

Fotoelektrokimyasal Yolla Hidrojen Gazı Üretiminde Kullanılan $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ Fotoelektrodunun RuO_2 İle Katalitik Etkinliğinin Artırılması

Fatih TEZCAN^{1,2*}, Meltem KAHYA DÜDÜKCÜ²

¹Tarsus University, Department of Chemistry and Chemical Process Technology, Vocational School of Technical Sciences at Mersin Tarsus Organized Industrial Zone, Mersin, Türkiye

²Mersin University, Chemistry Department, Arts and Sciences Faculty, Mersin, Türkiye

¹<https://orcid.org/0000-0001-7656-3529>

²<https://orcid.org/0000-0003-4523-1825>

*Sorumlu yazar: fatihtezcan@tarsus.edu.tr

Araştırma Makalesi

ÖZ

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 19.09.2022

Kabul tarihi: 04.01.2023

Online Yayınlanma: 04.12.2023

Anahtar Kelimeler:

Hidrojen gazı üretimi

Yarı iletken

Fotoelektrot

Heteroyapılı elektrot

Fotoelektrokimyasal su ayrıştırma

Bu çalışmada, suyun ayrıştırılmasında fotokatalitik özelliğe sahip $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ n-p ikili fotoelektrodun üzerine oksijen oluşum reaksiyonunda (OER) katalitik özellik gösteren RuO_2 dönüşümlü voltametri (DV) tekniği kullanılarak farklı döngülerde (2, 5, 7 ve 10) katkılanmıştır. Farklı döngülerde sentezlenen $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ elektrotlarının karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve UV-vis spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir. Suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasıyla hidrojen gazı üretiminde fotokatalitik performanslar doğrusal tarama voltametrisi (LSV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EİS) ve kronoamperometrik ölçümlerle gerçekleştirilmiştir. EİS ölçümü, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($413,1 \Omega \text{ cm}^2$) üzerine katkılanan RuO_2 ile polarizasyon direncinin azalttığını ve $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ elektrotları arasında en düşük polarizasyon direncinin 7 döngü sonunda elde edilen elektrotta ait olduğunu (R_p $102,8 \Omega \text{ cm}^2$) göstermektedir. LSV ve kronoamperometrik ölçümleri, RuO_2 sentezindeki DV döngüsünün artmasıyla fotoelektrodun OER katalitik aktivitesinin arttığını ancak 10 döngüden sonra $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ n-p ikili elektrodun katalitik performansın azaldığını göstermektedir.

Increasing The Catalytic Efficiency with RuO_2 of $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ Photoelectrode Used in The Photoelectrochemical Production of Hydrogen Gas

Research Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 19.09.2022

Accepted: 04.01.2023

Published online: 04.12.2023

Keywords:

Hydrogen gas production

Semiconductor

Photoelectrode

Heterostructure

Photoelectrochemical water splitting

In this study, RuO_2 , which shows catalytic property in oxygen evolution reaction (OER) on $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ n-p binary photoelectrode which has photocatalytic property in water separation, was doped in different cycles (2, 5, 7 and 10) by using cyclic voltammetry (CV) technique. The characterization of $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ electrodes synthesized in different cycles was performed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-vis spectrometry. Photocatalytic performances in hydrogen gas production by photoelectrochemical water splitting were conducted by linear sweep voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronoamperometric measurements. The EIS measurement shows that the polarization resistance is reduced by RuO_2 doped on $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($413,1 \Omega \text{ cm}^2$) and that the lowest polarization resistance among the $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ electrodes belongs to the electrode obtained at the end of 7 cycles ($102,8 \Omega \text{ cm}^2$). LSV and chronoamperometric measurements show that the OER catalytic activity of the photoelectrode increases with the increase of the cycle's CV in the RuO_2 synthesis, but the catalytic performance of the $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ n-p binary

electrode decreases at the 10 cycles.

To Cite: Tezcan F., D d k t  MK. Fotoelektrokimyasal Yolla Hidrojen Gazı  retiminde Kullanılan BiVO₄/Cr₂O₃ Fotoelektrodunun RuO₂ İle Katalitik Etkinliğinin Artırılması. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(3): 2183-2200.

1. Giriş

Dünyada insan nüfusun artması, birincil enerji kaynaklarının aşıırı kullanılmasına ve dolayısıyla karbondioksit salınımına neden olmaktadır. Yıllar boyunca, karbondioksit salınımıyla küresel ısınmaya neden olan enerji kaynaklarının kullanımı, 1850’li yıllarda odunla başlayıp, 1930’lu yıllarda kömüre dönüşüp ve 2000’li yıllarda doğal gaz ile devam eden süreçten oluşmaktadır (da Silva Veras ve ark., 2017). Enerji  retiminde karbon dioksit emisyonuna neden olan bu sürecin artık yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanımına geçilerek acil olarak değişmesi gerekmektedir. Bu kapsamda, sıfır karbondioksit emisyonu veren hidrojen gazı üreten proseslerin tam olarak 2050’li yıllarında ger ekleēeĐi bilim insanlarınc  düşünülmektedir (Thomas 2017; Ahmed ve Dinçer, 2019). 2017 yılında Hidrojen konseyi tarafından açıklanan bildiriye, karbon salınımının 1/3 oranında azalmasına ve Dünya’nın sıcaklığının 2 C düşürülmesine katkı sağlayacağı ifade edilmektedir.

Güneş enerjisi, en çok bulunan ve potansiyeli en yüksek yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Güneş enerjisiyle hidrojen gazı üretimi, fosil temelli kaynaklara göre en iyi sürdürebilir  z m olarak bilim insanları tarafından düşünülmektedir (Saraswat ve ark., 2018; İkr m ve ark., 2022; Wang ve ark., 2022). Güneş enerjisi kullanarak fotoelektrokimyasal yolla hidrojen üretilmesi, ilk olarak 1974 yılında Fujishima ve arkadaşları tarafından, TiO₂ yarı iletkenin kullanarak fotoelektrokimyasal yolla ger ekleētirilmiřtir (Fujishima ve Honda, 1972).

Bu çalışmadan günümüze kadar geçen sürede, uygun bant aralığına sahip, TiO₂ (Yu ve ark., 2014; Baran Aydın ve ark., 2022), WO₃(Dong ve ark., 2020; Murillo-Sierra ve ark., 2021), Fe₂O₃ (Li ve ark., 2020; Kyesmen ve ark., 2021), ve Cu₂O (Bayat ve Sheibani, 2022; Jeong ve ark., 2022) gibi ikili oksit yarı iletkenleri son 30 yıl içerisinde yoğun olarak çalışılmıştır. TiO₂ ve WO₃ yarı iletkenleri uygun bant aralığına sahiptirler (3,1 eV ve 2,7 eV). Ancak bu iki fotoelektrodun deneysel olarak elde edilen güneş enerjisinin hidrojen gazına dönüştürme etkinliği (STH) oldukça düşüktür (% 1,5 ve % 6). Fe₂O₃ ve Cu₂O fotoelektrotlar ise diğer iki elektrota göre daha ucuz ve daha düşük bant aralığına sahiptirler (1,95 eV ve 2,1 eV). Buna karşın, fotokimyasal dayanıklılık göstermemeleri onların en büyük dezavantajını oluşurmaktadır.

İkili metal oksitlerin istenilen STH değerlerine ulaşılmamasından dolayı, son yıllarda bilim insanları çalışmalarını BiVO₄ (Hegner ve ark., 2017; Kalanoor ve ark., 2021), CuWO₄ (le Minh Tri ve ark., 2020; Baues ve ark., 2022), CaFe₂O₄ (Bloesser ve ark., 2020; Sugawara ve ark., 2021), LaFeO₃ (Jin ve ark., 2021), CuFeO₂ (Mao ve ark., 2022) ve Fe₂TiO₅(Osada ve ark., 2021) gibi çoklu yarı iletkenler üzerinde yapmaktadırlar. BiVO₄,  oklu yarı iletkenler arasında suyun fotoelektrokimyasal yöntemle hidrojen gazı üretiminde, hücrenin ticarileēmesi için gerekli olan çoğu özelliği taşımaktadır. Ayrıca, BiVO₄ yarı iletkeni nanoçubuk, nanoiğne, nanoçubuk gibi farklı morfolojilerde sentezlenebilmesiyle  ne çıkmaktadır (Chen ve Lin , 2019). Bununla birlikte, güneş işığından faydalabilirliği artırmak için

ikili yapılar seçilebilmektedir. Osada ve arkadaşları üç boyutlu TiO_2 üzerine $BiVO_4$ yarı iletkeni katkılayarak suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasında yüksek akım yoğunluğu verileri elde etmişlerdir (Osada ve ark., 2021). Bahsedilen bu çalışma $BiVO_4$ ikili yapısının katalitik etkinliğinin geliştirildiği göstermektedir. Ancak, $BiVO_4$ elektrodunun fotokimyasal dayanıklılığının geliştirilmesi gerekmektedir. Cr_2O_3 , sahip olduğu özelliği neticesinde kimyasal ve fotokimyasal olarak oldukça dayanıklı bir yarı iletkenidir. Cr_2O_3 birçok fotokatalitik yükseltgenme tepkimelerinde tercih edilebilmektedir (Lu ve ark., 2020; Nasir ve Mat-Teridi, 2020). Aynı zamanda, Bir p-tipi Cr_2O_3 yarı iletkenin $BiVO_4$ üzerine kaplanmasıyla n-p hetero yapılı $BiVO_4/Cr_2O_3$ elektrodunun fotokimyasal dayanıklılığı sağlanabilmektedir (Tezcan ve ark., 2022).

RuO_2 yükseltgenme tepkimelerinin katalitik olarak gerçekleştirilmesinde tercih edilmektedir (Tsuji ve ark., 2016). İsmail ve arkadaşları sol-jel yöntemiyle mezo gözenekli RuO_2 katalizörünü TiO_2 nanopartikülünün üzerine farklı % lerde sentezleyerek fotokatalitik metanol yükseltgenme tepkimesinde katalitik performansı incelemişlerdir (İsmail ve ark., 2011). Elektrokimyasal çöktürme yöntemi, ucuz olması ve ayrıca sentezlemek istenen yüzeyde istenilen kalınlık, boyut ile morfoloji kontrol edilebilmesi gibi avantajlara sahiptir. Xiong ve çalışma arkadaşları, gözenekli Ni elektrokimyasal olarak RuO_2 katalizörünü katkılayarak uzun süre katalitik tepkimede üstün dayanıklılık performansı elde etmişlerdir (Xiong ve ark., 2014). Hong ve arkadaşları polistren üzerine dönüşümlü voltametri tekniği ile RuO_2 nano parküllerini başarılı sentezleyerek, arttırılan döngü sayısı ile birlikte farklı morfolojilerde RuO_2 nanoparükülerinin sentezi yapmışlardır (Hong ve Yim, 2018).

Çalışma kapsamında, foto-dayanıklık kazandırılmış $BiVO_4/Cr_2O_3$ üzerine OER reaksiyonunda katalitik etkinliğe sahip RuO_2 'i elektrokimyasal yöntemle sentezleyerek fotoelektrokimyasal suyun ayrıştırılmasında uygulaması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, dönüşümlü voltametri tekniğiyle sentezlenen RuO_2 'in döngü sayısının fotokatalitik suyun ayrıştırılmasındaki performansı araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Çalışma kapsamında HNO_3 , $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $C_6H_8O_7$ (sitrik asit), dimetil sülfoksit (DMSO), vanadyum asetilasetonat ($VO(acac)_2$), $NaOH$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Na_2SO_4 , $RuCl_3$, fosfat tamponu, Na_2SO_3 kimyasalları analitik saflıkta alınarak herhangi bir saflaştırma işlemine uygulanmadan kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak 1 cm^2 yüzey alanına sahip indiyum doplanmış kalay oksit (ITO), karşı elektrot olarak 2 cm^2 yüzey alanına sahip Pt levha ve referans elektrot olarak $Ag/AgCl$ (3,0 M KCl) referans elektrodu kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal sentez ve ölçümler için geleneksel üç elektrot tekniği kullanılmıştır. Elektrokimyasal Bi film sentezinde Gamry potansiyostat/galvanostat (Interface 1000) cihazı kullanılmıştır. Elektrotların yüzey görüntüleri alan salımlı taramalı elektron mikroskobu (FESEM) (FEI Quanta 650) ile incelenmiştir. $BiVO_4$ 'in optik özellikleri Uv-vis absorpsiyon spektrometresiyle (Thermo Scientific-Genesys 10S UV-vis) belirlenmiştir. Fotoelektrotların kristal yapıları XRD (PANalytical Model: EMPYREAN XRD) ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerin, fotoelektrokimyasal performansları, 0,1 M Na_2SO_3 ve 0,1 M fosfat

tamponu içerisinde 100 mW cm⁻² simüle edilmiş güneş ışığı altında (Sunlight TM Solar Simulators; M-SLSS) gerçekleştirilmiştir.

2,5 cm × 7,5 cm boyutlarındaki tabanlı ITO elektrotları, 2,5 cm × 0,8 cm boyutlarında kesilmiştir. Bu boyuta getirilen ITO, ultrasonik banyoda sırasıyla 3'er dakika deterjan, teknik aseton, teknik alkol ve son olarak saf sudan geçirildikten sonra kurutulmuştur.

BiVO₄ sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, Bi film sentezi 0,25 M HNO₃, 0,1 M C₆H₈O₇, 5,0 mM Bi(NO₃)₃ çöktürme banyosunda potansiyometrik olarak 10 dakika süre ile -1,0 V uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Damla kaplama yöntemi kullanarak, bu elektrotlarının üzerine DMSO çözücüsü içerisinde çözülen 100 mM VO(acac)₂ 100 µL damlatılarak uygulanmıştır. Daha sonra elektrotlar 500 °C'de 2 saat bekletilmiştir. Tavlama işleminden sonra elektrot yüzeyinde oluşan V₂O₅'in uzaklaştırılması için elektrotlar 1 saat 1,0 M NaOH çözeltisi içinde bekletilmiştir. BiVO₄ elektrodu saf sudan geçirilerek 40 °C'de kurutulmuştur. BiVO₄ üzerine Cr₂O₃ sentezi, 3MPa basınca dayanıklı paslanmaz çelik dış gövdeli, 100 mL hacmine sahip, teflon iç gövdeden oluşan hidrotermal reaktörde gerçekleştirilmiştir. 5 mM Cr(NO₃)₃.9H₂O ile 10 mM Na₂SO₄ 20 mL destile saf ile çözülerek çözeltinin pH değeri, 0,1 M NaOH kullanılarak 4,5 olarak ayarlanmıştır. Daha sonra etkin BiVO₄ elektrodunun üst kısmı yukarı gelecek şekilde çözeltiye yerleştirilmiştir. Son olarak, teflon kısmın üzeri kapatılarak paslanmaz çelik gövdenin içine yerleştirilip kapağı sıkıca kapatılmıştır. Hidrotermal reaktör, 90 °C'de 24 saat süre bekletilmiştir. Bu süre sonunda fırından çıkarılan reaktörün soğuması beklendikten sonra elektrot teflon içinden çıkarılarak saf sudan geçirilmiştir. BiVO₄/Cr₂O₃ elektroduna 500 °C'de 2 saat tavlama işlemi uygulanarak RuO₂ doplama işlemine hazır hale getirmiştir.

Elektrokimyasal RuO₂ sentezi BiVO₄/Cr₂O₃ elektrodu üzerine dönüşümlü voltametri kullanılarak, anodik yönde -0,2 V ile 1,2 V aralığında 50 mV s⁻¹ tarama hızında, 3, 5, 7 ve 10 döngüde gerçekleştirilmiştir. Bu elektrotlar BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ a cyc (a döngü sayısı) şeklinde adlandırılmıştır. Fotoelektrokimyasal performans ölçümlerinde, doygun Ag/AgCl referans elektrodu ölçülen bir çalışma elektrodu potansiyeli, Nernst denklemi kullanılarak geri dönüşümlü hidrojen elektroduna (NHE) göre ayarlanmıştır.

$$E_{NHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059pH + E_{Ag/AgCl}^0 \quad (1)$$

E_{NHE} suyun ayrışma potansiyeli, $E_{Ag/AgCl}$ Ag/AgCl referans elektroda göre ölçülen potansiyel, $E_{Ag/AgCl}^0$ standard hidrojen elektroda göre standard potansiyel (0,197 V 25 °C'de 3,0 M KCl).

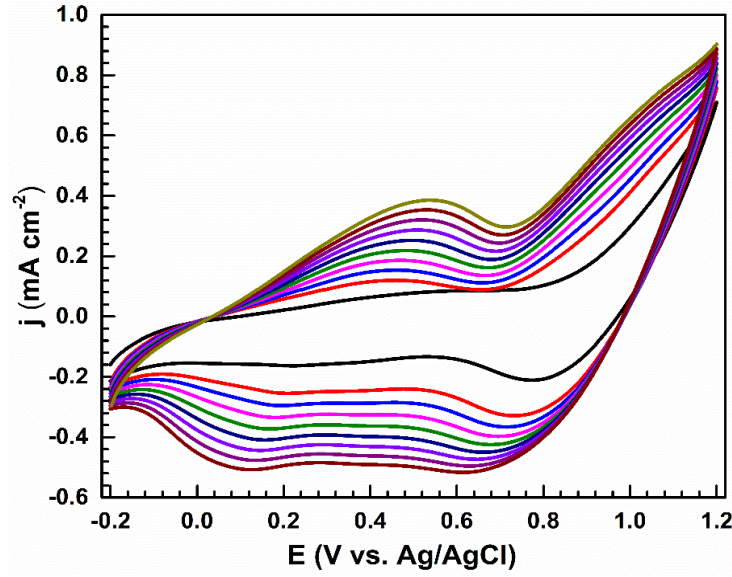
3. Bulgular ve Tartışma

Elektrokimyasal RuO₂ sentezi değişik tabanlıklar üzerine dönüşümlü voltametri kullanılarak sentezlenebilmektedir (Tsuji ve ark., 2011; Xie ve Yao, 2019; Xiong ve ark., 2014). Seçilen en etkin BiVO₄/Cr₂O₃ fotoelektrodunun üzerine elektrokimyasal RuO₂ sentezinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 1'de verilmektedir. Elektrokimyasal sentezi başlatmadan önce fotoelektrot 30

dakika boyunca çözeltide bekletilmiştir. Bu işlem, sulu çözeltideki Cl⁻ iyonlarının fotoelektrodun yüzeyine adsorbe olması ve sonrasında Ru³⁺ iyonlarının Cl⁻ tutunmuş yüzeye gelerek iyonik etkileşimde bulunmasını sağlamaktadır (Hong ve Yim, 2018). Yüzeyinde tutunmuş Cl-Ru-Cl uygulanan potansiyel ile RuO₂ dönüşü gerçekleşmektedir (Lee ve ark., 2003).

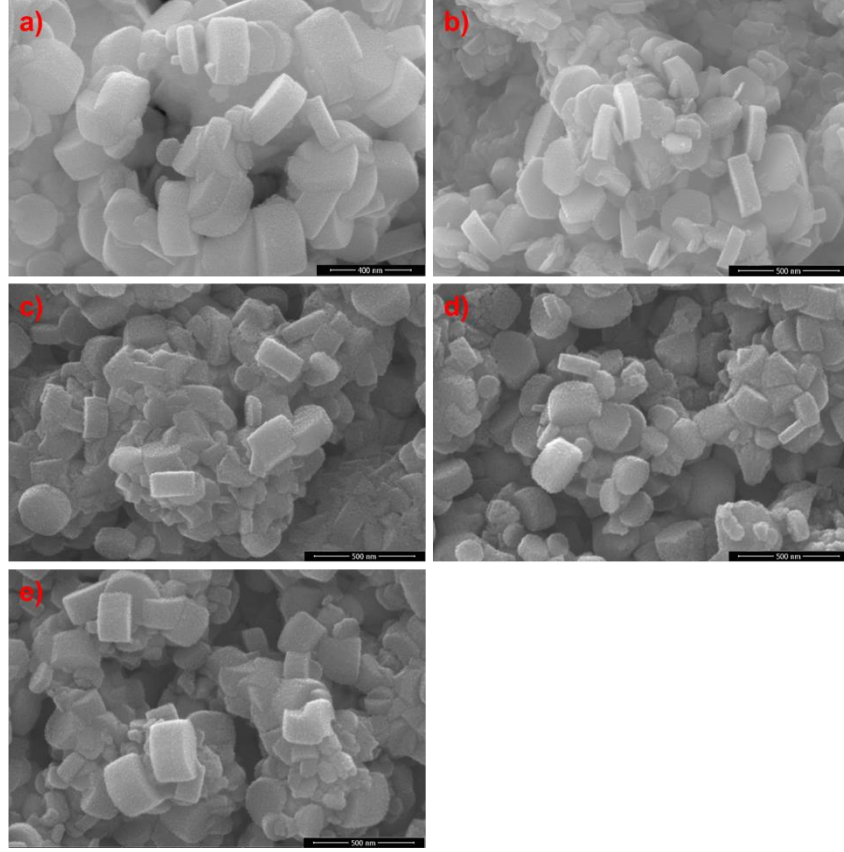


BiVO₄/Cr₂O₃ çalışma elektrodu anodik yönde Ag/AgCl referans elektroduna göre -0,2 ile -1,2 V aralığında taranmıştır. İkinci döngüden sonra akım yoğunluğu değerinin anodik ve katodik yönde artması BiVO₄/Cr₂O₃ üzerinde RuO₂ partiküllerinin oluştuğu söylenebilir.



Şekil 1. 5,0 mM RuCl₃ çözeltisinde BiVO₄/Cr₂O₃ üzerine RuO₂ çöktürülmesinde 10 döngüde elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

BiVO₄/Cr₂O₃ üzerine dönüşümlü voltametri tekniği ile RuO₂ çöktürülmesiyle elde edilen BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ elektrotlarının yüzey morfolojisindeki değişikliğin tespit edilmesinde SEM görüntüleri kullanılmıştır. BiVO₄/Cr₂O₃ ve farklı döngülerde elektrokimyasal olarak sentezlenen BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ elektrotlarının SEM görüntüleri Şekil 2’de görülmektedir. BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 2 cyc elektrodunun yüzeyinde az miktarda RuO₂ partiküllerinin oluştuğu görülmektedir. Bununla birlikte, arttırılan döngü sayısına bağlı olarak, RuO₂ partiküllerinin miktarının arttığı görülmektedir. BiVO₄/Cr₂O₃ elektrodunda, RuO₂ nanopartikülleri oksijen oluşum katalizörü olarak yüzeyde az miktarda kaplanması, güneş ışığı altında sentezlenen elektrotların yarı-iletken performansını düşürmemesi için tercih edilmiştir. Ayrıca, RuO₂ bileşiğinin yarı iletken olmaması güneş ışığından faydalanmayı azaltabileceği için döngü sayısı 10 ile sınırlandırılmıştır.



Şekil 2. BiVO₄/Cr₂O₃ (a), BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 2 cyc (b), BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 5 cyc (c), BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 7 cyc (d) ve BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 10 cyc (e) fotoelektrotlarının SEM görüntüsü

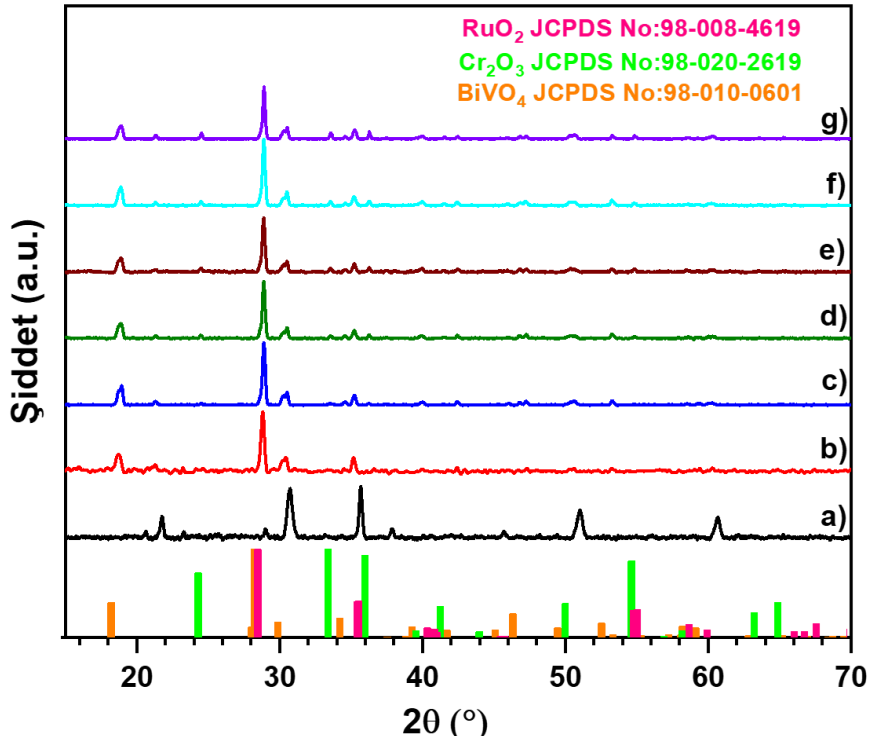
BiVO₄/Cr₂O₃ yüzeyinde farklı döngülerde elektrokimyasal olarak çöktürülen nano boyutlarda sentezlenen RuO₂ % atomik oranlarının belirlenmesinde EDS ölçümü kullanılmıştır. Fotoelektrotların elde edilen % atomik EDS sonuçları Tablo 1’de verilmektedir. Bu verilere göre, BiVO₄/Cr₂O₃ yüzeyinde RuO₂’in sentezlendiğini ve artırılan dönüşümlü voltametri döngüsüyle yüzeyde Ru miktarının yükseldiği söylenebilir.

Dönüşümlü voltametri ile farklı döngülerde elde edilen BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ elektrotlarının kristal yapılarındaki değişikliklerin incelenmesi için XRD ölçümü alınmıştır. ITO, BiVO₄, BiVO₄/Cr₂O₃ ve BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ acy elektrotları 15-70° açı aralığında alınan XRD ölçümü Şekil 3’te verilmektedir. Monoklinik kristal yapısına sahip BiVO₄’in 18,82°, 28,85°, 30,45°, 34,83°, 39,88° ve 42,33° 2θ açısına karşılık gelen hkl parametreleri sırasıyla (011), (112), (004), (020), (121) ve (015) (JCPDS NO-98-010-0601) şeklindedir. En şiddetli 2θ değerleri ~18,9° ve ~28,8° olması, BiVO₄’in monoklinik kristal fazında olduğunu göstermektedir (Baral ve ark., 2019; Chen ve Lin, 2019). BiVO₄ monoklinik kristal fazının en şiddetli 2θ değerlerinin, diğer BiVO₄/Cr₂O₃ ve farklı döngülerdeki BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ elektrotlarında olması bu elektrotlarda herhangi bir deformasyona uğramadan bulunduğunu göstermektedir.

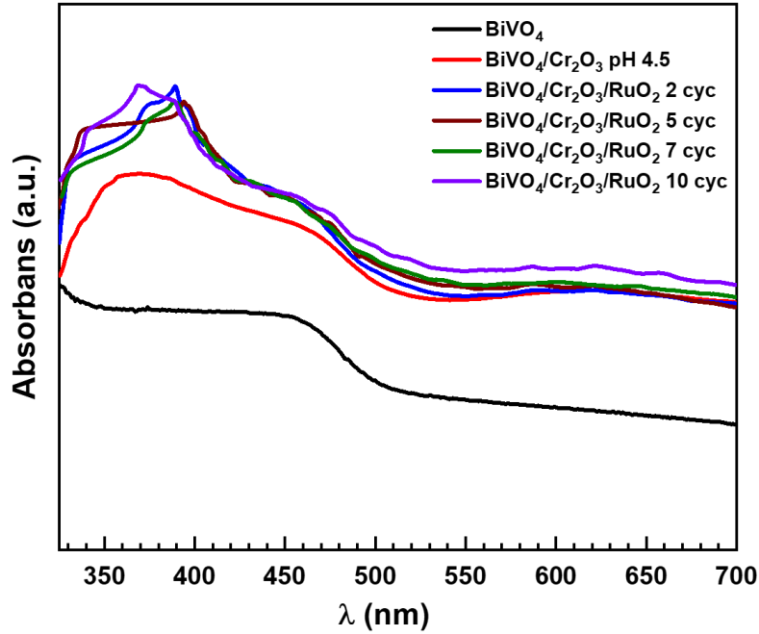
Tablo 1. Fotoelektrotların EDS sonuçları

Elektrot	Element								
	O	Si	Bi	In	Sn	V	Cr	Ru	
BiVO ₄ /Cr ₂ O ₃	56,29	21,54	4,38	8,07	1,85	6,80	1,07	-	% atomik
BiVO ₄ /Cr ₂ O ₃ /RuO ₂ 2 cyc	57,85	20,04	4,27	7,89	1,62	6,68	1,12	0,53	% atomik
BiVO ₄ /Cr ₂ O ₃ /RuO ₂ 5 cyc	58,78	19,69	3,58	8,11	1,29	6,71	1,10	0,74	% atomik
BiVO ₄ /Cr ₂ O ₃ /RuO ₂ 7 cyc	59,12	19,53	4,01	7,56	1,18	6,22	1,52	0,86	% atomik
BiVO ₄ /Cr ₂ O ₃ /RuO ₂ 10 cyc	59,55	19,99	3,79	7,40	1,01	6,07	1,29	0,90	% atomik

Cr₂O₃'ün hekzagonal kristal yapısına ait (JCPDS NO-98-020-2619) 2 θ değerleri; 24,5°, 33,6°, 36,4°, 39,8°, 41,6°, 50,2°, 54,9°, 63,6° ve 65,2° şeklinde verilmektedir. Bu açılara karşılık gelen hkl parametreleri (012), (104), (110), (006), (113), (024), (116), (214) ve (300)'dir. Hekzagonal fazdaki Cr₂O₃'ün en belirgin 2 θ değerleri 24,5°, 33,6° ve 34,6° şeklindedir (Sone ve ark., 2016; Wang ve ark., 2018). Dönüşümlü voltametri ile farklı döngülerde sentezlenen BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ elektrotlarının 24,5°, 33,6° ve 34,6° açılarında pik vermesi hekzagonal fazdaki Cr₂O₃'ün yapısının, RuO₂ sentezi sırasında korunduğu söylenebilir.

**Şekil 3.** ITO a), BiVO₄ b), BiVO₄/Cr₂O₃ c), BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 2 cyc d), BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 5 cyc e), BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 7 cyc f) ve BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 10 cyc g) fotoelektrotlarının XRD ölçümü.

RuO₂'in ortorombik kristal yapısına ait (JCPDS NO-98-008-4619), 2θ değerleri; 28,3°, 35,21°, 35,35°, 40,16°, 54,56°, 54,85°, 58,47° ve 67,39° tespit edilmektedir. Bu 2θ değerlerine karşılık gelen hkl parametreleri sırasıyla, (110), (011), (101), (020), (121), (211), (220) ve (112)'dir. Ortorombik fazındaki RuO₂'in en şiddetli 2θ açıları, 28,27°, 35,35° ve 54,85°'dir. BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ elektrotlarındaki RuO₂ ait olan şiddetli piklerin, monoklinik BiVO₄'e ait (112) ve hekzagonal yapıdaki Cr₂O₃'ün (104) ile (024) hkl parametreleriyle çakışması nedeniyle XRD ölçümünde RuO₂'in şiddetli pikleri açık şekilde tespit edilememektedir. Ayrıca, literatürde yarı iletken üzerine kaplanan RuO₂ nanopartiküllerinin XRD ölçümünde çok fazla pik şiddeti vermediği ifade edilmektedir (Ismail ve ark., 2011; Gómez-Solis ve ark., 2016; Xie ve Yao, 2019). İlave olarak, BiVO₄/Cr₂O₃ elektrodunun yüzeyine az miktarda RuO₂ hedeflenmesi sebebiyle de şiddetli RuO₂ 2θ açıları pik şiddetinde fazla değişikliğe neden olmadığı söylenebilir.

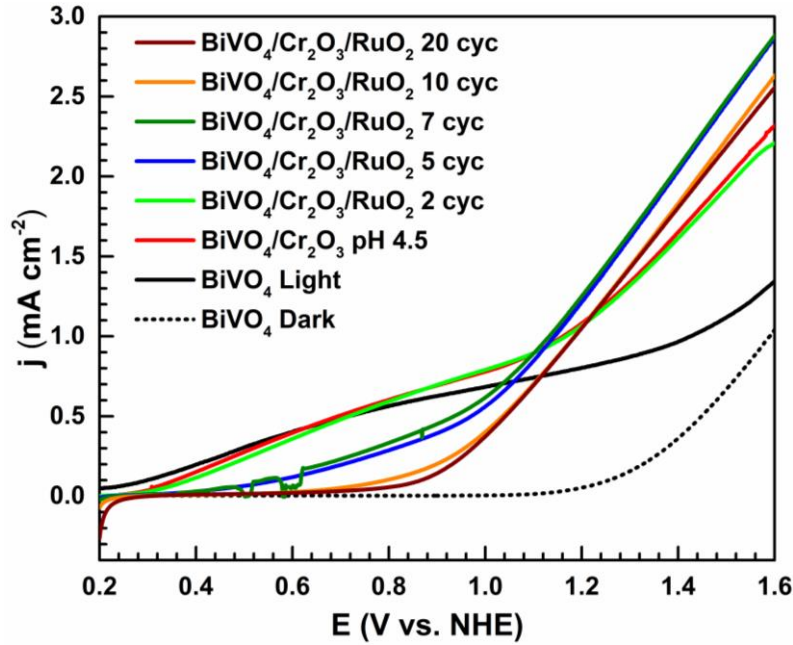


Şekil 4. BiVO₄, BiVO₄/Cr₂O₃, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 2 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 5 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 7 cyc ve BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 10 cyc fotoelektrotlarının Uv-vis spektrumu.

Dönüşümlü voltametri ile farklı döngülerde elde edilen BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ elektrotlarının 320-700 nm aralığındaki ışık absorpsiyonunun nasıl değiştiğini belirlemek için Uv-vis spektrometresi kullanılmıştır. BiVO₄, BiVO₄/Cr₂O₃, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 2 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 5 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 7 cyc ve BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 10 cyc elektrotlarının Uv -vis spektrumu Şekil 4'te görülmektedir. BiVO₄ yarı iletkenin absorpsiyon piki ~520 nm civarında verdiği görülmektedir. BiVO₄ üzerine Cr₂O₃ ilavesiyle BiVO₄/Cr₂O₃ elektrodu morötesi ve görünür bölgedeki absorpsiyonu sırasıyla, ~350, ~460 ve ~620 nm civarında görülmektedir. ~350 nm gerçekleşen absorpsiyon, Cr₂O₃'in bant aralığındaki elektronik geçişinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, ~460 nm ve ~620 nm soğurma pikleri, Cr³⁺'ün karakteristik elektronik geçişine aittir ve sırasıyla, ⁴A_{2g} → ⁴T_{1g} ve ⁴A_{2g} → ⁴T_{2g} elektronik geçişlerini karşılık gelmektedir. Son olarak, BiVO₄/Cr₂O₃ üzerine farklı

döngülerde RuO₂ kaplanmasıyla, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ elektrotlarının görünür ve morötesi bölgesinde absorpsiyonun arttığı görülmektedir. Bu davranış literatürde, uyarılan elektron morötesi bölgesindeki emisyonu engelleyerek ve görünür bölgedeki absorpsiyonun artırdığı yorumu yapılabilmektedir (Gómez-Solís ve ark., 2016).

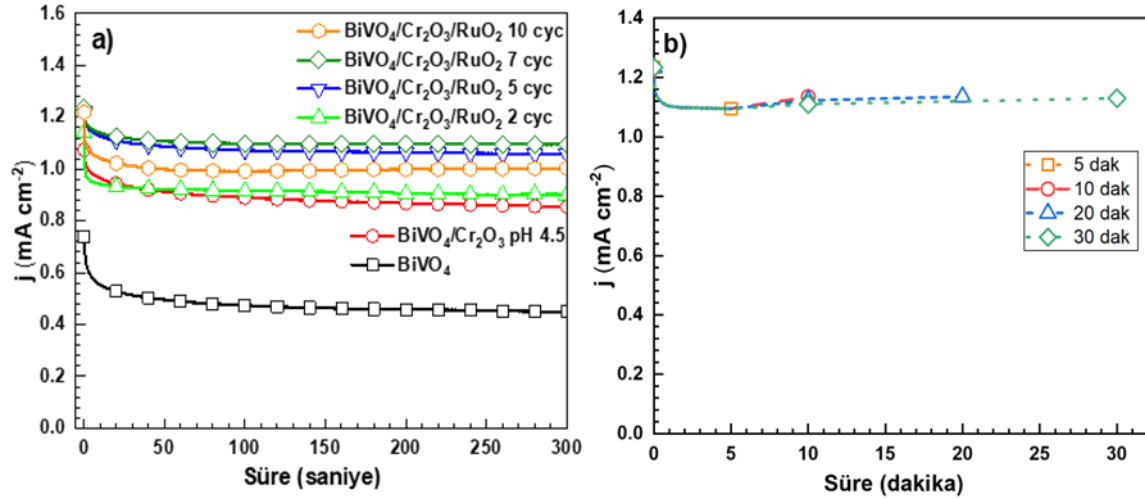
Fotoelektrotların değerlik bandı (DB) ve iletkenlik bandı (İB) arasındaki enerji seviyelerindeki fark (ΔE) elektron transferi için gerekli minimum foton enerjisine karşılık gelmektedir. Yarı iletkenlerin ΔE değerleri absorpsiyon pik potansiyelinden hesaplanabilmektedir ($\Delta E = \text{absorbans}/1240$). BiVO₄, BiVO₄/Cr₂O₃, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 2 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 5 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 7 cyc ve BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 10 cyc elektrotlarının ΔE değerleri sırasıyla 2,37; 2,40; 2,41; 2,37; 2,33; 2,30 eV olarak hesaplanmıştır. Bu verilere göre, BiVO₄ yarı iletkenin bant aralığı Cr₂O₃ kaplanmasıyla ΔE artmakta ve BiVO₄/Cr₂O₃ üzerine RuO₂ katkılanmasıyla ΔE azaldığı söylenebilir.



Şekil 5. BiVO₄, BiVO₄/Cr₂O₃, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 2 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 5 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 7 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 10 cyc, ve BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 20 cyc fotoelektrotlarının 0,1 M Na₂SO₃- 0,1 M fosfat tamponu içerisinde 100 mW cm⁻² güneş ışığı altında alınan doğrusal tarama voltamogramı.

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak farklı döngülerde elde edilen BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ elektrotlarının, suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasıyla hidrojen gazı üretimindeki katalitik etkinlikleri doğrusal tarama voltametri ile 0,2 V ile 1,6 V (NHE'ye göre) aralığında 20 mV s⁻¹ tarama hızında 100 mW cm⁻² uyarlanmış güneş ışığı altında gerçekleştirilmiştir. BiVO₄, BiVO₄/Cr₂O₃, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 2 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 5 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 7 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 10 cyc ve BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 20 cyc fotoelektrotlarının 0,1 M Na₂SO₃ -0,1 M fosfat tamponu içerisinde alınan doğrusal tarama voltamogramı Şekil 5'te verilmektedir. Teorik olarak suyun ayrıştırılması için gerekli olan potansiyel değeri 1,229 V'tur. BiVO₄, BiVO₄/Cr₂O₃, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 2 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 5 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 7 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 10 cyc ve

$\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 20 cyc foto elektrotlarının NHE göre 1,23 V'taki akım yoğunluğu değerlerini sırasıyla, $0,823 \text{ mA cm}^{-2}$, $1,150 \text{ mA cm}^{-2}$, $1,151 \text{ mA cm}^{-2}$, $1,330 \text{ mA cm}^{-2}$, $1,337 \text{ mA cm}^{-2}$, $1,170 \text{ mA cm}^{-2}$ ve $1,070 \text{ mA cm}^{-2}$ olarak ölçülmüştür. Bu verilere göre, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ elektrokimyasal kaplanan RuO_2 'in $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ fotoelektrodunun OER için katalitik etkinliğinin artırdığı ifade edilebilir. $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ elektrotları arasında $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 7 cyc'in en yüksek akım yoğunluğu vermesi suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasında daha katalitik elektrot olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, döngü sayısının 10'dan 20'ye getirilmesiyle akım yoğunluğu değerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ yüzeyinde daha fazla RuO_2 kaplanması neticesinde elektrodun alt katmanlarını oluşturan BiVO_4 ve Cr_2O_3 yarı iletkenlerine fotonların daha az gelmesine neden olmaktadır. Böylece, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ fotoelektrodunun katalitik etkinliğinin kaybetmesinden ileri gelebilir. Bu nedenle, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ yüzeyinde fazla RuO_2 katmanının katalitik etkinliği azalttığı sebebiyle daha fazla döngüde RuO_2 sentez yapılmamıştır.

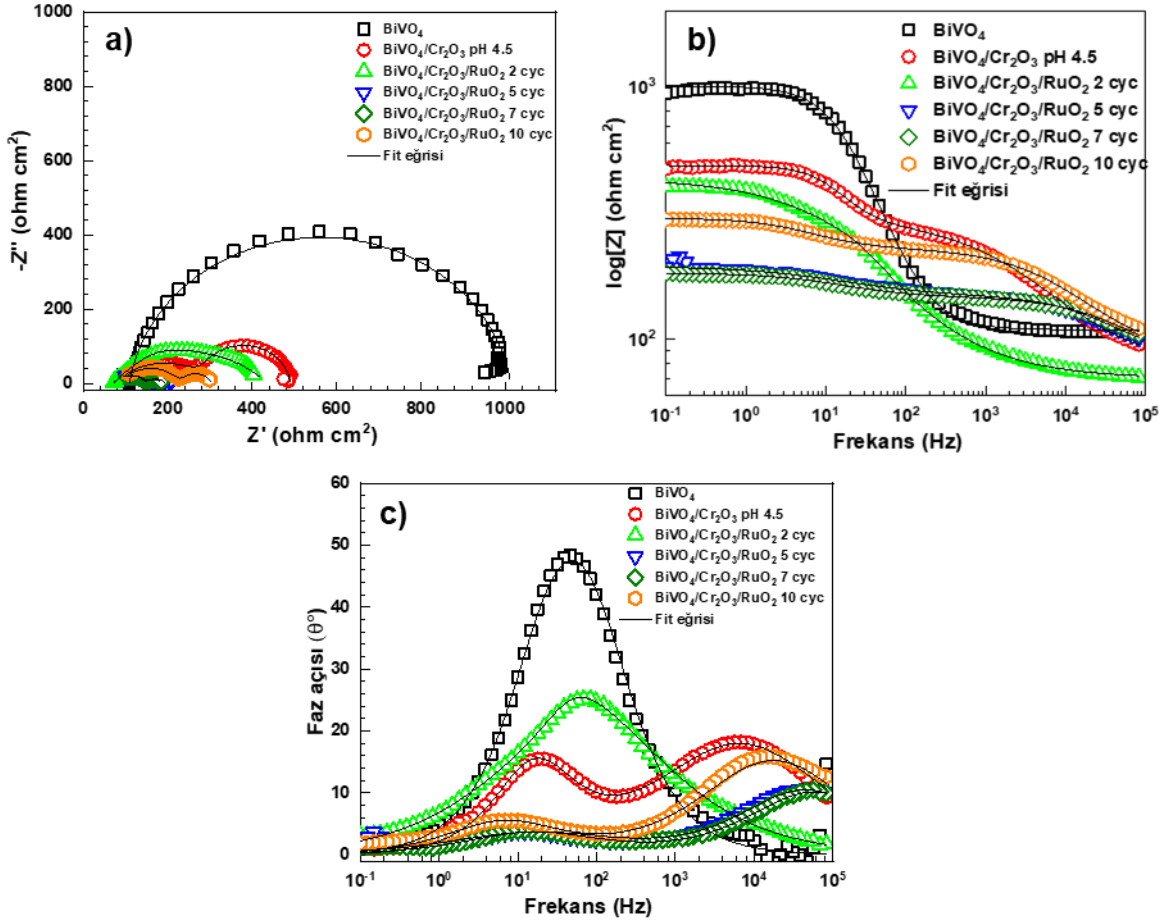


Şekil 6. BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 2 cyc, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 5 cyc, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 7 cyc ve $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 10 cyc elektrotlarının (a) ile $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 7 cyc elektrodunun farklı sürelerde (b) $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ - $0,1 \text{ M}$ fosfat tamponu içerisinde 100 mW cm^{-2} güneş ışığı altında alınan kronoamperometrik eğrisi.

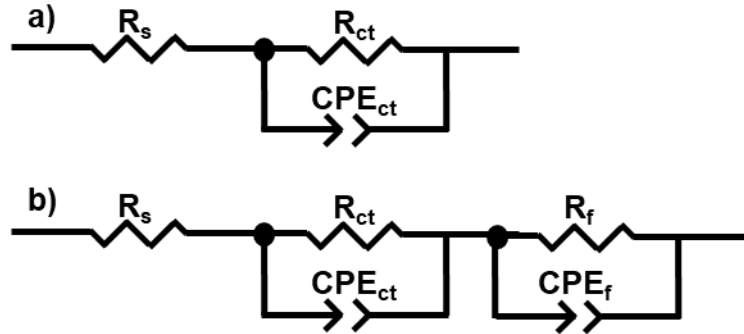
BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 2 cyc, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 5 cyc, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 7 cyc ve $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 10 cyc fotoelektrotlarının $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ - $0,1 \text{ M}$ fosfat tamponu içerisinde 100 mW cm^{-2} güneş ışığı altında alınan kronoamperometrik eğrileri Şekil 6(a)'da görülmektedir. Tüm fotoelektrotlarda uygulanan 1,23 V'luk ön gerilimle birlikte yüksek akım yoğunlukları yaklaşık 50 saniye sonunda dengeye ulaşarak 300 saniyeye kadar sabit akım yoğunluğu vermektedir. BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 2 cyc, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 5 cyc, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 7 cyc ve $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 10 cyc elektrotlarının 300. saniyede ölçülen akım yoğunluğu değerleri sırasıyla $0,449 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,854 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,901 \text{ mA cm}^{-2}$, $1,057 \text{ mA cm}^{-2}$, $1,095 \text{ mA cm}^{-2}$ ve $1,004 \text{ mA cm}^{-2}$ ölçülmüştür. Bu verilere göre, RuO_2 filminin OER'deki katalitik davranışının, arttırılan döngü sayısı ile arttığı ve 10. döngüden sonra azaldığı söylenebilir. Sonuç olarak, fotoelektrokimyasal yolla

hidrojen gazı üretiminde en fotokatalitik elektrodun $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 7 cyc olduğu söylenebilir. Bu elektrodun farklı sürelerde (5, 10, 20 ve 30 dak.) simüle edilmiş güneş ışığı altındaki kronoamperometrik ölçümü Şekil 6(b) verilmektedir. $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 7 cyc elektrodunun arttırılan süre ile akım yoğunluğu değerinin çok fazla değişmekle birlikte 20. dakikadan sonra biraz azaldığı söylenebilir. Bununla birlikte, arttırılan süre ile akım yoğunluğunda ani azalmaların meydana gelmemesi hazırlanmış $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 7 cyc elektrodun güneş ışığı altında dayanıklı olduğu söylenebilir.

EİS, Helmholtz arayüzeyinde gerçekleşen fotoelektrokimyasal prosesin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kim ve ark., 2018; Sarkar ve ark., 2014). Bu çalışmada, EİS ölçümü kullanılarak fotoelektrotların elektrot/çözelti ara yüzeyindeki OER direnç kaynaklarının incelenmiştir. EİS ölçümü, 1,23 V (NHE'e göre) aşırı gerilimde 5 mV genlik uygulanarak 100 mW cm^{-2} uyarlanmış güneş ışığı altında gerçekleştirilmiştir. BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 2 cyc, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 5 cyc, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 7 cyc ve $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 10 cyc fotoelektrotlarının EİS ölçümünden elde edilen Nyquist eğrisi (a), Bode (b) ve faz açısı-frekans eğrileri (c) Şekil 7'de verilmektedir. Elde edilen Nyquist eğrilerine göre, uygulanan 1,23 V'luk ön gerilimle birlikte, BiVO_4 elektrodunun düşük frekans bölgesinde bir tane yarım daire, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ile $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ elektrotlarının yüksek ve düşük frekans bölgelerinde birer adet olmak üzere iki tane yarım daireden oluştuğu görülmektedir. Nyquist eğrisindeki yarım daire çapının büyüklüğü, fotoelektrot/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen fotoelektrokimyasal direnç kaynaklarından ileri gelmektedir. $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ üzerine dönüşümlü voltametri ile farklı döngülerde RuO_2 kaplanmasıyla elde edilen $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ elektrotlarının iki yarım daire çapının $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ elektrodunun iki yarım dairesinden göre daha az olması, RuO_2 filminin 1,23 V'luk aşırı gerilimde OER karşı dirençlerin azalarak katalitik performansı geliştirdiği söylenebilir. Ayrıca, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ elektrotları içinde en düşük toplam yarım daire sahip elektrodun $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 7 cyc olması bu elektrodun OER katalitik etkinliği en yüksek elektrot olduğu söylenebilir. Şekil 7(b)'de verilen Bode eğrilerine göre, 10^5 Hz 'de çözelti dirençleri aynı olan tüm elektrotların 10^{-1} Hz 'deki direnç değerleri büyükten küçüğe doğru sırasıyla, $\text{BiVO}_4 > \text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 2 cyc $> \text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 10 cyc $> \text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 5 cyc $> \text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 7 cyc şeklinde değişmektedir. Bu nedenle, Nyquist eğrisinde olduğu gibi Bode eğrisinde de $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 7 cyc elektrodunun 100 mW cm^{-2} uyarlanmış güneş ışığı altında, 1,23 V'ta suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasında en düşük direnç kaynağına sahip olduğu ifade edilebilir. Son olarak, elde edilen faz açısı-frekans eğrilerine göre BiVO_4 elektrodunun bir tane faz elementinden oluştuğu, $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ile $\text{BiVO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ elektrotlarının iki faz elementinden meydana geldiği anlaşılmaktadır.



Şekil 7. BiVO₄, BiVO₄/Cr₂O₃, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 2 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 5 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 7 cyc ve BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 10 cyc elektrotlarının 0,1 M Na₂SO₃- 0,1 M fosfat tamponu içerisinde 100 mW cm⁻² güneş ışığı altında alınan Nyquist (a), Bode (b) ve faz açısı-frekans eğrisi (c)



Şekil 8. BiVO₄ a), BiVO₄/Cr₂O₃ ve BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ b) fotoelektrotlarının öngörülen elektriksel eşdeğer devresi.

Elde edilen BiVO₄, BiVO₄/Cr₂O₃ ve BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ elektrotlarının fotoelektrotlarının EİS ölçümlerine göre öngörülen elektriksel eşdeğer devreleri Şekil 8'de verilmektedir. Bu devrede, R_s çözelti direncini, R_{ct} yüksek frekans bölgesindeki yük transfer direncini ile ona bağlı kapasitansı CPE_{ct} ve R_f film direnci ile ona karşılık kapasitansı CPE_f, göstermektedir.

Tablo 2. Fotoelektrotların hesaplanan elektrokimyasal parametreleri.

Elektrot	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{CPEct} ($\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$) $\times 10^{-5}$	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{CPEf} ($\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$) $\times 10^{-5}$	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)
BiVO ₄	903,3	1,852	-	-	903,3
BiVO ₄ /Cr ₂ O ₃	216,0	1,926	197,1	7,558	413,1
BiVO ₄ /Cr ₂ O ₃ /RuO ₂ 2 cyc	323,7	29,519	38,7	7,167	362,4
BiVO ₄ /Cr ₂ O ₃ /RuO ₂ 5 cyc	67,8	0,339	46,0	190,403	113,8
BiVO ₄ /Cr ₂ O ₃ /RuO ₂ 7cyc	66,0	0,302	36,8	6,785	102,8
BiVO ₄ /Cr ₂ O ₃ /RuO ₂ 10 cyc	144,3	0,654	73,1	94,526	217,4

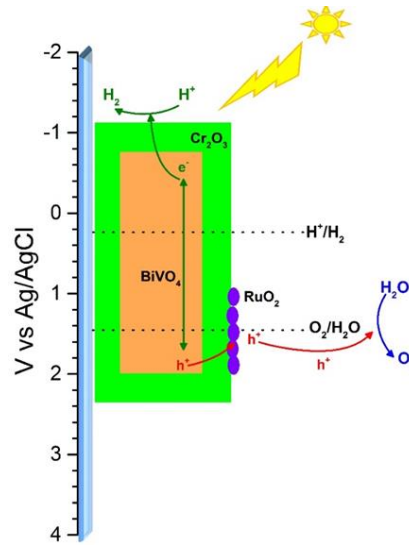
BiVO₄, BiVO₄/Cr₂O₃, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 2 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 5 cyc, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 7 cyc ve BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 10 cyc fotoelektrotlarının EİS sonuçları, Zview programı ile fit edilerek, hesaplanan elektrokimyasal parametreler Tablo 2’de verilmektedir. R_{ct} değeri, elektriksel çift tabakada fotoelektrokimyasal olarak suyun O_{2(g)} yükseltgenmesine karşı direnç kaynağı olarak tanımlanmaktadır (Andrade ve ark., 2010; Kavan, 2017; Kim ve ark., 2018). R_f direnci, BiVO₄ üzerine kaplanan Cr₂O₃ ve RuO₂ filminden kaynaklanmaktadır (Shi ve ark., 2017). Polarizasyon direnci (R_p) fotoelektrokimyasal hücrede elektriksel çift tabakadaki tüm direnç kaynaklarının toplamını oluşturmaktadır ($R_p = R_{ct} + R_f$) (Mahalingam ve Abdullah, 2016). BiVO₄/Cr₂O₃ üzerine RuO₂ kaplanmasıyla R_{ct} ve R_f değerlerinin azaldığı Tablo 1’de görülmektedir. Bu nedenle, RuO₂ nin suyun daha fotokatalitik O_{2(g)} ayrıştırılmasında etkin katalizör olduğu söylenebilir. Son olarak, elektriksel çift tabakadaki R_p değerlerini büyükten küçüğe sırasıyla BiVO₄ > BiVO₄/Cr₂O₃ > BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 2 cyc > BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 10 cyc > BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 5 cyc > BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 7 cyc değişmektedir. Bu verilere göre, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 7 cyc elektrodun suyun fotokatalitik O₂ oluşumunda en katalitik elektrot olduğunu söylenebilir.

Literatür incelendiğinde BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ elektroduyla aynı kombinasyonuna sahip fotoelektrot bulunmaması nedeniyle çalışmamızda kullanılan kombinasyondan tercih edilen elektrotları içeren ve yapılan çalışmaların hidrojen gazı üretimindeki yüksek akım yoğunluğu değerlerine sahip elektrotları Tablo 3’te verilmektedir. Literatürdeki fotoelektrot kombinasyonlarıyla karşılaştırıldığında bu çalışmada üretilen BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 7 cyc elektrodunun yüksek akım yoğunluğu değerine sahip olduğu söylenebilir.

Tablo 3. Literatürde benzer kombinasyonlarda hidrojen gazı üretiminde kullanılmış elektrotlar.

Elektrot	Akım yoğunluğu mA cm ⁻²	Ön gerilim	Referans
Pt/TiO ₂ /Cr ₂ O ₃	0,040	+0.11 V vs. RHE	Sekizawa ve ark. 2020
NaTaO ₃ - RuO ₂	0,500	+0,3 V vs. RHE	Gomes ve ark. 2016
BiVO ₄	0,741	+1,23 V vs. RHE	Xia ve ark. 2017
BiVO ₄ /Cr ₂ O ₃ /RuO ₂ 7 cyc	1,337	+1,23 V vs. RHE	Bu çalışma

BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 7 cyc elektrodunun enerji seviyelerine bağlı olarak suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasında önerilen şablon Şekil 9'da verilmektedir. Güneş ışığının uyarılmasıyla BiVO₄ değerlik bandındaki uyarılan elektronlar Cr₂O₃ üzerinden katot yüzeyine ulaşarak H₂ gazı oluşumunu sağlamaktadır. BiVO₄ yüzeyinde oluşan pozitif holler RuO₂ katalizörüyle H₂O yükseltgenerek O₂ gazı oluşumunu sağlamaktadır.



Şekil 9. BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ fotoelektrotunun suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrıştırılmasındaki enerji seviyelerinin gösterimi.

4. Sonuç

Gerçekleştirilen çalışmada, BiVO₄/Cr₂O₃ n-p ikili fotoelektrotun üzerine OER katalitik özellik gösteren RuO₂ dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak farklı döngülerde (2, 5, 7 ve 10) elektrokimyasal olarak katkılanmıştır. Arttırılan döngülerde birlikte RuO₂ nanopartikülleri /Cr₂O₃/RuO₂ yüzeyinde oluşumunun daha fazla miktarda meydana geldiği SEM görüntüleri ile gösterilmiştir. UV-vis spektrometresi, BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ elektrotlarının görünür ve morötesi bölgesinde absorpsiyonun geliştirdiğini göstermektedir. LSV ve kronoamperometrik ölçümler suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasıyla hidrojen gazı üretiminde en fotokatalitik elektrodun BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ 7 cyc olduğunu göstermiştir. EİS ölçümü, BiVO₄/Cr₂O₃ (413,1 Ω cm²) üzerine katılan RuO₂ ile polarizasyon direncinin azaldığını ve BiVO₄/Cr₂O₃/RuO₂ elektrotları arasında en

düşük polarizasyon direncinin 7 döngü sonunda elde edilen elektrota (R_p 102,8 Ω cm²) ait olduğunu belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışmanın yapılmasında destek veren TÜBİTAK 2218-Yurt İçi Doktora Sonrası Araştırma Burs Programı' na, Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne, Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarına, XRD analiz ve SEM görüntüleri için Merkez Laboratuvara, deneysel çalışmalarda değerli katkıları için Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a teşekkür ederim.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye benzer oranda katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

- Ahmed M., Dincer I. A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions. *International Journal Of Hydrogen Energy* 2019; 44(5): 2474–2507.
- Andrade L., Cruz R., Ribeiro HA., Mendes A. Impedance characterization of dye-sensitized solar cells in a tandem arrangement for hydrogen production by water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35(17): 15-25.
- Baral B., Reddy KH., Parida KM. Construction of M-BiVO₄/T-BiVO₄ isotype heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of norfloxacin and oxygen evolution reaction. *Journal of Colloid Interface Science* 2019; 554: 278-295.
- Baran Aydın E., Ateş S., Sığırcık G. CuO-TiO₂ nanostructures prepared by chemical and electrochemical methods as photo electrode for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2022; 47(10): 6519-6534.
- Baues S., Vocke H., Harms L., Rücker KK., Wark M., Wittstock G. Combinatorial screening of Cu-W oxide-based photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *American Chemical Society Applied Material Interfaces* 2022; 14(5): 6590-6603.
- Bayat F., Sheibani S. Enhancement of photocatalytic activity of CuO-Cu₂O heterostructures through the controlled content of Cu₂O. *Material Research Bulletin* 2022; 145: 111561.
- Bloesser A., Timm J., Kurz H., Milius W., Hayama S. A novel synthesis yielding macroporous CaFe₂O₄ sponges for solar energy conversion. *Solar RRL* 2020; 4(8): 1900570.
- Chen YS., Lin LY. Novel synthesis of highly ordered BiVO₄ nanorod array for photoelectrochemical water oxidation using a facile solution process. *Journal of Power Sources* 2019; 436: 226842.

- da Silva Veras T., Mozer TS., da Costa Rubim Messeder dos Santos D., da Silva César A. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017; 42(4): 2018–2033.
- Dong C., Zhao R., Yao L., Ran Y., Zhang X., Wang Y. A review on WO₃ based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties *Journal of Alloys and Compounds* 2020; 820, 153194.
- Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972; 238(5358): 37-38.
- Gómez-Solís C., Ballesteros JC., Torres-Martínez LM., Juárez-Ramírez I. RuO₂-NaTaO₃ heterostructure for its application in photoelectrochemical water splitting under simulated sunlight illumination. *Fuel* 2016; 166: 36-41.
- Hegner FS., Herraiz-Cardona I., Cardenas-Morcoso D., López N., Galán-Mascarós JR., Gimenez S. Cobalt Hexacyanoferrate on BiVO₄ Photoanodes for Robust Water Splitting. *American Chemical Society Applied Material Interfaces* 2017; 9(43): 7671-37681.
- Hong D., Yim S. RuO₂ Thin films electrodeposited on polystyrene nanosphere arrays: Growth mechanism and application to supercapacitor electrodes. *Langmuir* 2018; 34(14): 4249-4254.
- Ikram A., Zulfeqar M., Satsangi VR. Role and prospects of green quantum dots in photoelectrochemical hydrogen generation: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 2022; 47(22): 11472–11491.
- Ismail AA., Robben L., Bahnemann DW. Study of the efficiency of UV and visible-light photocatalytic oxidation of methanol on mesoporous RuO₂-TiO₂ nanocomposites. *Chem Phys Chem*. 2011; 12(5): 982-991.
- Jeong D., Jo W., Jeong J., Kim T., Han S. Characterization of Cu₂O/CuO heterostructure photocathode by tailoring CuO thickness for photoelectrochemical water splitting. *The Royal Society of Chemistry*. 2022; 12(5): 2632-2640.
- Jin J, Fu M, Wang L, Ma T, Li X. Water-splitting mechanism analysis of Sr/Ca doped LaFeO₃ towards commercial efficiency of solar thermochemical H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021; 46(2): 1634-1641.
- Kalanoor BS., Seo H, Kalanur SS. Multiple ion doping in BiVO₄ as an effective strategy of enhancing photoelectrochemical water splitting: A review. *Materials Science for Energy Technologies* 2021; 46(2): 1634-1641.
- Kavan L. Electrochemistry and dye-sensitized solar cells. *Current Opinion in Electrochemistry* 2017; 2(1): 88-96.
- Kim H., Bae S, Jeon D., Ryu J. Fully solution-processable Cu₂O-BiVO₄ photoelectrochemical cells for bias-free solar water splitting. *Green Chemistry* 2018; 20(16): 3732-3742.

- Kim MW., Samuel E., Kim K., Yoon H., Joshi B., Swihart MT., Yoon SS. Tuning the morphology of electrosprayed BiVO₄ from nanopillars to nanoferns via pH control for solar water splitting. *Journal of Alloys Compound*. 2017; 769: 193-200.
- Kyesmen PI., Nombona N., Diale M. Heterojunction of nanostructured α -Fe₂O₃/CuO for enhancement of photoelectrochemical water splitting. *Journal of Alloys Compound* 2018; 863: 158724.
- le Minh Tri N., Trung DQ., van Thuan D., Dieu Cam NT., al Tahtamouni T. The advanced photocatalytic performance of V doped CuWO₄ for water splitting to produce hydrogen *International Journal of Hydrogen Energy* 2020; 45(36): 18186-18194.
- Lee SH., Liu P., Cheong HM., Edwin Trecy C., Deb SK. Electrochromism of amorphous ruthenium oxide thin films. *Solid State Ion*. 2003; 165(1–4): 217-221.
- Li Y., Zhu S., Liang Y., Li Z., Wu S. Synthesis of α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ photocatalyst for high-efficiency water splitting under full light. *Mater Desing* 2020; 196: 109191.
- Lu M., Cui Y., Zhao S., Fakhri, A. Cr₂O₃/cellulose hybrid nanocomposites with unique properties: facile synthesis, photocatalytic, bactericidal and antioxidant application. *The Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 2020; 205: 111842-111849.
- Mahalingam S., Abdullah H. Electron transport study of indium oxide as photoanode in DSSCs: A review *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016; 63: 245-255.
- Mao L., Mohan S., Gupta SK., Mao Y. Multifunctional delafossite CuFeO₂ as water splitting catalyst and rhodamine B sensor. *Materials Chemistry and Physics*. 2022; 278: 125643.
- Mohd Nasir SNF., Mat-Teridi MA. Photoelectrochemical tandem cell of Se/BiVO₄ photoanode and Cr₂O₃/CuO: Ni photocathode in aqueous medium. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2020; 93(1): 1-5.
- Murillo-Sierra JC., Hernández-Ramírez A., Hinojosa-Reyes L., Guzmán-Mar JL. A review on the development of visible light-responsive WO₃-based photocatalysts for environmental applications *Chemical Engineering Journal Advances* 2021; 5: 100070.
- Osada M., Nishio K., Lee K., Colletta M., Goodge BH. Highly efficient surface charge transfer in Fe₂TiO₅ epitaxial thin film photoanodes. *American Chemical Society Applied Energy Materials* 2021; 4(3): 2098-2106.
- Saraswat SK., Rodene DD., Gupta RB. Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018; 89: 228–248.
- Sarkar S., Das NS, Chattopadhyay KK. Optical constants, dispersion energy parameters and dielectric properties of ultra-smooth nanocrystalline BiVO₄ thin films prepared by rf-magnetron sputtering. *Solid State Science* 2014; 33: 58-66.
- Shi YJ., Pei J., Zhang J., Niu JL., Zhang H. Enhanced corrosion resistance and cytocompatibility of biodegradable Mg alloys by introduction of Mg(OH)₂ particles into poly (L-lactic acid) coating. *Scientific Reports* 2017; 7: 1-11.

- Sekizawa K., Oh-Ishi K., Morikawa T. Photoelectrochemical water-splitting over a surface modified p-type Cr_2O_3 photocathode. *Dalton Transactions* 2020; 49(3): 659-666.
- Sone BT., Manikandan E., Gurib-Fakim A., Maaza M. Single-phase $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ nanoparticles' green synthesis using *Callistemon viminalis*' red flower extract. *Green Chemistry Letters and Reviews* 2016; 9(2): 85-90.
- Sugawara Y., Kamata K., Ishikawa A., Tateyama Y., Yamaguchi T. Efficient oxygen evolution electrocatalysis on CaFe_2O_4 and its reaction mechanism. *American Chemical Society Applied Material Interfaces* 2021; 4(4): 3057-3066.
- Tezcan F., Düdükçü MK., Kardaş G. Photocorrosion protection of BiVO_4 electrode by $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ core-shell for photoelectrochemical hydrogen production. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2022; 920: 116595-116605.
- Thomas CES. Conclusions: "stopping climate change: The case for coal and hydrogen." In *Lecture Notes in Energy* 2017; 35: 123-125.
- Tsuji E., Imanishi A., Fukui KI., Nakato Y. Electrocatalytic activity of amorphous RuO_2 electrode for oxygen evolution in an aqueous solution. *Electrochim Acta* 2011; 56(5): 2009-2016.
- Wang J., Lu Z., Ling Y., Wang R., Li Y. Hydrogen permeation properties of $\text{Cr}_x\text{C}_y@ \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite coating derived from selective oxidation of a Cr-C alloy and atomic layer deposition. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018; 43(45): 21133-21141.
- Wang Y., Zhang J., Balogun M-S., Tong Y., Huang Y. 2022 Oxygen vacancy-based metal oxides photoanodes in photoelectrochemical water splitting. *Materials Today Sustainability* 2022; 18: 100118.
- Xia, L., Bai, J., Li, J., Zeng, Q., Li, L., & Zhou, B. High-performance BiVO_4 photoanodes cocatalyzed with an ultrathin $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ layer for photoelectrochemical application. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017; 204: 127-133.
- Xie Y., Yao C. Electrochemical performance of $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ nanotube hybrid electrode material. *Materials Research Express* 2019; 6(12): 125550.
- Xiong K., Li L., Deng Z., Xia M., Chen S. RuO_2 loaded into porous Ni as a synergistic catalyst for hydrogen production. *RSC Advances* 2014; 4(39): 20521-20526.
- Yu Y., Yin X., Kvit A., Wang X. Evolution of hollow TiO_2 nanostructures via the Kirkendall effect driven by cation exchange with enhanced photoelectrochemical performance. *Nano Letters* 2014; 14(5): 2528-2535.