

Prestasi Pemangkin Pt/rGO Menggunakan Teknik Susunan Berlapis untuk Elektrod Lawan bagi Sel Suria Terpeka Pewarna

(Catalytic Performance of Pt/rGO using Stacked Layer Technique for DSSC Counter Electrode)

Aisyah Bolhan^a, Norasikin Ahmad Ludin^{*}, Najah Syahirah Mohd Nor^a, Mohd Adib Ibrahim^a, Suhaila Sepeai^a,
Mohd Asri Mat Teridi^a, Kamaruzzaman Sopian^a & Azami Zaharim^b

^aSolar Energy Research Institute (SERI), Research Complex, Universiti Kebangsaan Malaysia, Malaysia

^bFundamental Studies of Engineering Unit, Faculty of Engineering and Built Environment, Universiti Kebangsaan Malaysia

^{*}Corresponding author: sheekeen@ukm.edu.my

Received 1 August 2018, Received in revised form 5 October 2018

Accepted 30 January 2019, Available online 30 April 2019

ABSTRACT

The stacked layer technique of platinum (Pt) and reduce graphene oxide (rGO) counters electrode thin film fabricated by using doctor blade method was prepared. The first layer with direct intact on fluorine doped tin oxide (FTO) glass substrate was graphene thin film and second layer on top of graphene layer was Pt thin film. X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM) were performed on the thin films to determine the formation of crystallite structure and the surface roughness of the thin films, respectively. The crystallite size was determined from XRD data and it shows that Pt/rGO-10 thin film has the suitable crystal size for a better catalytic activity. As for surface roughness analysis from AFM images, Pt and Pt/rGO thin films exhibit the rougher surface compared to rGO thin film. The thin films were further analysed using field emission scanning electron microscopy (FESEM) to observe the adhesion of Pt and rGO on FTO glass substrate in nanoscale image. The catalytic activity of each thin film was measured by cyclic voltammetry (CV). The Pt/rGO counter electrode of 10 μ l aqueous graphene oxide denoted as Pt/rGO-10 has high catalytic activity compare to Pt. The Pt/rGO-10 recorded the highest current density at -3.075 mA/cm² indicate a high catalytic activity at the counter electrode. Thus, Pt/rGO-10 counter electrode thin film deemed as comparable to conventional counter electrode material which is Pt. Therefore, Pt/rGO-10 counter electrode is expected to improve the performance of Dye-sensitized solar cell.

Keywords: Counter Electrode; Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC); Graphene; Stacked Layer

ABSTRAK

Filem nipis elektrod lawan platinum (Pt) dan grafina oksida terturun (rGO) dengan teknik susunan berlapis dihasilkan dengan menggunakan kaedah "doctor blade". Lapisan pertama dengan perlekatan secara langsung pada substrat kaca yang bersalut timah oksida terdop fluorin (FTO) adalah filem nipis grafina dan lapisan kedua di atas lapisan grafina adalah filem nipis Pt. Ujikaji dengan menggunakan pembelauan sinar-X (XRD) dan spektroskopi daya atom (AFM) masing-masing telah dijalankan ke atas filem-filem nipis untuk menentukan pembentukan struktur hablur dan kekasaran permukaan filem nipis. Saiz hablur ditentukan dari data XRD dan menunjukkan bahawa filem nipis Pt/rGO-10 mempunyai saiz hablur yang bersesuaian untuk aktiviti pemangkin yang lebih baik. Bagi analisis kekasaran permukaan dari imej AFM, filem-filem nipis Pt dan Pt/rGO mempamerkan permukaan yang lebih kasar berbanding filem nipis rGO. Filem-filem nipis tersebut kemudiannya dianalisis menggunakan mikroskop elektron imbasan pancaran medan (FESEM) untuk memerhatikan perlekatan filem nipis Pt dan rGO ke atas substrat kaca FTO dalam imej berskala nano. Aktiviti pemangkin setiap filem nipis diukur menggunakan kitaran voltammetri (CV). Elektrod lawan Pt/rGO yang mengandungi 10 μ l cecair grafina oksida disimbolkan sebagai Pt/rGO-10 mempunyai aktiviti pemangkin yang lebih tinggi berbanding Pt. Filem nipis Pt/rGO-10 mencatatkan ketumpatan arus tertinggi pada -3.075 mA/cm² yang menunjukkan aktiviti pemangkin yang tertinggi pada elektrod lawan. Maka, filem nipis elektrod lawan Pt/rGO dianggap setanding dengan bahan konvensional elektrod lawan iaitu Pt. Oleh itu, elektrod lawan Pt/rGO-10 dijangka dapat meningkatkan prestasi sel suria terpeka pewarna.

Kata kunci: Elektrod Lawan; Sel Suria Terpeka Pewarna (DSSC); Grafina; Susunan Berlapis

Sel suria terpeka pewarna (DSSC) telah menarik banyak perhatian di kalangan penyelidik sebagai salah satu daripada sel suria generasi baru disebabkan oleh kos yang rendah, proses pembuatan yang mudah dan berkecekapan tinggi. DSSC terdiri daripada beberapa bahagian yang penting seperti fotoanod, elektrod lawan, pewarna dan elektrolit. Elektrod lawan DSSC secara konvensional diperbuat daripada platinum (Pt). Elektrod lawan Pt akan memangkin proses redok terturun dan mengumpul elektron dari litar luaran kepada elektrolit iodida. Oleh itu, bahan untuk elektrod lawan haruslah mempunyai luas permukaan spesifik yang tinggi bagi meningkatkan aktiviti pemangkin. Selain itu, bahan konduktor elektrik yang baik dan stabil secara kimia diperlukan untuk mengelak filem nipis elektrod lawan dari terhakis kerana elektrolit iodida (Kang et al. 2016; Kouhnavard et al. 2015). Risiko terhadap kakisan Pt oleh spesies redoks dalam elektrolit telah menghalang DSSC digunakan dalam sistem berskala besar. Terdapat beberapa kajian yang telah dijalankan sebagai alternatif kestabilan kakisan elektrod lawan dalam DSSC seperti bahan bukan organik (Jiang et al. 2010), polimer berkonduksian (Huo et al. 2016) dan bahan-bahan karbon (Chen & Shao 2016). Bahan karbon adalah bahan alternatif yang menarik untuk menggantikan Pt kerana kos yang rendah, kekonduksian elektrik yang tinggi, aktiviti elektrokimia pemangkin yang baik dan stabil secara kimia (Madzaki et al. 2018). Antara bahan-bahan karbon yang telah berjaya digunakan adalah karbon hitam (Liu et al. 2017), nanotiub karbon (Park et al. 2012), karbon teraktif (Fajar & Endarko 2017) dan grafin (Kim et al. 2017).

Grafin mula-mula ditemui secara tidak sengaja pada tahun 2004 oleh dua ahli sains Rusia, Andre Geim dan Kostya Novoselov. Kedua-dua saintis ini bermain dengan kepingan grafit dengan mengupas lapisan-lapisan grafit menggunakan pita *Scotch* untuk menyiasat sifat-sifat elektrik grafit (Novoselov et al. 2004). Lapisan grafin yang paling nipis dengan ketebalan satu lapisan atom telah ditemui. Secara umum, grafin mempunyai beberapa sifat yang menakjubkan seperti konduktor elektrik yang baik, kestabilan haba, mobiliti elektron yang tinggi, fleksibel secara mekanikal dan lutsinar (Aïssa et al. 2015; Dobrzański et al. 2015). Sejak itu, kajian terhadap aplikasi grafin telah menarik minat penyelidik. Grafin berjaya menjadi bahan yang terpenting dan berguna dalam aplikasi peranti nanoelektronik, peranti bio, optik, penderia, fotovolt dan lain-lain (Aïssa et al. 2015). Penemuan grafin membantu memajukan teknologi fotovolt di mana salah satu teknologi peranti fotovolt yang menyerlah adalah DSSC. Terdapat kajian yang menggunakan grafin dan Pt sebagai elektrod lawan dalam DSSC dengan kaedah pes dan kajian tersebut melaporkan elektrod lawan grafin-Pt yang dihasilkan dapat menandingi elektrod lawan Pt yang lazim digunakan di dalam DSSC (Hoshi et al. 2014). Selain itu, Kim dan kumpulan penyelidikannya melaporkan kecekapan DSSC menggunakan elektrod lawan daripada kepingan grafin dan

nanozarah aurum adalah lebih tinggi daripada elektrod lawan Pt (Kim et al. 2017).

Dalam gerak kerja DSSC, peranan grafin sebagai filem nipis elektrod lawan sangat membantu memastikan kestabilan peranti DSSC kerana sifat grafin yang tidak terhakis terhadap elektrolit iodida. Tambahan pula, grafin yang berbentuk seperti sarang lebah dengan struktur kepingan nano dua dimensi, mempunyai ikatan kovalen atom karbon yang kuat menjadikan grafin bahan yang nipis dan kuat (Sood et al. 2015). Oleh itu, ciri-ciri tersebut sesuai untuk digunakan sebagai filem nipis pada elektrod lawan DSSC. Grafin yang mempunyai luas permukaan yang lebih tinggi berbanding Pt, berupaya dalam meningkatkan aktiviti pemangkin elektrod lawan yang diperlukan semasa proses redok dan mengurangkan rintangan pemindahan cas (R_{CT}) (Hoshi et al. 2014; Satapathi et al. 2014). Luas permukaan grafin yang tinggi secara amnya di dominasi oleh keliangan meso. Liang meso yang kecil (2 – 10 nm) menyumbang kepada luas permukaan spesifik yang tinggi manakala liang meso yang besar (10 – 50 nm) dapat memberi kesan terhadap penurunan nilai R_{CT} (Wu et al. 2017). Grafin juga memiliki sifat konduktor elektrik seperti besi yang disebabkan oleh nilai jurang jalur grafin adalah 0 eV (Lanzara 2015). Namun demikian, kekonduksian grafin yang lebih rendah berbanding Pt menyebabkan penggunaan Pt diperlukan bagi meningkatkan tahap kekonduksian elektrik elektrod lawan.

Aktiviti pemangkin elektrod lawan daripada bahan berasaskan grafin dapat ditingkatkan apabila menggunakan grafin oksida terturun (rGO) dengan melalui proses pengoksidaan dan penurunan grafin tanpa menjejaskan kekonduksiannya (Gao et al. 2013). Bahan elektrod lawan yang digunakan dalam kajian ini adalah rGO yang dihasilkan daripada grafin oksida (GO) tersepuhlingapan untuk menyingkirkan kumpulan fungsian beroksida. Terdapat banyak kajian elektrod lawan DSSC yang terkini dilaporkan berjaya meningkatkan aktiviti pemangkin dengan menggunakan bahan berasaskan rGO melalui kaedah secara terma (Paranthaman et al. 2018), kimia (Murali et al. 2018), elektrokimia (Ghasemi et al. 2017), dan fototerma (Nagavolu et al. 2016).

Kajian ini bertujuan untuk meningkatkan prestasi aktiviti pemangkin dengan pengoptimuman jumlah rGO sebagai filem nipis lapisan pertama dan Pt dijadikan sebagai lapisan filem nipis kedua pada elektrod lawan DSSC. Kajian ini akan memfokuskan jumlah optimum rGO serta kesesuaian fabrikasi elektrod lawan menggunakan teknik susunan berlapis. Pencirian fizikal filem nipis pada elektrod lawan ditentukan dengan menggunakan teknik belauan sinar-X (XRD), spektroskopi daya atom (AFM) dan mikroskop elektron imbasan pancaran medan (FESEM), masing-masing bagi menentukan saiz hablur, kekasaran permukaan dan struktur filem nipis dalam imej berskala nano. Elektrod lawan yang disediakan melalui teknik susunan berlapis dipasang bersama komponen-komponen lain seperti fotoanod, pewarna dan elektrolit untuk menghasilkan DSSC. Prestasi aktiviti elektrokimia pemangkin bagi DSSC yang lengkap dapat

ditentukan dengan menggunakan kaedah kitaran voltametri khususnya pada nilai ketumpatan arus puncak redoks.

METODOLOGI

BAHAN DAN PERALATAN

Grafina oksida berakua dan pes platinum PT-1 (Dyesol-Australia) adalah bahan-bahan untuk penyediaan filem nipis elektrod lawan. Substrat yang digunakan adalah $8 \Omega \text{ cm}^{-2}$ (FTO Tec 8) timah oksida terdop fluorin (FTO) komersial (Dyesol-Australia). Iodolyte, AN-50 digunakan sebagai elektrolit untuk larutan iodida/triiodida bagi analisis kitaran voltametri (CV). Pita pelekat *Scotch* digunakan untuk kaedah *doctor blade*. Titanium dioksida (TiO_2) (WER2-0, Solaronix) digunakan sebagai filem nipis fotoanod yang direndam dalam pewarna N719 (Dyesol-Australia).

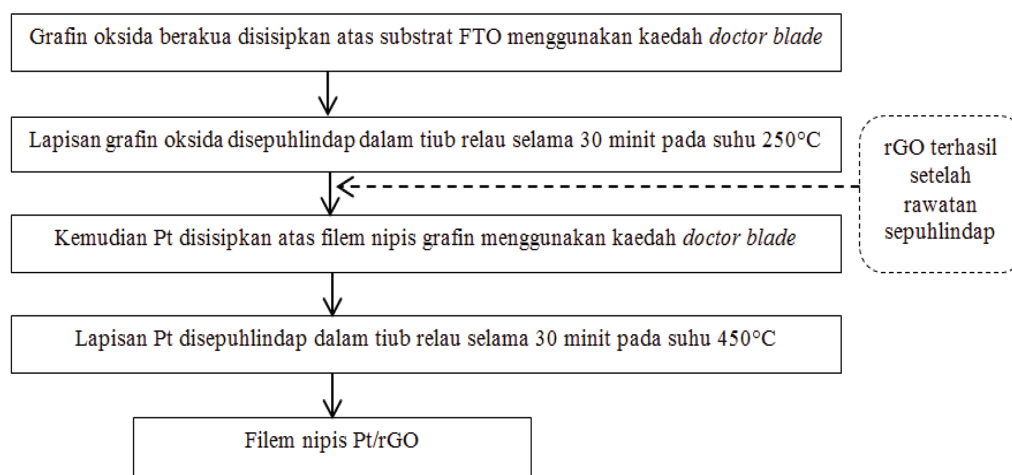
KAEDAH PENYEDIAAN FILEM NIPIS Pt/RGO ELEKTROD LAWAN

Filem nipis elektrod lawan disediakan dengan menggunakan teknik lapisan demi lapisan. Lapisan pertama ialah rGO yang dihasilkan dari grafina oksida berakua dengan kepekatan 4 mg/ml setelah rawatan penyepuhlindapan dan lapisan

kedua ialah pes platinum PT-1. Kedua-dua lapisan filem nipis tersebut disediakan dengan menggunakan kaedah *doctor blade* dan disepuhlindap selama 30 minit dengan ketebalan kedua-dua lapisan mengikut tebal pita *Scotch*. Lapisan grafina oksida disepuhlindap pada suhu 250°C dan 450°C untuk Pt. Jumlah rGO yang berbeza digunakan dalam kajian ini bagi menentukan aktiviti pemangkin yang optimum dan komposisi elektrod lawan yang disediakan adalah seperti yang ditunjukkan dalam Jadual 1. Rajah 1 menunjukkan carta alir kaedah penyediaan filem nipis Pt/rGO elektrod lawan. DSSC yang lengkap dibina dengan menggabungkan elektrod lawan yang disediakan bersama komponen-komponen lain seperti fotoanod, pewarna dan elektrolit.

JADUAL 1. Komposisi filem nipis elektrod lawan Pt/rGO

Elektrod Lawan	Pt	rGO
Pt	ü	–
rGO	–	ü
Pt/rGO-1	ü	1 μl
Pt/rGO-5	ü	5 μl
Pt/rGO-10	ü	10 μl
Pt/rGO-15	ü	15 μl

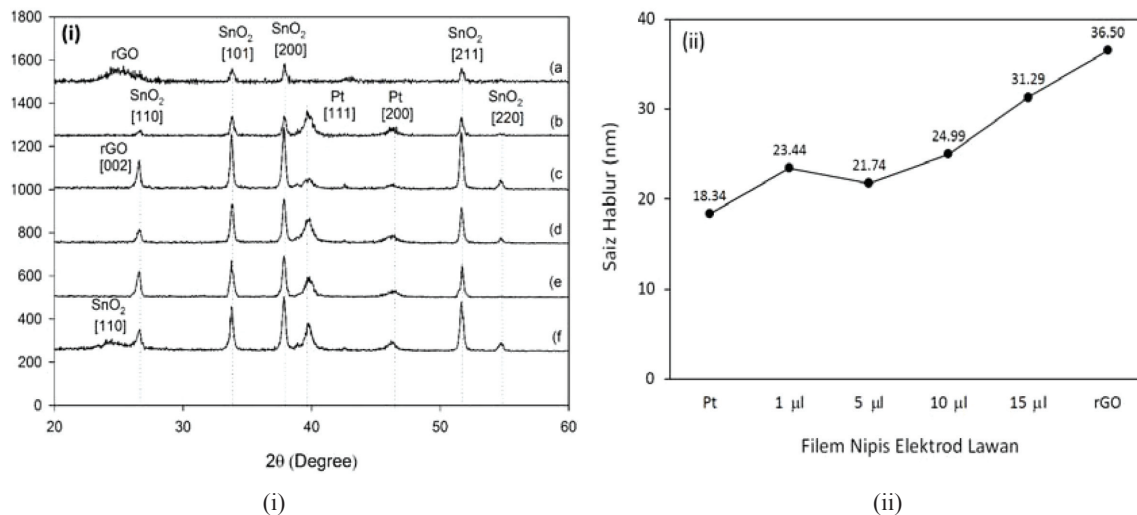


RAJAH 1. Persediaan filem nipis elektrod lawan Pt/rGO

HASIL DAN PERBINCANGAN

Filem-filem nipis elektrod lawan rGO, Pt, Pt/rGO-1, Pt/rGO-5, Pt/rGO-10 dan Pt/rGO-15 dianalisa menggunakan XRD seperti yang diilustrasikan dalam Rajah 2(i). Puncak pembelauan 33.72° , 37.96° dan 51.74° adalah sepadan dengan satah hkl [101], [200] dan [211] iaitu fasa hablur substrat FTO. Rajah 2a adalah spektrum XRD filem nipis bagi rGO. Kewujudan puncak lebar yang dapat dilihat pada sudut $2\theta = 24^\circ$ menyatakan pembentukan grafina oksida terturun selepas rawatan penyepuhlindapan ke atas grafina oksida berakua. Rajah 2 (ii) menunjukkan spektrum XRD bagi filem nipis Pt, dimana puncak pembelauannya pada 39° and 46° masing-masing dimiliki oleh satah [111] dan [200] dengan

nombor JCPDS adalah 03-065-2868. Hal ini membuktikan pembentukan Pt berzarah nano dengan struktur kubus berpusat muka. Spektrum XRD Pt/rGO-1, Pt/rGO-5, Pt/rGO-10 dan Pt/rGO-15 masing-masing dalam Rajah 2 (c), (d), (e) dan (f) menunjukkan kehilangan puncak lebar rGO manakala puncak lain yang muncul sekitar 26.48° merujuk kepada satah hkl [002] karbon yang berstruktur heksagon dengan nombor JCPDS iaitu 03-065-6212. Kemunculan puncak lain sekitar $2\theta = 26.48^\circ$ adalah disebabkan oleh penyingkiran kumpulan oksida yang utama COOH selepas proses penyepuhlindapan kedua pada suhu 450°C . Kehilangan kumpulan oksida tersebut secara lazimnya berlaku di dalam julat suhu $180\text{--}600^\circ\text{C}$ yang memberi kesan ke atas pengurangan jarak antara lapisan karbon (d_{002}) dan kelebaran puncak penuh pada separa



RAJAH 2. (i) Belauan sinar-X bagi filem nipis a) rGO, b) Pt, c) Pt/rGO-1, d) Pt/rGO-5, e) Pt/rGO-10, dan f) Pt/rGO-15, dan (ii) saiz hablur untuk filem nipis elektrod lawan

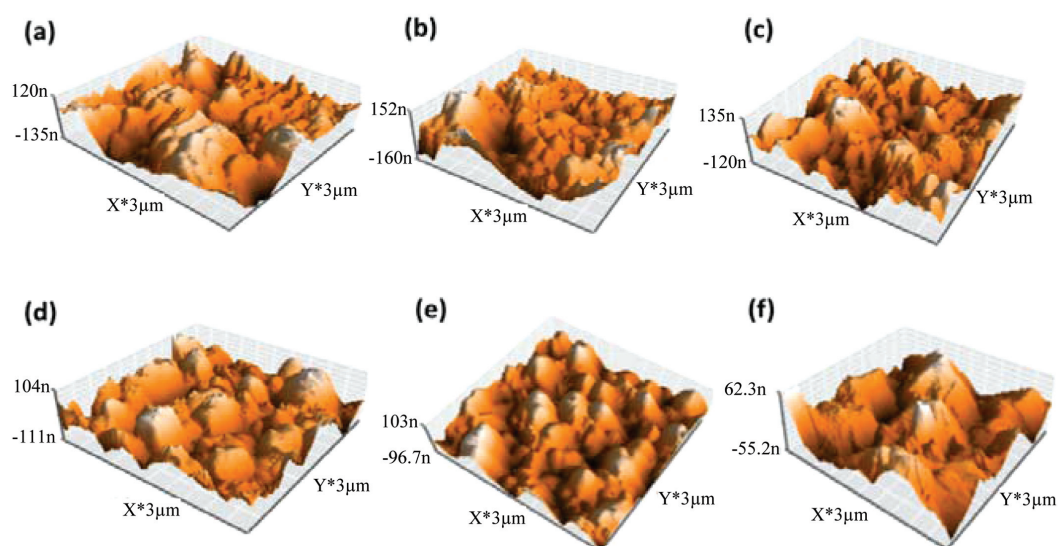
maksimum (FWHM) (Huh, 2010). Saiz hablur filem nipis dapat ditentukan menggunakan persamaan Debye Scherrer seperti dalam (1)

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Merujuk kepada persamaan (1), D adalah saiz hablur, λ adalah panjang gelombang sinaran tuju, β adalah kelebaran puncak penuh pada separa maksimum (FWHM) dan θ adalah sudut pembelauan kosinus. Saiz hablur yang diperolehi untuk setiap elektrod lawan direkodkan dalam bentuk graf seperti yang ditunjukkan pada Rajah 2(ii). Peningkatan saiz hablur dapat dilihat dengan peningkatan jumlah rGO dalam filem nipis. Peningkatan saiz hablur ini adalah disebabkan oleh perlekatan hablur Pt pada permukaan dan pinggir rGO yang menghasilkan penukleusan dan seterusnya meningkatkan struktur hablur pada helaian 2-D grafin (Azarang et al. 2014). Saiz hablur yang diperolehi dapat menentukan kehadiran kawasan permukaan aktif pada filem nipis dan aktiviti pemangkin dapat ditingkatkan dengan filem nipis yang mempunyai saiz hablur yang kecil (Sebastián et al. 2014). Rajah 2(ii) menunjukkan elektrod lawan Pt/rGO-5 mempunyai saiz hablur yang terkecil berbanding elektrod lawan yang lain. Namun begitu, elektrod lawan Pt/rGO-10 menunjukkan prestasi aktiviti pemangkin yang lebih baik. Hal ini berkemungkinan disebabkan oleh saiz hablur yang diperolehi daripada data elektrod lawan Pt/rGO-5 tidak dapat memberikan prestasi aktiviti pemangkin yang baik kerana saiz hablur yang bersesuaian bagi aktiviti pemangkin adalah bergantung kepada beberapa ciri iaitu struktur atom, ketebalan filem dan stuktur liang bagi bahan elektrod lawan (Kwon et al. 2013). Saiz hablur yang diperolehi dalam kajian ini adalah setanding dengan kajian lain yang menggunakan filem nipis karbon hitam sebagai elektrod lawan di mana saiz hablur yang diperolehi dalam kajian tersebut adalah 20 nm yang memberi nilai kecekapan sebanyak 7.2% (Kim & Rhee 2012).

Filem nipis elektrod lawan di analisis menggunakan AFM bagi mengkaji morfologi kekasaran permukaan filem-filem nipis. Rajah 3 adalah imej AFM bagi filem-filem nipis Pt/rGO pada berlainan jumlah rGO, filem nipis bagi Pt dan filem nipis rGO sahaja. Imej AFM bagi kesemua filem nipis Pt/rGO tidak mempunyai perbezaan yang ketara jika dibandingkan dengan Pt. Hal ini disebabkan oleh jumlah rGO yang digunakan dalam kajian ini adalah kecil iaitu dalam skala mikro; 1 μl, 5 μl, 10 μl dan 15 μl. Bagi filem nipis rGO pula, kekasaran permukaan filem nipis kelihatan tidak ketara berbanding filem nipis yang lain. Ini berkait rapat dengan saiz hablur rGO yang terbesar seperti yang telah ditunjukkan dalam Rajah 2(ii).

Nilai kekasaran permukaan filem-filem nipis elektrod lawan adalah seperti yang disenaraikan dalam Jadual 2 di mana nilai kekasaran permukaan dari Pt/rGO-1 hingga Pt/rGO-15 menurun dengan pertambahan jumlah rGO. Penurunan nilai kekasaran ini adalah disebabkan oleh kehilangan kumpulan fungsian karboksil pada satah tapak rGO (Gupta et al. 2016). Prestasi pemangkin elektrod lawan DSSC dapat dikaitkan dengan analisis kekasaran permukaan di mana permukaan yang kasar bagi elektrod lawan dapat menyediakan kawasan aktif tindakbalas redoks yang lebih banyak (Kouhnavard et al. 2016). Kawasan aktif atau luas permukaan yang tinggi menyebabkan elektrod lawan lebih mudah bertindak balas dengan elektrolit dan seterusnya meningkatkan aktiviti pemangkin dan kecekapan DSSC yang tinggi dapat dihasilkan. Kekasaran permukaan dalam Rajah 3 dapat membuktikan bahawa aktiviti pemangkin bagi filem-filem nipis elektrod lawan Pt/rGO adalah lebih tinggi berbanding filem nipis rGO sahaja. Hal ini juga dapat dibuktikan dengan nilai ketumpatan arus yang direkod melalui analisis kitaran voltametri (CV) adalah lebih tinggi bagi filem-filem nipis Pt/rGO jika dibandingkan dengan filem nipis rGO sahaja. Kajian ini juga menemukan bahawa kekasaran permukaan bagi elektrod lawan yang mengandungi jumlah rGO sebanyak 10 μl adalah kekasaran permukaan optimum untuk mencapai aktiviti pemangkin yang tertinggi dalam DSSC.



RAJAH 3. Imej AFM untuk filem nipis a) Pt/rGO-1, b) Pt/rGO-5, c) Pt/rGO-10, d) Pt/rGO-15, e) Pt, dan f) rGO

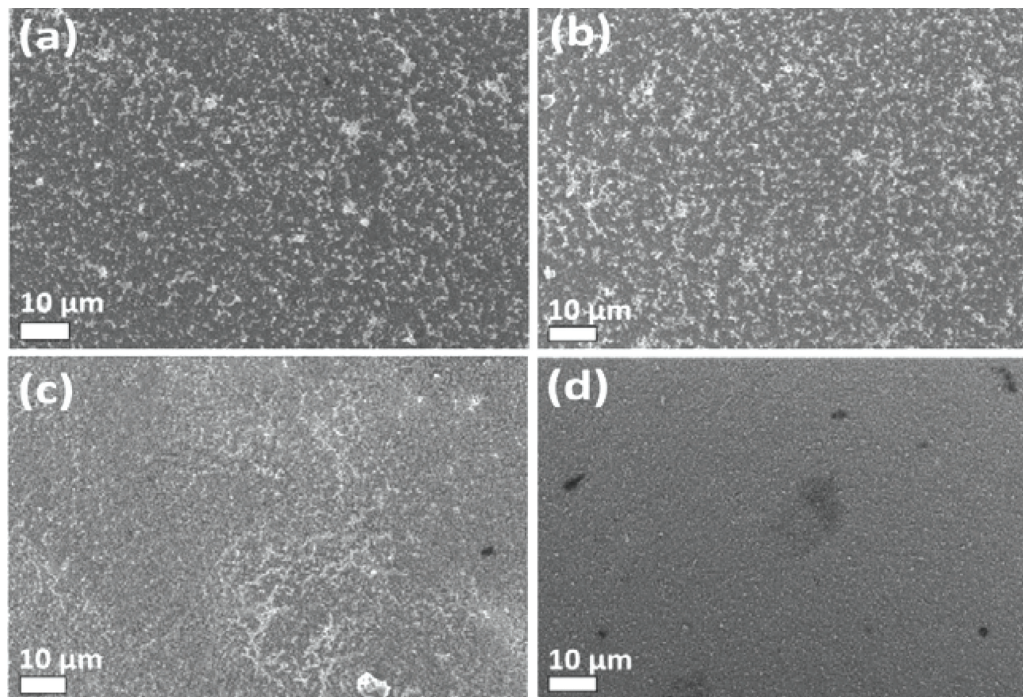
JADUAL 2. Kekasaran permukaan filem-filem nipis elektrod lawan

Elektrod Lawan	1 μl	5 μl	10 μl	15 μl	Pt	rGO
Kekasaran Permukaan (nm)	36.04	36.02	34.88	29.36	31.35	13.24

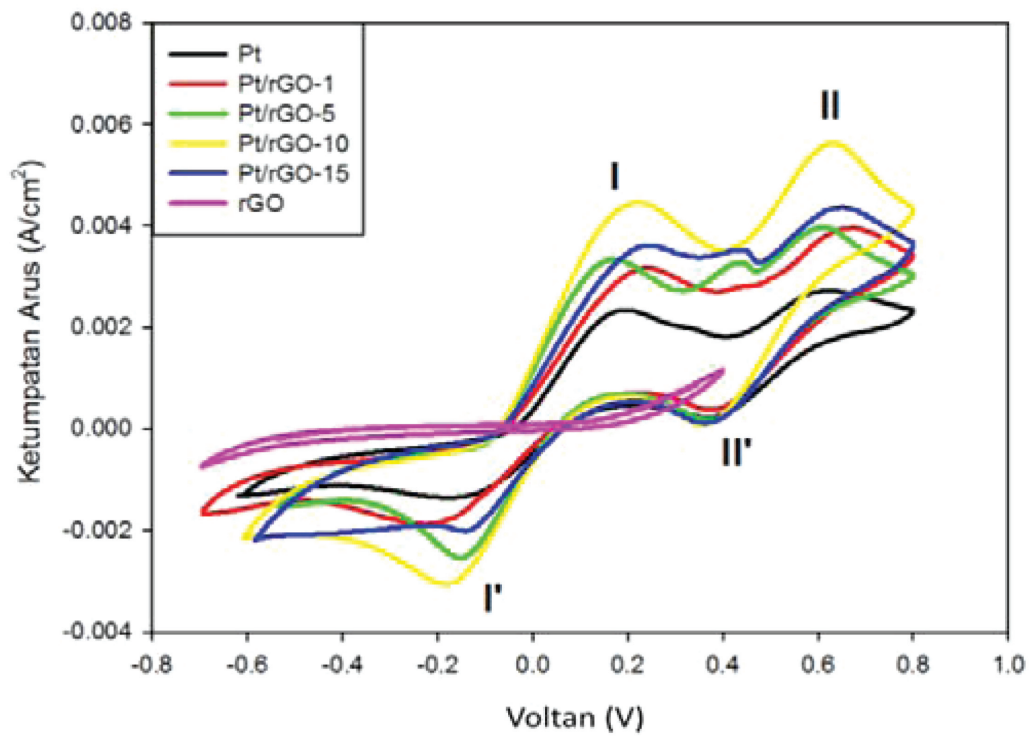
Rajah 4 menunjukkan imej FESEM bagi filem nipis Pt/rGO-1, Pt/rGO-5, Pt/rGO-10 dan Pt/rGO-15 pada pembesaran $1000\times$. Dapat diperhatikan bahawa zarah Pt dan rGO tertampal pada permukaan FTO secara sekata bagi filem nipis Pt/rGO-1 dan Pt/rGO-5. Manakala penggumpalan zarah Pt dengan rGO dapat dilihat pada filem nipis Pt/rGO-10. Namun begitu, zarah Pt dan rGO pada filem nipis Pt/rGO-15 tidak kelihatan disebabkan oleh peningkatan jumlah rGO yang menyebabkan filem nipis kurang melekat pada permukaan FTO. Perlekatan bahan elektrod lawan dengan substrat adalah salah satu faktor penting bagi menghasilkan aktiviti pemangkin yang baik. Selain itu, perlekatan yang lemah juga boleh menyumbang kepada R_{CT} yang tinggi dan seterusnya mempengaruhi kecekapan DSSC (Kouhnavard et al. 2015). Nilai R_{CT} juga dipengaruhi oleh jumlah bahan karbon yang berkaitan dengan luas permukaan pemangkin. Oleh itu, kandungan karbon yang tinggi dapat memberikan nilai R_{CT} yang lebih rendah (Murakami et al. 2006). Walau bagaimanapun, peningkatan jumlah karbon membawa kepada perlekatan yang lemah antara substrat dan bahan karbon yang membuatnya sukar untuk mencapai kecekapan yang tinggi. Hal ini adalah sejajar dengan penemuan di dalam kajian ini di mana perlekatan antara rGO dan FTO kelihatan lemah dengan peningkatan jumlah rGO. Aktiviti pemangkin yang rendah juga dapat dilihat dengan peningkatan jumlah rGO pada filem nipis seperti yang dibuktikan dalam analisis CV pada Rajah 5.

Aktiviti pemangkin pada elektrod lawan yang disediakan seterusnya dianalisis dengan menggunakan teknik CV ke atas filem-filem nipis. DSSC lengkap bersama elektrod lawan dan larutan iodida/triiodida yang digunakan sebagai elektrolit diuji dengan kadar imbasan 10 mVs^{-1} seperti yang

ditunjukkan dalam Rajah 5. Kitaran voltamogram di dalam Rajah 5 menunjukkan dua pasang puncak pengoksidaan dan puncak penurunan dapat dilihat di mana puncak pengoksidaan arus anodik dilabel sebagai I dan II dan puncak penurunan arus katodik yang dilabel sebagai I' dan II'. Puncak I dan II masing-masing adalah tindak balas pengoksidaan triiodida, dan iodida, manakala puncak I' dan II' pula masing-masing adalah tindak balas penurunan kepada triiodida dan iodida (Chang et al. 2013). Kitaran voltamogram bagi filem nipis Pt/rGO memiliki puncak pengoksidaan dan penurunan yang lebih teronjol berbanding filem nipis Pt dan rGO sahaja. Selain itu, Rajah 5 juga menunjukkan filem nipis rGO pada elektrod lawan DSSC mempunyai aktiviti pemangkin yang sangat sedikit berbanding filem-filem nipis yang lain. Keputusan ini dapat membuktikan bahawa aktiviti pemangkin pada elektrod lawan yang menggunakan filem nipis Pt/rGO adalah lebih tinggi berbanding elektrod lawan tanpa gabungan kedua-dua bahan tersebut. Filem nipis Pt/rGO-10 telah menunjukkan prestasi aktiviti pemangkin yang optimum di mana ketumpatan arus yang diperolehi adalah -3.075 mA/cm^2 pada potensi voltan -0.183 V . Nilai ketumpatan arus tersebut adalah lebih tinggi berbanding nilai elektrod lawan Pt konvensional iaitu -0.57 mA/cm^2 (Wei et al. 2015). Prestasi optimum ini adalah disebabkan oleh filem elektrod lawan Pt/rGO-10 mempunyai jumlah rGO yang menyediakan luas permukaan terbaik dan perlekatan filem yang baik bagi menghasilkan kadar pemindahan cas yang tinggi seterusnya nilai R_{CT} yang rendah. Terdapat kajian lain yang telah menggunakan Pt/rGO sebagai elektrod lawan juga melaporkan kecekapan DSSC yang tinggi mempunyai puncak pengoksidaan dan penurunan yang tinggi disebabkan oleh nilai R_{CT} yang rendah (Mahalingam et al. 2016).



RAJAH 4. Imej FESEM untuk filem nipis a) Pt/rGO-1 , b) Pt/rGO-5, c) Pt/rGO-10, dan d) Pt/rGO-15



RAJAH 5. Analisis kitaran voltammetri terhadap filem nipis elektrod lawan

KESIMPULAN

Filem nipis Pt/rGO yang menggunakan teknik susunan berlapis berjaya dihasilkan di atas substrat kaca FTO dengan kaedah *doctor blade*. Lapisan pertama iaitu rGO disepuhlandap pada suhu 250°C dan lapisan kedua iaitu Pt disepuhlandap pada suhu 450°C. Lapisan filem nipis yang pertama disediakan dengan jumlah rGO yang berbeza iaitu 1µl, 5µl, 10µl dan 15µl. Filem nipis Pt/rGO-10 mempunyai saiz hablur, kekasaran permukaan dan perlekatan filem yang optimum berbanding filem-filem nipis yang lain. Saiz hablur yang ditentukan daripada data XRD menunjukkan saiz yang bersesuaian bagi menyediakan kawasan aktiviti pemangkin yang berkesan dan hasil keputusan ini adalah berpadanan dengan kekasaran permukaan filem yang ditentukan daripada imej AFM. Perlekatan filem nipis ke atas substrat kaca FTO dapat di tentukan daripada analisis imej FESEM di mana pertambahan jumlah rGO telah menyebabkan perlekatan yang lemah ke atas substrat FTO dan telah mempengaruhi prestasi DSSC daripada segi aktiviti pemangkin pada elektrod lawan. Perlekatan filem nipis yang optimum telah ditunjukkan oleh sampel Pt/rGO-10 dan seterusnya memberi kesan terhadap aktiviti pemangkin yang terbaik berbanding filem nipis yang lain. Kitaran voltametri menunjukkan DSSC yang menggunakan Pt/rGO-10 sebagai elektrod lawan telah memberikan nilai ketumpatan arus tertinggi pada puncak pengoksidaan dan penurunan sekaligus menunjukkan aktiviti pemangkin yang tertinggi. Hal ini dapat merumuskan bahawa teknik susunan berlapis dengan pengoptimuman jumlah rGO pada filem nipis elektrod lawan dapat meningkatkan aktiviti pemangkin yang setanding dengan Pt bagi menghasilkan prestasi DSSC yang terbaik.

PENGHARGAAN

Ucapan penghargaan diberikan kepada Pusat Pengurusan Penyelidikan dan Instrumentasi (CRIM), Universiti Kebangsaan Malaysia bagi bantuan kewangan di bawah geran (DIP-2016-025) dan (GUP-2016-088).

RUJUKAN

- Aïssa, B., Memon, N. K., Ali, A. & Khraisheh, M. K. 2015. Recent progress in the growth and applications of graphene as a smart material: A review. *Frontiers in Materials* 2: 1-19.
- Azarang, M., Shuhaimi, A., Yousefi, R., Sookhakian, M., Azarang, M., Shuhaimi, A., Yousefi, R. & Sookhakian, M. 2014. Effects of graphene oxide concentration on optical properties of ZnO / RGO nanocomposites and their application to photocurrent generation. *AIP Journal of Applied Physics* 116: 084307.
- Chang, S.-H., Lu, M.-D., Tung, Y.-L. & Tuan, H.-Y. 2013. Gram-Scale synthesis of catalytic Co₉S₈ nanocrystal ink as a cathode material for spray-Deposited, Large-Area Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* 7(10): 9443-9451.
- Chen, M. & Shao, L.-L. 2016. Review on the recent progress of carbon counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Chemical Engineering Journal* 304: 629-645.
- Dobrzański, L. A., vel Prokopowicz, P. M., Lukaszewicz, K., Drygała, A. & Szindler, M. 2015. Graphene oxide film as semi-transparent counter electrode for dye-sensitized solar cell Graphene oxide film as semi-transparent counter electrode for dye-sensitized solar cell. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 73(1): 13-20.
- Fajar, M. N. & Endarko. 2017. Study on conventional carbon characteristics as counter electrode for dye sensitized solar cells. *Journal of Physics: Conference Series* 853(1): 012044.
- Gao, R., Hu, N., Yang, Z., Zhu, Q., Chai, J., Su, Y., Zhang, L. & Zhang, Y. 2013. Paper-like graphene-Ag composite films with enhanced mechanical and electrical properties. *Nanoscale Research Letters* 8(32): 2-9.
- Ghasemi, S., Hosseini, S. R. & Kazemi, Z. 2017. Electrochemical deposition of Pt-Ni on reduced graphene oxide as counter electrode material for dye-sensitized solar cell. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* 348: 263-268.
- Gupta, S., McDonald, B., Carrizosa, S. B. & Price, C. 2016. Microstructure, residual stress, and intermolecular force distribution maps of graphene / polymer hybrid composites: Nanoscale morphology-promoted synergistic effects. *Composites Part B* 92: 175-192.
- Hoshi, H., Tanaka, S. & Miyoshi, T. 2014. Pt-graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering: B* 190: 47-51.
- Huh, S. H. 2010. Thermal Reduction of Graphene Oxide. *Physics and Applications of Graphene Experiments*. InTech.
- Huo, J., Zheng, M., Tu, Y. & Wu, J. 2016. High-performance and transparent counter electrodes based on polypyrrole and ferrous sulfide nanoparticles for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27(6): 5680-5685.
- Jiang, Q. W., Li, G. R., Liu, S. & Gao, X. P. 2010. Surface-nitrided nickel with bifunctional structure as low-cost counter electrode for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C* 114(31): 13397-13401.
- Kang, G., Choi, J. & Park, T. 2016. Pt-free counter electrodes with Carbon Black and 3D network epoxy polymer composites. *Scientific Reports* 6(1): 22987.
- Kim, H.-Y., Lee, M. W., Song, D. H., Yoon, H. J. & Suh, J. S. 2017. Plasmonic-enhanced graphene flake counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Applied Physics* 121(24): 243103.
- Kim, J.-M. & Rhee, S.-W. 2012. Electrochemical properties of porous carbon black layer as an electron injector into iodide redox couple. *Electrochimica Acta* 83: 264-270.
- Kouhnavard, M., Ahmad Ludin, N., Vazifekhhah Ghaffari, B., Sopian, K., Abdul Karim, N. & Miyake, M. 2016. An efficient metal-free hydrophilic carbon as a counter

- electrode for dye-sensitized solar cells. *International Journal of Photoenergy* 2016: 1-7.
- Kouhnavard, M., Ludin, N. A., Ghaffari, B. V., Sopian, K. & Ikeda, S. 2015. Carbonaceous materials and their advances as a counter electrode in dye-sensitized solar cells: challenges and prospects. *ChemSusChem* 8(9): 1510-1533.
- Kwon, W., Kim, J.-M. & Rhee, S.-W. 2013. Electrocatalytic carbonaceous materials for counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* 1(10): 3202-3215.
- Lanzara, A. 2015. Graphene gets a good gap. *Physics* 8: 91.
- Liu, I.-P., Hou, Y.-C., Li, C.-W. & Lee, Y.-L. 2017. Highly electrocatalytic counter electrodes based on carbon black for cobalt(III)/(II)-mediated dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* 5(1): 240-249.
- Madzaki, H., Wan Ab Karim Ghani, W. A., Yaw, T. C. S., Rashid, U. & Muda, N. 2018. Carbon dioxide adsorption on activated carbon hydrothermally treated and impregnated with metal oxides. *Jurnal Kejuruteraan* 30(1): 31-38.
- Mahalingam, S., Abdullah, H., Shaari, S. & Mughtar, A. 2016. Improved catalytic activity of Pt/rGO counter electrode in In₂O₃-based DSSC. *Ionics* 22(12): 2487-2497.
- Murakami, T. N., Ito, S., Wang, Q., Nazeeruddin, M. K., Bessho, T., Cesar, I., Liska, P., Humphry-Baker, R., Comte, P., Péchy, P. & Grätzel, M. 2006. Highly efficient dye-sensitized solar cells based on carbon black counter electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 153(12): A2255-A2261.
- Murali, S., Raj, F. M., Vigneswari, S. & Rajendran, A. J. 2018. Cadmium sulphide incorporated reduced Graphene oxide as counter electrode for dye sensitized solar cell. *International Journal of ChemTech Research* 11(03): 101-110.
- Nagavolu, C., Susmitha, K., Raghavender, M., Giribabu, L., Bhanu, K., Rao, S., Smith, C. T. G., Mills, C. A., Silva, S. R. P. & Srikanth, V. V. S. S. 2016. Pt-free spray coated reduced graphene oxide counter electrodes for dye sensitized solar cells. *Solar Energy* 137: 143-147.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306(5696): 666-669.
- Paranthaman, V., Sundaramoorthy, K., Chandra, B., Muthu, S. P., Alagarsamy, P. & Perumalsamy, R. 2018. Investigation on the performance of reduced graphene oxide as counter electrode in dye sensitized solar cell applications. *Physica Status Solidi A* 215(18): 1800298-1800307.
- Park, S.-H., Jung, H.-R., Kim, B.-K. & Lee, W.-J. 2012. MWCNT/mesoporous carbon nanofibers composites prepared by electrospinning and silica template as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 246: 45-49.
- Satapathi, S., Gill, H. S., Das, S., Li, L., Samuelson, L., Green, M. J. & Kumar, J. 2014. Performance enhancement of dye-sensitized solar cells by incorporating graphene sheets of various sizes. *Applied Surface Science* 314: 638-641.
- Sebastián, D., Baglio, V., Girolamo, M., Moliner, R., Lázaro, M. J. & Aricò, A. S. 2014. Carbon nanofiber-based counter electrodes for low cost dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* 250: 242-249.
- Sood, A. K., Lund, I., Puri, Y. R., Efstathiadis, H., Haldar, P., Dhar, N. K., Lewis, J., Dubey, M., Zakar, E., Wijewarnasuriya, P., Polla, D. L. & Fritze, M. 2015. Review of Graphene Technology and Its Applications for Electronic Devices. *Graphene – New Trends and Developments*, 59-89. InTech.
- Wei, Y., Tsai, M., Ma, C. M., Wu, H., Tseng, F. & Tsai, C. 2015. Enhanced electrochemical catalytic efficiencies of electrochemically deposited platinum nanocubes as a counter electrode for dye-Sensitized solar cells. *Nanoscale Research Letters* 10(1): 467-474.
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., Luo, G., Lin, Y., Xie, Y. & Wei, Y. 2017. Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews* 46(19): 5975-6023.

*Norasikin Ahmad Ludin, Aisyah Bolhan, Najah Syahirah Mohd Nor, Mohd Adib Ibrahim, Suhaila Sepeai, Mohd Asri Mat Teridi, Kamaruzzaman Sopian
Solar Energy Research Institute (SERI),
Universiti Kebangsaan Malaysia, Malaysia

Azami Zaharim
Fundamental Studies of Engineering Unit,
Faculty of Engineering and Built Environment,
Universiti Kebangsaan Malaysia, Malaysia