



Hidrojen oluşum reaksiyonu için p-tipi Cr_2O_3 fotokatodun fotokatalitik performansının incelenmesi

Investigation of photocatalytic performance of p-type Cr_2O_3 photocathode for hydrogen evolution reaction

Ender Faki^{1,*}, Fatih Tezcan², Gülfeza Kardaş³

^{1,3}Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 01300, Adana, Türkiye

²Tarsus Üniversitesi, Mersin Tarsus Organize Sanayi Bölgesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Kimya Teknolojisi Programı 33400, Tarsus, Türkiye

Öz

Atmosfere salınan sera gazları, küresel çapta iklim değişikliğine neden olmaktadır bu nedenle ivedilikle yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanıldığı enerji üretim sistemlerine geçilmesi gerekmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından bir tanesi olan güneş enerjisi ile hidrojen gazı üretimi, sürdürülebilir ve çevre dostu olması nedeniyle umut vericidir. Foto-elektrokimyasal hidrojen üretimi için n-tipi/p-tipi yarı iletkenleri kullanılmaktadır. Kullanılan bu yarı iletkenlerin daha verimli hale getirebilmek için fotokatalitik ve foto-dayanıklılık özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bir p-tipi yarı iletken olan Cr_2O_3 , foto-dayanıklı ve görünür bölgede absorpsiyon gösterme gibi avantajlara sahiptir. Gerçekleştirdiğimiz bu çalışmada, p-tipi Cr_2O_3 yarı iletkeni, glikoz (G) ile KCl içeren ve içermeyen hidrotermal yöntemlerle flor katkılı kalay oksit (FTO) üzerine çöktürülmüştür. Fotoelektrokimyasal suyun ayrıştırılmasında fotokatot olarak hidrojen oluşum reaksiyonunda (HER) elektrotların fotokatalitik performansı incelenmiştir. Fotoelektrotların kristal yapısının karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD), yüzey topografisi emisyon taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, güneş ışığı absorpsiyonu da Uv-vis spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. HER sürecindeki fotokatalitik performans doğrusal tarama voltametri (LSV) ile gerçekleştirilmiştir. Elektriksel çift tabakanın direnç ve kapasitans değerleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve foto-stabilite testleri kronoamperometrik ölçüm ile gerçekleştirilmiştir. FESEM görüntüleri, hidrotermal yöntemle G/KCl içeren çöktürme banyosunun glikoz içermeyenlere kıyasla yüzey homojenliğini geliştirdiğini ve daha küçük nano boyutlarda Cr_2O_3 sentezlendiğini göstermiştir. XRD deseni ölçümü tüm ortam ve koşullarda Cr_2O_3 elektrotlarının hegzagonal yapıda sentezlendiğini göstermiştir. LSV ölçümü, G/KCl elektrodunun p-tipi yarı iletken olarak daha yüksek fotokatalitik performans sergilediğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Fotokatot, Fotoelektrokimyasal hücre, hidrojen oluşum reaksiyonu, p-tipi yarı iletken

Abstract

Greenhouse gases released into the atmosphere cause climate change on a global scale, therefore, it is urgently necessary to switch to energy production systems using renewable energy sources. Hydrogen gas production with solar energy, one of the renewable energy sources, is promising because it is sustainable and environmentally friendly. The n-type/p-type semiconductors are used for photo-electrochemical hydrogen production and their photocatalytic and photostability properties need to be improved. Cr_2O_3 , a p-type semiconductor, has the advantages of being photostable and showing absorption in the visible region. In this study, p-type Cr_2O_3 semiconductor was deposited on fluorine-doped tin oxide (FTO) by hydrothermal methods with and without glucose (G) and KCl. The photocatalytic performance of the electrodes was investigated in the hydrogen evolution reaction (HER) as a photocathode for photoelectrochemical water splitting. The electrode characterization of the crystalline structure of the photoelectrodes was carried out by X-ray diffraction (XRD), surface topography by field emission scanning electron microscopy (FESEM), sunlight absorption by UV-vis spectrometry. The photocatalytic performance in the HER process was performed by linear sweep voltammetry (LSV). Resistance and capacitance values of the electrical double layer were determined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and photostability tests were performed by chronoamperometric measurement. FESEM images showed that the deposition bath containing G/KCl by hydrothermal method improved the surface homogeneity and synthesized smaller nano-sized Cr_2O_3 compared to those without glucose. XRD pattern measurement showed that Cr_2O_3 electrodes were synthesized with hexagonal structure in all media and conditions. LSV measurement shows that the G/KCl electrode exhibits higher photocatalytic performance as a p-type semiconductor.

Keywords: Photocathode, photoelectrochemical cell, hydrogen evolution reaction, p-type semiconductor

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: enderfaki@gmail.com (E. Faki)

Geliş / Received: 12.03.2024 Kabul / Accepted: 20.05.2024 Yayınlanma / Published: xx.xx.20xx

doi: 10.28948/ngumuh.1450948

1 Giriş

Hidrojen, küresel iklim eylemi çabalarında evrensel olarak önemli bir unsur olarak kabul edilmektedir ve son yıllarda, küresel çapta en popüler konu haline gelmiştir [1,2]. Ancak günümüzde hidrojen üretimi, ağırlıklı olarak fosil yakıtlardan (doğal gaz, kömür), %2' den az bir kısmı ise yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak gerçekleştirilmektedir [3]. CO₂ salınımlarında sızır noktasına ulaşılması özellikle yeşil hidrojen arzının, yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanarak büyük bir kısmını karşılamak zorunda kalacaktır. Yeşil hidrojen gazı üretimi, güneş ışığına duyarlı fotoelektrotların fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılmasıyla gerçekleştirilebilmektedir [4]. Bu hücrede fotokatotta p-tipi yarı iletken, fotoanotta ise n-tipi yarı iletken kullanılmaktadır. TiO₂[5], ZnO [6], BiVO₄[7], Fe₂O₃[8] gibi n-tipi yarı iletkenleri kullanılarak birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Ancak, p-tipi yarı iletken uygulamaları ile ilgili n-tipi yarı iletkenlerine kıyasla daha az sayıda bilimsel çalışma bulunmaktadır. Yapılan önceki çalışmalarda, çoğunlukla tercih edilen Cu₂O[9], SnO₂[10], MoS₂[11] ve Cr₂O₃[12] p-tipi yarı iletkeni elektrotlardan oluşmaktadır. Bu elektrotlar arasında Cr₂O₃ elektrodu fotodayanıklılığı, kolay bulunabilir olması, toksik olmaması nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Ayrıca, Cr₂O₃'ün fotoantibakteriyel [13], etanol dönüşümü [14], fotokatalitik organik bozunma [15], fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretimi [16] gibi uygulama alanları bulunmaktadır. Bununla birlikte, Cr₂O₃' un fotokatot uygulamaları ve fotokatot elektrot modifikasyonu konularında literatürde çalışma eksikliği bulunmaktadır.

Cr₂O₃ elektrodunun sentezi, mikrodalga [17], döner kaplama [18], kimyasal çöktürme [19], atmosferik plazma çöktürme[20] ve hidrotermal çöktürme [21] yöntemleriyle yapılabilmektedir. Bu yöntemler arasında hidrotermal çöktürme yöntemi düşük maliyetli ve elektrodun yüzey modifikasyonunda değişiklik yapabilme avantajlar sunabilmektedir. Bununla birlikte, hidrotermal çöktürme yönteminde metal bileşiği ile oksitleme/kükürtleme işlemlerinin yanında yüzeyde morfolojinin değişimi ve boyutlarının değişimi adına glikoz ve KCl gibi yüzey modifikasyon ajanları kullanılabilir. Bu yüzey ajanlarından KCl, sulu çözeltide fazla oranda Cl⁻ yük içermeleri katyonların tek bir çekirdek yapının üzerinde büyümesini ve homojen gerçekleşmesini sağlayabilmektedir. Glikoz ajanı ise çöktürmeden sorumlu katyon ve anyonun yüzeyinde solvatizasyonu etkin şekilde sağlayarak kristal yapısının büyümesini daha küçük boyutlarda gerçekleşmesini sağlayabilmektedir.

Bu çalışmamızda, hidrotermal yöntemle çöktürme yapılarak elde edilen Cr₂O₃ fotokatotları, sadece Cr(NO₃)₃×9H₂O ve 50 mM Na₂SO₄ içeren, bu çöktürme banyosuna ek olarak glikoz, KCl ve glikoz-KCl bileşenlerinin kullanıldığı farklı çöktürme banyolarında sentezlenmiştir. Cr₂O₃ elektrotlarının tüm çöktürme banyolarında mikro/nano-karnabahar yapılarının oluştuğu ve farklı çöktürme banyolarında yüzey morfolojisinin değiştiği tespit edilmiştir. Bunun sonucunda fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretimi performansları değişerek en yüksek

fotokatalitik etkinliğin Cr(NO₃)₃×9H₂O-50 mM Na₂SO₄ ve glikoz-KCl içeren çöktürme banyosunda elde edilen G-KCl elektroduna ait olduğu tespit edilmiştir.

2 Materyal ve metod

2.1 Materyal

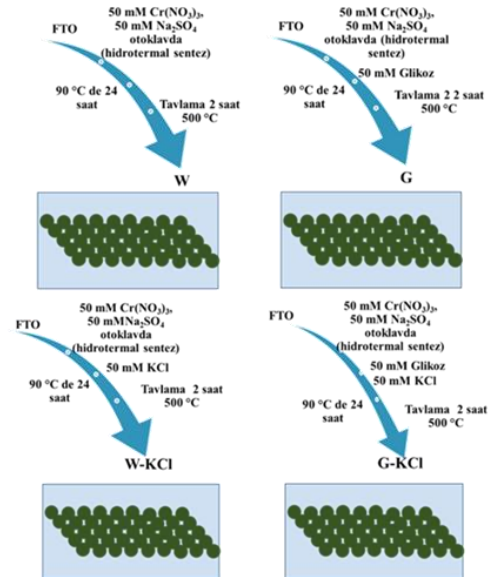
Cr(NO₃)₃×9H₂O, Na₂SO₄, NaOH, Na₂SO₃, C₆H₁₂O₆×H₂O (D-glukoz), fosfat tamponu (pH 7) Sigma-Aldrich ve Merck' ten satın alınmıştır. Tüm kimyasallar herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. İletken bir cam olan flor katkılı kalay oksit (FTO, ~8 Ω/Sq.) Teknoma firmasından temin edilmiştir.

2.2 Metod

FTO iletken cam, seyreltik deterjan, aseton, etanol ve damıtılmış su içinde ayrı ayrı 3 dakika boyunca sonikasyon ile temizlenmiştir. Cr₂O₃ sentezi hidrotermal biriktirme yöntemiyle otoklavda gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta, 50 mM Cr(NO₃)₃×9H₂O ve 50 mM Na₂SO₄ beher içinde kuvvetli karıştırılarak çözülmüştür.

Hidrotermal sentezde içerisinde 100 mL hacme sahip teflon hazne bulunan paslanmaz çelik reaktör kullanılmıştır. W, G, W-KCl, G-KCl elektrotlarının her biri için ayrı ayrı olmak üzere Cr(NO₃)₃, Na₂SO₄, glikoz ve KCl ajanları farklı kombinasyonlarda 50 mL su içerisinde çözülmüştür. Ardından 0.1 M NaOH kullanılarak pH 4.5 a getirilmiştir [21]. Hazırlanan çözelti teflon hazneye aktarılmıştır.

1 cm² alana sahip FTO elektrotlar iletken kısmı yukarıya gelecek şekilde teflon hazne içerisine yerleştirilmiştir. Reaktör sıkıca kapatılarak etüve konulmuştur ve 90 °C sıcaklıkta 24 saat sentez gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Hidrotermal sentez prosedürü

Sentezlenen elektrotlar reaktörden alınarak saf suyla yıkandıktan sonra etüvede kurutulmuştur. Kuruyan elektrotlar 500 °C sıcaklıkta 2 saat tavlanaarak ölçüm işlemlerine hazır hale getirilmiştir. Şekil 1 de dört farklı ortamda hidrotermal yöntemle Cr₂O₃ sentezi verilmektedir. Çöktürme

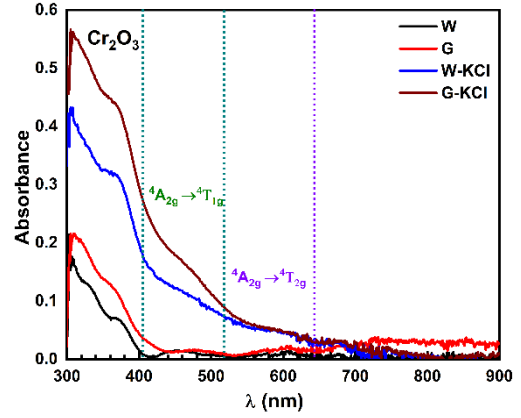
banyosunda; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ve Na_2SO_4 içeren W elektrodu, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$ ve glikoz içeren G elektrodu, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$ ve KCl içeren W-KCl elektrodu ve $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$, glikoz ve KCl içeren G-KCl elektrodu olarak adlandırılmıştır.

2.3 Fotoelektrokimyasal ölçümler

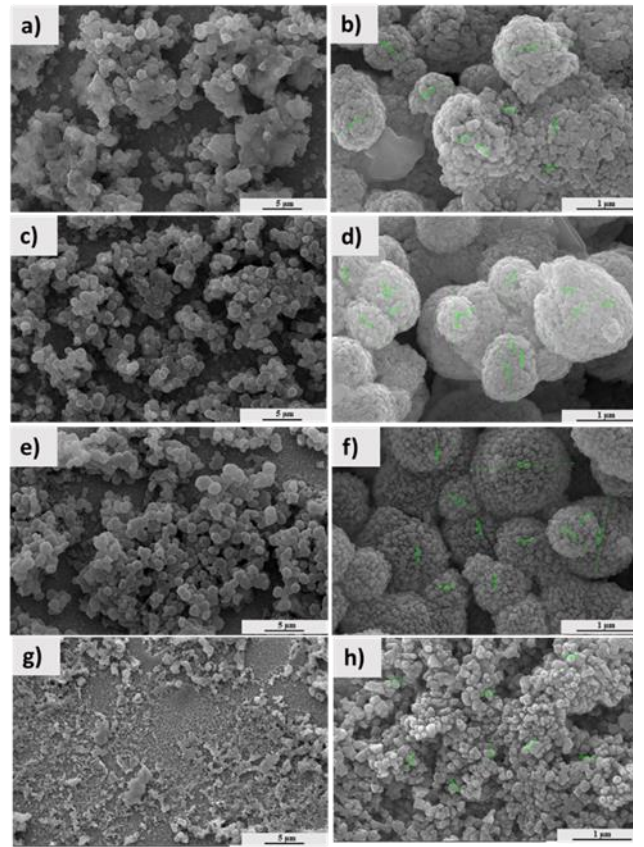
Fotoelektrokimyasal ölçümler üç elektrot tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Cr_2O_3 elektrotları çalışma elektrodu, 2 cm^2 yüzey alanına sahip Pt levha karşı elektrot ve Ag/AgCl (3.0 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrotların yüzey görüntüleri taramalı Elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Cr_2O_3 elektrotları kristal yapıları ve güneş ışığı absorpsiyon performansı sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD) ve Uv-vis spektrometresiyle tespit edilmiştir. Örneklerin fotoelektrokimyasal testleri bir elektrokimyasal analizörü (Model: CHI 660D elektrokimyasal) ile gerçekleştirilmiştir. Güneş ışığı simülasyonu için 100 mWcm^{-2} güç yoğunluğuna sahip bir güneş simülatörü kullanılmıştır (Sunlight TM Solar Simulators; M-SLSS;). Fotoelektrokimyasal testler 0.1 M Na_2SO_3 - 0.1 M fosfat tamponu içinde gerçekleştirilmiştir. Doğrusal tarama voltametri (LSV) 0 V ile -1.5 V arasında Ag/AgCl referans elektroda karşı 5 mV s^{-1} tarama hızında ışık altında katodik yönde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümü -0,8 V ön gerilim potansiyelinde (5 mV genlik) 10^5 ile 10^{-1} Hz arasında gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümleri Zview yazılımı kullanılarak fotoelektrokimyasal parametreler hesaplanmıştır. Kronoamperometrik ölçümler -0.8 V ön potansiyelde 5 dakika süreyle aydınlık ortamda gerçekleştirilmiştir.

3 Bulgular ve tartışma

Farklı çöktürme ajanlarıyla (Na_2SO_4 , glikoz ve KCl) hidrotermal yöntemle sentezlenen elektrotların 300-900 nm aralığındaki absorpsiyon davranışı UV- vis spektrometresiyle incelenmiştir (Şekil 2). Cr_2O_3 fotoelektronlarının absorpsiyonları sırasıyla, ~360, ~465 ve ~625 nm civarında görülmektedir [14,17]. Öncelikle mor ötesi bölgesinde (~360 nm) gerçekleşen soğurma, Cr_2O_3 ' in yarı iletkenin iletkenlik ve değerlik bant enerji seviyeleri arasındaki elektron transferinden kaynaklanmaktadır. Görünür bölge başlangıcı, (~465 nm) ve görünür bölgedeki (~625 nm) absorpsiyonlar, +3 yükseltgenme basamağındaki geçiş metali Cr' un sırasıyla ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ ve ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ elektronik geçişlerini belirtmektedir [22]. Farklı çöktürme ajanlarıyla elde edilen Cr_2O_3 fotoelektrotları karşılaştıracak olursak, 50 mM $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 50 mM Na_2SO_4 banyosuna glikoz, KCl ve glikoz/KCl eklenmesiyle bariz şekilde absorpsiyonlarının davranışlarının değişiklik gösterdiği söylenebilir. Fotoelektrotların absorpsiyonları $\text{W} < \text{G} < \text{W-KCl} < \text{G-KCl}$ sırasına göre arttığı Şekil 2 de görülmektedir. Bu nedenle hidrotermal çöktürme glikoz ve KCl eklenmesinin absorpsiyonu arttırdığı buna ek olarak glikoz-KCl ikilisinin aynı anda banyoya ilave edilmesinin ayrı ayrı eklemeye kıyasla sentezlenen Cr_2O_3 fotoelektrodunun absorpsiyonunu daha fazla artırdığı söylenebilir.



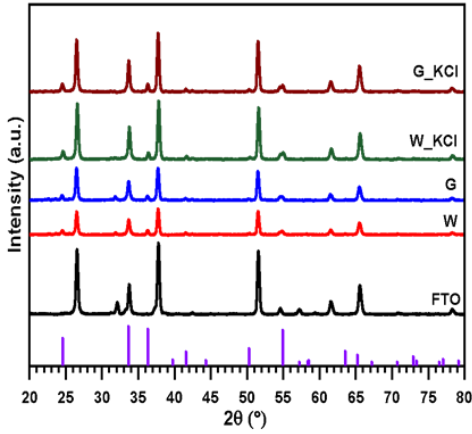
Şekil 2. Cr_2O_3 fotoelektrotların Uv-vis spektrumu



Şekil 3. Cr_2O_3 W (a-b), G (c-d) W-KCl (e-f) ve G-KCl (g-h) fotoelektronlarının SEM görüntüleri

Fotoelektrotların hidrotermal çöktürme sonucunda elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 3. te verilmektedir. Tüm elektrotlar hidrotermal yöntemle FTO yüzeyinde $\text{Cr}(\text{OH})_3$ oluşturulduktan sonra kalsinasyon işlemi ile FTO yüzeyinde Cr_2O_3 sentezlenmiştir. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 50 mM Na_2SO_4 banyosunda sentezlenen Cr_2O_3 fotoelektrodunun yapısı mikro boyutta karnabahara benzemektedir. Ayrıca, W elektrot yüzeyinin bazı kısımlarında topaklanma ve karnabahar benzeri yapıların bozulduğu görülmektedir. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 50 mM Na_2SO_4 banyosuna glikoz eklenmesiyle elde edilen G elektrodunun yüzeyinde mikro karnabahar yapılarının homojenliği arttığı ve topaklanma azalmıştır. Glikoz ise çöktürme banyosundaki Cr^{3+}

iyonlarının solvatizasyonu sağlayarak tavlama işlemi neticesinde H₂O ve CO₂ olarak uzaklaşmaktadır. KCl birçok nano malzemenin sentezinde çöktürme ajanı olarak tercih edilmektedir. Bu çalışmada, çöktürme banyosuna KCl ilave edilmesiyle Cr₂O₃ yüzey yapılarının değişimi belirlenmiştir. Cl⁻ iyonları yüzey ajanı olması nedeniyle FTO yüzeyine özel absorbe olmaktadır ve çözelti içerisindeki Cr³⁺ iyonlarının FTO yüzeyine elektrostatik etki nedeniyle daha etkin gelerek çekirdeklenmesini kolaylaştırmaktadır. Cr(NO₃)₃·9H₂O ve 50 mM Na₂SO₄ içeren hidrotermal çöktürme banyosuna KCl ilave edilmesiyle nano karnabahar oluştuğu ve bu yapıların sayısının arttığı ve W elektroduna göre topaklanmanın meydana gelmediği Şekil 3 (e-f)' te görülmektedir. Bununla birlikte, çöktürme banyosunda glikoz ve KCl bileşenlerinin ikisinde bulunduğu G-KCl elektrodunun yüzeyinde oluşan nano karnabahar yapılarının boyutlarının küçüldüğü görülmüştür. Sonuç olarak, elde edilen SEM görüntülerine göre, hidrotermal çöktürme banyosunda glikozun kullanılmasının topaklanmayı azalttığı ve KCl ilave edilmesi nano karnabahar boyutlarını küçülttüğü görülmüştür.

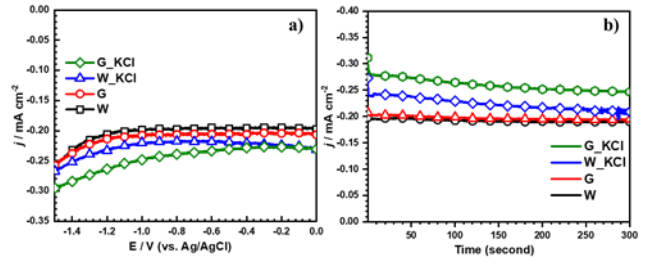


Şekil 4. Cr₂O₃ fotoelektrotların XRD ölçümü

Cr₂O₃ elektrotların kristal yapılarının belirlenmesinde alınan XRD ölçümü Şekil 4. te verilmektedir. Tüm Cr₂O₃ elektrotların XRD kırınım 2θ° değerleri; 24.52°, 33.63°, 36.45°, 39.83°, 41.60°, 50.23°, 54.98°, 63.60° ve 65.21° ölçülmüştür. Bu 2θ° değerleri ile uyumlu hkl parametreleri sırasıyla (012), (104), (110), (006), (113), (024), (116), (214) ve (300)'dir (JCPDS Card No: 98-016-7274). Literatüre göre, Cr₂O₃'ün bir hekzagonal fazdaki en belirgin 2θ° değerleri 24.5°, 33.6° ve 34.6° olarak ifade edilmektedir [18,23,24] Bu nedenle tüm Cr₂O₃ hekzagonal fazda sentezlendiğini kanıtlamaktadır. W, G, W-KCl ve G-KCl elektrotlarda ana piklerin birbirine benzer şiddete vermesi, tüm elektrotların aynı kristal yapıda olduğunu göstermektedir.

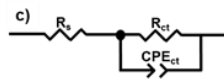
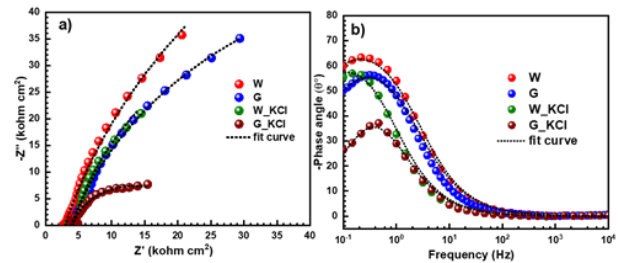
Fotokatotların LSV, kronoamperometrik ve EIS ölçümleri 100 mW cm⁻² standart güneş ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Cr₂O₃ fotoelektrotların LSV Şekil 5 (a) ve kronoamperometrik ölçümleri Şekil 5 (b)' de görülmektedir. LSV ölçümü, Ag/AgCl referans elektroduna göre 0.0 ile -1.5 V aralığında 5 mV s⁻¹ tarama hızında katodik yönde gerçekleştirilmiştir. Bu voltamograma göre tüm elektrotların farklı fotoelektrokimyasal performans

sergilediği ifade edilebilir. Katodik yönde akım artışlarının W<G<W-KCl<G-KCl sırada gerçekleştiği görülmektedir. Bu nedenle, fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretiminde en fotokatalitik elektrodun G-KCl olduğu söylenebilir. Ayrıca, katodik yönde gerçekleştirilen taramada W, G, W-KCl ve G-KCl elektrotlarının başlangıç ani akım artışının gerçekleştiği potansiyeller, sırasıyla -0.973 V, -0.938 V, -0.862 V ve -0.348 V olarak belirlenmiştir. G-KCl elektrotta diğer elektrotlara kıyasla daha düşük potansiyelde akım artmaya başlamıştır. Bu durum fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretiminde daha düşük hidrojen oluşum direncine sahip fotokatalitik elektrot olduğunu göstermektedir. Şekil 5 (b) Cr₂O₃ fotoelektrotların -1.0 V aşırı gerilimde kronoamperometrik ölçümü verilmektedir. Katodik ön gerilim altında akım-yoğunluğu değerlerinin W, G, W-KCl ve G-KCl sırasıyla arttığı görülmektedir. Uygulanan katodik potansiyel ile Cr₂O₃ fotoelektrotların akım yoğunluğu değerlerinin azalmaması, uyarlanmış güneş ışığı ve ön gerilim altında elektrotların foto dayanımlarının iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. Cr₂O₃ fotoelektrotlarının, 0.1 M Na₂SO₃-0.1 M fosfat tamponu içerisinde 100 mW cm⁻² güneş ışığı altındaki LSV (a) ve kronoamperometrik (b) ölçümleri

Fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretimi, foton enerjisi ve elektrokimyasal enerji sayesinde fotokatot/elektrolit elektriksel çift tabakasında gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle, elektriksel çift tabakadaki hidrojen oluşum reaksiyonu üzerindeki direnç kaynaklarının ölçülmesi önem taşımaktadır. EIS ölçümü, bu fotoelektrot/elektrolit arayüzündeki direnç kaynaklarının tespit ve ölçülmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 6. Cr₂O₃ fotoelektrotlarının, 0.1 M Na₂SO₃- 0.1 M fosfat tamponu içerisinde 100 mW cm⁻² güneş ışığı altındaki Nyquist (a) ile faz açısı-frekans (b) eğrileri ve önerilen elektriksel eş devre (c).

Şekil 6 (a) da Cr₂O₃ fotoelektronlarının Nyquist eğrileri verilmektedir. EIS teoremine göre Nyquist eğrisinde yarım dairenin çapının büyüklüğü fotoelektrot/elektrolit arayüzeyinde direncin büyüklüğünü ifade etmektedir. Nyquist eğrileri incelendiğinde, çöktürme banyolarına glikoz ve KCl eklenmesiyle elde edilen W-KCl ve G-KCl elektrotlarının yarım daire çapının azaldığı ve en küçük yarım daire çapının G-KCl elektroduna ait olduğu görülmektedir. Bu nedenle, G-KCl fotoelektrot/elektrolit arayüzeyinde oluşan hidrojen gazı üretim reaksiyonunda daha düşük dirence sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 6 (b)' de Cr₂O₃ fotoelektronlarının faz açısı-frekans eğrileri verilmektedir. EIS ölçümlerinde faz açısının büyüklüğü fotoelektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen fotoelektrokimyasal prosesinin daha az fotokatalitik gerçekleştirdiğini ifade etmektedir. Faz açısı-frekans eğrisinden, düşük frekans bölgesinde W elektrodunun faz açısının en yüksek, G-KCl elektrodunun ise en düşük olduğu görülmektedir. Bu nedenle, G-KCl elektrodunun suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasında daha fotokatalitik ve W elektrodunun ise en az fotokatalitik elektrot olduğu görülmektedir. Elde edilen EIS ölçümlerine göre önerilen elektriksel devre Şekil 6 (c)' de verilmektedir. Bu devrede, R_s çözelti direnci, R_{ct} yük transfer direnci ve CPE_{ct} ise R_{ct} bağlı kapasitans değeridir. R_s değeri çözeltiliye bağlı olarak değişmekte ve ortadan kaldırılamayan direnç olarak ifade edilmektedir. R_{ct} değeri fotoelektrot/elektrolit ara yüzeyinde fotoelektrokimyasal olarak gerçekleşen H⁺ iyonların (elektrolit kısmında) H₂ gazı (fotoelektrot yüzeyinde) oluşumu sırasında meydana gelen direnç ile ilgilidir. CPE_{ct} ise, fotoelektrot ve elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen yük birikimi ile ilgilidir.

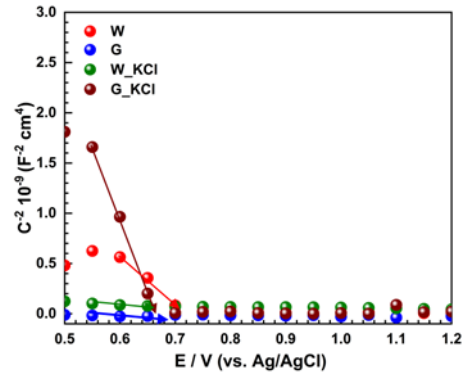
Tablo 1. Cr₂O₃ fotoelektronlarının hidrojen gazı üretimi prosesindeki fotoelektrokimyasal parametreleri

Elektrot	R _s (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	C _{CPEct} (Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²)×10 ⁻⁵
W	2.7	209.5	3.274
G	3.5	124.9	3.847
W_KCl	3.4	87.2	5.840
G_KCl	3.8	35.3	6.045

Tablo 1'de Cr₂O₃ fotoelektronlarının 100 mW cm⁻² uyarlanmış güneş ışığı altındaki hidrojen gazı üretimi prosesindeki fotoelektrokimyasal parametreleri verilmektedir. Fotoelektrotların R_s değerleri çözelti içerisinde bulunan iyonlardan kaynaklanmaktadır ve bu değerlerin birbirine yakın olduğu söylenebilir. Elektrotların R_{ct} verileri azalan sırayla W>G>W-KCl>G-KCl şeklinde değiştiği, en düşük R_{ct} değerinin G-KCl elektroduna ait olduğunu göstermektedir. SEM görüntülerinde bahsedildiği gibi KCl ve G bileşenlerinin birlikte kullanılması hem homojenliğin artması hem de karnabahar yapılarının nano boyutta küçülmesiyle daha fazla aktif yüzey oluşturarak üstün fotokatalitik performans sağlamaktadır. Sonuç olarak, EIS ölçümlerinin fit edilmesiyle elde edilen fotoelektrokimyasal parametreler, G-KCl elektrodunun fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretiminde daha fotokatalitik elektrot olduğunu kanıtlamaktadır.

Mott-Schottky ölçümü, fotoelektrotların yarı iletkenin cinsinin hesaplanmasında ve değerlik bandı (V_{fb}) enerji seviyesinin belirlenmesinde kullanılan elektrokimyasal bir yöntemdir. Cr₂O₃ fotoelektronlarının 1.2-0.5 V (Ag/AgCl referans elektroduna göre) karanlık ortamda alınan Mott-Schottky ölçümü Şekil 7' de verilmektedir. Elde edilen Mott-Schottky eğrisinde tüm fotoelektrotların negatif eğim vermesi, elektrotların p-tipi yarı iletken olduğunu kanıtlamaktadır. Bir p-tipi yarı iletken fotoelektrokimyasal hücrede fotokatot olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen elektrotların fotokatot olarak kullanılabilceğini desteklemektedir. Mott-Schottky ölçümü ile elektrotların V_{fb} (elektron yoğunluğu) değerleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilmektedir;

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q \epsilon_s \epsilon_0 N_D} \left[V - V_{fb} - \frac{k_B T}{q} \right] \quad (1)$$



Şekil 7. Cr₂O₃ fotoelektronlarının, 0.1 M Na₂SO₃- 0.1 M fosfat tamponu içerisinde karanlık ortamda alınan Mott-Schottky ölçümü

Bu eşitliklere göre, C, Cr₂O₃ yarı iletkenlerinin yük kapasitansı, q bir elektronun yükü, ε₀ vakumdaki geçirgenlik, ε_s yarı iletkenlerin dielektrik sabiti, T deneysel koşullar, k_B Boltzmann sabiti ve V uygulanan aşırı gerilim potansiyelidir.

Tablo 2. Cr₂O₃ fotoelektrotlarının V_{fb} değerleri

Elektrot	V _{fb} (Ag/AgCl göre)
W	0.719
G	0.781
W_KCl	0.791
G_KCl	0.665

Fotoelektrotlarının Mott-Schottky ölçümünü kullanarak hesaplanan V_{fb} değerleri Tablo 2'de görülmektedir. p- tipi yarı iletken malzemenin daha fotokatalitik davranması için negatif potansiyelle kayması istenir. Hidrotermal çöktürme banyosuna glikoz ve KCl biriktirme ajanı ilave edilmesiyle yüzey morfolojisinin değişmesi elektrotların elektrolit içerisindeki fermi enerji seviyesinin değişmesine dolayısıyla V_{fb} değerlerinin daha fazla negatif potansiyelle kaymasını

sağlamıştır. Bu sonuçlar, G-KCl elektrodunun fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretiminde daha katalitik performansa sahip olduğunu desteklemektedir.

Literatürde sınırlı sayıda CuO/Cr₂O₃ fotokatot uygulamaları bulunmaktadır. Nasir ve çalışma arkadaşları Cr₂O₃ elektrodunun kimyasal buhar çöktürme ile sentezlemiştirlerdir [25]. 0.5 M Na₂SO₄ çözeltisinde -0.6 V'ta (doğun kalomel elektrot) -0.1 mA cm⁻² fotoakım yoğunluğu elde etmişlerdir. Bu çalışma ile karşılaştırdığımızda akım yoğunluğunun çöktürme yöntemiyle artırıldığı ifade edilebilir.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, Hidrotermal yöntemle Cr₂O₃ yarı iletkeni farklı çöktürme banyolarında sentezlenerek, fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretiminde fotokatot olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre;

- Hidrotermal çöktürme ile nano boyutlarda karnabahar yapılarının sentezlendiği,
 - Çöktürme banyosuna glikoz ve KCl ilavesinin sırasıyla yüzey homojenliği ve nano boyutlarda karnabahar yapılarının küçülmesini sağladığı,
 - Sentezlenen Cr₂O₃ fotoelektrotların heksagonal kristal yapısına sahip olduğu,
 - W-KCl ve G-KCl elektrotlarının yüzeylerinin geliştirilmesiyle morötesi ve görünür bölgedeki absorpsiyonu arttırdığı,
 - LSV ve kronoamperometrik ölçümlerinden, akım yoğunluğu artışlarının W<G<W-KCl<G-KCl sırasıyla gerçekleştiği ve fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretiminde en fotokatalitik elektrodun G-KCl olduğu,
 - EIS ölçümünden, elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki en düşük R_{ct} değerinin G-KCl elektroduna ait olduğu tespit edilmiştir.
- Bir p-tipi yarı iletken özelliğe sahip Cr₂O₃ fotokatalitik indirgeme proseslerinde ve n/p ile çalışan fotokimyasal hücrelerde kullanılabilir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %15

Teşekkür

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Birimi (FBA-2019-12171) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] S.K. Saraswat, D.D. Rodene, R.B. Gupta, Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 89, 228–248, 2018 <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.03.063>.
- [2] A. Ikram, M. Zulfeqar, V.R. Satsangi, Role and prospects of green quantum dots in photoelectrochemical hydrogen generation: A review.

- [3] C.E.S. Thomas, Conclusions: Stopping climate change: The case for coal and hydrogen, in: *Lecture Notes in Energy*, 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-319-31655-0_12.
- [4] M. Ahmed, I. Dincer, A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions. *Int J Hydrogen Energy*, 442474–2507, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.12.037>.
- [5] Y.P. Moreno, C.C. de Escobar, E. Skovroinski, D.E. Weibel, J.H.Z. dos Santos, TiO₂/SiO₂ dopant-free nanophotocatalysts for highly efficient photocatalytic water splitting: Challenging traditional TiO₂-based systems. *J Mol Struct*, 1269, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133792>.
- [6] P. Nandi, D. Das, ZnO/CdS/CuS heterostructure: A suitable candidate for applications in visible-light photocatalysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 160, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110344>.
- [7] S. Majumder, M. Gu, K. Hyeon Kim, Facile fabrication of BiVO₄/Bi₂S₃/NiCoO₂ for significant photo electrochemical water splitting, *Appl Surf Sci*, 574, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151562>.
- [8] P.I. Kyesmen, N. Nombona, M. Diale, Heterojunction of nanostructured α-Fe₂O₃/CuO for enhancement of photoelectrochemical water splitting. *J Alloys Compound*, 863, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158724>.
- [9] H. Kim, S. Bae, D. Jeon, J. Ryu, Fully solution-processable Cu₂O-BiVO₄ photoelectrochemical cells for bias-free solar water splitting. *Green Chemistry*, 20, 2018. <https://doi.org/10.1039/c8gc00681d>.
- [10] S. Bai, K. Tian, J.C. Meng, Y. Zhao, J. Sun, K. Zhang, Y. Feng, R. Luo, D. Li, A. Chen, Reduced graphene oxide decorated SnO₂/BiVO₄ photoanode for photoelectrochemical water splitting. *J Alloys Compound*, 855, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156780>.
- [11] Y. Wang, Z. Xing, H. Zhao, S. Song, M. Liu, Z. Li, W. Zhou, MoS₂@In₂S₃/Bi₂S₃ Core-shell dual Z-scheme tandem heterojunctions with Broad-spectrum response and enhanced Photothermal-photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, 43, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133355>.
- [12] S.N.F. Mohd Nasir, M.A. Mat-Teridi, Photoelectrochemical tandem cell of Se/BiVO₄ photoanode and Cr₂O₃/CuO:Ni photocathode in aqueous medium. *J Solgel Sci Technol*, 93, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05179-w>.
- [13] G. Yasmeen, S. Hussain, A. Tajammal, Z. Mustafa, M. Sagir, M. Shahid, M. Ibrar, Mehr-un-Nisa, Z.M. Elqahtani, M. Iqbal, Green synthesis of Cr₂O₃ nanoparticles by Cassia fistula, their electrochemical and antibacterial potential. *Arabian Journal of Chemistry*, 16, 2023. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2023.104912>.

- [14] H.R. Mahmoud, Highly dispersed Cr₂O₃-ZrO₂ binary oxide nanomaterials as novel catalysts for ethanol conversion. *J Mol Catal A Chem*, 392,216–222,2014 <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2014.05.021>.
- [15] O.A. Zelekew, P.A. Fufa, F.K. Sabir, A.D. Duma, Water hyacinth plant extract mediated green synthesis of Cr₂O₃/ZnO composite photocatalyst for the degradation of organic dye. *Heliyon*, 7, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07652>.
- [16] S.N.F. Mohd Nasir, M.A. Mat-Teridi, Photoelectrochemical tandem cell of Se/BiVO₄ photoanode and Cr₂O₃/CuO:Ni photocathode in aqueous medium. *J Solgel Sci Technol*, 93, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05179-w>.
- [17] H.N. Deepak, K.S. Choudhari, S.A. Shivashankar, C. Santhosh, S.D. Kulkarni, Facile microwave-assisted synthesis of Cr₂O₃ nanoparticles with high near-infrared reflection for roof-top cooling applications, *J Alloys Compd*, 785, 747–753, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.01.254>.
- [18] M.G. Tsegay, H.G. Gebretinsae, G. G. Welegergs, M. Maaza, Z.Y. Nuru, Novel green synthesized Cr₂O₃ for selective solar absorber: Investigation of structural, morphological, chemical, and optical properties. *Solar Energy*, 236, 308–319,2022. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2022.03.011>.
- [19] S. Khamlich, E. Manikandan, B.D. Ngom, J. Sithole, O. Nemraoui, I. Zorkani, R. McCrindle, N. Cingo, M. Maaza, Synthesis, characterization, and growth mechanism of α-Cr₂O₃ monodispersed particles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72,714–718, 2011. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2011.02.015>.
- [20] L. Bastakys, L. Marcinauskas, M. Milieška, M. Kalin, R. Kėželis, Tribological Properties of Cr₂O₃, Cr₂O₃-SiO₂-TiO₂ and Cr₂O₃-SiO₂-TiO₂-graphite coatings deposited by atmospheric plasma spraying. *Coatings*,13,2023.<https://doi.org/10.3390/coatings13020408>.
- [21] F. Tezcan, M. Kahya Düdükü, G. Kardaş, Photocorrosion protection of BiVO₄ electrode by α-Cr₂O₃ core-shell for photoelectrochemical hydrogen production. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 920 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116595>.
- [22] A.B. Khelifa, A. Soum-Glaude, S. Khamlich, H. Glénat, M. Balghouthi, A.A. Guizani, M. Maaza, W. Dimassi, Optical simulation, characterization and thermal stability of Cr₂O₃/Cr/Cr₂O₃multilayer solar selective absorber coatings. *J Alloys Compd*, 783,533–544, 2019 <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.12.286>.
- [23] B.T. Sone, E. Manikandan, A. Gurib-Fakim, M. Maaza, Single-phase α-Cr₂O₃nanoparticles’ green synthesis using *Callistemon viminalis*’ red flower extract. *Green Chem Lett Rev*, 9, 2016. <https://doi.org/10.1080/17518253.2016.1151083>.
- [24] J. Wang, Z. Lu, Y. Ling, R. Wang, Y. Li, Q. Zhou, Z. Zhang, Hydrogen permeation properties of Cr_xCy@Cr₂O₃/Al₂O₃ composite coating derived from selective oxidation of a Cr-C alloy and atomic layer deposition. *Int J Hydrogen Energy*, 43,2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.192>.
- [25] S.N.F. Mohd Nasir, M.K.N. Yahya, N.W. Mohamad Sopian, N. Ahmad Ludin, M.A. Ibrahim, K. Sopian, M.A. Mat Teridi, Heterojunction Cr₂O₃/CuO:Ni photocathodes for enhanced photoelectrochemical performance. *RSC Adv*, 6, 2016. <https://doi.org/10.1039/c6ra03904a>.

