

Fotoelektrod Tungsten Trioksida Terdop Nikel untuk Tindak Balas Pembelahan Air Fotoelektrokimia

(Nickel-doped Tungsten Trioxide Photoelectrodes for Photoelectrochemical Water Splitting Reaction)

NG KIM HANG, LORNA JEFFERY MINGGU*, MOHAMMAD HAFIZUDDIN HJ. JUMALI & MOHAMMAD B. KASSIM

ABSTRAK

Tungsten trioksida (WO_3) merupakan salah satu fotomangkin yang berpotensi dalam aplikasi penjanaan gas hidrogen daripada tindak balas pembelahan air. Dalam kajian ini, pelbagai komposisi filem nipis WO_3 terdop nikel dihasilkan pada kaca stanum(IV) oksida terdop fluorin (FTO) dengan menggunakan asid tungstik dan nikel(II) asetat sebagai bahan pemula. Selepas disepuhlandap pada $500^\circ C$ selama 30 min, sampel filem nipis ini dicirikan dengan menggunakan SEM, XRD, spektrofotometer UV-Vis serta analisis fotoelektrokimia (PEC). WO_3 terdop nikel mempunyai saiz zarah yang lebih besar berbanding sampel WO_3 tulen dan mempunyai struktur hablur monoklinik. Jurang tenaga WO_3 terdop nikel yang dianggarkan daripada spektrum UV-Vis dengan menggunakan formula Tauc adalah lebih kecil berbanding jurang tenaga bagi WO_3 tulen. Ujian aplikasi PEC di bawah sinaran lampu xenon menunjukkan kecekapan penghasilan gas hidrogen oleh filem WO_3 terdop nikel yang digunakan sebagai fotoanod telah dipertingkatkan.

Kata kunci: Fotoanod; pembelahan air secara langsung; penjanaan hidrogen; sel fotoelektrokimia; tungsten trioksida terdop nikel

ABSTRACT

Tungsten trioxide (WO_3) is one of the photocatalysts with a high potential for application in water splitting reaction to produce hydrogen gas. In this paper, different compositions of nickel-doped WO_3 thin films on fluorine-doped tin oxide (FTO) glass were produced from tungstic acid and nickel(II) acetate. After annealing at $500^\circ C$ for 30 min, the thin films were characterized using SEM, XRD, UV-Vis spectrophotometer and photoelectrochemical (PEC) test. Ni-doped WO_3 exhibited an increased grain size compared to undoped WO_3 and adopted a monoclinic structure. Optical band gaps calculated with Tauc formula from UV-Vis absorption data showed a reduction in band gap for Ni-doped WO_3 . Under the irradiation of xenon lamp, the efficiency of hydrogen production by nickel-doped WO_3 thin films were improved.

Keywords: Direct water splitting; hydrogen production; nickel-doped tungsten trioxide; photoanode; photoelectrochemical cell

PENGENALAN

Pembelahan air dengan fotomangkin secara langsung daripada sinaran cahaya merupakan cara penjanaan gas hidrogen yang mesra alam (Esfandarani et al. 2010). Semikonduktor logam oksida menjadi pilihan sebagai fotomangkin kerana kestabilannya dalam keadaan akueus dan mempunyai foto aktiviti yang tinggi di bawah sinaran ultra lembayung (Nowotny et al. 2005). Namun demikian, kelemahan paling ketara bagi bahan semikonduktor logam oksida ialah jurang tenaganya (E_g) yang besar ($TiO_2 = 3.2$ eV; $SnO_2 = 3.5$ eV; $KTaO_3 = 3.4$ eV) sehinggakan ia hanya sesuai digunakan dalam julat gelombang ultra lembayung yang terhad. Justeru, penghasilan elektrod semikonduktor berasaskan logam oksida dengan jurang tenaga yang terubahsuai sehinggakan boleh menyerap cahaya nampak dijangka akan memberi lebih banyak kelebihan berbanding semikonduktor logam oksida.

Tungsten trioksida (WO_3) merupakan salah satu semikonduktor yang berupaya membelah molekul air

apabila dipancar dengan sinaran cahaya (Memar et al. 2010; Su et al. 1999). Jurang tenaganya yang lebih kecil (2.2 – 2.8eV) membolehkannya menyerap bahagian biru cahanampak dan ultralembayung dalam spektrum solar (Sivakumar et al. 2004; Tong et al. 2001). Sejak beberapa tahun kebelakangan ini, WO_3 telah dikaji dengan aktif, bertujuan untuk mempertingkatkan aktiviti pemangkinan (Enesca et al. 2007; Gavrilyuk 2009), pengurangan jurang tenaga (Chawla et al. 2009; Karuppasamy & Subrahmahyom 2008; Li et al. 2010) dan kestabilan dalam keadaan akueus tersinar (Fardindoost et al. 2010). Penggunaan bahan pendop daripada unsur peralihan dapat mengurangkan jurang tenaga WO_3 sehingga membolehkannya menyerap lebih cahaya nampak dalam spektrum solar dan seterusnya meningkatkan keupayaan penjanaan gas hidrogen dan gas oksigen (Ni et al. 2007). Penghasilan fotomangkin WO_3 terdop nikel dalam bentuk serbuk telah dijalankan oleh Hameed et al. (2004). Dalam kajian mereka, fotomangkin WO_3 terdop nikel ini dapat

menghasilkan gas hidrogen dan gas oksigen dengan lebih cekap di bawah sinaran laser. Namun demikian, fotomangkini tungsten trioksida terdop nikel dalam kajian tersebut tidak diaplikasikan dalam bentuk filem nipis untuk proses pembelahan molekul air dalam sistem fotoelektrokimia dengan cahaya nampak.

Filem nipis tungsten trioksida terdop nikel disediakan dan dikaji untuk mengurangkan jurang tenaga tungsten trioksida yang besar supaya penyerapan cahaya nampak dapat dipertingkatkan dan menambah baik aktiviti fotoelektrokimia. Kajian ini dijalankan untuk meneliti penyediaan dan mencari struktur dan sifat fizik-kimia filem nipis fotoelektrod WO₃ terdop nikel dengan menggunakan bahan pemula asid tungstik dan nikel(II) asetat. Seterusnya, fabrikasi filem nipis WO₃ terdop nikel dan fotoaktivitinya telah dikaji dengan analisis fotoelektrokimia (PEC).

BAHAN DAN KAEDAH

Asid tungstik, H₂WO₄ (Sigma-Aldrich), ammonia akueus (Merck, 28-30%), nikel(II) asetat tetrahidrat, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (Sigma-Aldrich) dan polietilena glikol 300 (Merck) digunakan sebagai bahan pemula untuk penyediaan filem nipis WO₃ terdop nikel. Air suling ternyah ion digunakan sepanjang kajian ini. Asid tungstik ditambahkan ke dalam akueus ammonia untuk menghasilkan larutan ammonium tungstat. Nikel(II) asetat tetrahidrat dan polietilena glikol ditambahkan ke dalam larutan ammonium tungstat tersebut dengan nisbah atom yang diinginkan, iaitu Ni/(W+Ni) = *x*, dengan *x* sama dengan 0%, 5%, 10%, 15% atau 20%. Kemudiannya larutan nikel(II) asetat-ammonium tungstat yang diperolehi dititiskan dan diratakan di atas kepingan kaca FTO yang telah dicuci dengan aseton, etanol dan iso-propanol. Sampel ini dikalsinasi di dalam relau bersuhu 500°C selama 30 min dengan kadar pemanasan 5 °C s⁻¹. Seterusnya sampel dicirikan dengan mikroskop elektron imbasan (Zeiss AM10) yang dilengkapi penganalisis EDX, diffraktometer belauan sinar-X (Bruker D8 Advance), spektrofotometer UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35) dan penganalisis PEC (Ametek Versastat 4) dilengkapi lampu xenon berkuasa 450W.

Saiz purata kristalit, *D* setiap sampel dianggarkan dengan persamaan Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\text{FWHM} \cos\theta},$$

dengan *K* ialah faktor bentuk hablur (faktor bentuk jangkaan adalah 0.9), λ ialah panjang gelombang sinar-X (CuK_{α1}=0.15406 nm), FWHM ialah lebar puncak pada separuh maksimum (dalam unit radian), dan θ ialah kedudukan puncak.

Penyerapan cahaya oleh filem nipis yang dihasilkan boleh dikira dengan persamaan di bawah berikut (Redecka et al. 2008):

$$T = e^{-\alpha d},$$

dengan α ialah pekali penyerapan, *T* ialah transmitans ternormal dan *d* ialah ketebalan filem (cm). Pekali penyerapan adalah berkaitan dengan jurang tenaga dalam persamaan di bawah (Hutchins et al. 2006):

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n,$$

dengan *B* ialah pemalar, *E_g* ialah jurang tenaga, dan *n* ialah eksponen. Oleh sebab WO₃ merupakan semikonduktor jurang tak langsung, nilai *n* adalah 2. Nilai jurang tenaga sampel dapat diperolehi daripada plot $(-\ln T)^{1/n}$ melawan (*hν*).

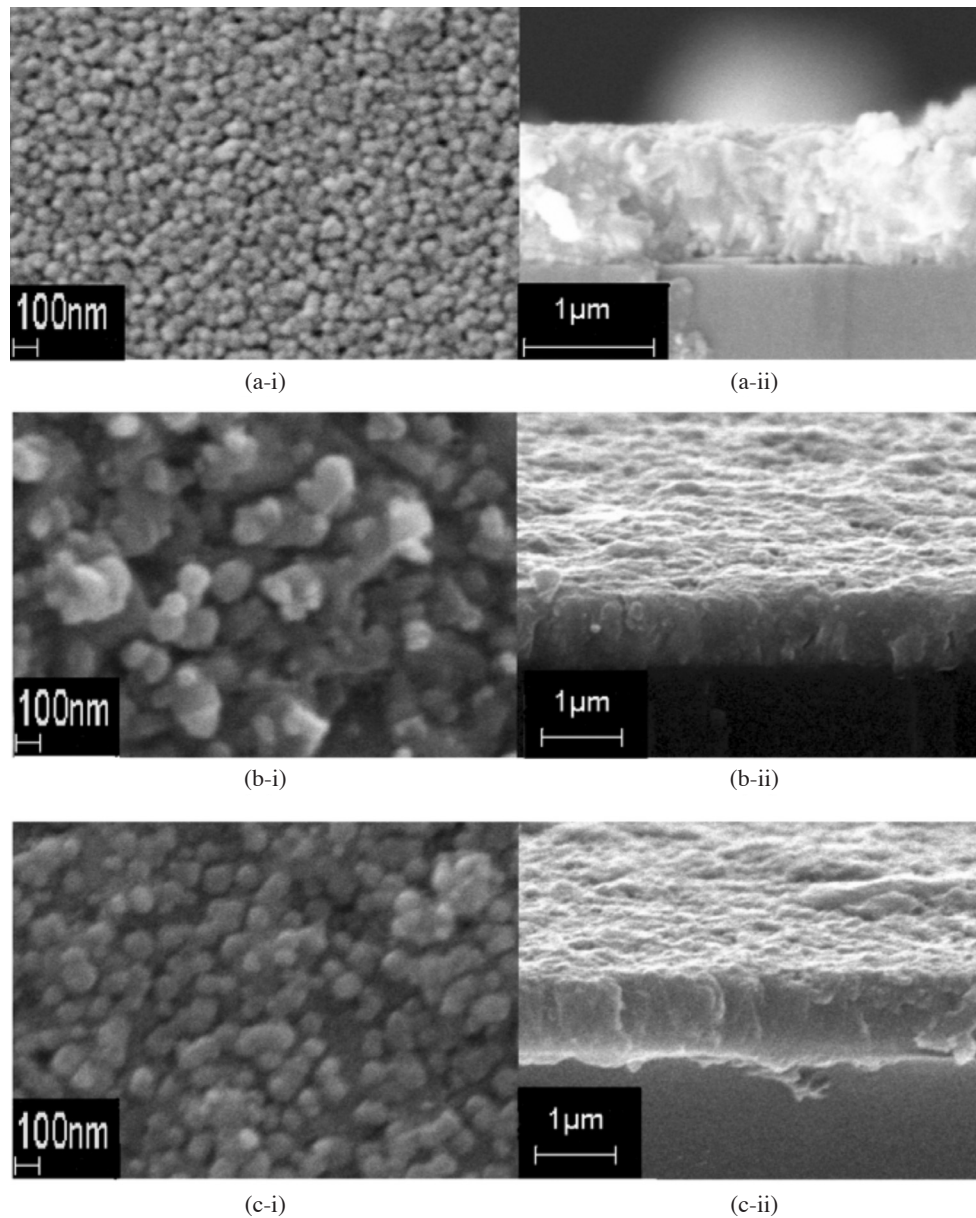
Penyediaan sampel untuk analisis PEC telah diuraikan dalam penerbitan sebelum ini (Minggu et al. 2010). Larutan 0.5M Na₂SO₄ digunakan sebagai larutan elektrolit dan ia dinyah-gas dengan aliran gas nitrogen selama 30 min sebelum analisis PEC dilakukan. Kadar imbasan ditentukan pada 0.01 V s⁻¹.

HASIL DAN PERBINCANGAN

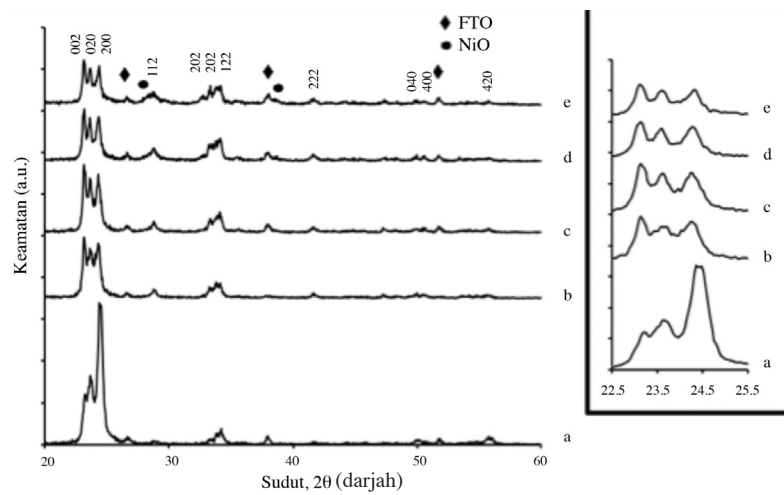
Mikrograf SEM WO₃ tulen, 10% dan 20% WO₃ terdop nikel pada kaca FTO dipaparkan pada Rajah 1. Morfologi sampel WO₃ tulen yang dihasilkan didapati berbentuk sfera, bersaiz 40 nm dan zarah bertabur secara seragam. Morfologi ini berbeza dengan filem nipis WO₃ yang disediakan oleh Yagi et al. (2008) dan hal ini mungkin dipengaruhi oleh penggunaan PEG yang berbeza.

Walaupun WO₃ terdop Ni mengekalkan morfologi butiran sama seperti sampel tulen, tetapi saiz zarah didapati meningkat secara mendadak daripada 40 nm kepada 100 nm dengan penambahan unsur Ni sebanyak 10 at%, Rajah 1(b). Selain itu, permukaan WO₃ terdop Ni juga semakin kasar. Ini bermakna penambahan unsur Ni telah merangsang proses resapan atom yang menggalakkan pertumbuhan butiran melalui pencantuman butiran kecil semasa proses kalsinasi. Walau bagaimanapun, morfologi dan saiz butiran tidak berubah dengan peningkatan seterusnya kandungan Ni (Rajah 1(c)). Pandangan sisi dalam Rajah 1 (a-ii, b-ii dan c-ii) yang merupakan keratan rentas sampel menunjukkan ketebalan filem nipis yang dihasilkan adalah hampir tidak dipengaruhi oleh penambahan Ni. Penyediaan sampel WO₃ tulen dan WO₃ terdop nikel dengan ketebalan yang sama adalah penting untuk tujuan perbandingan ketumpatan fotoarus yang terhasil. Kesan pengedapan nikel terhadap sifat pemangkinan WO₃ dapat diilustrasi dengan menyingkirkan faktor ketebalan semasa ujian fotoelektrokimia.

Diffraktogram sinar-X untuk semua sampel dipaparkan pada Rajah 2. Analisis kualitatif ke atas diffraktogram ini mengesahkan kewujudan WO₃ sebagai fasa tunggal di dalam sampel. Corak diffraktogram polihablur WO₃ yang dihasilkan didapati berpadanan dengan JCPDS 01-083-0950 membuktikan bahawa WO₃ adalah berstruktur monoklinik. Pemerhatian terperinci ke atas diffraktogram mendapati puncak (200) bagi sampel WO₃ tulen mempunyai keamatan yang tinggi, menandakan kecenderungan orientasi bahan ini untuk terorientasi arah *a*.



RAJAH 1. Mikrograf SEM dan analisis keratan rentas filem nipis (a) WO_3 tulen, (b) 10% dan (c) 20% Ni-dop WO_3



RAJAH 2. Pola XRD bagi filem nipis (a) WO_3 tulen, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15% dan (e) 20% Ni-dop WO_3

Corak diffraktogram sinar-X untuk kesemua sampel WO_3 terdop Ni didapati menyerupai corak bagi sampel WO_3 tulen. Walau bagaimanapun, pada peratusan nikel yang lebih tinggi (20%) wujud fasa NiO sebagai fasa sekunder. Terdapat pengurangan yang ketara ke atas keamatan puncak (200) dan penambahan keamatan pada puncak (002) yang menggambarkan perubahan kecenderungan orientasi bahan ini kepada taburan satah yang lebih rawak akibat penambahan unsur Ni. Pemerhatian terperinci ke atas puncak (200) dan (400) bagi sampel WO_3 terdop Ni sebanyak 5 at % menunjukkan berlakunya anjakan ke sudut 2θ yang lebih kecil yang bermakna penambahan jarak antara satah, d yang lebih besar. Anjakan ini menunjukkan bahawa unsur nikel telah berjaya dimasukkan ke dalam hablur WO_3 tanpa tidak menjejaskan struktur kekisinya. Oleh sebab saiz ion Ni^{2+} (0.072 nm) lebih besar daripada saiz ion W^{6+} (0.065 nm) maka sebarang penggantian atom di dalam kekisi monoklinik WO_3 akan menyebabkan anjakan kepada kedudukan puncak pembelauan ke sudut 2θ yang lebih rendah (Cheng et al. 2007, Dholam et al. 2008). Walau bagaimanapun, penambahan seterusnya

unsur Ni tidak menyebabkan anjakan puncak yang lebih besar berlaku tetapi wujud NiO sebagai fasa sekunder.

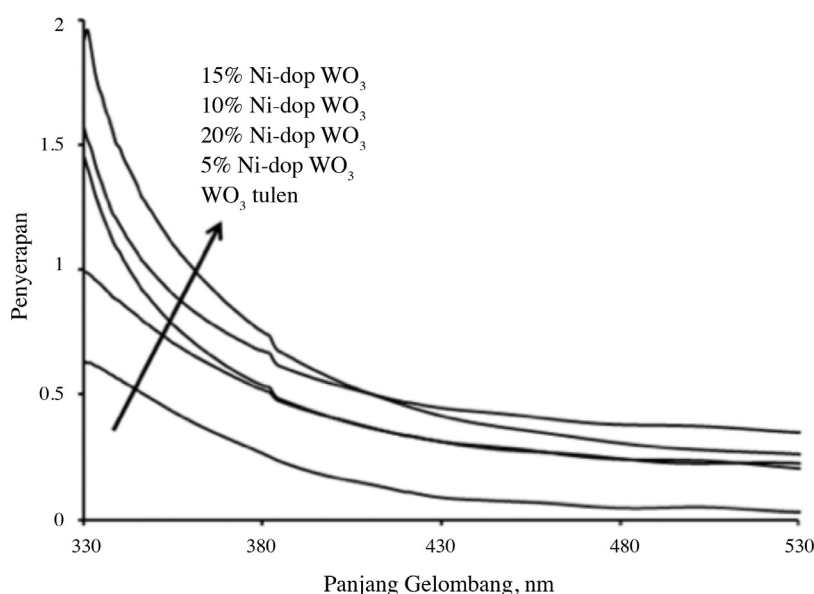
Pertukaran atom yang berbeza saiz pada satah belauan akan menyebabkan gangguan kepada susunan atom di dalam hablur. Ini menyebabkan berakhirnya suatu domain dan bermulanya suatu domain yang baru selepas titik gangguan ini. Oleh sebab saiz kristalit merupakan ukuran domain yang membelaukan sinar-X secara koheren, sebarang perubahan kepada susunan atom di dalam hablur WO_3 akan mengubah nilai saiz kristalit. Anggaran saiz kristalit menggunakan persamaan Scherrer menunjukkan WO_3 tulen mempunyai kristalit bersaiz 17.7 nm yang berpadanan dengan nilai yang dilaporkan oleh Sun et al. (2009). Penambahan kandungan Ni telah menyebabkan saiz kristalit menurun yang menunjukkan tahap gangguan yang berlaku pada susunan atom di dalam hablur WO_3 (Jadual 1). Selain itu, ia juga merupakan bukti sokongan yang menunjukkan bahawa ion Ni telah berjaya dimasukkan ke dalam hablur WO_3 . Hasil cerapan yang sama turut dilaporkan oleh Song et al. (2011) apabila didopkan unsur-unsur yang berbeza saiz ion ke dalam bahan semikonduktor TiO_2 .

JADUAL 1. Peratusan nikel, struktur, saiz kristalit dan ketumpatan fotoarus di bawah sinaran lampu xenon 450W untuk sampel yang dihasilkan

Peratus Nikel	Struktur	Saiz Kristalit ^a (nm)	Ketumpatan Fotoarus ^b ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
0%	Monoklinik	17.7	54
5%	Monoklinik	17.3	112
10%	Monoklinik	16.9	88
15%	Monoklinik	16.2	74
20%	Monoklinik	15.6	57

a Berasaskan puncak XRD (200)

b Diukur pada 0.9V



RAJAH 3. Spektrum UV-Vis filem nipis WO_3 tulen dan WO_3 terdop nikel

Spektrum UV-Vis filem nipis WO_3 tulen dan WO_3 terdop nikel ditunjukkan dalam Rajah 3. Jurang tenaga WO_3 tulen adalah 2.74 eV dan ia bersepadanan nilai yang telah dilaporkan 2.7 eV (Hong et al. 2009). Nilai ini berkurangan dengan penambahan kandungan nikel di dalam sampel dan ia berkurangan kepada 2.61 eV apabila kandungan nikel mencapai 20%. Pengurangan jurang tenaga ini disebabkan pengedapan zarah nikel ke dalam kekisi WO_3 (seperti yang ditunjukkan dalam pola XRD). Berbanding dengan WO_3 tulen, semua WO_3 terdop nikel telah menunjukkan anjakan merah dalam penyerapan cahaya. Tambahan pula, nilai jurang tenaga tungsten trioksida terdop nikel adalah lebih rendah berbanding tungsten trioksida terdop vanadium (3.15 eV) (Karuppasamy & Subrahmanyam 2008) dan tungsten trioksida terdop titanium (2.84 eV) (Patil et al. 2005). Ini bermakna pengedapan nikel telah mempertingkatkan penyerapan cahaya nampak bagi sinaran suria.

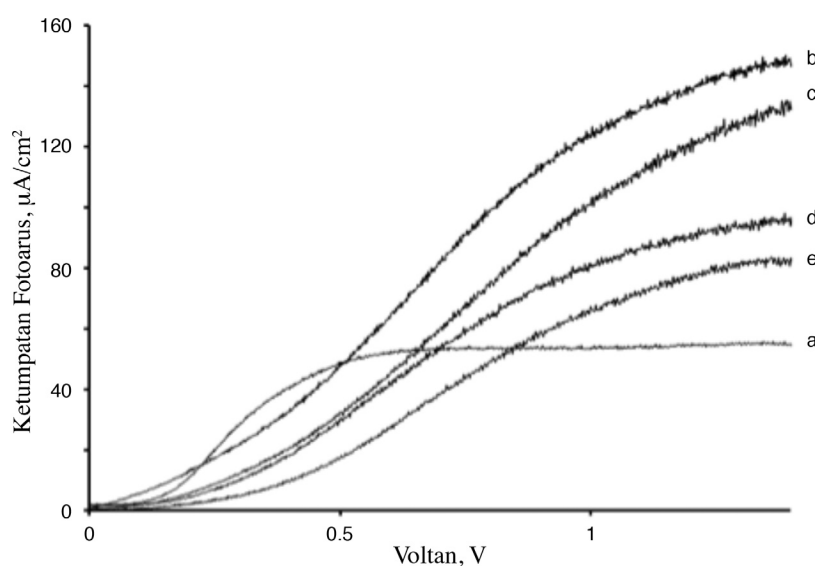
Ketumpatan fotoarus WO_3 tulen didapati mencapai tahap tepu pada 0.5 V dan fotoarus ini adalah lebih tinggi daripada sampel WO_3 terdop nikel (Rajah 4). Ini disebabkan saiz zarah WO_3 terdop nikel yang lebih besar menggalakkan penggabungan semula pasangan elektron-lohong secara pukal (Hong et al. 2009). Voltan pincang yang rendah tidak dapat memisahkan pasangan elektron-lohong secara berkesan. Bagaimanapun pemisahan pasangan elektron-lohong ini dapat dipertingkatkan sekiranya voltan pincang yang lebih tinggi dibekalkan. Ketumpatan fotoarus WO_3 terdop nikel adalah lebih tinggi apabila voltan pincang yang tinggi disalurkan kepada sistem, contohnya ketumpatan fotoarus sampel 5% nikel-dop WO_3 adalah tiga kali ganda berbanding ketumpatan fotoarus WO_3 tulen. Fotoarus yang dihasilkan oleh WO_3 tulen dalam kajian Solarska et al. (2010) adalah lebih tinggi berbanding WO_3 yang dihasilkan dalam kajian ini kerana ketebalan filem

nipis yang dihasilkan adalah 2.4 μm . Namun demikian, dopan (Mo^{5+} , Si^{4+} , Li^+ , Ru^{3+}) yang ditambahkan terhadap WO_3 melemahkan fotoaktiviti WO_3 sebanyak 90% (Solarska et al. 2010). Secara keseluruhannya, sampel WO_3 terdop nikel telah menunjukkan ketumpatan fotoarus yang lebih tinggi daripada WO_3 tulen dalam keadaan ini. Ini juga menunjukkan filem nipis WO_3 terdop nikel yang disediakan dalam kajian ini berpotensi meningkatkan penghasilan gas hidrogen dan sel PEC dijangka menjadi lebih cekap.

Ketumpatan fotoarus didapati berkurangan apabila kandungan nikel bertambah (20% < 15% < 10% < 5%). Ini kerana kandungan nikel yang melebihi 5% bertindak sebagai pusat penggabungan pasangan elektron-lohong (Liu et al. 2007; Redecker et al. 2005; Solarska et al. 2010). Penggabungan semula pasangan elektron-lohong yang lebih ketara mengurangkan kuantiti lohong positif dalam proses pengoksidaan air. Justeru, kuantiti elektron yang mengalir ke elektrod lawan berkurangan dan ketumpatan fotoarus berkurangan.

KESIMPULAN

Filem nipis WO_3 tulen dan WO_3 terdop nikel telah berjaya dihasilkan melalui kajian ini. Saiz zarah WO_3 didapati bertambah apabila WO_3 didop dengan nikel. Zarah nikel juga didapati memasuki dan mengganti W^{6+} pada kekisi WO_3 . Di samping itu, pengedapan nikel terhadap WO_3 mengakibatkan anjakan merah bagi penyerapan cahaya. Penyerapan dan penggunaan cahaya nampak WO_3 telah dipertingkatkan. Kesan pengedapan nikel terhadap sifat pemangkinan WO_3 dalam tindak balas pembelahan molekul air juga dikaji. Sampel WO_3 terdop 5% nikel menunjukkan fotoaktiviti yang paling tinggi di bawah sinaran lampu xenon.



RAJAH 4. Ketumpatan fotoarus bagi (a) WO_3 tulen, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15% dan (e) 20% Ni-dop WO_3 .

PENGHARGAAN

Pengarang mengucapkan terima kasih kepada Universiti Kebangsaan Malaysia yang menaja penyelidikan ini melalui peruntukan UKM-GUP-BTT-07-30-189.

RUJUKAN

- Chawla, A.K., Singhal, S., Gupta, H.O & Chandra, R. 2009. Influence of nitrogen doping on the sputter-deposited WO₃ films. *Thin Solid Films* 518: 1430-1439.
- Cheng, X.F., Leng, W.H., Liu, D.P., Zhang, J.Q. & Cao C.N. 2007. Enhanced photoelectrocatalytic performance of Zn-doped WO₃ photocatalysts for nitrite ions degradation under visible light. *Chemosphere* 68: 1976-1984.
- Dholam, R., Patel, N., Adami, M. & Niotekko, A. 2009. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 34: 5337-5346.
- Enesca, A., Duta, A. & Schoonman, J. 2007. Study of photoactivity of tungsten trioxide (WO₃) for water splitting. *Thin Solid Films* 515: 6371-6374.
- Esfandarani, M.T., Minggu, L.J., Daud, W.R.W & Kassim, M.B. 2010. Synthesis and characterization of Fe₂O₃/SiO₂/TiO₂ composite thin film on different substrates for water splitting. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 13: 333-335.
- Fardindoost, S., Irajizad, A., Rahimi, F. & Ghasempour, R. 2010. Pd doped WO₃ films prepared by sol-gel process for hydrogen sensing. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 854-860.
- Gavrilyuk, A.I. 2009. Application of WO₃ thin films for enhancement of photolysis in AgCl. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93: 1885-1895.
- Hameed, A., Gondal, M.A. & Yamani, Z.H. 2004. Effects of transition metal doping on photocatalytic activity of WO₃ for water splitting under laser illumination: role of 3d-orbitals. *Catalysis Communications* 5: 715-719.
- Hong, S.J., Jun, H., Borse, P.H. & Lee, J.S. 2009. Size effect of WO₃ nanocrystals for photooxidation of water in particulate suspension and photoelectrochemical film systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 34: 3234-3242.
- Hutchins, M.G., Abu-Alkhair, O., El-Nahass, M.M. & Abd El-Hady, K. 2006. Structural and optical characterisation of thermally evaporated tungsten trioxide (WO₃) thin films. *Materials Chemistry and Physics* 98: 401-405.
- Karuppasamy, K.M. & Subrahmanyam, A. 2008. The electrochromic and photocatalytic properties of electron beam evaporated vanadium-doped tungsten oxide thin films. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92: 1322-1326.
- Li, W., Li, J., Wang, X., Ma, J. & Chen, Q. 2010. Photoelectrochemical and physical properties of WO₃ films obtained by the polymeric precursor method. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 13137-13145.
- Liu, H., Peng, T., Ke, D., Peng, Z. & Yan, C. 2007. Preparation and photocatalytic activity of dysprosium doped tungsten trioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 104: 377-383.
- Minggu, L.J., Wan, R.W.D. & Mohammad B. K. 2010. An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 5233-5244.
- Memar, A., Wan, R.W.D., Hosseini, S., Eftekhari, E. & Minggu, L.J. 2010. Study on photocurrent of bilayers photoanodes using different combination of WO₃ and Fe₂O₃. *Solar Energy* 84: 1538-44.
- Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C. & Sumathy, K. 2007. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11: 401-425.
- Nowotny, J., Sorrell, C.C., Sheppard, L.R. & Bak, T. 2005. Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future. *International Journal of Hydrogen Energy* 30: 521-544.
- Patil, P. S., Mujawar, S. H., Inamdar, A. I. Shinde, P. S., Deshmukh, H. P. & Sadale, S. B. 2005. Structural, electrical and optical properties of TiO₂ doped WO₃ thin films. *Applied Surface Science* 252: 1643-1650.
- Redecka, M., Rekas, M., Trenczek-Zajac, A. & Zakrzewska, K. 2008. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis. *Journal of Power Sources* 181: 46-55.
- Redecka, M., Sobas, P., Wierzbicka, M. & Rekas, M. 2005. Photoelectrochemical properties of undoped and Ti-doped WO₃. *Physica B* 364: 85-92.
- Scarmenio, J., Urbano, A. & Gardes, B. 1999. The Beer-Lambert law for electrochromic tungsten oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics* 61: 143-146.
- Sivakumar, R., Jayachandran, M. & Sanjeeviraja, C. 2004. Studies on the effect of substrate temperature on (VI-VI) textured tungsten oxide (WO₃) thin films on glass, SnO₂:F substrates by PVD:EBE technique for electrochromic devices. *Materials Chemistry and Physics* 87: 439-445.
- Solarska, R., Alexander, B.D., Braun, A., Jurczakowski, R., Fortunato, G., Stiefel, M., Graule, T. & Augustynski, J. 2010. Tailoring the morphology of WO₃ films with substitutional cation doping: Effect on the photoelectrochemical properties. *Electrochimica Acta* 55: 7780-7787.
- Song, S., Wang, C., Hong, F., He, Z., Cai, Q. & Chen, J. 2011. Gallium- and iodine-co-doped titanium dioxide for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in aqueous solution: Role of gallium. *Applied Surface Science* 257: 3427-3432.
- Su, L., Dai, Q. & Lu, Z. 1999. Spectroelectrochemical and photoelectrochemical studies of electrodeposited tungsten trioxide films. *Spectrochimica Acta Part A* 55: 2179-2185.
- Su, L., Wang, H. & Lu, Z. 1998. All-solid-state electrochromic window of prussian blue and electrodeposited WO₃ film with poly(ethylene oxide) gel electrolyte. *Material Chemistry and Physics* 56: 226-270.
- Sun, Y., Murphy, C.J., Reyes-Gil, K.R., Reyes-Garcia, E.A., Thornton, J.M., Morris, N.A. & Raftery, D. 2009. Photoelectrochemical and structural characterization of carbon-doped WO₃ films prepared via spray pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 34: 8476-8484.
- Tong, M., Dai, G. & Gao, D. 2001. WO₃ thin film sensor prepared by sol-gel technique and its low-temperature sensing properties to trimethylamine. *Materials Chemistry and Physics* 69: 176-179.
- Yagi, M., Maruyama, S., Sone, K., Nagai, K. & Norimatsu, T. 2008. Preparation and photoelectrocatalytic activity of a nano-structured WO₃ platelet film. *Journal of Solid State Chemistry* 181: 175-182.

Ng Kim Hang & Mohammad Bin Kassim
Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor
Malaysia

Lorna Jeffery Minggu*
Institut Sel Fuel
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor
Malaysia

Mohammad Hafizuddin Haji Jumali
Pusat Pengajian Fizik Gunaan
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor
Malaysia

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

Diserahkan: 19 Oktober 2011
Diterima: 30 Januari 2012