

Kesan Ketebalan Filem Terhadap Foelektrokimia Titania Dioksida (TiO₂) Yang Disediakan Melalui Kaedah Pemendapan Bantuan Aerosol Wap Kimia (AACVD)

(Effect of Film Thickness on Photoelectrochemical Performance of Titanium Dioxide (TiO₂) Prepared Via Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition (AACVD) Method)

Mohd Fairuz Soh-Yusoff^a, Mohamad Firdaus Mohamad Noh^a, Chin Hoong Teh^b, Norasikin Ahmad Ludin^a,
Mohd Adib Ibrahim^a, Mohd Asri Mat Teridi* & Abd. Rashid Mohd Yusoff^c

^aInstitut Penyelidikan Tenaga Suria (SERI)

^bProgram ASASipinter, Pusat PERMATAPinter Negara

Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia.

^cDepartment of Materials Science & Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, South Korea.

*Corresponding author: asri@ukm.edu.my

Received 28 September 2018, Received in revised form 19 November 2018

Accepted 28 January 2018, Available online 30 April 2018

ABSTRAK

Titanium oksida (TiO₂) merupakan semikonduktor yang mempunyai jurang jalur yang besar dengan ciri-ciri foto penukaran dalam spektra UV sesuai digunakan dalam pelbagai aplikasi. Dalam penyelidikan ini, kaedah pemendapan bantuan aerosol wap kimia (AACVD) digunakan bagi menghasilkan lapisan filem TiO₂ dengan ketebalan yang berbeza berdasarkan tempoh pemendapan yang dikenakan (3, 5 dan 7 min). Lapisan filem dimendapkan pada suhu 450°C. Melalui kedah AACVD, lapisan TiO₂ yang dimendapkan di atas kaca FTO (florin dop tin oksida) akan menjadi lebih nipis dan struktur lapisan menjadi lebih padat. Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) dan etanol digunakan untuk menghasilkan pelopor AACVD. Ciri morfologi dan ketebalan filem nipis TiO₂ diuji menggunakan mikroskopi daya atom (AFM) yang menunjukkan permukaan berliang pada filem nipis tersebut. Ciri optik filem nipis TiO₂ diuji menggunakan spektra pancaran ultra-lembayung cahaya nampak (UV-Vis) dan keputusan menunjukkan filem nipis memberikan ketelusan yang tinggi pada kawasan kelihatan berdasarkan jurang jalur yang diperolehi. Prestasi filem nipis dicirikan menggunakan voltametri sapuan linear (LSV) dan spektroskopi impedans elektrokimia (EIS). TiO₂-5 min memperoleh purata ketebalan 61 nm melihatkan prestasi J-V terbaik iaitu 6.30 x 10⁻⁴ A/cm² dan memberikan rintangan cas yang terendah. Tambahan, pemendapan filem menunjukkan kelekatan yang baik pada substrat, keboleheluaran semula dan permukaan filem nipis yang sekata. Berdasarkan keputusan yang diperolehi, TiO₂ yang disediakan menggunakan kaedah AACVD sangat sesuai digunakan dalam pelbagai aplikasi seperti sel suria generasi ketiga yang memerlukan filem nipis dengan ketebalan yang rendah, berliang, ketelusan yang tinggi, fotoaktif, dan stabil.

Kata kunci: Titania Dioksida, Kaedah Pemendapan Bantuan Aerosol Wap Kimia (AACVD); Ketebalan Filem; Foelektrokimia

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO₂) is a wide band gap semiconductor, which owing to its photoconversion properties in UV spectrum range shows various useful applications. In this study, aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD) technique was employed to deposit TiO₂ thin films with different thickness based on different deposition time (3, 5 and 7 mins). The films were deposited at temperature of 450°C. Using AACVD technique, deposited TiO₂ layer on (Fluorin doped tin oxide) FTO glass became very thin layer with compact structure. Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) and ethanol were used to prepare the AACVD precursor. TiO₂ thin film samples were characterized on their morphological and roughness using atomic force microscopy (AFM) which showed a porous morphology structure of the thin films. The optical properties were studied using UV-Vis transmittance spectra and showed the film are highly transparent in the visible region with suitable bandgap were obtained. The performances of the thin films were characterized using linear sweep voltammetry (LSV) and electrochemical spectroscopy (EIS). TiO₂-5 min obtained an average thickness of 61 nm showed the best J-V performance of 6.30 x 10⁻⁴ A/cm² with lowest charge resistant. In addition, the deposition film obtained also showed excellent adherence to the substrate, reproducible and uniform thin film. Based on the results obtained, the prepared TiO₂ using AACVD is very suitable to be used in many applications such as third generation solar cell which require low thickness, porous, highly transparent, photoactive and stable thin film to be applied.

Keywords: Titanium Dioxide, Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition (AACVD); Film Thickness; Photoelectrochemical

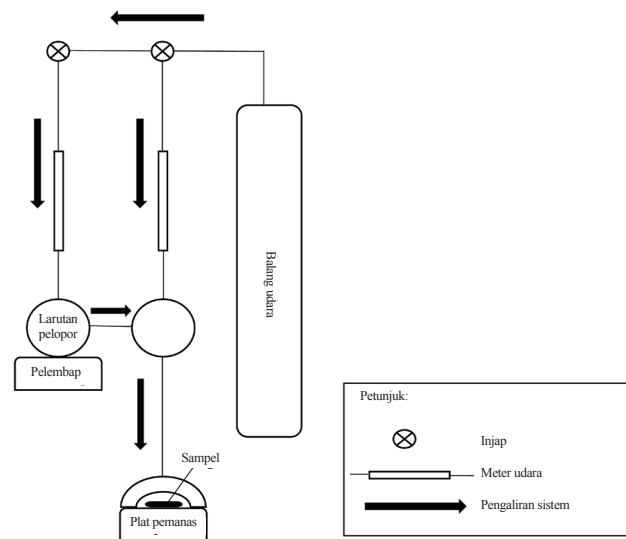
PENGENALAN

Dewasa ini, titanium oksida (TiO_2) merupakan satu logam oksida yang mendapat perhatian meluas daripada seluruh dunia. Ini kerana ciri-ciri TiO_2 itu sendiri yang lutcahaya, stabil dari segi kimia, keras dan kos yang rendah di dalam pemprosesannya. TiO_2 merupakan semikonduktor yang mempunyai jurang jalur tenaga yang besar (3.20 eV-3.50 eV) (Hosseini et al. 2014) dengan ciri-ciri foto penukaran dalam spektra UV sesuai digunakan dalam pelbagai aplikasi. Memandangkan filem TiO_2 wujud dalam tiga fasa, iaitu anatas, rutil dan brukit (Richardson et al. 1996; Shchukin & Sviridov 2006; Wang, Helmersson & Käll 2002; Zhang, Gao & Zhang 2004), logam oksida jenis ini banyak digunakan dalam aplikasi yang berbeza, antaranya digunakan dalam sel optik (Yoldas & O’Keeffe 1979) dan medium dalam perubahan tenaga suria (Butler & Ginley 1980). Selain itu, TiO_2 turut digunakan sebagai lapisan jenis-n dalam aplikasi sel suria (Hosseini, Icli & Güllü 2013). Tenaga suria merupakan sumber tenaga yang bersih, senang diperolehi dan mesra iklim kepada manusia (Sakib 2018).

Kaedah fabrikasi merupakan antara faktor yang penting dalam proses pemendapan fotoanod bagi mendapatkan fotoanod yang mempunyai ciri optik dan elektrik yang baik. Pelbagai kaedah telah digunakan dalam pemendapan fotoanod TiO_2 , antaranya adalah Pemerluapan alur electron, percikan, pemendapan wap kimia, dan proses sol-gel (Bouabid et al. 2008; Ha et al. 1996; Takeda et al. 2001; Wang et al. 2007). Setiap kaedah menghasilkan fotoanod dengan struktur morfologi yang berbeza seterusnya mempengaruhi kecekapan peranti berasaskan TiO_2 yang dihasilkan. Dalam penyelidikan ini, kaedah pemendapan bantuan aerosol wap kimia (AACVD) digunakan bagi menghasilkan lapisan filem TiO_2 . Melalui kaedah AACVD, lapisan TiO_2 yang dimendapkan di atas kaca florin dop tin oksida (FTO) akan menjadi sangat nipis dan struktur lapisan menjadi lebih padat. AACVD merupakan salah satu variasi daripada kaedah pemendapan wap kimia (CVD) dan kaedah ini sering digunakan dalam proses pemendapan SnO_2 , WO_3 , Ga_2O_3 and MoO_3 (Marchand et al. 2013). Faktor yang membezakan AACVD dengan CVD adalah cara pelopor ditukarkan kepada wap sebelum dipindahkan ke bahagian tindak balas. Secara tradisinya, CVD memerlukan suhu yang tinggi bagi menukarkan pelopor dalam bentuk pepejal atau cecair menjadi wap (Anthony & Hitchman 2009; Pierson 1992). Berlainan dengan kaedah AACVD, semua pelopor dalam bentuk cecair atau sebarang pelopor yang boleh larut dalam pelarut atau campuran pelarut boleh digunakan dalam kaedah ini. Pelopor ini akan dikabuskan menjadi titisan aerosol melalui penjana aerosol. Faktor ini menjadikan kaedah AACVD lebih relevan berbanding dengan kaedah CVD kerana kemudahan dalam pemilihan pelopor dan melibatkan kos yang lebih rendah (Marchand et al. 2013).

Rajah 1 menunjukkan gambaran ringkas sistem AACVD yang telah disediakan. Proses pemendapan dalam sistem ini dimulakan dengan pengabusan pelopor oleh pelembap. Gas pembawa akan mengalirkan aerosol yang dihasilkan ke bahagian tindak balas, dimana berlaku penyejatan ke atas

pelarut dan menukarkan pelopor menjadi gas. Gas pelopor tersebut akan bertindak balas sepenuhnya untuk menghasilkan produk akhir. Tindak balas heterogen akan berlaku sekiranya pelopor terlebih dahulu melekat pada permukaan kaca FTO sebelum berlaku sebarang tindak balas kimia. Tindak balas heterogen ini biasanya akan menghasilkan lapisan fotoanod yang berkualiti tinggi dan mempunyai kadar lekatan yang tinggi. Disamping itu, fotoanod porous akan terhasil jika terdapat tindak balas kimia yang berlaku sebelum pelopor dilekatkan pada permukaan FTO, dan proses ini dikenali sebagai tindak balas homogen (Hou & Choy 2006).



RAJAH 1. Gambaran proses kerja dalam sistem AACVD

Ketebalan fotoanod merupakan salah satu faktor yang penting dalam memastikan sel fotoelektrokimia (PEC) berada pada prestasi yang terbaik. Lapisan filem yang terlalu nipis akan menyebabkan berlakunya sebaran yang tidak lengkap dan wujudnya liang pin pada permukaan FTO. Perkara ini boleh menjejaskan prestasi sel PEC disebabkan wujudnya penggabungan semula cas akibat daripada dua faktor tersebut. Namun demikian, lapisan fotoanod yang terlalu tebal juga akan memberi kesan negatif kepada prestasi sel yang dihasilkan. Fotoanod yang terlalu tebal akan meningkatkan rintangan siri yang boleh menyebabkan pengurangan arus berlaku (Lu et al. 2015). Oleh itu, ketebalan fotoanod yang tepat memainkan peranan penting bagi memastikan berlakunya aktiviti fotopemangkin yang tinggi untuk diaplikasikan dalam pemisahan air. Dalam penyelidikan ini, kami melakukan pemendapan fotoanod TiO_2 dengan ketebalan yang berbeza melalui kaedah AACVD, dan sampel fotoanod TiO_2 diuji dari segi morfologi, optik dan elektrik dengan menggunakan mikroskopi daya atom (AFM), spektra transmisi ultra-lembayung cahaya nampak (UV-Vis), voltametri sapuan linear (LSV) serta spektroskopi impedans elektrokimia (EIS). Kami mendapati bahawa filem TiO_2 dengan ketebalan 61 nm menunjukkan nilai J-V paling tinggi jika dibandingkan dengan lapisan filem yang lebih nipis dan lebih tebal.

BAHAN DAN KAEDAH

Titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) (TPAA) didapati daripada Sigma-Aldrich. Etanol mutlak didapati daripada VWR International Limited. Aseton didapati daripada R&M Chemicals. Semua bahan kimia digunakan tanpa proses pembersihan lanjutan. Air nyah-cas ion disediakan melalui pembersihan pada 18 M.Ω menggunakan sistem pembersihan *Thermal Scientific Barnstead Smart2 Pure Water*. Kaca fluorin-dop stanum oksida (FTO) dengan kadar rintangan 15 Ω sq⁻¹ didapati daripada Pilkington.

Sebelum proses pemendapan dijalankan, kaca FTO bersaiz 2 mm x 1 mm dicuci dalam ultrasonik rendaman dengan menggunakan etanol, aseton dan air nyah-cas selama 10 minit bagi setiap proses cucian. Kemudian, kaca FTO yang telah dicuci dikeringkan menggunakan pam gas nitrogen. Gambaran lengkap sistem AACVD yang digunakan dalam penyelidikan ini ditunjukkan dalam Rajah 1. Larutan 0.91 ml TPAA dicampurkan dengan 50 ml etanol dan dikacau menggunakan pengacau magnet selama 30 minit pada suhu bilik. Kaca FTO yang telah bersih diletakkan atas plat pemanas dan sebahagian daripada FTO tersebut ditutup dengan menggunakan kaca nipis. Jarak antara hujung muncung dengan permukaan FTO yang tidak ditutupi kaca nipis dimalarkan kepada 8 mm dan plat pemanas dipanaskan sehingga mencecah suhu 450°C. Udara tulen digunakan sebagai gas pembawa dalam sistem AACVD ini. Semasa proses pemendapan dijalankan, kawalan terhadap kadar penyaluran udara ke dalam kelalang yang mengandungi larutan dilakukan pada kadar 230 cm³ s⁻¹. Sementara itu, kadar penyaluran udara ke dalam ruang penurasan dilakukan pada kadar 1490 cm³ s⁻¹. Tiga kumpulan substrat FTO disediakan dalam kajian ini dengan perbezaan tempoh pemendapan dan masing-masing dilabelkan sebagai 3 min, 5 min dan 7 min.

Ketebalan fotoanod diukur menggunakan profilometer (Dektak XT, Bruker). Mikroskopi daya atom (AFM) digunakan melalui *Nanosurf Easyscan 2* bertujuan menentukan ciri-ciri morfologi lapisan TiO₂ di atas kaca FTO. Ciri-ciri optik fotoanod TiO₂ pula ditentukan melalui penentuan transmisi pada suhu bilik dengan menggunakan spektrofotometer ultra-lembayung cahaya nampak (UV-Vis) (*Lambda 35, Perkin Elmer*) pada julat panjang gelombang antara 1000 hingga 300 nm. LSV dan EIS diukur bagi menentukan ciri-ciri fotoelektromiklia sampel dengan menggunakan pengukuran elektrokimia Metrohm Autolab. Penentuan ciri-ciri ini dilakukan dalam dua keadaan, iaitu dalam keadaan gelap dan cahaya nampak dengan iluminasi (simulasi AM 1.5 pada keamatan 100 mW cm⁻²) pada suhu bilik dan dengan kewujudan tekanan. Kaca FTO dengan fotoanod TiO₂ direndam ke dalam 40 ml larutan 0.5 M Na₂SO₄ dan disambungkan pada pendawaian yang bertindak sebagai elektrod kerja. Manakala, elektrod Pt digunakan sebagai elektrod kaunter dan Ag/AgCl bertindak sebagai elektrod rujukan. Bagi pengukuran LSV, kadar imbasan yang ditetapkan adalah 10 mV s⁻¹ dengan julat keupayaan dari -0.4 hingga 1.4 V melawan Ag/AgCl. Pengukuran EIS pula dilakukan dengan julat kekerapan dari 10⁵ Hz hingga 0.1 Hz pada 0.0 V voltan bias melawan Ag/AgCl.

HASIL DAN PERBINCANGAN

KAJIAN MORFOLOGI DAN STRUKTUR FOTOANOD

Ketebalan sampel fotoanod TiO₂ dengan tempoh pemendapan 3 min, 5 min dan 7 min diuji dengan menggunakan profilometer. TiO₂-3 min, TiO₂-5 min dan TiO₂-7 min masing-masing mencatat ketebalan 49 nm, 61 nm dan 83 nm. Ketebalan ketiga-tiga sampel menepati ciri-ciri ketebalan lapisan pembawa electron iaitu kurang daripada 100 nm bagi memastikan penyerapan cahaya serta pergerakan elektron dapat berlaku secara optimum. Ciri permukaan fotoanod TiO₂ yang dimendapkan menggunakan kaedah AACVD diuji menggunakan mikroskopi daya atom (AFM), seperti ditunjukkan pada Rajah 2. Rajah 2 (a)-(f) menunjukkan imej pandang atas dan imej 3-D bagi ketiga-tiga sampel fotoanod TiO₂. Seperti yang dijangkakan, TiO₂-7 min mencatatkan bacaan root mean square (RMS) yang paling tinggi iaitu 17.80 nm, diikuti TiO₂-5 min dengan nilai RMS 12.03 nm dan sampel TiO₂-3 min dengan nilai RMS paling rendah iaitu 8.25.

Ketebalan dan nilai RMS yang dicatatkan oleh ketiga-tiga sampel fotoanod TiO₂ direkodkan dalam Jadual 1. Secara keseluruhannya, ketebalan dan nilai RMS bagi ketiga-tiga fotoanod TiO₂ menunjukkan peningkatan selari dengan peningkatan tempoh pemendapan yang dikenakan bagi setiap sampel. Berdasarkan corak AFM yang direkodkan, nilai RMS (kekasaran permukaan) yang tinggi dihasilkan oleh saiz bijian yang besar. Permukaan yang lebih kasar, akan meningkatkan jumlah tapak yang sedia ada bagi membolehkan proses pengaliran cas dalam PEC berlaku dengan lebih cekap (Rahman et al. 2005).

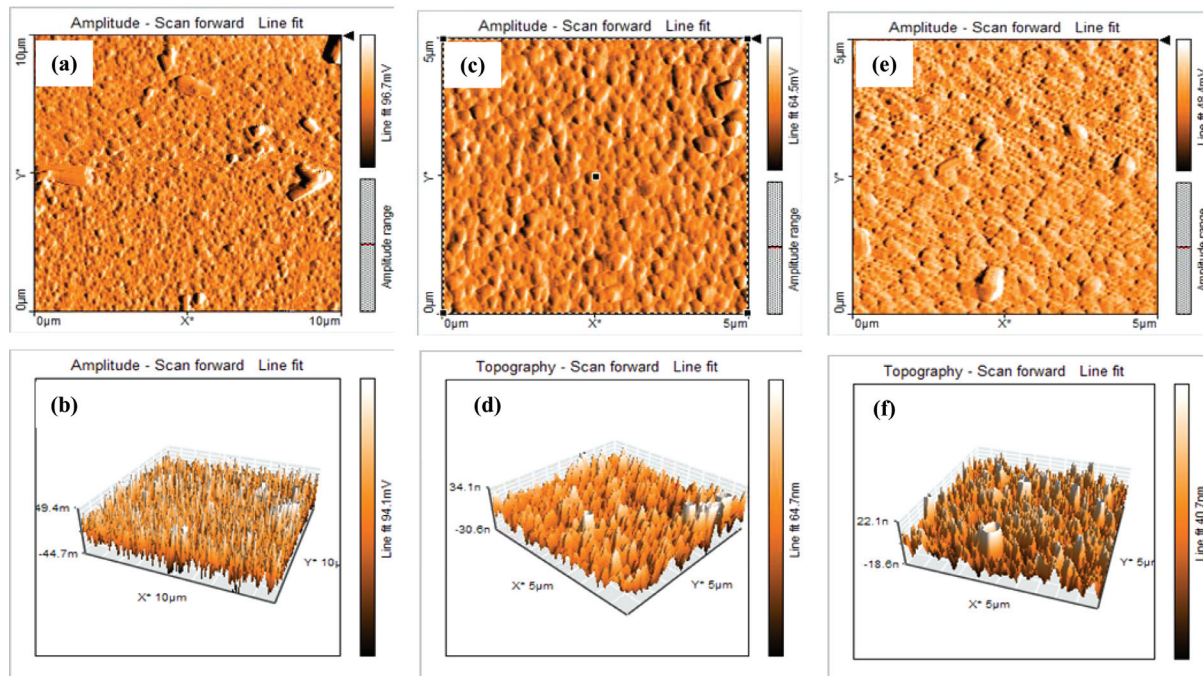
JADUAL 1. Ketebalan dan kekasaran permukaan RMS bagi lapisan fotoanod TiO₂ mengikut tempoh pemendapan yang berbeza dengan menggunakan kaedah AACVD

Tempoh pemendapan (min)	3	5	7
Ketebalan lapisan (nm)	49	61	83
Kekasaran permukaan RMS (nm)	8.25	12.03	17.80

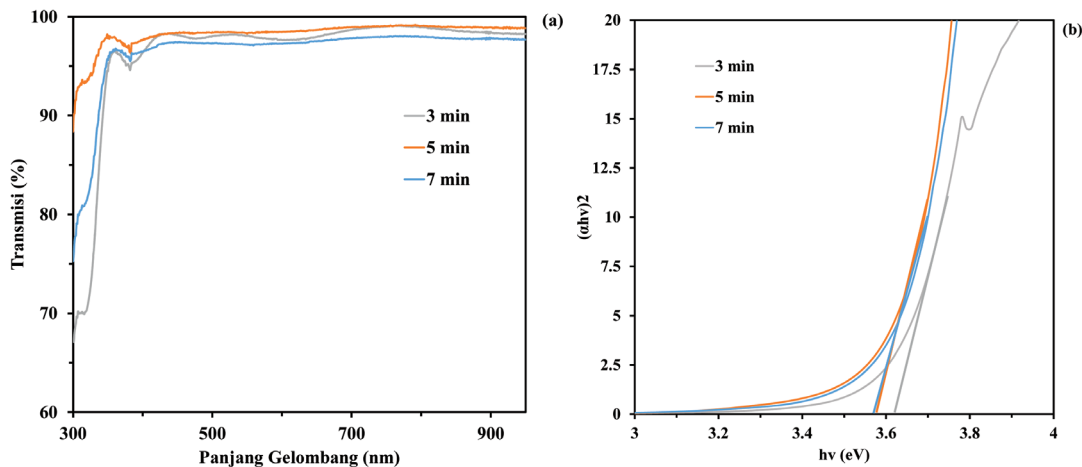
KAJIAN OPTIK FOTOANOD

Bagi mendapatkan analisa jurang jalur tenaga bagi sampel fotoanod TiO₂ yang disediakan menggunakan tempoh pemendapan yang berbeza, spektra pancaran dengan panjang gelombang 300-950 nm telah digunakan seperti ditunjukkan dalam Rajah 3(a). Berdasarkan spektra yang ditunjukkan, nilai kepancaran yang tertinggi dicatatkan adalah 95% dalam julat nampak dan ini menandakan sampel fotoanod yang disediakan melalui kaedah AACVD mempunyai tahap homogen yang tinggi. Selain itu, keadaan ini boleh juga disimpulkan bahawa sampel TiO₂-5 min mempunyai struktur kristal yang paling baik kerana mencatatkan nilai ketelusan pancaran paling tinggi berbanding filem TiO₂-3 min dan TiO₂-7 min.

Rajah 3(b) menunjukkan Tauc plot bagi ketiga-tiga sampel TiO₂ yang disediakan melalui teknik AACVD. Tauc plot digunakan untuk mengira jurang jalur tenaga di dalam



RAJAH 2. Imej AFM bagi fotoanod TiO₂ yang menggunakan kaedah AACVD. (a.) Pandangan atas dan (b) pandangan sisi bagi TiO₂-3 min. (c) Pandangan atas dan (d) pandangan sisi bagi TiO₂-5 min. (e) Pandangan atas dan (f) pandangan sisi bagi TiO₂-7 min



RAJAH 3. (a) Spektra transmisi (b) Tauc plot bagi fotoanod TiO₂ yang disediakan melalui kaedah AACVD menggunakan tempoh pemendapan yang berbeza

sampel yang disediakan melalui teknik plot graf. Satu graf $(\alpha h\nu)^2$ melawan $h\nu$ diplot bagi mendapatkan garisan lurus yang menyentuh paksi-x ($h\nu$), dimana nilai jalur tenaga diperolehi. Ketiga-tiga sampel TiO₂ menunjukkan perbezaan nilai jurang jalur tenaga yang sangat kecil kerana ketiga-tiga sampel menggunakan bahan dan teknik yang sama, hanya dibezakan melalui ketebalan lapisan filem. Filem TiO₂-3 min mencatatkan nilai jurang jalur tenaga paling besar iaitu 3.62 eV, diikuti sampel TiO₂-5 min dengan nilai jurang jalur tenaga 3.56 eV, dan filem TiO₂-7 min mencatatkan nilai jurang jalur tenaga paling kecil iaitu 3.55 eV. Kesimpulannya, fotoanod TiO₂ dengan tempoh pemendapan yang lama akan menghasilkan nilai jurang jalur tenaga yang kecil.

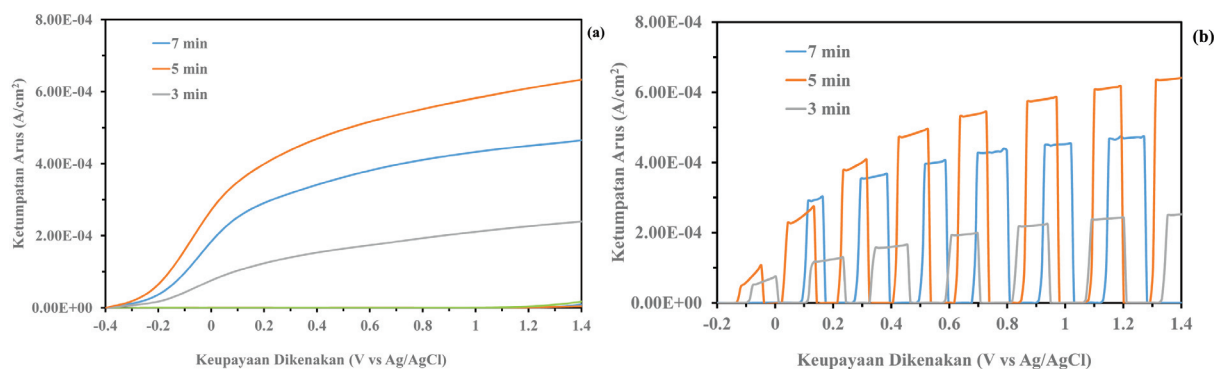
Nilai jurang jalur tenaga TiO₂ yang diperolehi melalui penyelidikan ini sedikit berbeza dengan nilai jurang jalur tenaga yang diperolehi melalui penyelidikan sebelum ini, iaitu 3.5 eV (A. Hosseini et al. 2014). Kaedah pemendapan yang digunakan mungkin menjadi faktor wujudnya perbezaan nilai jurang jalur tenaga ini.

KAJIAN ELEKTRIK FOTOANOD

Sifat fotoarus bagi sesuatu fotoelektrod bergantung kepada ketebalan filem. Keadaan ini kerana ketebalan sesuatu fotoanod mampu mempengaruhi kadar penyerapan cahaya, penggabungan semula cas dan ciri-ciri pembawa

cas (Saito, Miseki & Sayama, 2012). Bagi mendapatkan sampel fotoanod TiO₂ dengan ketebalan yang optimum, sampel diuji dengan menggunakan LSV bagi menentukan ciri-ciri fotoelektrokimia (PEC) yang wujud di dalam sampel fotoanod TiO₂. Kaedah LSV dengan simulasi radiasi suria AM 1.5 dan keadaan gelap dijalankan dalam larutan 0.5 M Na₂SO₄ pada julat kadar imbasan dari -0.4 V hingga 1.4 V. Rajah 4 menunjukkan graf bacaan LSV yang dicatatkan oleh sampel fotoanod TiO₂ yang dihasilkan melalui kaedah

AACVD dengan tempoh pemendapan yang berbeza, iaitu 3, 5 dan 7 min. Secara amnya, ketumpatan fotoarus yang dicatatkan oleh sampel fotoanod TiO₂ yang dihasilkan melalui teknik AACVD adalah agak rendah iaitu 6.3×10^{-4} A/cm². Keadaan ini mungkin disebabkan oleh jarak jurang jalur TiO₂ yang agak besar dan mempengaruhi kadar serapan cahaya oleh fotoanod, seterusnya memberikan bacaan pembawa cas fotoinduksi yang rendah.



RAJAH 4. Bacaan LSV bagi fotoanod TiO₂ mengikut tempoh pemendapan 3, 5 dan 7 min (a) bacaan PEC dalam keadaan bercahaya dan gelap; (b) bacaan PEC apabila cahaya ditutup dan dibuka secara berulang

Fotoanod TiO₂ yang menunjukkan bacaan fotoarus yang paling tinggi adalah fotoanod TiO₂ dengan masa pemendapan 5 min. Pada tenaga keupayaan 1.4 V vs Ag/AgCl, fotoanod TiO₂ dengan tempoh pemendapan 3, 5 dan 7 min masing-masing mencatatkan ketumpatan fotoarus 2.39×10^{-4} A/cm², 6.30×10^{-4} A/cm² dan 4.65×10^{-4} A/cm². Fotoanod TiO₂ dengan tempoh pemendapan 3 min mencatatkan bacaan fotoarus yang paling rendah kerana lapisan fotoanod yang nipis akan menghadkan proses penyerapan cahaya. Lapisan fotoanod yang terlalu nipis pula akan menyebabkan pembentukan lohong pin dan kegagalan fotoanod untuk melitupi keseluruhan permukaan kaca FTO. Kegagalan ini akan menyebabkan persentuhan secara langsung antara kaca FTO dan cecair elektrolit, seterusnya mengakibatkan berlakunya penggabungan semula elektron dalam sistem tersebut. Penggabungan semula ini akan mengakibatkan berlakunya proses pengurangan H⁺ ion pada FTO dan mengurangkan pengaliran electron di dalam litar yang akan membawa kepada penghasilan fotoarus yang rendah. Fenomena ini biasa berlaku dalam system pencilup salutan peka sel suria (DSSC) tanpa lapisan penghalang padat (Li et al. 2015).

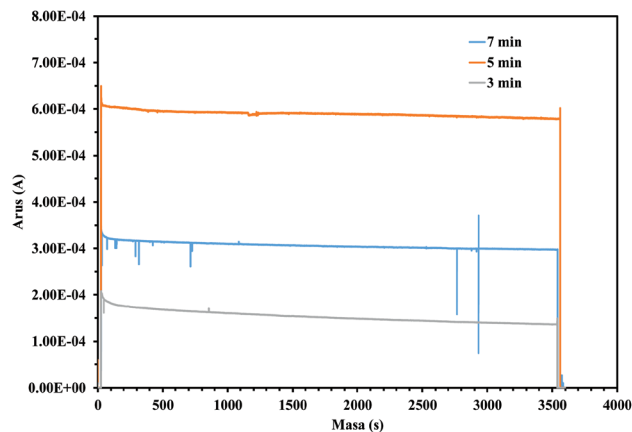
Apabila tempoh pemendapan dinaikkan kepada 5 min, lapisan TiO₂ menutupi keseluruhan permukaan FTO dan mengurangkan risiko berlakunya penggabungan semula cas seterusnya mencatatkan peningkatan fotoarus. Peningkatan dari segi kekasaran permukaan dapat dilihat daripada imej AFM dan merupakan salah satu faktor berlakunya peningkatan fotoarus dalam sistem. Hal ini berpunca daripada wujudnya pertambahan tapak bagi proses fotobermangkin berlaku (Osterloh 2015). Peningkatan tempoh

pemendapan kepada 7 min akan mengakibatkan lapisan TiO₂ menjadi terlalu tebal walaupun berjaya menutupi keseluruhan permukaan FTO. Lapisan yang terlalu tebal akan mengakibatkan wujudnya siri rintangan yang tinggi dan menghalang pergerakan electron di dalam litar

Bagi menguji tahap kecekapan fotoanod TiO₂ yang disediakan terhadap tindakbalas cahaya, bacaan LSV apabila cahaya dibuka dan ditutup secara berulang diambil, seperti ditunjukkan dalam Rajah 4(b). Ketiga-tiga sampel fotoanod TiO₂ menunjukkan tindak balas fotoarus yang baik apabila sumber cahaya dibuka dan ditutup secara berulang kali dengan laju. Keadaan ini menandakan bahawa penghasilan dan kemusnahan pembawa cas berlaku dengan sangat pantas. Perkara ini turut membuktikan wujudnya tindakbalas yang sangat cekap dalam sampel yang disediakan. Disamping itu, sedikit lonjakan fotoarus turut berlaku apabila cahaya dibuka dan ditutup. Keadaan ini biasa berlaku di dalam fotoelektrod jenis-n serta membuktikan bahawa wujudnya proses pergerakan elektron dan lohong antara lapisan elektrod-elektrolit. Kesan daripada tindakbalas pengoksidaan air yang perlahan, kadar pergerakan elektron dari cecair elektrolit kepada TiO₂ elektrod turut menjadi perlahan berbanding dengan kadar fotojana elektron. Keadaan ini menyebabkan lohong-lohong tidak dapat dipindahkan secara keseluruhan dari TiO₂ kepada H₂O kerana hanya sebilangan kecil elektron yang akan dijana. Fenomena ini menjadi faktor utama berlaku lonjakan fotoarus apabila cahaya dikenakan ke atas sampel.

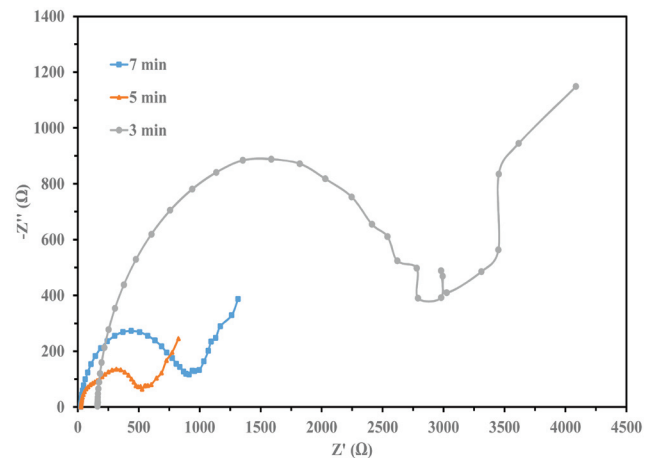
Kestabilan sampel fotoanod TiO₂ turut dikaji dengan merekodkan nilai fotoarus melawan masa selama 1 jam di bawah cahaya iluminasi. Berdasarkan Rajah 5, fotoarus yang

dicatatkan oleh ketiga-tiga sampel iaitu 3 min, 5 min dan 7 min masih menunjukkan corak yang sama seperti direkodkan melalui LSV. Sampel TiO₂ dengan tempoh pemendapan 5 min mencatatkan fotoarus yang paling tinggi, diikuti 7 min dan paling rendah adalah sampel dengan tempoh pemendapan 3 min. Namun, sampel TiO₂-7 min menunjukkan sedikit gangguan pada julat masa 24 – 816 s, kemudian mula stabil sebelum gangguan kembali pada julat masa 2800 s-3000 s. Keadaan ini terjadi mungkin disebabkan rintangan yang wujud dalam sampel TiO₂-7 min disebabkan ketebalan fotoanod yang terlalu tebal dan tidak sekata (Khatani et al. 2015). Berbanding dengan sampel TiO₂-7 min, sampel TiO₂-3 min dan TiO₂-5 min masing-masing menunjukkan kestabilan yang lebih konsisten sehinggalah ketiga-tiga sampel mencapai tahap optimum pengaliran cas iaitu pada 3600 s. Perkara ini terjadi kerana struktur permukaan sampel TiO₂ mula terjejas dan memberikan kesan kepada proses pengaliran cas di dalam sampel.



RAJAH 5. Graf Arus-masa (I-t) bagi sel fotoelektrokimia TiO₂ dengan tempoh pemendapan yang berbeza diuji di bawah cahaya iluminasi

Pencirian EIS dilakukan bagi mengkaji kesan ketebalan fotoanod TiO₂ terhadap ciri-ciri pengaliran cas dalam sistem. Rajah 6 menunjukkan plot Nyquist yang dicatatkan pada voltan 0 V di bawah cahaya iluminasi AM1.5G. Secara umumnya, plot Nyquist melibatkan satu atau lebih separabulat dan setiap separabulat mewakili komponen R-C. Diameter lengkung bagi setiap separabulat mewakili nilai rintangan pengaliran cas (RCT), di mana separabulat dengan diameter lengkung yang besar memberikan nilai RCT yang tinggi dan seterusnya mengurangkan penghasilan fotoarus dalam sesuatu sistem. Dalam penyelidikan ini, fotoanod TiO₂ dengan tempoh pemendapan 5 min mempunyai nilai RCT paling rendah (diameter lengkung paling kecil), diikuti TiO₂-7 min dan TiO₂-3 min merekodkan nilai RCT paling tinggi dengan diameter lengkung yang paling besar. Keadaan ini membuktikan berlakunya kadar pergerakan cas yang cekap antara lapisan TiO₂-5 min dengan cecair elektrolit, dan seterusnya menghasilkan nilai fotoarus yang tinggi. Bacaan EIS yang direkodkan juga sepadan dan saling menyokong dengan nilai LSV yang dicatatkan ketiga-tiga sampel.



RAJAH 6. Plot Nyquist spektra EIS bagi fotoanod TiO₂ dengan tempoh pemendapan yang berbeza dicatatkan pada 0 V di bawah cahaya iluminasi AM1.5G

KESIMPULAN

Sebagai rumusan, kami telah membuktikan bahawa fotoanod TiO₂ yang dihasilkan melalui kaedah pemendapan bantuan aerosol wap kimia (AACVD) berpotensi untuk berfungsi sebagai fotoanode dalam sel PEC. Berdasarkan penyelidikan ini, filem TiO₂ dengan tempoh pemendapan selama 5 minit menghasilkan ketebalan 61 nm dan mempunyai ciri-ciri elektrik yang terbaik. Filem TiO₂-5 min meliputi keseluruhan permukaan kaca FTO dan keadaan ini dapat mengelakkan daripada berlakunya kebocoran arus yang boleh menjejaskan prestasi sel. Selain itu, melalui imej AFM, TiO₂-5 min menunjukkan tahap kekasaran permukaan yang cukup tinggi (Puurunen et al. 2011), dan menyebabkan wujudnya banyak tapak bagi membolehkan proses fotomangkin berlaku. Nilai RMS yang tinggi juga membolehkan pergerakan cas diantara dua lapisan berlaku dengan lancar. Lapisan filem TiO₂-5 min juga tidak terlalu tebal dan dapat mengurangkan kesan rintangan siri terhadap nilai fotoarus yang dihasilkan. Disamping itu, fotoanod TiO₂ yang disediakan melalui kaedah AACVD sangat berpotensi untuk diaplikasikan sebagai sel suria, sel optik dan sebagainya.

PENGHARGAAN

Projek ini telah mendapat pembiayaan dari geran dalaman Universiti Kebangsaan Malaysia projek nombor DIP-2016-003.

RUJUKAN

- Anthony C. J. & Hitchman, M. L. 2009. Chapter 1. Overview of chemical vapour deposition. In *Chemical Vapour Deposition*, edited by Jones & Hitchman. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Bouabid, K., Ihlal, A., Amira, Y., Sdaq, A., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y., Outzourhit, A., Ameziane, E.L. & Nouet,

- G. 2008. Optical study of TiO₂ thin films prepared by sol-gel. *Ferroelectrics* 372(1): 69-75.
- Butler, M.A. & Ginley, D.S. 1980. Principles of photoelectrochemical, solar energy conversion. *Journal of Materials Science* 15(1): 1-19.
- Ha, H.Y., Nam, S.W., Lim, T.H., Oh, I.H. & Hong, S.A. 1996. Properties of the TiO₂ membranes prepared by CVD of titanium tetraisopropoxide. *Journal of Membrane Science* 111(1): 81-92.
- Hosseini, A., Icli, K.C. & Güllü, H.H. 2013. Preparation and characterization of porous TiO₂ thin films by sol-gel method for Extremely Thin Absorber-ETA solar cell applications. *Turkish Journal of Science & Technology* 8(2): 69-79.
- Hosseini, A., Içli, K., Özenbaş, M. & Erçelebi, C. 2014. Fabrication and characterization of spin-coated TiO₂ films. *Energy Procedia* 60:191-198.
- Hou, X. & Choy, K.L. 2006. Processing and applications of aerosol-assisted chemical vapor deposition. *Chemical Vapor Deposition* 12(10): 583-596.
- Khatani, M., Mohamed, N.M., Hamid, N.H., Muhsan, A.S. & Sahmer, A.Z. 2015. Effect of photoanode thickness on electrochemical performance of dye sensitized solar cell. *AIP Conference Proceedings* 1669, 020064. <https://doi.org/10.1063/1.4919202>.
- Li, L., Xu, C., Zhao, Y., Chen, S. & Ziegler, K.J. 2015. Improving performance via blocking layers in dye-sensitized solar cells based on nanowire photoanodes. *ACS Applied Materials and Interfaces* 7(23): 12824-12831.
- Lu, H., Ma, Y., Gu, B., Tian, W. & Li, L. 2015. Identifying the optimum thickness of electron transport layers for highly efficient perovskite planar solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* 3(32): 16445-16452.
- Marchand, P., Hassan, I. A., Parkin, I.P. & Carmalt, C.J. 2013. Aerosol-assisted delivery of precursors for chemical vapour deposition: expanding the scope of CVD for materials fabrication. *Dalton transactions* 42(26): 9406-9422.
- Osterloh, F.E. 2015. Nanoscale effects in water splitting photocatalysis. *Clinical and experimental rheumatology* 35: 105-142.
- Pierson, H.O. 1992. Alternative Processes For Thin-Film Deposition And Surface Modification. *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, pg. 408-413. Elsevier.
- Puurunen, R.L., Sajavaara, T., Santala, E., Miikkulainen, V., Saukkonen, T., Laitinen, M. & Leskelä, M. 2011. Controlling the crystallinity and roughness of atomic layer deposited titanium dioxide films. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11(9): 8101-8107.
- Rahman, M. Y. A., Salleh, M. M., Talib, I.A. & Yahaya, M. 2005. Effect of surface roughness of TiO₂ films on short-circuit current density of photoelectrochemical cell of ITO/TiO₂/PVC-LiClO₄/graphite. *Current Applied Physics* 5(6): 599-602.
- Richardson, S.D., Thruston, A.D., Collette, T.W., Patterson, K.S., Lykins, B.W. & Ireland, J. 1996. Identification of TiO₂/UV disinfection byproducts in drinking water. *Environmental Science and Technology* 30(11): 3327-3334.
- Saito, R., Miseki, Y. & Sayama, K. 2012. Highly efficient photoelectrochemical water splitting using a thin film photoanode of BiVO₄/SnO₂/WO₃ multi-composite in a carbonate electrolyte. *Chemical Communications* 48(32): 3833-3835.
- Sakib, N. & Ahad, M.A.R. 2018. An Optimized structure for enhancing optical absorption of solar energy in elliptical GaAs nanowire array solar cell. *Jurnal Kejuruteraan* 30(1): 1-6.
- Shchukin, D.G. & Sviridov, D.V. 2006. Photocatalytic processes in spatially confined micro- and nanoreactors. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 7(1): 23-39.
- Takeda, S., Suzuki, S., Odaka, H. & Hosono, H. 2001. Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 392(2): 338-344.
- Wang, S., Xia, G., He, H., Yi, K., Shao, J. & Fan, Z. 2007. Structural and optical properties of nanostructured TiO₂ thin films fabricated by glancing angle deposition. *Journal of Alloys and Compounds* 431(1-2): 287-291.
- Wang, Z., Helmersson, U. & Käll, P.O. 2002. Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature. *Thin Solid Films* 405(1-2): 50-54.
- Yoldas, B.E. & O'Keeffe, T.W. 1979. Antireflective coatings applied from metal-organic derived liquid precursors. *Applied Optics* 18(18): 3133.
- Zhang, R., Gao, L. & Zhang, Q. 2004. Photodegradation of surfactants on the nanosized TiO₂ prepared by hydrolysis of the alkoxide titanium. *Chemosphere* 54(3): 405-411.
- Mohd. Fairuz bin Soh @ Yusoff
Institut Penyelidikan Tenaga Suria (SERI),
Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Malaysia.
- Mohamad Firdaus Mohamad Noh
Institut Penyelidikan Tenaga Suria (SERI),
Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Malaysia.
- Chin Hoong The
Program ASASipintar, Pusat PERMATApintar Negara,
Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Malaysia.
- Norasikin Ahmad Ludin
Institut Penyelidikan Tenaga Suria (SERI)
Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Malaysia.

Mohd Adib Ibrahim
Institut Penyelidikan Tenaga Suria (SERI),
Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Malaysia.

*Mohd Asri Mat Teridi
Institut Penyelidikan Tenaga Suria (SERI),
Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Malaysia.

Abd. Rashid bin Mohd Yusoff
Department of Materials Science & Engineering,
Yonsei University, Seoul 03722, South Korea.