

Kesan Resonans Plasmon Aurum terhadap Prestasi Fotoelektrokimia Fotokatod Cu_2O

(Plasmonic Resonance Effect of Aurum on Photoelectrochemical Performance of Cu_2O Photocathode)

KIM HANG NG, LORNA JEFFERY MINGGU*, NURUL AKMAL JAAFAR & MOHAMMAD B. KASSIM

ABSTRAK

Dalam kajian ini, kesan lapisan Au di atas fotokatod kuprus oksida (Cu_2O) terhadap tindak balas fotoelektrokimia telah diuji. Lapisan Cu_2O dan Au ini telah disediakan di atas substrak kaca stanum oksida terdop fluorin (FTO) dalam konfigurasi yang berlainan, melalui kaedah elektroendapan. Selepas itu, fotokatod ini dicirikan dengan mikroskopi elektron imbasan berpencaran medan (FESEM), spektroskopi ultra lembayung dan cahaya nampak (UV-Vis) dan analisis fotoelektrokimia. Daripada imej FESEM, lapisan Au telah berjaya diendapkan di atas substrak FTO dan permukaan Cu_2O . Penyerapan plasmon Au pada julat cahaya nampak juga terbukti dan ia telah mempertingkatkan penggunaan cahaya nampak untuk tindak balas fotoelektrokimia. Oleh itu, prestasi fotoelektrokimia fotokatod Cu_2O berplasmon telah meningkat secara ketara. Di bawah sinaran suria simulasi A.M 1.5, fotokatod Cu_2O terapit Au telah menjanakan ketumpatan fotoarus yang tertinggi, iaitu ~4 kali ganda peningkatan berbanding prestasi fotokatod Cu_2O tulen.

Kata kunci: Fotoelektrokimia; logam oksida; plasmon

ABSTRACT

In this work, the effect of Au layer on cuprous oxide (Cu_2O) photocathode on photoelectrochemical reaction was studied. The Cu_2O and Au layer were prepared on a fluorine-doped tin oxide (FTO) glass substrate in different configurations, via electrodeposition method. Then, the photocathodes were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FESEM), UV-Vis spectroscopy and photoelectrochemical analysis. From the FESEM images, the Au layer was successfully deposited onto the FTO substrate and the surface of Cu_2O . The plasmonic absorption of Au at visible light region was proven and it improved the utilization of visible light for photoelectrochemical reaction. As a result, the photoelectrochemical performance of the plasmonized Cu_2O photocathode improved significantly. Under simulated AM 1.5 solar illumination, the Au sandwiched Cu_2O photocathode generated the highest photocurrent density, which is ~4 folds enhancement compared to that obtained by bare Cu_2O photocathode.

Keywords: Metal oxide; photoelectrochemical; plasmonic

PENGENALAN

Krisis tenaga merupakan satu isu yang paling mustahak dalam masyarakat kini. Pembangunan ekonomi dan sosial amat bergantung kepada tenaga fosil yang terhad jumlahnya. Senario ini bertambah genting apabila populasi global dan taraf hidup manusia semakin bertambah. Keperluan tenaga yang semakin bertambah dengan sumber tenaga yang semakin berkurang mengakibatkan isu krisis tenaga. Oleh itu, pembangunan tenaga keterbaharuan telah diberi perhatian untuk mengganti tenaga fosil bagi menangani isu krisis tenaga tersebut. Banyak usaha telah ditumpukan dalam penyelidikan tenaga suria, terutamanya sel suria dan kemajuan yang besar telah dicapai dalam beberapa tahun ini (Grätzel 2017; Lewis 2016; Pazos-Outón et al. 2017). Walau pun demikian, teknologi ini menghadapi masalah kerana ketidakpastian keamatan dan ketiadaan cahaya suria pada waktu malam (Tang 2017). Untuk memastikan bekalan tenaga daripada sumber suria adalah berterusan dan stabil pada siang dan malam, ia memerlukan kaedah penyimpanan tenaga yang

berkesan dan murah. Salah satu cara yang menarik adalah dengan menukarkan tenaga suria kepada tenaga kimia (sebagai bahan api), seperti karbohidrat dan hidrogen. Mengambil inspirasi daripada proses fotosintesis dalam tumbuh-tumbuhan yang menukarkan tenaga suria kepada karbohidrat, para penyelidik telah mencadangkan penghasilan hidrogen suria daripada pembelahan molekul air dengan bantuan fotomangkin.

Penguraian molekul air boleh dilakukan melalui teknologi fotoelektrokimia atau fotopemangkinan. Dalam kedua-dua proses ini, tenaga suria akan diserap dan molekul air akan dibelah kepada gas hidrogen dan gas oksigen. Walau pun demikian, dalam sistem fotoelektrokimia, prestasi fotomangkin dapat dipertingkatkan dengan pembekalan keupayaan pincang. Selain itu, gas hidrogen dan oksigen yang terhasil pada katod dan anod yang terpisah juga memudahkan pengumpulan gas hidrogen kerana gas yang terhasil ini tidak tercampur. Oleh itu, kaedah ini tidak memerlukan proses pemisahan dan penulenan gas hidrogen yang melibatkan kos. Ini

membolehkan sistem fotoelektrokimia menjadi satu pendekatan yang ideal dalam penghasilan gas hidrogen. Tetapi, teknologi ini masih mengalami masalah terutama dalam aspek keberkesanan (Gao et al. 2017; Ng et al. 2018). Fotomangkkin yang difabrikasi masih tidak dapat memenuhi syarat untuk pengkomersialan. Pelbagai pengubahsuaian terhadap fotomangkkin telah dilakukan, seperti pembentukan struktur nano (Baxter et al. 2014), pengedapan ion (Kalamaras et al. 2016; Ng et al. 2012), penghasilan fotoelektrod berlapis (Choudhary et al. 2012), pemekaan foto dengan kompleks tak organik (Jaafar et al. 2017; Mark-Lee et al. 2012) dan penglibatan kesan resonans plasmon (Leong et al. 2015; Sim et al. 2014; Ye et al. 2016).

Pengubahsuaian fotoelektrod dengan kesan resonans plasmon merupakan satu pendekatan yang amat menarik untuk mencapai prestasi yang baik dalam tindak balas fotoelektrokimia. Dengan penambahan butiran logam adi yang sedikit, fotoaktiviti fotoelektrod dapat dipertingkatkan berkali ganda. Contohnya, tindak balas fotoelektrokimia yang ditunjukkan oleh TiO_2/Au yang dihasilkan di atas zink oksida terdop aluminium (Mi et al. 2016) telah meningkat sebanyak lima kali ganda dengan penambahan logam adi. Fotoelektrod $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}$ yang dilaporkan oleh (Wang et al. 2017) juga menunjukkan peningkatan fotoarus sebanyak 7.5 kali ganda berbanding Cu_2O tulen. Selain itu, fabrikasi fotomangkkin $\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}$ juga banyak dilaporkan dalam kajian lepas untuk meningkatkan prestasi fotomangkkin Cu_2O dalam penguraian bahan organik (Li et al. 2013; Yang et al. 2014). Dalam kajian ini, lapisan Au diendapkan dengan konfigurasi yang berlainan untuk meningkatkan prestasi fotoelektrokimia fotokatod Cu_2O .

Julat penyerapan cahaya nampak untuk kesan resonans plasmon amat bergantung kepada saiz butiran logam adi (Hu et al. 2006). Dalam kajian ini, lapisan Au diendapkan ke atas substrat kaca FTO dan Cu_2O dengan tempoh elektroendapan yang berbeza. Lapisan Au di atas kaca FTO diendapkan dengan tempoh elektroendapan yang lebih lama (30 min) untuk mendapat butiran Au yang lebih besar untuk menyerap julat panjang gelombang yang lebih panjang. Sementara itu, lapisan Au di atas permukaan Cu_2O diendapkan dengan tempoh elektroendapan yang pendek (1 saat) untuk menghasilkan butiran kecil yang menyerap julat panjang gelombang yang pendek. Dengan itu, penyerapan cahaya nampak dapat dipertingkatkan untuk tindak balas fotoelektrokimia.

BAHAN DAN KAEDAH

Kuprum sulfat pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), asid laktik (Sigma-Aldrich), natrium hidroksida (Sigma-Aldrich) dan larutan aurum(III) klorida, HAuCl_4 (Sigma-Aldrich) digunakan sebagai bahan pemula untuk penyediaan lapisan Cu_2O dan Au. Substrak kaca FTO telah dicuci dengan etanol, aseton dan air suling di dalam alat ultrabunyi selama 5 min. Butiran Au telah disintesis di atas substrak FTO melalui kaedah elektroendapan, dalam larutan 0.5 mM HAuCl_4 dan dibekalkan keupayaan sebanyak -0.245 V (lwn. elektrod kalomel tepu) selama 30 min. Langkah ini dilakukan dengan potentiostat (Princeton Versastat 4). Selepas itu, sampel dikeringkan di dalam relau pada suhu 40°C selama 10 min. Lapisan Cu_2O juga disediakan melalui kaedah yang sama. Ia disediakan pada -0.445 V (lwn. elektrod kalomel tepu) di dalam larutan 0.4 M CuSO_4 dan 3.0 M asid laktik. Larutan ini ditambahkan dengan 4.0 M NaOH supaya pH larutan dinaikkan kepada pH11 bagi mendapatkan Cu_2O jenis-p yang dikehendaki. Selepas itu, satu lapisan Au diendapkan ke atas permukaan Cu_2O (Rajah 1). Ini dilakukan dengan kaedah yang sama seperti dinyatakan sebelum ini, tetapi dengan tempoh elektroendapan yang lebih singkat (1 saat). Kaedah ini telah dilaporkan dalam kajian lepas (Ng et al. 2017; Verma et al. 2013).

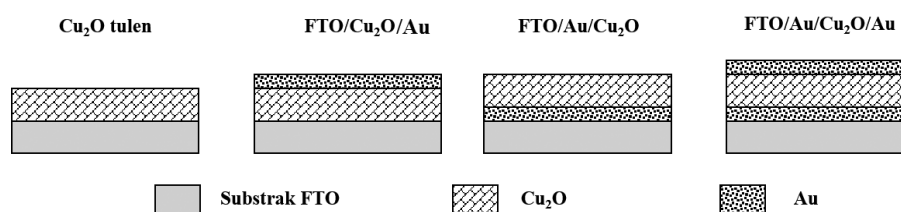
Seterusnya, sampel dicirikan dengan FESEM (Zeiss Supra 55VP) yang dilengkapi EDX, spektrofotometer UV-Vis (PerkinElmer Lambda 35) dan penganalisis fotoelektrokimia (Princeton Versastat 4) dilengkapi lampu xenon. Penyerapan cahaya oleh filem nipis boleh dikira berdasarkan (1) (Redecke et al. 2008):

$$T = e^{-\alpha d} \quad (1)$$

dengan α ialah pekali penyerapan; T ialah *normalized transmittance*; dan d ialah ketebalan filem (cm). Pekali penyerapan adalah berkaitan dengan jurang tenaga berdasarkan (2) (Hutchins et al. 2006):

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

dengan B ialah pemalar; E_g ialah jurang tenaga; dan n ialah eksponen. Nilai n dianggap sebagai 2 untuk jurang tenaga tidak terus manakala nilai n dianggap sebagai 0.5 untuk jurang tenaga terus. Pengiraan jurang tenaga



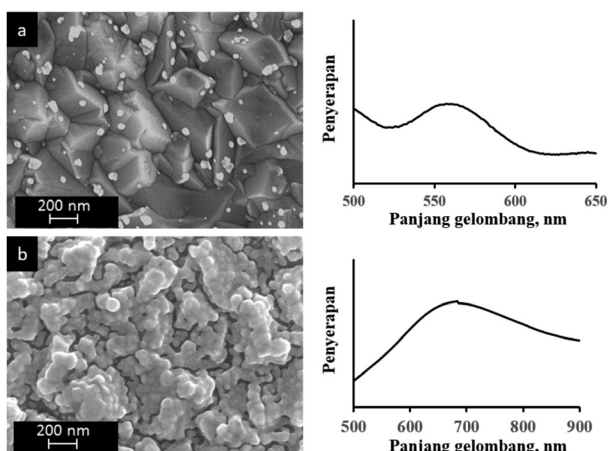
RAJAH 1. Konfigurasi gabungan fotokatod Cu_2O dan Au

dapat dijalankan dengan menggunakan plot $T_{auc} (-\ln T)^{1/n}$ melawan $(h\nu)$. Pintas pada paksi-x menunjukkan jurang tenaga filem nipis terhasil.

Analisis fotoelektrokimia dilakukan di dalam larutan elektrolit 0.5 M Na_2SO_4 di bawah sinaran cahaya xenon 100 mW/cm^2 . Elektrod Ag/AgCl tepu dan platinum disambung sebagai elektrod rujukan dan elektrod pelengkap. Larutan elektrolit dinyah-gas dengan gas argon selama 30 min sebelum analisis fotoelektrokimia. Kadar imbasan ditentukan pada 0.05 Vs^{-1} . Kecekapan fotokatod Cu_2O dalam tindak balas pembelahan molekul air telah dianggarkan dengan ujian fotoelektrokimia. Ujian ini dijalankan dalam dua keadaan, iaitu keadaan gelap dan keadaan tersinar. Ketumpatan fotoarus yang ditunjukkan dalam Rajah 5 adalah perbezaan ketumpatan arus yang dijana dalam keadaan tersinar dan keadaan gelap (ketumpatan fotoarus = ketumpatan arus keadaan tersinar - ketumpatan arus keadaan gelap).

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Butiran Au yang diendapkan di atas substrak FTO ditunjukkan dalam Rajah 2. Butiran Au didapati bertaburan secara seragam di atas substrak kaca FTO. Selain itu, saiz butiran Au yang dihasilkan dengan tempoh elektroendapan 1 saat adalah ~ 20 nm dan butiran ini didapati cenderung kepada pembentukan gumpalan, seperti yang dilaporkan oleh Wang et al. (2014). Dengan tempoh elektroendapan yang lebih panjang (30 min), butiran Au didapati bertumbuh besar dan bercantum membentuk lapisan yang lebih padat. Selain itu, butiran Au (1 saat) didapati hanya menyerap cahaya pada bahagian 540 hingga 610 nm. Manakala untuk lapisan Au sebagai lapisan bawah (disediakan dengan 30 min), ia mempunyai penyerapan tertinggi pada panjang gelombang 680 nm. Ini bermakna penyerapan cahaya fotokatod Cu_2O boleh dilanjutkan kepada 820 nm dengan lapisan Au ini dan lebih cahaya nampak akan diserap untuk penjanaan fotoarus. Ini sejajar dengan yang dilaporkan oleh

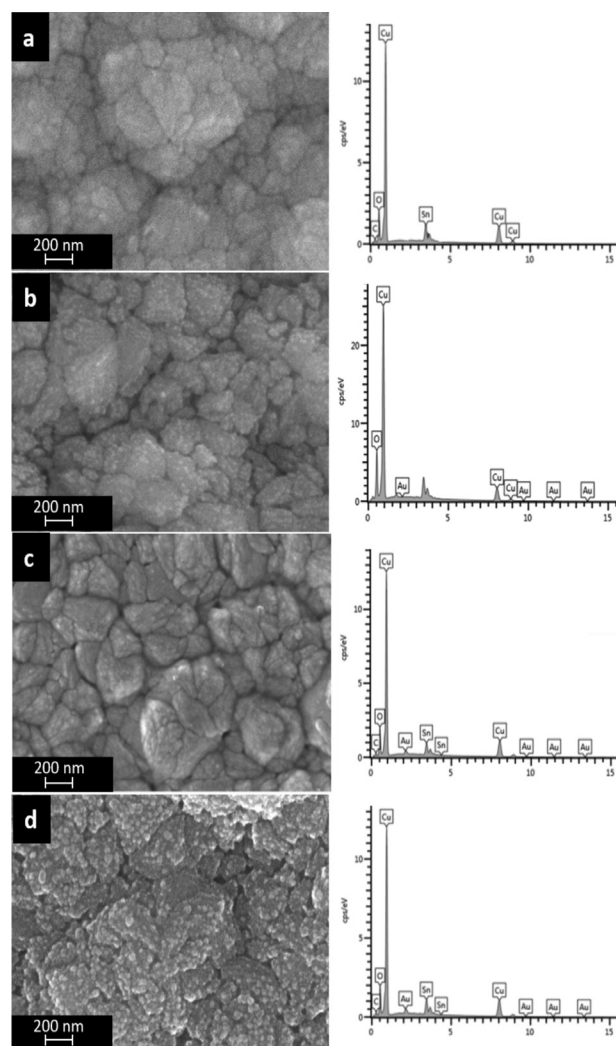


RAJAH 2. Morfologi dan spektrum UV-Vis lapisan Au di atas substrak FTO dengan tempoh elektroendapan yang berbeza, (a) 1 saat dan (b) 30 min

Kawawaki et al. (2013) dengan butiran Au yang padat (30 min, Rajah 2(b)) berbanding Au yang bertabur sekata (1 saat, Rajah 2(a)) akan mengubah penyerapan cahaya ke arah panjang gelombang yang lebih panjang.

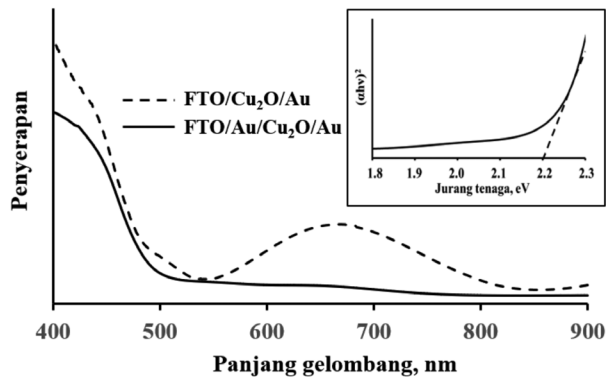
Morfologi fotokatod Cu_2O berbagai konfigurasi telah dipaparkan pada Rajah 3. Didapati bahawa Cu_2O yang dihasilkan di atas substrak FTO melalui kaedah elektroendapan adalah padat dan tumpat (Rajah 3(a)). Selain itu, butiran Au juga berjaya diendapkan pada permukaan Cu_2O . Butiran kecil ini dapat diperhatikan di dalam Rajah 3(b). Untuk fotokatod FTO/Au/ Cu_2O , morfologinya didapati sama dengan Cu_2O tulen. Lapisan Au di bawah Cu_2O kelihatan tidak mempengaruhi pertumbuhan lapisan Cu_2O . Manakala untuk fotokatod Cu_2O terapis Au, butiran Au juga bertaburan secara seragam di atas lapisan Cu_2O . Kehadiran butiran Au telah ditentukan dengan analisis EDX.

Spektrum UV-Vis fotokatod Cu_2O telah ditunjukkan dalam Rajah 4. Jurang tenaga Cu_2O tulen dalam kajian ini adalah 2.2 eV dan ia bersepadan dengan nilai yang



RAJAH 3. Imej FESEM and spektrum EDX (a) Cu_2O tulen, (b) FTO/ Cu_2O /Au, (c) FTO/Au/ Cu_2O dan (d) FTO/Au/ Cu_2O /Au

telah dilaporkan (Lee et al. 2017; Liu et al. 2016). Apabila butiran Au (1 saat) dilapiskan di atas Cu_2O , spektrum UV-Vis didapati tidak berubah. Ini kerana jumlah Au yang diendapkan adalah rendah. Fenomena ini juga dapat diperhatikan semasa perbandingan fotokatod FTO/Au/ Cu_2O dan FTO/Au/ Cu_2O /Au. Ini mencadangkan bahawa butiran Au (1 saat) pada permukaan fotokatod tidak mempengaruhi nilai jurang tenaga fotokatod.

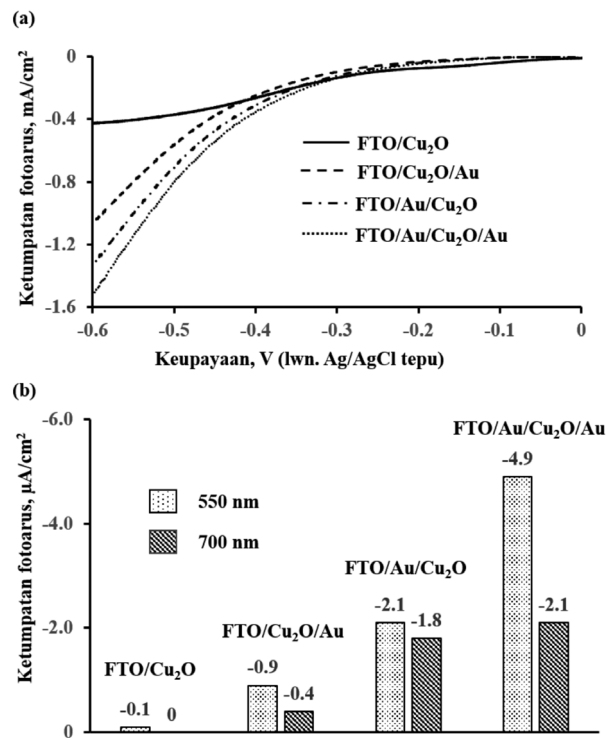


RAJAH 4. Spektrum UV-Vis fotokatod (a) FTO/ Cu_2O /Au dan (b) Cu_2O terapis Au. Inset menunjukkan plot Tauc fotokatod FTO/ Cu_2O /Au

Dalam ujian ini, didapati bahawa fotoelektrod Cu_2O telah menghasilkan ketumpatan fotoarus yang negatif dengan voltan pincang negatif. Ini menunjukkan fotoelektrod Cu_2O yang dihasilkan adalah semikonduktor jenis-p dan bertindak sebagai fotokatod. Apabila butiran Au diendapkan pada permukaan Cu_2O , fotoarus yang dijana telah meningkat daripada -0.43 kepada -1.07 mA/cm^2 . Peningkatan penjanaaan fotoarus adalah lebih ketara apabila lapisan Au diendapkan di bawah Cu_2O (-1.34 mA/cm^2). Ini kerana lapisan Au ini bukan sahaja akan membantu dalam penyerapan cahaya nampak, tetapi juga berperanan sebagai lapisan pengalir cas yang berintang rendah. Fotoarus tertinggi telah diperhatikan pada fotokatod Cu_2O terapis Au (-1.52 mA/cm^2). Konfigurasi ini telah menggabungkan kelebihan Au dalam penyerapan cahaya nampak dan pemindahan cas pada lapisan Au di atas substrat FTO.

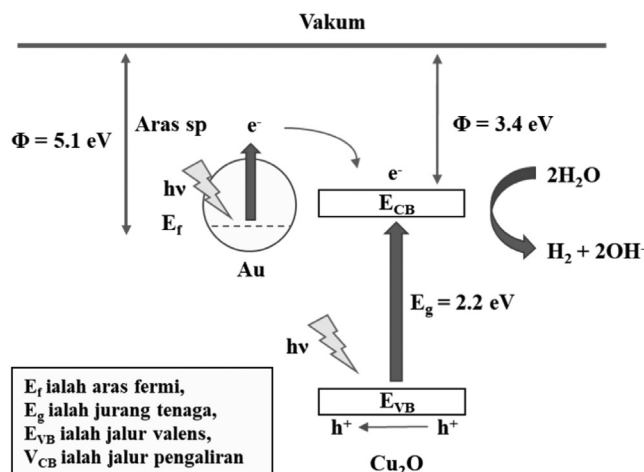
Untuk mengenal pasti kehadiran kesan plasmon pada fotokatod, penapis panjang gelombang telah digunakan supaya hanya panjang gelombang yang diinginkan boleh melepasi penapis semasa ujian fotoelektrokimia. Berdasarkan analisis UV-Vis, panjang gelombang 550 nm dan 700 nm telah dipilih untuk menguji kesan plasmon dalam kajian ini. Dalam Rajah 5(b), fotokatod Cu_2O tulen didapati tidak dapat menjana fotoarus dengan sinaran 700 nm dan hanya sedikit fotoarus pada 550 nm. Ini kerana tenaga cahaya 700 nm yang dipancarkan adalah lebih kecil daripada jurang tenaga Cu_2O dan ia tidak mencukupi untuk menguji Cu_2O (Rajah 4(a)). Namun begitu, dengan lapisan butiran Au (1 saat) pada permukaan Cu_2O ($\text{Cu}_2\text{O}/$

Au), fotokatod ini telah menjana fotoarus yang lebih tinggi pada 550 nm. Untuk Au (30 min) di sebelah dalam pula ($\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}$), pada 500 nm fotoarus telah bertambah tetapi peningkatan adalah sangat ketara untuk 700 nm kerana butiran Au yang lebih padat menyebabkan penyerapan pada panjang gelombang yang lebih panjang. Ini telah menunjukkan kehadiran kesan resonans plasmon dan ia telah meningkatkan prestasi fotokatod dalam penjanaaan fotoarus.



RAJAH 5. Penjanaaan fotoarus fotokatod di bawah sinaran cahaya xenon (a) penuh dan (b) pada panjang gelombang tertentu (pada -0.6 lwn. Ag/AgCl)

Terdapat tiga mekanisme yang telah dicadangkan untuk menjelaskan peningkatan prestasi fotoelektrokimia, iaitu suntikan elektron panas, pemindahan tenaga resonans plasmon dan serakan cahaya (Pu & Zhang 2014). Dalam mekanisme suntikan elektron panas, elektron valens logam adi akan tertarik ke antara muka logam/semikonduktor dan dipindah ke jalur pengaliran semikonduktor. Elektron valens yang dipindahkan ini menyebabkan peningkatan yang ketara dalam penjanaaan fotoarus di bawah sinaran cahaya nampak. Seperti yang ditunjukkan dalam kajian ini, elektron valens butiran Au yang bebas bergerak akan teruja ke aras sp logam Au apabila cahaya dipancarkan dan kemudiannya disuntik ke jalur pengaliran Cu_2O (Rajah 6). Elektron ini akan menurunkan molekul air kepada gas hidrogen dan ion hidroksida. Konsep suntikan elektron ini juga terbukti dalam kajian fotopemangkinan Cu_2O untuk menguraikan bahan sisa organik (Hong et al. 2016; Yuan et al. 2016).



RAJAH 6. Mekanisme suntikan elektron panas di dalam fotokatod

Untuk mekanisme pemindahan tenaga resonans plasmon, elektron valens butiran logam yang berayun dengan medan elektromagnet (cahaya nampak) akan menghasilkan interaksi dwikutub dan menguatkan medan elektrik pada permukaan semikonduktor. Ini akan mengaruh penjanaan pasangan elektron-lohong pada permukaan semikonduktor. Oleh itu, lebih banyak pasangan elektron-lohong terhasil dan mempertingkatkan fotoaktiviti. Mekanisme pemindahan tenaga resonans plasmon ini juga boleh berlaku pada fotokatod Cu_2O berplasmon (Duchene et al. 2016) tetapi ia memerlukan kajian lebih terperinci untuk pembuktian. Untuk mekanisme serakan cahaya, butiran logam pada permukaan semikonduktor akan mengelakkan pantulan sinaran cahaya pada permukaan semikonduktor yang licin. Pantulan sinaran cahaya ini akan dibelau dan meresap ke lapisan semikonduktor. Ini akan meningkatkan kegunaan sinaran cahaya untuk tindak balas fotoelektrokimia. Walau pun demikian, mekanisme ini didapati hanya berlaku sekiranya saiz butiran logam adi pada permukaan semikonduktor melebihi 50 nm (Zhang et al. 2015). Oleh kerana butiran Au pada permukaan fotokatod Cu_2O dalam kajian adalah lebih kecil daripada 50 nm, mekanisme ini dijangka tidak boleh berlaku.

KESIMPULAN

Dalam kajian ini, fotokatod Cu_2O berplasmon telah berjaya dihasilkan dalam konfigurasi yang berbeza. Kehadiran butiran Au telah dibuktikan dengan FESEM dan EDX. Penyerapan plasmon oleh partikel Au yang diendap pada fotokatod telah meningkatkan penyerapan cahaya nampak Cu_2O , justeru meningkatkan keberkesanan fotokatod Cu_2O dalam tindak balas fotoelektrokimia. Selain itu, fotokatod Cu_2O terapan Au didapati telah menghasilkan fotoarus yang tertinggi dalam kajian ini. Mekanisme pemindahan cas telah diterangkan dengan konsep suntikan elektron panas.

PENGHARGAAN

Pengarang mengucapkan terima kasih kepada Universiti Kebangsaan Malaysia yang menaja penyelidikan ini melalui peruntukan FRGS/1/2014/SG01/UKM/02/1 dan GUP-2013-068.

RUJUKAN

- Baxter, J.B., Richter, C. & Schmuttenmaer, C.A. 2014. Ultrafast carrier dynamics in nanostructures for solar fuels. *Annu. Rev. Phys. Chem* 65(1): 423-447.
- Choudhary, S., Upadhyay, S., Kumar, P., Singh, N., Satsangi, V.R., Shrivastav, R. & Dass, S. 2012. Nanostructured bilayered thin films in photoelectrochemical water splitting - A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 37(24): 18713-18730.
- Duchene, J.S., Williams, B.P., Johnston-Peck, A.C., Qiu, J., Gomes, M., Amilhou, M., Bejleri, D., Weng, J., Su, D., Huo, F., Stach, E.A. & Wei, W.D. 2016. Elucidating the sole contribution from electromagnetic near-fields in plasmon-enhanced Cu_2O photocathodes. *Advanced Energy Materials* 6(1): 1-10.
- Gao, H., Zhang, P., Hu, J., Pan, J., Fan, J. & Shao, G. 2017. One-dimensional Z-scheme $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Pt}$ heterostructures for enhanced hydrogen generation. *Applied Surface Science* 391(Part B): 211-217.
- Grätzel, M. 2017. The rise of highly efficient and stable perovskite solar cells. *Accounts of Chemical Research* 50(3): 487-491.
- Hong, J.W., Wi, D.H., Lee, S.U. & Han, S.W. 2016. Metal-semiconductor heteronanostructures with desired configurations for plasmonic photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society* 138(48): 15766-15773.
- Hu, M., Chen, J., Li, Z.Y., Au, L., Hartland, G.V., Li, X., Marquez, M. & Xia, Y. 2006. Gold nanostructures: Engineering their plasmonic properties for biomedical applications. *Chemical Society Reviews* 35(11): 1084-1094.
- Hutchins, M.G., Abu-Alkhair, O., El-Nahass, M.M. & Abd El-Hady, K. 2006. Structural and optical characterisation of thermally evaporated tungsten trioxide (WO_3) thin films. *Materials Chemistry and Physics* 98(2-3): 401-405.
- Jaafar, N.S.H., Minggu, L.J., Arifin, K. & Kassim, M.B. 2017. Natural dyes as TiO_2 sensitizers with membranes

- for photoelectrochemical water splitting: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78: 698-709.
- Kalamaras, E., Dracopoulos, V., Sygellou, L. & Lianos, P. 2016. Electrodeposited Ti-doped hematite photoanodes and their employment for photoelectrocatalytic hydrogen production in the presence of ethanol. *Chemical Engineering Journal* 295: 288-294.
- Kawawaki, T., Takahashi, Y. & Tatsuma, T. 2013. Enhancement of dye-sensitized photocurrents by gold nanoparticles: Effects of plasmon coupling. *J. Phys. Chem. C* 117(11): 5901-5907.
- Lee, Y.G., Wang, J.R., Chuang, M.J., Chen, D.W. & Hou, K.H. 2017. The effect of electrolyte temperature on the electrodeposition of cuprous oxide films. *International Journal of Electrochemical Science* 12: 507-516.
- Leong, K.H., Liu, S.L., Sim, L.C., Saravanan, P., Jang, M. & Ibrahim, S. 2015. Surface reconstruction of titania with g-C₃N₄ and Ag for promoting efficient electrons migration and enhanced visible light photocatalysis. *Applied Surface Science* 358(Part A): 370-376.
- Lewis, N. 2016. Research opportunities to advance solar energy utilization. *Science* 351(6271): aad1920.
- Li, J., Cushing, S.K., Bright, J., Meng, F., Senty, T.R., Zheng, P., Bristow, A.D. & Wu, N. 2013. Ag@Cu₂O core-shell nanoparticles as visible-light plasmonic photocatalysts. *ACS Catalysis* 3(1): 47-51.
- Liu, L., Ding, L., Liu, Y., An, W., Lin, S., Liang, Y. & Cui, W. 2016. Enhanced visible light photocatalytic activity by Cu₂O-coupled flower-like Bi₂WO₆ structures. *Applied Surface Science* 364: 505-515.
- Mark-Lee, W.F., Ng, K.H., Minggu, L.J., Umar, A.A. & Kassim, M.B. 2012. Determination of band energy levels for tungsten nitrosyldithiolene. *Sains Malaysiana* 41(4): 439-444.
- Mi, Y., Wen, L., Xu, R., Wang, Z., Cao, D., Fang, Y. & Lei, Y. 2016. Constructing a AZO/TiO₂ core/shell nanocone array with uniformly dispersed Au NPs for enhancing photoelectrochemical water splitting. *Advanced Energy Materials* 6(1): 1-8.
- Ng, K.H., Minggu, L.J., Jaafar, N.A. & Kassim, M.B. 2017. Enhanced plasmonic photoelectrochemical response of Au sandwiched WO₃ photoanodes. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 172: 361-367.
- Ng, K.H., Minggu, L.J., Jumali, M.H.H. & Kassim, M.B. 2012. Fotoelektrod tungsten trioksida terdop nikel untuk tindak balas pembelahan air fotoelektrokimia. *Sains Malaysiana* 41(7): 893-899.
- 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.
- Pazos-Outón, L.M., Lee, J.M., Futscher, M.H., Kirch, A., Tabachnyk, M., Friend, R.H. & Ehrler, B. 2017. A silicon-singlet fission tandem solar cell exceeding 100% external quantum efficiency with high spectral stability. *ACS Energy Letters* 2(2): 476-480.
- Pu, Y. & Zhang, J.Z. 2014. Mechanisms behind plasmonic enhancement of photocurrent in metal oxides. *Austin Journal of Nanomedicine and Nanotechnology* 2(5): 1-4.
- 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(1): 46-55.
- Sim, L.C., Leong, K.H., Ibrahim, S. & Saravanan, P. 2014. Graphene oxide and Ag engulfed TiO₂ nanotube arrays for enhanced electron mobility and visible-light-driven photocatalytic performance. *Journal of Materials Chemistry A* 2(15): 5315-5322.
- Tang, Q. 2017. All-weather solar cells - A rising photovoltaic revolutionary. *Chemistry - A European Journal* 23(34): 8118-8127.
- Verma, A., Srivastav, A., Banerjee, A., Sharma, D., Sharma, S., Singh, U.B., Satsangi, V.R., Shrivastav, R., Avasthi, D.K. & Dass, S. 2013. Plasmonic layer enhanced photoelectrochemical response of Fe₂O₃ photoanodes. *Journal of Power Sources* 315: 152-160.
- Wang, B., Li, R., Zhang, Z., Zhang, W., Yan, X., Wu, X., Cheng, G. & Zheng, R. 2017. Novel Au/Cu₂O multi-shelled porous heterostructures for enhanced efficiency of photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A* 5(27): 14415-14421.
- Wang, T., Jin, B., Jiao, Z., Lu, G., Ye, J. & Bi, Y. 2014. Photo-directed growth of Au nanowires on ZnO arrays for enhancing photoelectrochemical performances. *Journal of Materials Chemistry A* 2(37): 15553-15559.
- Yang, J., Li, Z., Zhao, C., Wang, Y. & Liu, X. 2014. Facile synthesis of Ag-Cu₂O composites with enhanced photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin* 60: 530-536.
- Ye, W., Long, R., Huang, H. & Xiong, Y. 2016. Plasmonic nanostructures in solar energy conversion. *J. Mater. Chem. C* 5: 1008-1021.
- Yuan, G.Z., Hsia, C.F., Lin, Z.W., Chiang, C., Chiang, Y.W. & Huang, M.H. 2016. Highly facet-dependent photocatalytic properties of Cu₂O crystals established through the formation of Au-decorated Cu₂O heterostructures. *Chemistry - A European Journal* 22(35): 12548-12556.
- Zhang, L., Herrmann, L.O. & Baumberg, J.J. 2015. Size dependent plasmonic effect on BiVO₄ photoanodes for solar water splitting. *Scientific Reports* 5: 16660.

Kim Hang Ng, Lorna Jeffery Minggu* & Nurul Akmal Jaafar
Institut Sel Fuel
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
Malaysia

Mohammad B. Kassim
Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
Malaysia

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

Diserahkan: 30 Jun 2017
Diterima: 19 Februari 2018