₂

Bentuk morfologi permukaan film TiO₂ yang dikalsinasi pada kalsinasi 600°C dapat diamati melalui citra SEM seperti tampak pada Gambar 6, dengan pembesaran 40.000 kali. Ukuran butir partikel TiO₂ adalah 44,91 nm dengan ketebalan film sebesar 328,57 nm. Berdasarkan citra SEM tampak terjadi penggumpalan (aglomerasi) sehingga partikel-partikel TiO₂ membentuk kesatuan dan menambah ukuran partikel.



(a)



(b)

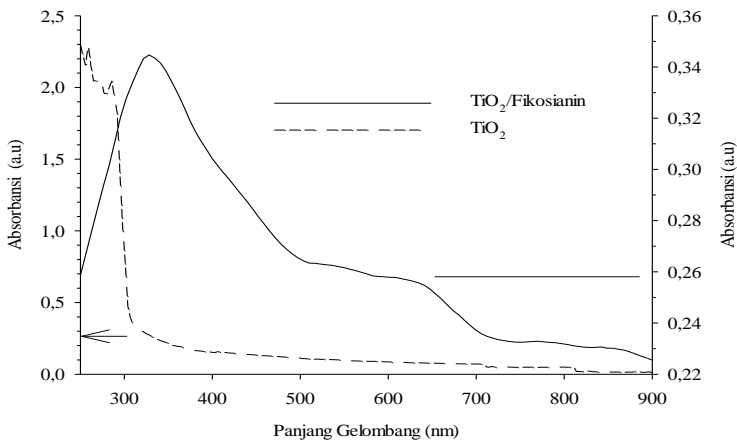
Gambar 6. Citra SEM permukaan (a) dan ketebalan (b) film TiO₂ dengan kalsinasi 600°C.

Pada suhu 600°C belum terlihat batas antar butir dengan jelas karena permukaan yang hampir seragam dan rapat sehingga permukaan film terlihat rata dan membentuk pori. Keberadaan pori sangat mendukung dalam perakitan sel surya agar lebih banyak dye terjerap, sehingga semakin banyak jumlah elektron yang dapat tereksitasi untuk meningkatkan performa sel surya.

Sifat Optik Film Hibrid TiO₂/Fikosianin

Pigmen fikosianin merupakan kelompok pigmen fikobiliprotein yang dipisahkan menjadi dua kelompok utama berdasarkan warnanya. Kelompok pertama adalah fikoeritrin, yaitu pigmen berwarna merah bila terkena cahaya dan memancarkan cahaya pendar berwarna kuning-oranye. Kelompok kedua adalah fikosianin, yaitu pigmen berwarna biru dan memancarkan cahaya pendar merah kuat. Pigmen ini di *Spirulina* berfungsi sebagai pigmen asesoris yang membantu klorofil sebagai penyerap cahaya pada sistem fotosintesis.²¹

Gambar 7 memperlihatkan kurva serapan optik untuk film TiO₂ dan film hibrid TiO₂/fikosianin. Tampak bahwa film hibrid memiliki pita serapan yang jauh lebih lebar dibandingkan film TiO₂ saja. Salah satu tujuan fotosensitisasi adalah memperlebar pita serapan sehingga lebih banyak foton tampak (visible) yang dapat diserap. Karakteristik lain yang diperlukan pada fotosensitisasi adalah kesesuaian tingkat-tingkat energi antara bahan semikonduktor dengan fotosensitizer.



Gambar 7. Daerah spektrum absorpsi film TiO₂ dan film hibrid TiO₂/fikosianin.

Serapan film TiO₂ sekitar 300 nm sedangkan serapan film hibrid TiO₂/fikosianin melebar dari 300 nm sampai 700 nm atau hampir meliputi seluruh spektrum tampak. Dengan demikian, pelebaran spektrum serapan film hibrid TiO₂/fikosianin sangat dipengaruhi oleh fikosianin. Fikosianin berperan sebagai sensitiser, karena keberadaan fikosianin pada film tersebut mampu berikatan dengan TiO₂ serta diharapkan menyerap lebih

banyak jenis cahaya tampak dari matahari yang datang ketika diiluminasi. Semakin banyak cahaya yang terserap sehingga semakin banyak pula elektron yang di transfer dari level LUMO ke pita konduksi TiO₂. Hal ini menyebabkan kuantitas transfer elektron makin meningkat sehingga efisiensi sel surya yang dihasilkan juga semakin meningkat. Luas daerah spektrum absorpsi yang semakin meningkat mengindikasikan bahwa semakin baik untuk aplikasi sel surya.

SIMPULAN

Fikosianin yang diekstraksi dari mikroalga *Spirulina platensis* memperlihatkan daerah absorpsi dan emisi berada pada daerah cahaya tampak (visible). Jenis fikosianin tersebut adalah C-fikosianin sehingga menyerap kuat pada panjang gelombang kuning dan orange serta memancarkan cahaya pendar merah. Fikosianin yang terjerap pada permukaan TiO₂ mampu menyerap panjang gelombang tampak sehingga memperlebar daerah serapan akibatnya meningkatkan jumlah elektron yang tereksitasi ke pita konduksi TiO₂. Berdasarkan karakteristik tersebut diketahui bahwa fikosianin merupakan salah satu pigmen yang dapat dijadikan sebagai dye *sensitizer* dalam pembuatan sel surya jenis DSSC.

DAFTAR PUSTAKA

1. Fahlman M, Salaneck WR.. Surface and interfaces in polymer-based electronic. *J. Surface Sci* 2002; 500: 904-922.
2. Wei D. Dye Sensitized Solar Cells. *Int.J. Molecular Sci* 2010; 11:1103-1113.
3. Grätzel M. Dye-sensitized solar cells. *J.Photochem Photobiol* 2003; 4:145–153.
4. Martinez ARH, Estevez M, Vargas S, Quintanilla F, Rodriguez R. 2012. Natural pigment based dye sensitized solar cells. *J.Appl. Research and Technology*. 1(1): 38-47.
5. Cherepy NJ, Smestad GP, Gratzel M, Zhang JZ. Ultrafast electron injection: implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocyanin dye-sensitized TiO₂ nanocrystalline electrode. *J.Phys Chem*. 101: 9342-9351.
6. Dai Q, Rabani J. Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by anthocyanin dyes. *J.Photochem Photobiol A: Chem* 2002; 148 : 17–24.
7. Mabrouki M, Oueriagli A, Outzourhit A, Ameziane EL, Hotchandani S, Leblanc RM. Dark signals and photovoltaic properties of Al/chlorophyll a/Ag cells. *Phys Stat Sol*. 2002; 191(1): 345–354.
8. Yamazaki E, Murayama M, Nishikawa N, Hashimoto N, Shoyama M, Kurita O. Utilization of natural carotenoids as photosensitisers for dye-sensitized solar cells. *Sol energy* 2007; 81: 512–516.
9. Chang H, Lo YJ. Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells. *J.Sol Energy* 2010; 84: 1833–1837.

10. Doust AB, Wilk KE, Curmi PMG, Scholes GD. The photophysics of cryptophyte light-harvesting. *J.Photochem and Photobiol A: Chemist* 2006; 184: 1–17.
11. Maddu A, Zuhri M, Irmansyah. Penggunaan ekstrak antosianin kol merah sebagai fotosensitiser pada sel surya TiO₂ nanokristal tersensitisasi dye. *Makara Teknol* 2007; 11(2): 78-84.
12. Kathiravana A, Chandramohan M, Renganathan R, Sekar S. Photoinduced electron transfer from phycoerythrin to colloidal metal semiconductor nanoparticles. *Spectrochim Acta Part A* 2009; 72: 496–501.
13. Calogero G, Marco GD, Cazzanti S, Caramori S, Argazzi R, Carlo AD, Bignozzi CA. Efficient dye-sensitized solar cells using red turnip and purple wild sicilian prickly pear fruits. *Int.J.Mol Sci.* 2010; 11: 254-267.
14. 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 : 188-194.
15. Hall DO, Rao KK. Photosynthesis Sixth Edition. United Kingdom at the University Press, Cambridge, 1999. hlm 40-47.
16. Kathiravan A, Renganathan R. Photosensitization of colloidal TiO₂ nanoparticles with phycocyanin pigment. *J.Colloid Interf.Sci.* 2009; 335: 196–202.
17. Lorenz RT. Quantitative analysis of C-phycocyanin from *Spirulina pasifica* (low temperature method). *Arch Microbiol* 1998; 120:155-159.
18. Bennet A, Bogoard L. Complementary chromatic adaptation in a filamentous blue-green. *J.Cell Biol* 1973; 58: 419-435.
19. Wenbing L, Zeng T. Preparation of TiO₂ anatase nanocrystals by TiCl₄ hydrolysis with additive H₂SO₄. *PLoS ONE* 2011; 6: 1-6.
20. Silveira ST, Burkert JFM, Costa JAV, Burkert CAV, Kalil SJ. Optimization of phycocyanin extraction from *Spirulina platensis* using factorial design. *Bioresource Technol* 2007; 98 : 1629–1634.
21. Ó Carra P, Ó hEocha C. *Algal Biliproteins and Phycobilins*. Goodwin TW, editor. 1976. *C Biochem Plant Pigments*. London: Academic press inc, 1976. hlm 328-371.