

Perbandingan Aktiviti Fotoelektrokimia Busa Logam Nikel Selepas Olahan Haba dan Disalut dengan Fe₂O₃ bagi Aplikasi Pembelahan Molekul Air (Comparison of Photoelectrochemical Activities of Nickel Metal Foam After Heat Treatment and Coated with Fe₂O₃ for Water Molecule Splitting Applications)

NORADIBA NORDIN¹, NUR AZLINA ADRIS¹, LORNA JEFFERY MINGGU^{1,*}, KHUZAIMAH ARIFIN², ROZAN MOHAMAD YUNUS¹, MOHAMAD AZUWA MOHAMED^{1,3}, SHARIFAH NAJIHA TIMMIATI¹, WONG WAI YIN¹ & MOHAMMAD B. KASSIM^{1,3}

¹*Institut Sel Fuel, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia*

²*Research Center for Advanced Materials, National Research and Innovation Agency (BRIN), Building 224, KST BJ Habibie, South Tangerang 15314, Banten, Indonesia*

³*Jabatan Sains Kimia dan Teknologi Makanan, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia*

Diserahkan: 27 Jun 2023/Diterima: 14 November 2024

ABSTRAK

Pembelahan air secara fotoelektrokimia menggunakan tenaga cahaya yang diserap oleh fotoelektrod untuk menghasilkan elektron dan lohong yang membelah molekul air kepada hidrogen dan oksigen. Bahan fotoelektrod dalam kajian ini disediakan melalui proses elektroendapan Fe₂O₃ di atas busa logam nikel (Ni-busa). Pembentukan NiO secara *in-situ* di atas Ni-busa semasa penyepuhling udara menjadikannya serasi dengan Fe₂O₃ dan meningkatkan prestasi bahan fotoelektrod. Ketumpatan arus maksimum pada pincang voltan 1.2 V bagi Ni-busa kosong, Ni-busa olahan-haba dan Fe₂O₃/Ni-busa adalah 290, 150 dan 275 mA/cm² dengan anggaran penghasilan hidrogen sebanyak 1.5, 0.8 dan 1.4 μmol/s. Fotoarus bagi Fe₂O₃/Ni-busa dan Ni-busa-olahan-haba adalah 20 dan 10 mA/cm² manakala Ni-busa kosong tidak menunjukkan fotoarus. Arus gelap yang tinggi pada ketiga-tiga sampel menunjukkan aktiviti pemangkinan yang tinggi oleh elektrod berasaskan Ni-busa dalam tindak balas evolusi oksigen (OER). Walaupun Fe₂O₃/Ni-busa menunjukkan ketumpatan arus maksimum yang sedikit lebih rendah, pengendapan Fe₂O₃ mengurangkan pengoksidaan Ni dan penyinaran cahaya meningkatkan ketumpatan arus keseluruhan Fe₂O₃/Ni-busa hampir dengan Ni-busa kosong.

Kata kunci: Busa nikel; filem nipis Fe₂O₃/Ni-busa; fotoelektrokimia pembelahan air; kaedah elektroendapan; penghasilan fotoarus

ABSTRACT

Photoelectrochemical water splitting uses light energy absorbed by photoelectrodes to generate electrons and holes that split water molecules into hydrogen and oxygen. The photoelectrodes in this study were prepared by electrodeposition of Fe₂O₃ onto nickel foam (Ni-foam). The *in-situ* formation of NiO on Ni-foam during air annealing makes it compatible with Fe₂O₃ and enhances the performance of the photoelectrode material. The maximum current density at bias voltage of 1.2 V for Ni-foam-blank, Ni-foam-blank-annealed and Fe₂O₃/Ni-foam is 290, 150, and 275 mA/cm², with estimated hydrogen production rates of 1.5, 0.8, and 1.4 μmol/s, respectively. The photocurrent for Fe₂O₃/Ni-foam and Ni-foam-blank-annealed is 20 and 10 mA/cm², while Ni-foam-blank shows no photocurrent. The high dark current in all three samples indicates strong catalytic activity by Ni-foam based electrode in the oxygen evolution reaction (OER). Although Fe₂O₃/Ni-foam exhibits a slightly lower maximum current density, the deposition of Fe₂O₃ reduces Ni oxidation and light illumination enhances the overall current density of Fe₂O₃/Ni-foam bringing it closer to the current density of Ni-foam-blank.

Keywords: Electrodeposition method; Fe₂O₃ thin film; nickel foam; photocurrent generation; photoelectrochemical water splitting

PENGENALAN

Pembelahan air secara fotoelektrokimia (PEC) semakin mendapat perhatian dan menjadi satu strategi alternatif

untuk membangunkan teknologi gas hidrogen yang mampan, mesra alam dan kos efektif. Kaedah ini secara langsung membelah molekul air kepada gas hidrogen

dengan menggunakan bahan aktif cahaya sebagai fotoelektrod (Cruz-Ortiz et al. 2016; Jiang et al. 2017; Li et al. 2012; Peerakiatkhajohn et al. 2016; Rosman et al. 2018; Sekizawa et al. 2017; Singh & Sarkar 2018; Wu et al. 2018). Sistem PV-elektrolisis biasanya melibatkan panel PV dan unit elektrolisis secara berasingan untuk pembelahan air dengan tenaga solar bagi penghasilan hidrogen. Manakala sistem PEC mengintegrasikan kedua-dua fungsi ke dalam satu unit untuk penukaran tenaga solar ke tenaga kimia. Oleh itu, sistem PEC mempunyai potensi untuk lebih cekap dan pengurangan kos. Julat penyerapan cahaya suria yang besar, kedudukan pinggir jalur, kestabilan fotokimia, kawasan permukaan aktif yang besar, kecekapan dalam penggunaan elektron-lohong terjana foto, kekonduksian elektrik yang baik, kos rendah dan potensi lampau yang rendah, memainkan peranan penting dalam pemilihan bahan fotoelektrod yang sesuai bagi proses pembelahan air secara fotoelektrokimia yang cekap (Peerakiatkhajohn et al. 2016).

Kebelakangan ini, pembangunan mangkin bukan logam mulia dengan fotoarus yang tinggi telah menarik perhatian sebagai fotoelektrod dalam pembelahan air secara fotoelektrokimia. Sebelum ini, bahan logam mulia seperti platinum (Pt) dan iridium (Ir) sering digunakan dalam sistem ini untuk meningkatkan aktiviti pemangkinan dan kecekapan penukaran tenaga suria kepada tenaga kimia. Ini kerana mangkin berasaskan logam mulia mempunyai kestabilan dan kecekapan yang lebih tinggi dalam penghasilan gas hidrogen berbanding bahan lain. Walau bagaimanapun, logam mulia seperti Pt dan Ir adalah mahal dan akan menyumbang kepada peningkatan kos keseluruhan sistem (Zou & Zhang 2015). Oleh itu, penyelidikan mula tertumpu untuk menggunakan bahan mangkin berasaskan bukan logam mulia sebagai alternatif. Dalam kalangan bukan logam mulia, elektromangkin berasaskan nikel (Ni) telah menarik minat yang luas disebabkan oleh kestabilan anti-karat, kos rendah dan aktiviti pemangkinan yang tinggi dalam larutan alkali (Barzegar, Salehi & Moloodi 2019; Zhao et al. 2015). Bahan nikel untuk substrat elektromangkin boleh didapati dalam bentuk busa, kepingan dan jaring. Busa logam nikel (Ni-busa) dilaporkan menunjukkan aktiviti pemangkinan yang lebih tinggi berbanding kepingan dan jaring nikel (Pérez-Alonso et al. 2014). Busa logam nikel dengan struktur 3 dimensi (3D) yang berliang telah digunakan secara meluas sebagai bahan substrat untuk elektrod dengan kekonduksian elektronik yang baik dan mempunyai luas permukaan yang besar. Ciri ini meningkatkan penyerapan cahaya dan elektrolit, pengangkutan ion, kekonduksian elektron dan kapasitan elektrokimia yang baik (Gadisa et al. 2021; Huang et al. 2014; Liang et al. 2016).

Bahan semikonduktor dengan sela jalur yang lebih kecil seperti hematit (Fe_2O_3) iaitu 2.0 hingga 2.2 eV menjadikan ia bahan yang berpotensi untuk digandingkan dengan Ni atau Ni/NiO, kerana kemampuan Fe_2O_3 yang tinggi untuk menyerap cahaya suria (Li et al. 2012;

Sekizawa et al. 2017; Sobti et al. 2014). Selain itu, Fe_2O_3 juga merupakan bahan kos rendah yang mempunyai kestabilan kimia yang baik dalam larutan akueus (Li et al. 2012; Ng et al. 2018; Sobti et al. 2014). Namun bagi Fe_2O_3 , pembawa cas yang terhasil daripada fotojanaan mempunyai jangka hayat keadaan teruja yang singkat dan ia boleh membawa kepada pemisahan cas yang tidak cekap, seterusnya mengakibatkan kecekapan pengoksidaan air suria yang lemah (Rajendran et al. 2014; Sobti et al. 2014). Namun begitu, penambahan atau endapan dengan bahan logam oksida yang berstruktur nano pada busa nikel secara amnya boleh meningkatkan pemindahan cas, mengekalkan tindak balas redoks yang cepat dan rintangan dalaman yang rendah (Huang et al. 2014). Oleh itu, prestasi Fe_2O_3 dijangka dapat dipertingkatkan melalui gandingan bersama bahan fotoelektrod yang lain seperti Ni atau Ni/NiO pada busa nikel untuk pembelahan air fotoelektrokimia.

Penyelidikan ini bertujuan untuk menguji aktiviti fotoelektrokimia Ni-busa dalam keadaan kosong, selepas olahan haba dan apabila disalut dengan Fe_2O_3 melalui proses mudah elektroendapan anodik. Sampel berasaskan Ni-busa akan diuji sebagai fotoanod bagi pembelahan air secara fotoelektrokimia. Kajian ini akan memberikan gambaran terhadap mekanisme bahan Fe_2O_3 yang dielektroendap di atas Ni-busa bagi meningkatkan lagi prestasi fotoelektrokimia secara keseluruhannya.

BAHAN DAN KAEDAH

BAHAN DIGUNAKAN

Ni-busa gred komersial 99.8% (Tmaxcn), aseton (QReC), etanol (QreC), HCl (Merck), ferum (II) sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Merck), kerajang platinum, elektrod Ag/AgCl dan air ternyahion (DI). Kesemua bahan kimia adalah dalam gred analitikal dan digunakan tanpa sebarang penulenan tambahan.

KAEDAH ELEKTROENDAPAN ANODIK UNTUK PENYEDIAAN FOTOELEKTROD $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -BUSA

Fotoelektrod $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa telah disediakan dengan menggunakan kaedah elektroendapan anodik berdasarkan kepada teknik yang sama dilaporkan oleh Spray dan Choi (2009). Busa nikel (Ni-busa) gred komersial (99.8%) dengan ketebalan 1.5 mm dan dimensi (10 mm \times 20 mm) digunakan sebagai substrat untuk menyediakan fotoelektrod $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa. Ni-busa telah disonikasi selama 30 minit di dalam larutan aseton dan etanol bernisbah 1:1 isi padu, diikuti dengan proses sonikasi selama 5 minit dalam 3 M HCl untuk menyingkirkan lapisan oksida di atas permukaan Ni-busa. Air DI digunakan untuk membilas Ni-busa pada setiap proses. Kemudian, Ni-busa tersebut dikeringkan di dalam ketuهار pada suhu 60 °C. Bagi penyediaan fotoelektrod $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa, larutan yang mengandungi 0.02 M ferum(II) sulfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) telah digunakan untuk proses elektroendapan menggunakan

sistem tiga elektrod yang dihubungkan kepada potensiostat (Ametek Versastat 4). Sistem tiga elektrod ini terdiri daripada Ni-busa sebagai elektrod kerja, kerajang platinum sebagai elektrod pelengkap dan Ag/AgCl sebagai elektrod rujukan. Proses elektrodendapan dijalankan pada suhu 70 °C dengan menggunakan voltan 1.2 V selama 10 minit. Ferum(III) oksida-hidroksida (FeOOH) yang diendap pada Ni-busa kemudiannya dibilas menggunakan air DI sebelum disepuhlandapkan di dalam relau selama 1 jam pada suhu 500 °C untuk menghasilkan fotoelektrod Fe₂O₃/Ni-busa. Selain itu, Ni-busa yang telah disonikasi dengan aseton, etanol dan HCl secara bergilir (Ni-busa-kosong), kemudian disepuhlandap pada suhu dan masa yang sama seperti Fe₂O₃/Ni-busa (Ni-busa-olahan-haba) digunakan sebagai sampel perbandingan untuk menguji fotoelektrod dengan dan tanpa Fe₂O₃.

PENCIRIAN FOTOELEKTROD Fe₂O₃/Ni-BUSA

Bahan Fe₂O₃ yang dielektroendap di atas Ni-busa telah dianalisis menggunakan difraktometer sinar-X (XRD) jenama Bruker D8 Advance dengan sinaran CuK α . Analisis XRD diimbis dengan kadar imbasan 0.02° sesaat dan sudut imbasan 2 θ (10° hingga 80°). Mikroskopi elektron pengimbasan-pancaran resolusi tinggi (FESEM) yang dilengkapi dengan spektroskopi sinar-X penyebaran tenaga (EDS) jenama Zeiss AM10 telah digunakan untuk pencirian morfologi permukaan dan unsur pada Ni-busa-kosong, Ni-busa-olahan-haba dan Fe₂O₃/Ni-busa. Pemantulan cahaya pula diukur menggunakan spektrometer ultra lembayung cahaya tampak (UV-Vis) jenama Perkin Elmer Lambda 950.

PENGUKURAN AKTIVITI FOTOELEKTROKIMIA

Bekas kuarza persegi bersaiz 100 mL dengan pemegang elektrod digunakan sebagai sel fotoelektrokimia. Kajian pembelahan air secara fotoelektrokimia dijalankan dengan menggunakan potensiostat (Ametek Versastat 4) yang dihubungkan dengan sel elektrokimia yang mempunyai tiga elektrod iaitu elektrod kerja (Fe₂O₃/Ni-busa), elektrod pelengkap (gegelung dawai platinum) dan elektrod rujukan (elektrod SCE). Saiz geometri 1 × 1 cm² digunakan untuk kesemua elektrod Ni-busa dan isi padu larutan elektrolit diseragamkan pada 40 mL bagi pengukuran aktiviti fotoelektrokimia. Ketiga-tiga elektrod direndam dalam 1 M NaOH sebagai larutan elektrolit yang telah dinyahudara dengan aliran N₂ selama 30 minit sebelum analisis fotoelektrokimia. Kaedah voltametri sapuan linear (LSV) dengan kadar imbasan 0.1 V/s digunakan untuk mengukur prestasi fotoelektrokimia. Pengukuran LSV dalam keadaan cahaya dijalankan pada 100 mW/cm² di bawah sinaran cahaya lampu Xenon.

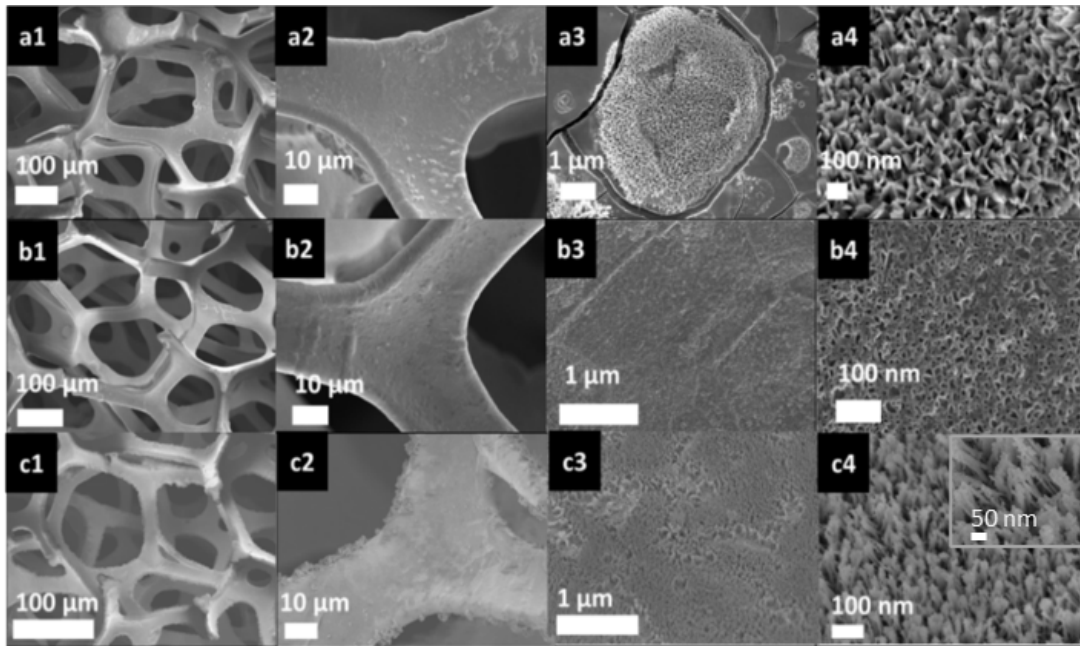
HASIL PENYELIDIKAN DAN PERBINCANGAN

ANALISIS MORFOLOGI PERMUKAAN MENGGUNAKAN KAEDAH FESEM

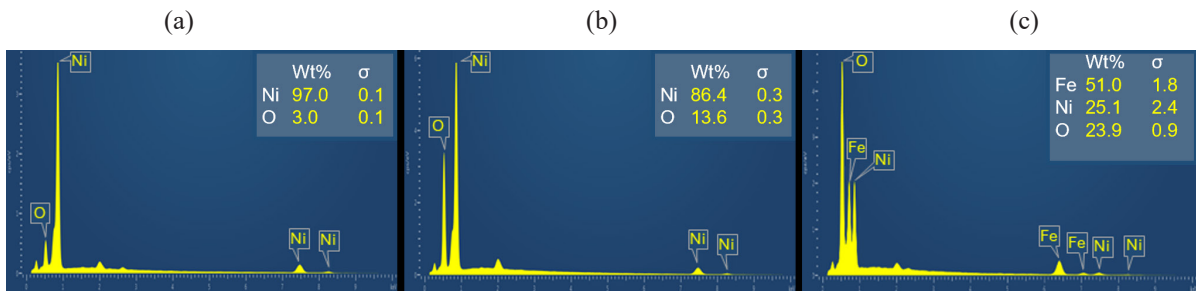
Imej morfologi permukaan elektrod Ni-busa-kosong, Ni-busa-olahan-haba dan Fe₂O₃/Ni-busa ditunjukkan dalam Rajah 1. Permukaan Ni-busa-kosong menunjukkan ada kelihatan kawasan bertompok (Rajah 1(a1)-1(a3)) dan pada pembesaran yang lebih tinggi, zarah Ni berbentuk kepingan sisiempat tidak seragam dapat diperhatikan (Rajah 1(a4)) (Jadhav et al. 2018). Ini berlaku disebabkan oleh tindak balas HCl dengan Ni-busa yang menyumbang kepada permukaan yang lebih kasar serta Ni-busa yang lebih aktif secara kimia semasa proses pembersihan menggunakan larutan HCl dengan tujuan untuk menyingkirkan lapisan oksida asal (Gu et al. 2014). Jumlah oksigen yang dikesan di dalam EDS seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2(a) menunjukkan bahawa lapisan oksida masih wujud pada permukaan Ni-busa dengan jumlah yang kecil. Walau bagaimanapun, analisis XRD (Rajah 3(a)) tidak menunjukkan sebarang puncak NiO atau Ni(OH)₂, ia menunjukkan bahawa kehadiran lapisan oksida adalah dalam jumlah yang sangat kecil atau dalam keadaan amorfus.

Seterusnya, Ni-busa-kosong disepuhlandap pada keadaan yang sama untuk penyepuhlandapan Fe₂O₃/Ni-busa sebagai sampel kawalan dan dilabel sebagai Ni-busa-olahan-haba (Rajah 1(b1)-1(b4)). Rajah 1(b3) menunjukkan permukaan Ni-busa-olahan-haba yang terbentuk adalah lebih rata berbanding Ni-busa-kosong. Ini berkaitan dengan pembentukan NiO pada permukaan Ni-busa apabila dipanaskan pada suhu yang tinggi seperti yang ditunjukkan dalam pencirian XRD (Rajah 3(a)). Pada pembesaran yang lebih tinggi, rajah jelas menunjukkan pembentukan permukaan berliang dan kasar bagi Ni-busa-olahan-haba (Rajah 1(b4)). Permukaan Ni-busa-olahan-haba menunjukkan morfologi leper serupa dengan yang dilaporkan oleh Jadhav et al. (2018).

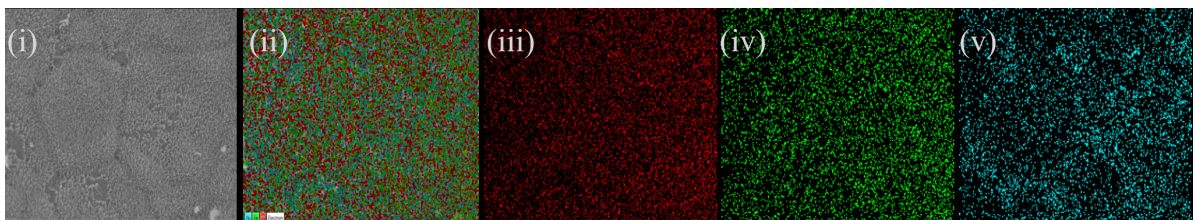
Morfologi permukaan Fe₂O₃/Ni-busa ditunjukkan dalam Rajah 1(c1)-1(c4). Pertumbuhan lapisan tambahan yang menyeliputi permukaan dan pinggir Ni-busa juga jelas kelihatan. Pembentukan lapisan yang berbentuk nanodawai (Rajah 1(c4)) adalah disebabkan oleh pembentukan Fe₂O₃ di atas permukaan Ni-busa. Struktur nanodawai Fe₂O₃/Ni-busa kekal selepas penyepuhlandapan dan tidak menjadi rata seperti Ni-busa-olahan-haba. Kewujudan ferum, nikel dan oksigen disahkan dengan data EDS dan imej pemetaan seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2(a)-2(d). Apabila Ni-busa disepuhlandap pada suhu tinggi, unsur nikel pada Ni-busa akan teroksidasi menjadi NiO. Oleh itu, oksigen yang dikesan pada Ni-busa-olahan-haba adalah lebih tinggi berbanding Ni-busa-kosong. Manakala bagi



RAJAH 1. Gambar rajah FESEM pada pembesaran berbeza (kiri ke kanan: 100x, 500x, 5kx dan 30kx): (a) Ni-busa-kosong, (b) Ni-busa-olahan-haba dan (c) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa dan bahagian yang dibesarkan



(d) Pemetaan $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa



RAJAH 2. Spektroskopi EDS: (a) Ni-busa-kosong, (b) Ni-busa-olahan-haba, (c) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa dan (d) pemetaan $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa dengan (i) imej asal, (ii) pemetaan semua unsur, (iii) unsur oksigen, (iv) unsur ferum dan (v) unsur nikel

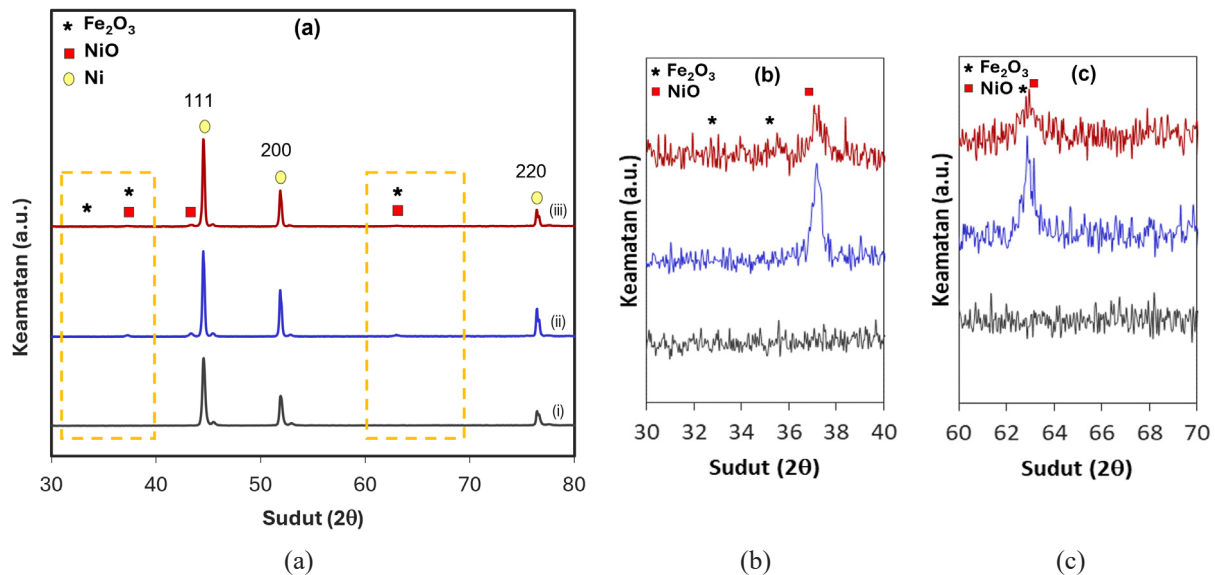
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa, oksigen yang dikesan melalui analisis EDS adalah yang paling tinggi dengan unsur oksigen itu datang daripada Ni-busa yang teroksida dan juga Fe_2O_3 . Gambar rajah FESEM menunjukkan bahawa terdapat perubahan morfologi permukaan pada Ni-busa-kosong, Ni-busa-olahan-haba dan $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa.

ANALISIS STRUKTUR BAHAN FOTOELEKTROD MENGUNAKAN KAEDAH XRD

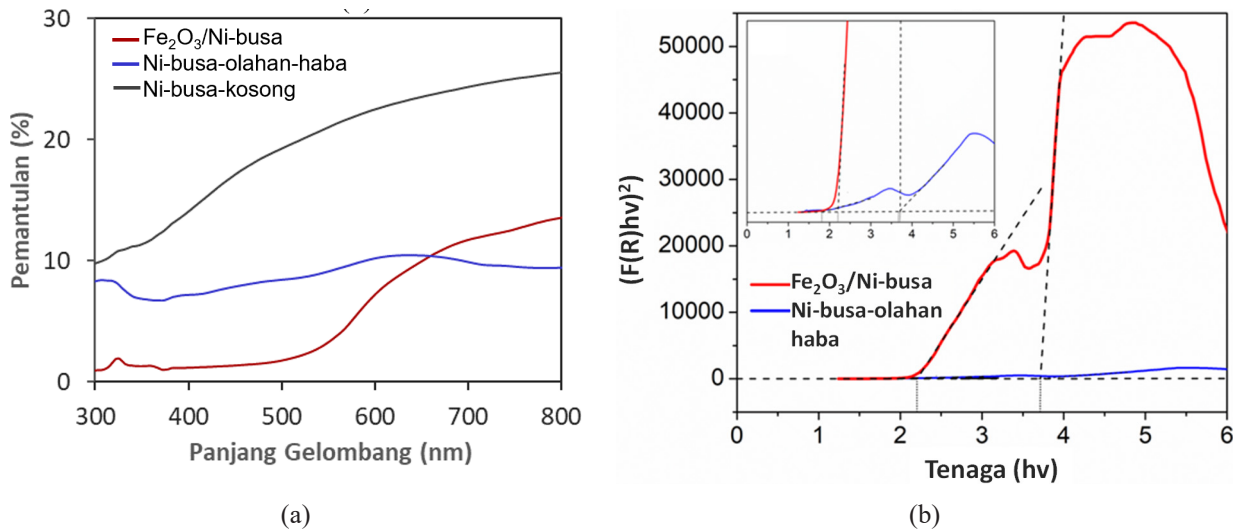
Difraktogram XRD bagi Ni-busa-kosong, Ni-busa-olahan-haba dan $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa ditunjukkan di Rajah 3(a)-3(b). Keputusan XRD menunjukkan bahawa Ni-busa-kosong, Ni-busa-olahan-haba dan $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa mempunyai tiga puncak belauan utama pada sudut 44.6° , 51.7° dan 76.5° masing-masing berpadanan dengan belauan kubik Ni (111), (200) dan (220) (JCPDS-04-0850) (Jadhav et al. 2018; Lu & Zhao 2015). Ni-busa-kosong hanya menunjukkan puncak untuk Ni (Rajah 3) kerana ia tidak dipanaskan dan hanya melalui proses pembersihan. Manakala untuk Ni-busa-olahan-haba, puncak tambahan bagi NiO juga muncul pada 37.7° (111), 43.7° (200) dan 63.3° (220) (JCPDS-47-1049) selepas dipanaskan pada suhu 500°C , menunjukkan bahawa pembentukan NiO pada Ni-busa berlaku semasa proses penyepuhlingapan (Jadhav et al. 2018). Ini disebabkan oksigen di dalam udara bertindak balas dengan Ni untuk membentuk NiO pada permukaan Ni-busa-kosong yang terdedah.

Sementara $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa juga mempunyai profil yang hampir sama dengan Ni-busa-olahan-haba iaitu kelihatan jelas puncak untuk pembelauan Ni dan NiO. Apabila spectrum pada $30\text{-}40^\circ$ dan $60\text{-}70^\circ$ dibesarkan (Rajah 3(b)-3(c)), kelihatan puncak untuk NiO pada kedudukan 37.7° dan 63.3° seperti Ni-busa-olahan-haba manakala puncak untuk Fe_2O_3 sepatutnya berada pada kedudukan 33.0° , 35.6° dan 63.0° (JCPDS-33-664) (Huang et al. 2014; Lu & Zhao 2015; Ren et al. 2023). Puncak untuk Fe_2O_3 tidak kelihatan dengan jelas berbanding latar belakang Ni yang tinggi (Rajah 3(a)). Namun begitu, pengamatan secara visual menunjukkan Ni-busa selepas elektroendapan berubah kepada warna perang (warna tipikal Fe_2O_3) selepas penyepuhlingapan pada suhu 500°C selama 1 jam untuk menukar FeOOH kepada Fe_2O_3 . Di samping itu, kewujudan Fe pada $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa dapat disahkan dengan analisis EDS. Selain itu, puncak NiO untuk $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa adalah lebih rendah berbanding Ni-busa-olahan-haba (Rajah 3(b)-3(c)) kerana permukaan Ni-busa telah disaluti oleh Fe_2O_3 menyebabkan kurang Ni-busa yang terdedah dan teroksida menjadi NiO.

ANALISIS SIFAT OPTIK MENGGUNAKAN KAEDAH UV-Vis
Spektrum pemantulan UV-Vis bagi Ni-busa-kosong, Ni-busa-olahan-haba dan $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa ditunjukkan dalam Rajah 4(a). Pemantulan yang tinggi menandakan penyerapan cahaya yang rendah. Semua sampel menunjukkan



RAJAH 3. (a) Difraktogram XRD bagi (i) Ni-busa-kosong, (ii) Ni-busa-olahan-haba, (iii) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa; (b) dan (c) pembesaran difraktogram XRD pada kawasan yang ditandakan dalam (a)



RAJAH 4. (a) Spektrum pemantulan UV-Vis dan (b) Lengkung Kubelka-Munk dan tenaga sela jalur Fe₂O₃/Ni-busa dan Ni-busa-olahan-haba (sisipan menunjukkan fokus dekat bagi Ni-busa-olahan-haba)

lengkung pemantulan yang lebar. Ni-busa-kosong hanya mengandungi logam Ni dan menunjukkan pemantulan yang paling tinggi yang menandakan penyerapan yang terendah. Sementara Ni-busa-olahan-haba yang mengandungi NiO menunjukkan pemantulan lebih rendah, iaitu penyerapan lebih tinggi. Lembah lebar di bawah 400 nm dalam kawasan UV untuk Ni-busa-olahan-haba adalah berkaitan dengan penyerapan jalur tenaga NiO. Sementara itu, lengkung menurun pada 720 nm dijangka berkaitan dengan pengujaan elektronik dalam NiO (Qi et al. 2008; Rostamnejadi & Bagheri 2017). Manakala Fe₂O₃/Ni-busa menunjukkan pemantulan rendah daripada kawasan UV hingga cahaya tampak (~560 nm) yang menggambarkan peningkatan penyerapan cahaya. Lembah lebar di bawah 400 nm dijangka merujuk kepada penyerapan jalur NiO dan peralihan pemindahan cas Fe₂O₃, sementara lengkung lebar pada 560 nm adalah berkaitan permulaan penyerapan Fe₂O₃/Ni-busa (Grave et al. 2018; Hahn et al. 2010).

Sela jalur untuk Fe₂O₃/Ni-busa dan Ni-busa-olahan-haba yang mengandungi Fe₂O₃ dan NiO dianggarkan menggunakan fungsi Kubelka-Munk (K-M) dan persamaan Tauc iaitu $F(R)hv = C(h\nu - E_g)^{1/2}$ dengan R adalah pemantulan cahaya; $h\nu$ adalah tenaga cahaya masuk; C adalah pekali penyerapan cahaya; dan E_g adalah sela jalur. Nilai $F(R)$ diperoleh dengan pengiraan $(1-R)^2/2R$. Apabila $(F(R)hv)^2$ diplot melawan $h\nu$ (Rajah 4(b)), nilai sela jalur boleh dianggarkan daripada ekstrapolasi bahagian linear yang memotong paksi-x (Minggu et al. 2020; Rostamnejadi & Bagheri 2017; Salehmin et al. 2018). Daripada Rajah 4(b), Fe₂O₃/Ni-busa menunjukkan dua nilai sela jalur, 2.2 eV dan 3.7 eV, sesuai dengan julat dilaporkan 1.9-2.2 eV untuk Fe₂O₃ (Li & Chu 2018; Sobti et al. 2014) dan 3.5-3.7 eV untuk NiO (Cruz-Ortiz et al. 2016; D'Amario et al. 2018; Niedermeier et al. 2016; Predanocy, Hotový

& Čaplovičová 2017). Ni-busa-olahan-haba pula menunjukkan tenaga sela jalur NiO pada 3.7 eV. Pencirian optik menunjukkan Fe₂O₃/Ni-busa mempunyai penyerapan cahaya lebih tinggi berbanding Ni-busa-olahan-haba yang disebabkan pembentukan Fe₂O₃ di samping NiO semasa proses penyepuhlingapan (Jadhav et al. 2018; Tamboli, Rahman & Joo 2012). Oleh itu, Fe₂O₃/Ni-busa boleh memperluaskan penyerapan ke kawasan cahaya tampak berbanding penyerapan hanya di kawasan UV oleh NiO.

AKTIVITI FOTOELEKTROKIMIA PEMBELAHAN AIR

Lengkung LSV bagi Ni-busa-kosong, Ni-busa-olahan-haba dan Fe₂O₃/Ni-busa dalam keadaan gelap dan cahaya pada imbasan potensi anodik ditunjukkan dalam Rajah 5. Bagi Ni-busa-kosong, puncak yang sangat ketara di antara 0.30-0.55 V dikaitkan dengan ciri pengoksidaan Ni kepada Ni^{II} sejajar dengan laporan yang lain kerana nikel digunakan secara meluas sebagai elektrod untuk elektroliser air alkali (Huang et al. 2014). Ni-busa-olahan-haba dan Fe₂O₃/Ni-busa juga menunjukkan puncak yang serupa tetapi dengan keamatan yang jauh lebih rendah berbanding Ni-busa-kosong, masing-masing pada 0.30-0.55 V dan 0.30-0.50 V. Puncak pengoksidaan Ni bagi Ni-busa-kosong adalah lebih ketara berbanding Ni-busa-olahan-haba dan Fe₂O₃/Ni-busa kerana Ni-busa-kosong mempunyai lebih banyak logam Ni yang terdedah bagi proses pengoksidaan.

Ni-busa-kosong tidak menunjukkan fotoarus seperti yang dapat dilihat oleh arus gelap dan cahaya bertemu apabila potensi anodik meningkat (Rajah 5). Oleh itu, Ni-busa-kosong menunjukkan lengkung OER tipikal bagi elektrolisis gelap (Hu et al. 2019). Perbezaan antara gelap dan cahaya bagi Ni-busa-kosong di sekitar puncak pengoksidaan Ni (0.30-0.55 V) boleh dikaitkan dengan

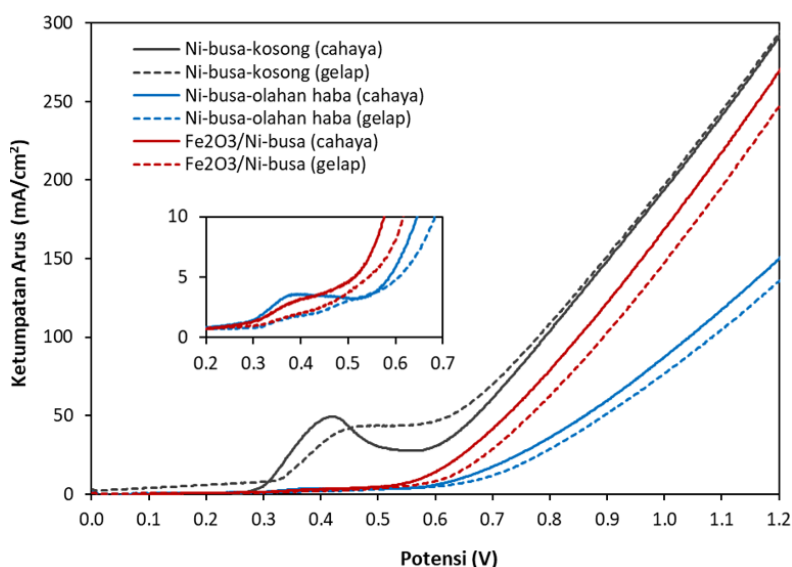
kemungkinan pembentukan $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dan/atau NiO_x yang terhasil melalui rendaman atau pengoksidaan elektrokimia Ni di dalam elektrolit alkali (Alsabet, Grden & Jerkiewicz 2011; Hall et al. 2015). $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dan NiO_x dianggarkan mempunyai sela jalur 3.0-3.5 eV, yang boleh menyerap cahaya dalam julat UV (Hall et al. 2015). Ini boleh menyebabkannya kelihatan seperti ada perbezaan antara arus gelap dan cahaya yang diperhatikan bagi Ni-busa-kosong pada potensi pengoksidaan Ni.

Ni-busa-olahan-haba menunjukkan fotoarus terhasil dengan perbezaan antara lengkung gelap dan cahaya selepas potensi permulaan (Rajah 5). $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa menunjukkan fotoarus yang lebih tinggi berbanding Ni-busa-olahan-haba. Potensi permulaan OER di mana lengkung mula menaik bagi Ni-busa-kosong dan Ni-busa-olahan-haba adalah 0.55 V, manakala bagi $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa adalah 0.50 V. Di samping itu, potensi untuk mencapai ketumpatan arus 100 mA/cm^2 (Rajah 6) bagi Ni-busa-kosong adalah 0.78 V (gelap/cahaya), bagi Ni-busa-olahan-haba adalah 1.08 V (gelap) dan 1.05 V (cahaya) serta bagi $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa adalah 0.90 V (gelap) dan 0.85 V (cahaya). Penyinaran cahaya menurunkan voltan pincang $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa dan Ni-busa-olahan-haba dengan $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa memerlukan voltan lebih rendah untuk ketumpatan arus yang sama. Ini sangat hampir dengan voltan yang diperlukan oleh Ni-busa-kosong tetapi dengan kelebihan tanpa pengoksidaan Ni yang tinggi.

Ketumpatan arus maksimum yang dihasilkan di bawah sinaran cahaya pada pincang voltan 1.2 V bagi Ni-busa-kosong, Ni-busa-olahan-haba dan $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa adalah 290, 150 dan 275 mA/cm^2 (Rajah 5). Gas hidrogen

yang terhasil boleh dianggarkan melalui persamaan $H_{2,ag} = (J \times A \times T) / (2 \times e \times N_A)$ dengan andaian kecekapan Faradaik penuh dengan J adalah ketumpatan arus; A adalah luas permukaan disinari (1 cm^2); T adalah masa (1 s); e adalah cas elektron ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$); dan N_A adalah pekali Avogadro ($6.02 \times 10^{23} /\text{mol}$) (Jiang et al. 2017). Gas hidrogen yang dianggarkan pada ketumpatan arus maksimum untuk Ni-busa-kosong, Ni-busa-olahan-haba dan $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa adalah 1.5, 0.8 dan 1.4 $\mu\text{mol}/\text{s}$. Fotoarus dalam arus keseluruhan bagi $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa adalah 20 mA/cm^2 tetapi arus gelapnya juga tinggi. Lengkung $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa dalam keadaan gelap menunjukkan kecenderungan yang sama dengan kajian lain menggunakan Fe_2O_3 pada kepingan atau kerajang Ni dalam elektrolit beralkali (Huang et al. 2014). Ni-busa-olahan-haba menunjukkan respons fotoarus akibat pembentukan NiO yang aktif cahaya pada permukaan seperti ditunjukkan oleh analisis XRD (Rajah 3) dengan ketumpatan fotoarus hanya 10 mA/cm^2 dalam arus keseluruhan (Rajah 5). Arus gelap untuk Ni-busa-olahan-haba juga tinggi. Ni-busa-kosong menunjukkan hampir tiada perbezaan antara gelap dan cahaya, menunjukkan tiada fotoarus dapat diperhatikan.

Fotoarus yang diperhatikan bagi Ni-busa-olahan-haba (NiO/Ni -busa) boleh dicadangkan sebagai pengoksidaan Ni^{II} (terbentuk semasa rendaman/elektro-pengoksidaan) kepada $\text{Ni}^{\text{III/IV}}$ (Ferreira & Jerkiewicz 2021; Hall et al. 2015) oleh lohong pada jalur velensi NiO yang terhasil akibat pengujaan elektron semasa penyinaran. $\text{Ni}^{\text{III/IV}}$ kemudiannya mengoksidakan OH^- (elektrolit alkali) kepada O_2 dan elektron teruja berpindah dari jalur konduksi NiO kepada Ni-busa yang seterusnya

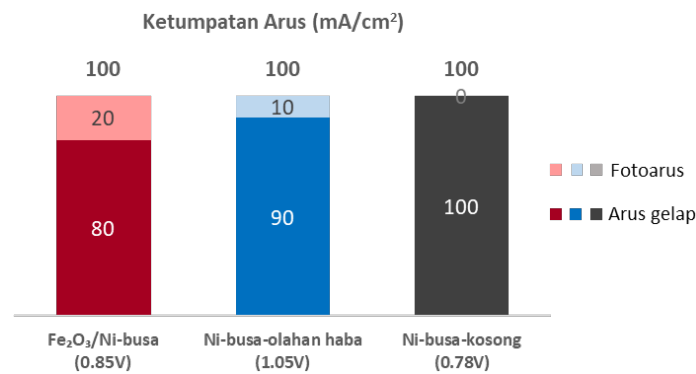


RAJAH 5. Lengkung LSV bagi Ni-busa-kosong, Ni-busa-olahan-haba dan $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa di bawah keadaan gelap dan cahaya dan fokus dekat puncak pengoksidaan bagi Ni-busa-olahan-haba dan $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -busa

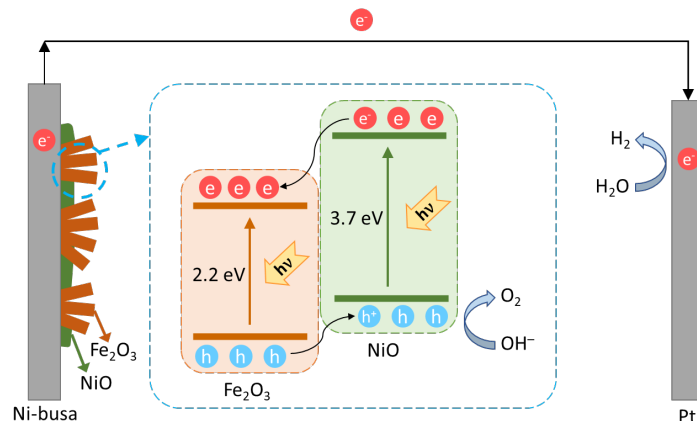
menurunkan H₂O kepada H₂ di katod (Jiang et al. 2017; Singh & Sarkar 2018). Walaupun NiO adalah fotoaktif, sela jalurnya besar dan tidak cekap dalam penyerapan cahaya (Rajah 4). Tambahan pula, NiO bukan konduktor elektrik yang baik jadi ia boleh menghalang pengangkutan cas (Gu et al. 2014). Morfologi padat Ni-busa-olahan-haba yang terhasil semasa penyepuhlandapan udara (Rajah 1(b)) membentuk lapisan pempasifan NiO pada permukaan aktif Ni-busa (Gu et al. 2014; Jadhav et al. 2018; Ravikumar, Taparia & Alagarsamy 2018). Oleh itu, Ni-busa-olahan-haba menunjukkan ketumpatan arus keseluruhan yang lebih rendah berbanding Fe₂O₃/Ni-busa dan Ni-busa-kosong (Jadhav et al. 2018; Spray & Choi 2009).

Manakala prestasi fotoarus yang lebih tinggi bagi Fe₂O₃/Ni-busa boleh dikaitkan dengan penyerapan cahaya yang lebih baik, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 4. Kehadiran Fe₂O₃ dapat memanjangkan kemampuan penyerapan cahaya kepada kawasan cahaya tampak. Walaupun Fe₂O₃ ialah semikonduktor jenis-n (Mallick & Dash 2013; Mishra & Chun 2015; Nordin et al. 2019),

elektroendapan di atas Ni-busa juga menghasilkan semikonduktor NiO jenis-p (Hu et al. 2014) semasa proses penyepuhlandapan (Rajah 3). Persimpangan n-p yang terbentuk antara Fe₂O₃ dan NiO juga dapat meningkatkan fotoarus dengan menambahbaik pemisahan cas. Arus gelap tinggi pada Fe₂O₃/Ni-busa menunjukkan aktiviti pemangkinan tinggi pada elektrod Ni-busa. Walaupun Fe₂O₃/Ni-busa menunjukkan fotoarus tinggi (Rajah 4(c)), arus keseluruhan masih lebih rendah berbanding Ni-busa-kosong yang menunjukkan logam Ni memudahkan tindak balas OER (Barzegar, Salehi & Moloodi 2019; Zhao et al. 2015). Namun begitu, elektroendapan Fe₂O₃ ke atas Ni-busa telah mengurangkan pengoksidaan Ni yang tinggi pada Ni-busa-kosong seperti yang ditunjukkan pada Rajah 5 sekitar 0.30-0.55 V. Penyinaran cahaya juga telah meningkatkan ketumpatan arus keseluruhan bagi Fe₂O₃/Ni-busa, sehingga hampir mencapai tahap ketumpatan arus yang diperoleh dengan Ni-busa-kosong. Fe₂O₃ yang diendapkan pada busa nikel (Fe₂O₃/Ni-busa) dalam kajian ini menunjukkan prestasi yang tinggi dengan fotoarus



RAJAH 6. Fotoarus dan sumbangan arus gelap dan voltan yang diperlukan bagi mencapai ketumpatan arus keseluruhan 100 mA/cm² bagi Fe₂O₃/Ni-busa, Ni-busa-olahan-haba dan Ni-busa-kosong



RAJAH 7. Skema berkemungkinan bagi persimpangan n-p Fe₂O₃/Ni-busa sebagai fotoanod untuk pembelahan air

20 mA/cm² dan arus keseluruhan mencapai 275 mA/cm², berbanding kaedah biasa menggunakan substrat kaca terdop fluorin (Fe₂O₃/FTO) yang dilaporkan hanya menghasilkan < 5 mA/cm² (Li et al. 2012; Najaf et al. 2021; Zhao et al. 2015). Ni-busa mempunyai kekonduksian yang tinggi dan aktiviti pemangkinan yang lebih baik untuk tindak balas pengoksidaan air yang seterusnya meningkatkan penghasilan hidrogen berbanding kaca FTO (Gadisa et al. 2021; Pérez-Alonso et al. 2014). Keputusan ini menunjukkan potensi Fe₂O₃/Ni-busa sebagai bahan yang lebih berkesan berbanding Fe₂O₃/FTO untuk aplikasi fotoelektrokimia pembelahan air bagi penghasilan hidrogen.

GAMBARAAN SKEMA PEMBELAHAN AIR Fe₂O₃/Ni-BUSA

Skema yang berkemungkinan bagi Fe₂O₃/Ni-busa dengan persimpangan n-p untuk pembelahan air ditunjukkan dalam Rajah 7 (Li & Liu 2018; Li et al. 2012; Phuan et al. 2017; Qin et al. 2019). Apabila Fe₂O₃ dan NiO yang fotoaktif disinari cahaya, elektron akan teruja ke jalur konduksi dan meninggalkan lohong pada jalur valensi masing-masing. Elektron pada jalur konduksi NiO yang lebih tinggi tenaga akan mengalir ke jalur konduksi Fe₂O₃, seterusnya bergerak ke Ni-busa dan berpindah ke katod untuk menurunkan H₂O kepada H₂ dan OH⁻. Sementara lohong daripada jalur valensi Fe₂O₃ akan mengalir ke jalur valensi NiO untuk mengoksidakan OH⁻ kepada O₂ (elektrolit alkali). Di samping itu, Ni-busa yang tidak diselaputi dan NiO di dalam Fe₂O₃/Ni-busa yang terdedah kepada elektrolit alkali juga boleh membentuk hidroksida (Ni(OH)₂) dan oksi-hidroksida (NiOOH) yang boleh meningkatkan lagi pengoksidaan air (Sekizawa et al. 2017).

KESIMPULAN

Dalam kajian ini, aktiviti fotoelektrokimia Ni-busa-kosong, Ni-busa-olahan-haba dan elektroendapan Fe₂O₃ pada Ni-busa (Fe₂O₃/Ni-busa) telah diuji. Ni-busa-olahan-haba menunjukkan ketumpatan arus terendah pada julat voltan yang dikaji menggambarkan penghasilan hidrogen yang lebih rendah. Penyepuhllindungan udara menyebabkan pempasifan permukaan Ni oleh lapisan NiO tidak konduktif, manakala sela jalur lebar NiO mengurangkan kecekapan cahaya dan fotoarus. Kehadiran Fe₂O₃ di atas Ni-busa meningkatkan penyerapan cahaya dan pembentukan simpang n-p (Fe₂O₃-NiO) turut menyumbang dalam peningkatan ketumpatan fotoarus. Fe₂O₃/Ni-busa menunjukkan arus keseluruhan hampir dua kali ganda lebih tinggi berbanding Ni-busa-olahan-haba yang boleh dikaitkan dengan keupayaan penghasilan hidrogen yang lebih tinggi tetapi masih sedikit lebih rendah daripada Ni-busa-kosong yang tiada fotoarus. Ketumpatan arus tinggi

pada Ni-busa-kosong menunjukkan pemangkinan yang tinggi oleh logam Ni dalam tindak balas pengoksidaan air yang menandakan kupayaan penghasilan hidrogen juga adalah lebih tinggi. Ketiga-tiga sampel menunjukkan arus gelap yang tinggi disebabkan faktor pemangkinan yang sama. Walaupun prestasi Fe₂O₃/Ni-busa sedikit lebih rendah, ia mempunyai potensi dalam pembelahan air secara fotoelektrokimia untuk penghasilan hidrogen dengan pengendapan Fe₂O₃ mengurangkan pengoksidaan Ni dan penyinaran cahaya meningkatkan ketumpatan arus keseluruhan hampir menyamai Ni-busa-kosong.

PENGHARGAAN

Penghargaan diberikan kepada Universiti Kebangsaan Malaysia untuk Geran Universiti Penyelidikan (GUP-2022-078) dan Kementerian Pengajian Tinggi Malaysia untuk Skim Geran Penyelidikan Fundamental (FRGS/1/2020/STG04/UKM/02/5).

RUJUKAN

- Alsabet, M., Grden, M. & Jerkiewicz, G. 2011. Electrochemical growth of surface oxides on nickel. Part 1: Formation of α -Ni(OH)₂ in relation to the polarization potential, polarization time, and temperature. *Electrocatalysis* 2(4): 317-330. doi:10.1007/s12678-011-0067-9
- Barzegar, F., Salehi, A. & Moloodi, A. 2019. An investigation of the effect of sintering conditions on the mechanical behavior of electroplated nickel foams. *Metallurgical and Materials Transactions B* 50(4): 1988-1996. doi:10.1007/s11663-019-01622-z
- Cruz-Ortiz, B.R., Garcia-Lobato, M.A., Larios-Durán, E.R., Múzquiz-Ramos, E.M. & Ballesteros-Pacheco, J.C. 2016. Potentiostatic electrodeposition of nanostructured NiO thin films for their application as electrocatalyst. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 772: 38-45. doi:10.1016/j.jelechem.2016.04.020
- D'Amario, L., Föhlinger, J., Boschloo, G. & Hammarström, L. 2018. Unveiling hole trapping and surface dynamics of NiO nanoparticles. *Chemical Science* 9(1): 223-230. doi:10.1039/C7SC03442C
- Ferreira, E.B. & Jerkiewicz, G. 2021. On the electrochemical reduction of β -Ni(OH)₂ to metallic nickel. *Electrocatalysis* 12(2): 199-209. doi:10.1007/s12678-021-00643-0
- Gadisa, B.T., Baye, A.F., Appiah-Ntiamoah, R. & Kim, H. 2021. ZnO@Ni foam photoelectrode modified with heteroatom doped graphitic carbon for enhanced photoelectrochemical water splitting under solar light. *International Journal of Hydrogen Energy* 46(2): 2075-2085. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.10.094

- Grave, D.A., Yatom, N., Ellis, D.S., Toroker, M.C. & Rothschild, A. 2018. The “Rust” challenge: On the correlations between electronic structure, excited state dynamics, and photoelectrochemical performance of hematite photoanodes for solar water splitting. *Advanced Materials* 30(41): 1706577. doi:10.1002/adma.201706577
- Gu, L., Wang, Y., Lu, R., Guan, L., Peng, X. & Sha, J. 2014. Anodic electrodeposition of a porous nickel oxide-hydroxide film on passivated nickel foam for supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* 2(20): 7161-7164. doi:10.1039/C4TA00205A
- Hahn, N.T., Ye, H., Flaherty, D.W., Bard, A.J. & Mullins, C.B. 2010. Reactive ballistic deposition of α -Fe₂O₃ thin films for photoelectrochemical water oxidation. *ACS Nano* 4(4): 1977-1986.
- Hall, D.S., Lockwood, D.J., Bock, C. & MacDougall, B.R. 2015. Nickel hydroxides and related materials: A review of their structures, synthesis and properties. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 471(2174): 20140792. doi:10.1098/rspa.2014.0792
- Hu, C., Chu, K., Zhao, Y. & Teoh, W.Y. 2014. Efficient photoelectrochemical water splitting over anodized p-type NiO porous films. *ACS Applied Materials & Interfaces* 6(21): 18558-18568. doi:10.1021/am507138b
- Hu, X., Tian, X., Lin, Y.W. & Wang, Z. 2019. Nickel foam and stainless steel mesh as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction and overall water splitting in alkaline media. *RSC Advances* 9(54): 31563-31571. doi:10.1039/C9RA07258F
- Huang, J., Yang, S., Xu, Y., Zhou, X., Jiang, X., Shi, N., Cao, D., Yin, J. & Wang, G. 2014. Fe₂O₃ sheets grown on nickel foam as electrode material for electrochemical capacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 713: 98-102. doi:10.1016/j.jelechem.2013.12.009
- Jadhav, V.V., Kore, R.M., Thorat, N.D., Yun, J.M., Kim, K.H., Mane, R.S. & O'Dwyer, C. 2018. Annealing environment effects on the electrochemical behavior of supercapacitors using Ni foam current collectors. *Materials Research Express* 5(12): 125004. doi:10.1088/2053-1591/aadedb
- Jiang, C., Moniz, S.J.A., Wang, A., Zhang, T. & Tang, J. 2017. Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges. *Chemical Society Reviews* 46(15): 4645-4660. doi:10.1039/C6CS00306K
- Li, J. & Chu, D. 2018. Energy band engineering of metal oxide for enhanced visible light absorption. *Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy*, disunting oleh Lin, Z., Ye, M. & Wang, M. Woodhead Publishing. hlm. 49-78. doi:10.1016/B978-0-08-101977-1.00005-3
- Li, J., Meng, F., Suri, S., Ding, W., Huang, F. & Wu, N. 2012. Photoelectrochemical performance enhanced by a nickel oxide-hematite p-n junction photoanode. *Chemical Communications* 48(66): 8213. doi:10.1039/c2cc30376k
- Liang, J., Wang, Y.Z., Wang, C.C. & Lu, S.Y. 2016. *In situ* formation of NiO on Ni foam prepared with a novel leaven dough method as an outstanding electrocatalyst for oxygen evolution reactions. *Journal of Materials Chemistry A* 4(25): 9797-9806. doi:10.1039/C6TA03729A
- Lu, X. & Zhao, C. 2015. Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel-iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities. *Nature Communications* 6(1): 6616. doi:10.1038/ncomms7616
- Mallick, P. & Dash, B.N. 2013. X-ray diffraction and UV-visible characterizations of α -Fe₂O₃ nanoparticles annealed at different temperature. *Nanoscience and Nanotechnology* 3(5): 130-134. doi:10.5923/j.nn.20130305.04
- Minggu, L.J., Salehmin, M.N.I., Mohamed, M.A., Arifin, K., Yunus, R.M. & Kassim, M.B. 2020. A low overpotential photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol with highly photoactive hierarchical structured cuprous oxide. *Ceramics International* 46(16): 26004-26016. doi:10.1016/j.ceramint.2020.07.091
- Mishra, M. & Chun, D-M. 2015. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General* 498: 126-141. doi:10.1016/j.apcata.2015.03.023
- Najaf, Z., Nguyen, D.L.T., Chae, S.Y., Joo, O.S., Shah, A.U.H.A., Vo, D.V.N., Nguyen, V.H., Van Le, Q. & Rahman, G. 2021. Recent trends in development of hematite (α -Fe₂O₃) as an efficient photoanode for enhancement of photoelectrochemical hydrogen production by solar water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* 46(45): 23334-23357. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.111
- Ng, K.H., Minggu, L.J., Mark-Lee, W.F., Arifin, K., Jumali, M.H.H. & Kassim, M.B. 2018. A new method for the fabrication of a bilayer WO₃/Fe₂O₃ photoelectrode for enhanced photoelectrochemical performance. *Materials Research Bulletin* 98: 47-52. doi:10.1016/j.materresbull.2017.04.019
- Niedermeier, C.A., Räsander, M., Rhode, S., Kachkanov, V., Zou, B., Alford, N. & Moram, M.A. 2016. Band gap bowing in Ni_xMg_{1-x}O. *Scientific Reports* 6(1): 31230. doi:10.1038/srep31230
- Nordin, N., Ho, L-N., Ong, S-A., Ibrahim, A.H., Lee, S-L. & Ong, Y-P. 2019. Elucidating the effects of different photoanode materials on electricity generation and dye degradation in a sustainable hybrid system of photocatalytic fuel cell and peroxi-coagulation process. *Chemosphere* 214: 614-622. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.09.144

- Peerakiatkhajohn, P., Yun, J.H., Wang, S. & Wang, L. 2016. Review of recent progress in unassisted photoelectrochemical water splitting: From material modification to configuration design. *Journal of Photonics for Energy* 7(1): 012006. doi:10.1117/1.JPE.7.012006
- Pérez-Alonso, F.J., Adán, C., Rojas, S., Peña, M.A. & Fierro, J.L.G. 2014. Ni/Fe electrodes prepared by electrodeposition method over different substrates for oxygen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy* 39(10): 5204-5212. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.12.186
- Phuan, Y. W., Chong, M. N., Ocon, J. D., & Chan, E. S. 2017. A novel ternary nanostructured carbonaceous-metal-semiconductor eRGO/NiO/ α -Fe₂O₃ heterojunction photoanode with enhanced charge transfer properties for photoelectrochemical water splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 169: 236-244.
- Predanoc, M., Hotový, I. & Čaplovičová, M. 2017. Structural, optical and electrical properties of sputtered NiO thin films for gas detection. *Applied Surface Science* 395: 208-213. doi:10.1016/j.apsusc.2016.05.028
- Qi, Y., Qi, H., Li, J. & Lu, C. 2008. Synthesis, microstructures and UV-vis absorption properties of β -Ni(OH)₂ nanoplates and NiO nanostructures. *Journal of Crystal Growth* 310(18): 4221-4225. doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.06.047
- Qin, Y.X., Yang, Z.Z., Wang, J.J., Xie, Z.Y., Cui, M.Y., Tian, C.M., Du, Y.G. and Zhang, K.H.L. 2019. Epitaxial growth and band alignment of p-NiO/n-Fe₂O₃ heterojunction on Al₂O₃ (0 0 1). *Applied Surface Science* 464: 488-493.
- Rajendran, R., Yaakob, Z., Mat Teridi, M.A., Abd Rahaman, M.S. & Sopian, K. 2014. Preparation of nanostructured p-NiO/n-Fe₂O₃ heterojunction and study of their enhanced photoelectrochemical water splitting performance. *Materials Letters* 133: 123-126. doi:10.1016/j.matlet.2014.06.157
- Ravikumar, P., Taparia, D. & Alagarsamy, P. 2018. Thickness-dependent thermal oxidation of Ni into NiO thin films. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 31(11): 3761-3775. doi:10.1007/s10948-018-4651-6
- Ren, X., Xu, P., Tian, K., Cao, M., Shi, F. & Zhang, G. 2023. Peroxymonosulfate activation by CuO-Fe₂O₃-modified Ni foam: Al₂O₃ dominated process for efficient and stable degradation of tetracycline. *Catalysts* 13(2): 329-343. doi.org/10.3390/catal13020329
- Rosman, N.N., Mohamad Yunus, R., Jeffery Minggu, L., Arifin, K., Salehmin, M.N.I., Mohamed, M.A. & Kassim, M.B. 2018. Photocatalytic properties of two-dimensional graphene and layered transition-metal dichalcogenides based photocatalyst for photoelectrochemical hydrogen generation: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy* 43(41): 18925-18945. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.08.126
- Rostamnejadi, A. & Bagheri, S. 2017. Optical, magnetic, and microwave properties of Ni/NiO nanoparticles. *Applied Physics A* 123(4): 233. doi:10.1007/s00339-017-0853-1
- Salehmin, M.N.I., Jeffery Minggu, L., Mark-Lee, W.F., Mohamed, M.A., Arifin, K., Jumali, M.H.H. & Kassim, M.B. 2018. Highly photoactive Cu₂O nanowire film prepared with modified scalable synthesis method for enhanced photoelectrochemical performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 182: 237-245. doi:10.1016/j.solmat.2018.03.042
- Sekizawa, K., Oh-ishi, K., Kataoka, K., Arai, T., Suzuki, T.M. & Morikawa, T. 2017. Stoichiometric water splitting using a p-type Fe₂O₃ based photocathode with the aid of a multi-heterojunction. *Journal of Materials Chemistry A* 5(14): 6483-6493. doi:10.1039/C7TA00431A
- Singh, A.K. & Sarkar, D. 2018. A facile approach for preparing densely-packed individual p-NiO/n-Fe₂O₃ heterojunction nanowires for photoelectrochemical water splitting. *Nanoscale* 10(27): 13130-13139. doi:10.1039/C8NR02508H
- Sobti, N., Bensouici, A., Coloma, F., Untiedt, C. & Achour, S. 2014. Structural and photoelectrochemical properties of porous TiO₂ nanofibers decorated with Fe₂O₃ by sol-flame. *Journal of Nanoparticle Research* 16(8): 2577. doi:10.1007/s11051-014-2577-x
- Spray, R.L. & Choi, K-S. 2009. Photoactivity of transparent nanocrystalline Fe₂O₃ electrodes prepared via anodic electrodeposition. *Chemistry of Materials* 21(15): 3701-3709. doi:10.1021/cm803099k
- Tamboli, S.H., Rahman, G. & Joo, O-S. 2012. Influence of potential, deposition time and annealing temperature on photoelectrochemical properties of electrodeposited iron oxide thin films. *Journal of Alloys and Compounds* 520: 232-237. doi:10.1016/j.jallcom.2012.01.028
- Wu, P., Liu, Z., Chen, D., Zhou, M. & Wei, J. 2018. Flake-like NiO/WO₃ p-n heterojunction photocathode for photoelectrochemical water splitting. *Applied Surface Science* 440: 1101-1106. doi:10.1016/j.apsusc.2018.01.292
- Zhao, Z., Wu, H., He, H., Xu, X. & Jin, Y. 2015. Self-standing non-noble metal (Ni-Fe) oxide nanotube array anode catalysts with synergistic reactivity for high-performance water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A* 3(13): 7179-7186. doi:10.1039/C5TA00160A
- Zou, X. & Zhang, Y. 2015. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chemical Society Reviews* 44(15): 5148-5180. doi:10.1039/C4CS00448E

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: lorna_jm@ukm.edu.my