

Uticaj kiseoničnih vakancija u kristalnoj strukturi ZnO/RuO₂ na fotoelektrokatalitičku efikasnost za elektrolitičko izdvajanje vodonika

SMILJA B. MARKOVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd
ORCID: 0000-0002-9264-4406

KATARINA M. ALEKSIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd,
ORCID: 0000-0001-6883-5635

Originalni naučni rad
UDC: 544.653:546.11

669.713.76
DOI: 10.5937/tehnika2505483M

Razvoj katalizatora za elektrohemijsku reakciju izdvajanja vodonika je od suštinskog značaja za unapređenje procesa elektrolize vode i prelazak ka čistim energetske rešenjima. Iako su katalizatori iz platinske grupe metala najefikasniji, njihove ograničene rezerve i velika cena sprečavaju široku komercijalnu primenu. U okviru ovog rada razvijeni su katalizatori u kojima je rutenijum zamenjen pristupačnijim rutenijum-dioksidom, a njegova količina je smanjena upotrebom dostupnog i multifunkcionalnog cink-oksida. Kompozit ZnO/RuO₂ sintetisan je metodom mikrotalasnog procesiranja precipitata i termički modifikovan na dve temperature, 300 i 600 °C, kako bi se ispitao uticaj kiseoničnih vakancija na fotoelektrokatalitičku aktivnost u reakciji elektrolize vode. Stabilnost materijala određena je metodom TG/DTA dok su fazni sastav i defekti u strukturi određeni metodama rendgenske difrakcije na prahu (XRD) i fotoluminiscentne (PL) spektroskopije. Fotoelektrokatalitička aktivnost kompozita za reakciju izdvajanja vodonika ispitana je metodom linearne voltametrije u kiselom i baznom elektrolitu.

Ključne reči: izdvajanje vodonika, elektroliza vode, ZnO, RuO₂, kompoziti, kiseonične vakancije

1. UVOD

Porast svetske populacije i životnog standarda doveo je do povećane potrošnje energije i veće zavisnosti od fosilnih goriva, što je ubrzalo iscrpljivanje njihovih rezervi i doprinelo negativnom uticaju na ekosistem. Vodonik se, zahvaljujući mogućnosti masovne proizvodnje i efikasnog skladištenja, ističe kao ključna komponenta u prelasku ka održivim energetskim sistemima [1]. Upotrebom vodonika kao izvora energije ne dolazi do emisije štetnih gasova ni negativnog uticaja na životnu sredinu; međutim, da bi se zaista smatrao „zelenim“ energentom, neophodno je da i proces njegove proizvodnje bude zasnovan na ekološki prihvatljivim tehnologijama. Smatra se da proizvodnja vodonika iz obilno dostupne sirovine, kao što je voda, i korišćenje obnovljivih izvora energije, kao što je solarna energija, predstavlja ekološki prihvatljivo i održivo rešenje za budućnost [2].

Reakcija elektrolitičkog razlaganja vode sastoji se od dve polureakcije, reakcije izdvajanja vodonika i reakcije izdvajanja kiseonika. Reakcija izdvajanja vo-

donika (Hydrogen Evolution Reaction, HER) dovodi do nastanka gasovitog vodonika visoke čistoće i od presudnog je značaja za proizvodnju vodonika kao čiste energije. Kako bi se prevazišla visoka energetska barijera i efikasno ubrzala reakcija, neophodno je koristiti elektrokatalizatore [3]. Dosadašnja istraživanja su pokazala da elektrokatalizatori na bazi plemenitih metala pružaju najbolje performanse i dugoročnu stabilnost [4]. Iako su ovi materijali veoma efikasni, njihova velika cena i ograničene količine onemogućavaju masovnu primenu u komercijalnim uređajima [4]. Zbog svega navedenog, neophodno je razviti nove materijale koji bi ih zamenili ili smanjili njihovu količinu, a da se pri tom ne ugroze efikasnost i održivost procesa. Kompoziti oksida plemenitih metala i široko rasprostranjenih materijala, kao što su npr. ZnO [5], MoO₃ [6], WO₃ [7], g-C₃N₄ [8], predstavljaju obećavajuće rešenje.

Materijali na bazi ZnO su prepoznati kao potencijalni elektrokatalizatori i to zahvaljujući visokoj pokretljivosti elektrona (115–155 cm²V⁻¹s⁻¹), stabilnosti, netoksičnosti i ekološkoj kompatibilnosti. Osim toga, atraktivnost ZnO kao fotoelektrokatalizatora se pripisuje velikoj širini energetskog procepa na sobnoj temperaturi (3.37 eV) koja se može modifikovati dopiranjem jonima metala i nemetala, ugradnjom kristalnih defekata u vidu vakancija i intersticija, modi-

Adresa autora: Smilja Marković, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd, Kneza Mihaila 35
e-mail: smilja.markovic@itn.sanu.ac.rs
Rad primljen: 10.10.2025.
Rad prihvaćen: 14.10.2025.

fikacijom morfologije čestica i specifične površine materijala [9,10].

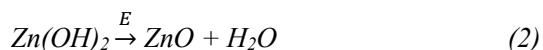
U okviru ovog rada proučavana je fotoelektrokatalitička efikasnost kompozita ZnO/RuO₂ za reakciju izdvajanja vodonika u kiselom i baznom elektrolitu. Kompozit je sintetisan metodom mikrotalasnog procesiranja precipitata, a nakon toga je termički tretiran na dve temperature, 300 i 600°C, kako bi se modifikovao sadržaj kiseoničnih vakancija. Ispitani su fazni sastav, sadržaj defekata, kao i fotoelektrokatalitička aktivnost za izdvajanje vodonika reakcijom elektrolize vode. Fotoelektrokatalitička aktivnost kompozita za reakciju izdvajanja vodonika korelisana je sa kristalnim uređenjem, sa posebnim akcentom na značaj kiseoničnih vakancija.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Sintetisan je kompozit cink-oksida i rutenijum-dioksida u masenom odnosu ZnO:RuO₂ = 1:1. Komercijalni prah rutenijum-dioksida (RuO₂, > 99,9 %, *Sigma Aldrich*) u količini od 0,4400 g dispergovan je u 100 ml destilovane vode, uz mešanje na magnetnoj mešalici 5 min. Pripremljenoj disperziji dodato je 0,8976 g cink-hlorida (ZnCl₂, > 99,5 %, *Lach-Ner, Neratovice, Czech Republic*) rastvorenog u 100 ml destilovane vode, dok je 1,4000 g natrijum-hidroksida (NaOH) rastvoreno u 20 ml destilovane vode. Disperzija je mešana na magnetnoj mešalici na temperaturi od 50°C, nakon 5 min u disperziju je ukapan 4 M rastvor NaOH, pri čemu je došlo do formiranja precipitata, što se može predstaviti reakcijom (1):



Reakciona smeša je narednih 90 min mešana na magnetnoj mešalici na istoj temperaturi, a zatim je 5 min zagrevana u mikrotalasnoj peći (*Quadro MW-SP20M*), pri snazi mikrotalasnog polja od 130 W. Energija kojoj je izložena reakciona smeša omogućila je transformaciju Zn(OH)₂ u ZnO (2):



Nakon iznošenja iz mikrotalasne peći, precipitat se spontano hladio do sobne temperature, a potom je centrifugiran 10 min brzinom 5000 rpm. Nakon dekantovanja talog je ispran 5 puta destilovanom vodom i 5 puta etanolom da bi se odstranili mogući ostaci neizreagovanih reaktanata. Ovako pripremljen kompozit sušen je u sušnici na temperaturi od 80°C tokom 24 h, nakon čega je sprasjen.

In situ precipitacija Zn(OH)₂ na česticama RuO₂ izvršena je kako bi se formirao kompozit u kome je RuO₂ obložen česticama Zn(OH)₂ a koji je u mikrotalasnom polju prešao u formu ZnO/RuO₂. Sintetisani kompozit ZnO/RuO₂ je dodatno termički tretiran sa

idejom da se modifikuju kristaliničnost i sadržaj kiseoničnih vakancija u strukturi. Temperature kalcinacije su određene na osnovu ispitivanja termičke stabilnosti metodom simultane TG/DTA analize (Setsys, SETARAM Instrumentation, Caluire, France) u intervalu temperatura između 30 i 800°C, u atmosferi vazduha sa protokom 20 ml/min, u Al₂O₃ posudi. Program analize je podešen tako da je materijal stabilizovan na 30°C 5 min a zatim zagrevan do 800°C brzinom 10°/min. Na osnovu termograma odlučeno je da se kalcinacija kompozita izvrši na 300 i 600°C. Kalcinacija je vršena u cevnoj peći (Protherm Furnaces, Turkey), prah je zagrevan brzinom od 10°C/min u atmosferi vazduha do zadate temperature a zatim je na toj temperaturi zagrevan još 60 min. Nakon termičkog tretmana, prah je spontano hlađen u peći do sobne temperature. Sintetisani kompoziti označeni su kao ZnO/RuO₂, ZnO/RuO₂-300 i ZnO/RuO₂-600, gde brojevi 300 i 600 označavaju temperaturu kalcinacije.

Fazni sastav kompozita određen je upotrebom metode rendgenske difrakcije na prahu (XRD, Philips PW 1050 difraktometar sa CuK_{α1,2}, λ = 1.54178 Å, Ni-filtrirano zračenje). Difrakcioni maksimumi su mereni u intervalu od 20 do 80° 2θ sa korakom 0.05° i vremenom zadržavanja od 5 s po koraku. Vrsta defekata u strukturi određena je pomoću fotoluminiscentnih spektara (PL) snimljenih na uređaju Horiba Jobin Yvon Fluorolog FL3-22, upotrebom Xe lampe.

Fotoelektrokatalitička aktivnost kompozita za reakciju izdvajanja vodonika testirana je metodom linearne voltametrije (Linear Sweep Voltammetry, LSV) upotrebom uređaja Ivium VertexOne potenciosta/galvanostat, u troelektrodnoj kvarcnoj ćeliji koja se sastojala od staklastog ugljenika kao radne elektrode, zasićene kalomelske elektrode (Saturated Calomel Electrode, SCE) kao referentne i platinske pločice kao pomoćne elektrode. Na elektrodu od staklastog ugljenika, na površini od 0,3 cm², nanošeno je katalitičko mastilo koje je pripremano tako što je 10 mg kompozita dispergovano u rastvoru koji je sadržao 10 μl Nafiona (Sigma Aldrich, 5%) kao veziva, 50 μl etanola i 50 μl destilovane vode, 45 minuta u ultrazvučnom kupatilu. Na elektrodu od staklastog ugljenika je nanošeno 5 μl mastila u vidu tankog filma, nakon čega je elektroda sušena 45 s pod infracrvenom lampom (Tungsramp INFRASEC 250 W) kako bi ispario rastvarač.

Fotoelektrokatalitička aktivnost materijala je ispitana u baznoj (0,1 M NaOH) i kiseljoj sredini (0,1 H₂SO₄). Merenja su vršena u mraku i nakon osvetljavanja sistema 60 minuta lampom (Osram Ultra-Vitalux 300 W). Rastojanje između ćelije i lampe bilo je 15 cm čime je obezbeđen intenzitet svetlosti od 100 mW/cm².

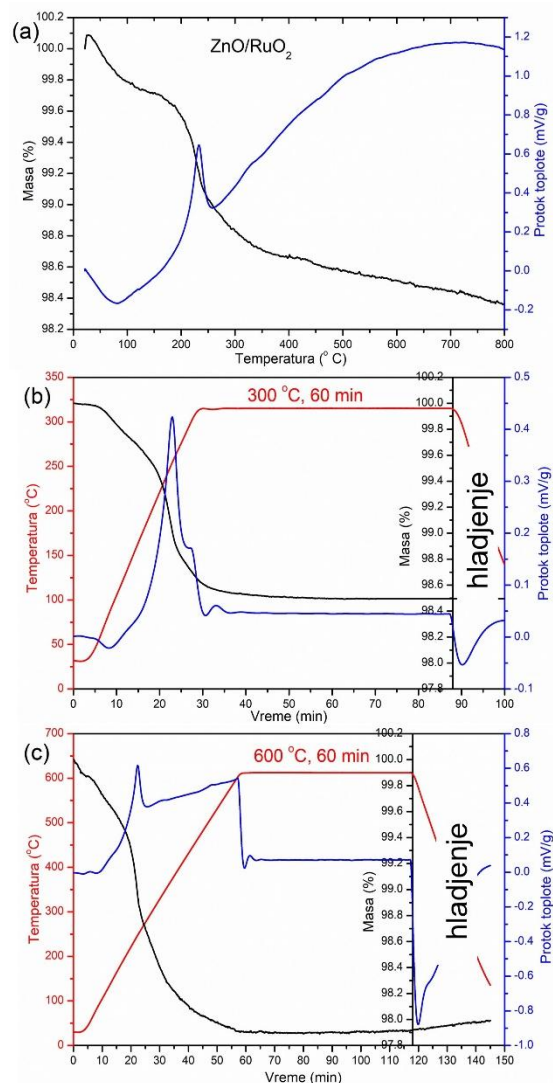
2. Opseg primenjenog potencijala za reakciju izdvajanja vodonika u kiselj sredini bio je od 0,2 do -1,2 V prema SCE, dok je u baznoj sredini opseg potencijala bio od 0,2 do -1,9 V prema SCE. Brzina promene potencijala iznosila je 20 mVs⁻¹. Tokom merenja potencijali su bili podešeni u odnosu na SCE dok su u fazi obrade rezultata sve vrednosti potencijala preračunate u odnosu na referentnu vodoničnu elektrodu (Reversible Hydrogen Electrode, RHE), prema jednačini (3):

$$E_{RHE}(V) = E_{SCE} + 0,244 + 0,059 pH \quad (3)$$

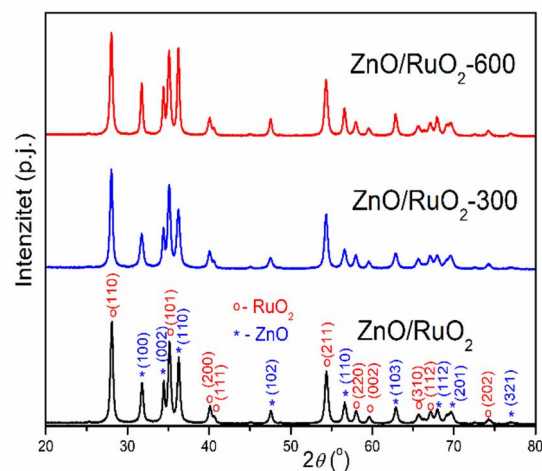
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Temperature kalcinacije ZnO/RuO₂ kompozita odabrane su na osnovu analize termičke stabilnosti metodom simultane TG/DTA. Na slici 1(a) prikazane su TG/DTA krive; uočava se da prva promena u masi nastaje u opsegu temperatura od 30 do 125°C, što se pripisuje isparavanju male količine vode i etanola zaostalih nakon sinteze praha. U intervalu od 125 do 260°C dolazi do daljeg smanjenja mase, što je posledica isparavanja gasova apsorbovanih na površini materijala. U opsegu od 260 do 800°C primećuje se kontinuirani gubitak mase, za koji se pretpostavlja da je rezultat uređenja kristalne strukture. Ovaj gubitak mase praćen je širokim egzotermnim pikom na DTA krivoj. Ukupan gubitak mase iznosio je manje od 2%. Na osnovu rezultata TG/DTA, za dodatni termički tretman odabrane su temperature od 300 i 600°C kako bi se omogućila optimalna modifikacija materijala. Na temperaturi od 300°C većina vlage i gasova je desorbovana iz materijala, dok je na 600°C došlo do reorganizacije kristalne strukture, bez pojave faznih transformacija i formiranja novih faza. Termogrami ZnO/RuO₂ kompozita snimljeni tokom kalcinacije na 300 i 600°C prikazani su na slici 1 (b) i (c), redom. U oba slučaja se može uočiti da tokom izoternskog zagrevanja nema promene u masi materijala.

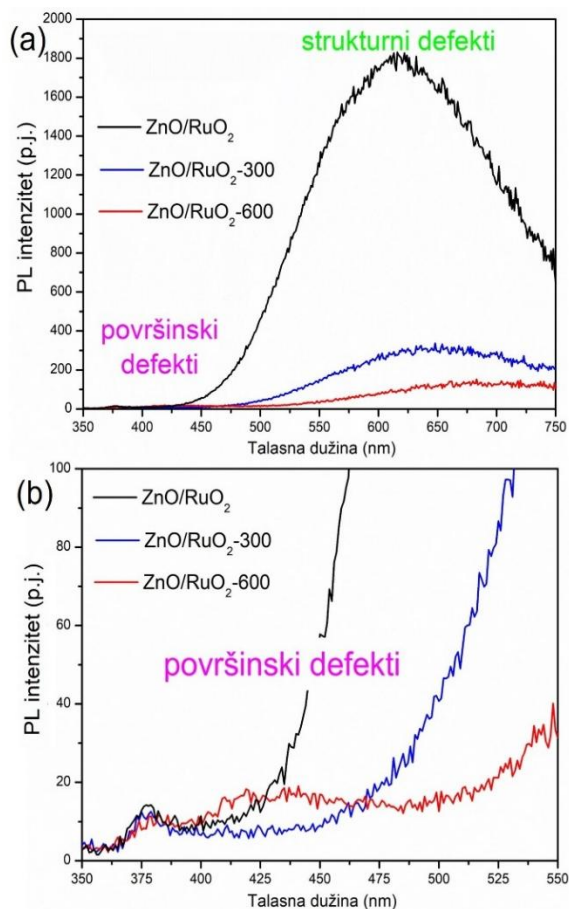
Za analizu faznog sastava i stepena kristaliničnosti sintetisanog materijala korišćena je metoda rendgenske difrakcije na prahu. Na slici 2 prikazani su difraktogrami nekalcinisanog ZnO/RuO₂ i kalcinisanog kompozita. Na difraktogramu nekalcinisanog ZnO/RuO₂ uočeno je prisustvo refleksija karakterističnih za heksagonalni ZnO i tetragonalni RuO₂ (COD baza podataka: 96-230-0113 i 96-900-7542, redom). Može se primetiti da uzorak zadržava isti fazni sastav nakon kalcinacije na 300 i 600°C, bez pojave novih faza. Izračunat je stepen kristaliničnosti za kompozite pri čemu su dobijene vrednosti od 90,2, 93,4 i 95,1 za ZnO/RuO₂, ZnO/RuO₂-300 i ZnO/RuO₂-600, redom. Utvrđeno je da se stepen kristaliničnosti kompozita povećava sa porastom temperature kalcinacije.



Slika 1 – Termogrami ZnO/RuO₂ kompozita pri zagrevanju: (a) do 800°C, (b) na 300°C, 60 min, i (c) na 600°C, 60 min.



Slika 2 – Difraktogrami ZnO/RuO₂ kompozita pre i nakon kalcinacije na 300 i 600°C.



Slika 3 – (a) Fotoluminiscentni spektri ZnO/RuO₂ kompozita, (b) uvećana oblast talasnih dužina karakteristična za površinske defekte

Da bi se ispitao uticaj termičkog tretmana na vrstu, sadržaj kao i na odnos između površinskih i strukturnih defekata u kristalnoj strukturi kompozita ZnO/RuO₂ korišćena je fotoluminiscentna spektroskopija. Poznato je da se u PL spektrima materijala na bazi cink-oksida na talasnoj dužini oko 380 nm pojavljuje pik koji potiče od rekombinacije formiranih parova elektron-šupljina. U oblasti između 380 i 470 nm nalaze se trake koje potiču od površinskih defekata, dok se u oblasti između 470 i 700 nm pojavljuju trake strukturnih defekata [9]. Prema teorijskim proračunima, pretpostavlja se da ljubičastoplava emisija, koja se javlja na oko 420 nm (2,95 eV), nastaje usled prelaza elektrona sa površinskih defekata u valentnu zonu [11].

Pretpostavke o tačnom poreklu ljubičasto-plave emisije su različite; navodi se da ona potiče ili od intersticija cinka (Zn_i) ili vakancija cinka (V_{Zn}) [12]. Pretpostavlja se da narandžasto-crvena emisija, na oko 630 nm (1,97 eV), potiče od prelaza sa površinskih ili potpovršinskih defekata na V_O⁺ ili V_O⁺⁺ u ZnO [13].

Fotoluminiscentni spektri ispitivanih ZnO/RuO₂ kompozita prikazani su na slici 3. Na osnovu inten-

ziteta traka na 420 i 630 nm može se zaključiti da je sadržaj površinskih defekata zanemarljiv u odnosu na sadržaj strukturnih defekata. Na slici 3 se vidi da je narandžasto-crvena traka najintenzivnija u slučaju ZnO/RuO₂, dok najmanji intenzitet pokazuje ZnO/RuO₂-600. Veliki broj strukturnih defekata u kristalnoj rešetki pripremljenog kompozita je posledica brze kristalizacije izazvane delovanjem velike energije mikrotalasnog polja na precipitat Zn(OH)₂ prilikom sinteze materijala.

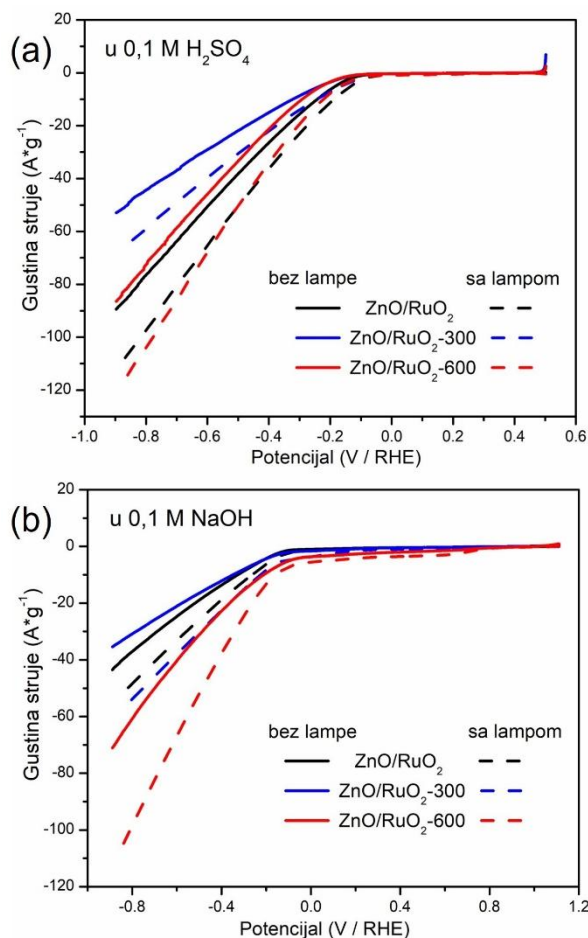
Na slici 3 se takođe može primetiti da kalcinisanje kompoziti imaju skoro šest puta manji PL intenzitet u poređenju sa polaznim kompozitom, što znači da termički tretman u velikoj meri smanjuje broj strukturnih defekata u kristalnoj strukturi, tj. utiče na stepen kristaliničnosti. Povećanje temperature kalcinacije dovodi do daljeg smanjenja sadržaja strukturnih defekata kao i do smanjenja odnosa zapreminski/površinski defekti.

U cilju ispitivanja fotoelektrokatalitičke aktivnosti prema reakciji izdvajanja vodonika, nekalcinisan i kalcinisan kompoziti ZnO/RuO₂ korišćeni su za pripremu elektrode, koja je testirana metodom linearne voltametrije. Eksperimenti su vršeni u 0,1 M H₂SO₄ i 0,1 M NaOH. Fotoelektrokatalitička aktivnost materijala procenjena je na osnovu potencijala izdvajanja i gustine struje određenih iz linearnih voltamograma.

U oba elektrolita, potencijali izdvajanja izmereni su na fiksnoj vrednosti gustine struje od -10 Ag⁻¹. Vrednosti gustine struje određene su na kraju intervala potencijala i u kiselj i u baznoj sredini. Kako bi se ispitala fotoelektrokatalitička aktivnost katalizatora, merenja su izvođena bez osvetljavanja i nakon 60 min osvetljavanja sistema lampom.

Na slici 4 (a) predstavljene su I-E krive za reakciju izdvajanja vodonika u 0,1 M H₂SO₄ pre i posle 60 min osvetljavanja sistema lampom za fotoelektrokatalizatore ZnO/RuO₂, ZnO/RuO₂-300 i ZnO/RuO₂-600. U 0,1 M H₂SO₄ potencijali izdvajanja za kompozite ZnO/RuO₂, ZnO/RuO₂-300 i ZnO/RuO₂-600 iznosili su -0,241, -0,319 i -0,292 V prema RHE, a gustine struje -89,58, -52,97 i -86,62 A g⁻¹, redom.

Primećuje se da je elektrokatalitička aktivnost kompozita kalcinisanog na 300 °C smanjena u odnosu na nekalcinisan, dok je kompozit kalcinisan na 600 °C pokazao poboljšanu aktivnost. Nakon osvetljavanja sistema lampom tokom 60 minuta, zabeleženo je dodatno povećanje elektrokatalitičke aktivnosti kod svih kompozita. Potencijali izdvajanja iznosili su -0,191, -0,254 i -0,277 V prema RHE za ZnO/RuO₂, ZnO/RuO₂-300 i ZnO/RuO₂-600, redom, dok su gustine struje porasle na -112,30, -68,24 i -121,79 Ag⁻¹.



Slika 4 – Linearni voltamogrami snimljeni u: (a) H₂SO₄ elektrolitu, i (b) NaOH elektrolitu

Na slici 4 (b) predstavljene su I-E krive za reakciju izdvajanja vodonika u 0,1 M NaOH pre i posle 60 min osvetljavanja sistema lampom za foto-elektrokatalizatore ZnO/RuO₂, ZnO/RuO₂-300 i ZnO/RuO₂-600. U 0,1 M NaOH potencijali izdvajanja za kompozite ZnO/RuO₂, ZnO/RuO₂-300 i ZnO/RuO₂-600 iznosili su -0,322, -0,348 i -0,226 V prema RHE, a gustine struje -43,47, -35,40 i -71,04 Ag⁻¹, redom. I u ovom slučaju je elektrokatalitička aktivnost kompozita smanjena nakon kalcinacije na 300°C, dok je kalcinacija na 600°C dovela do njenog poboljšanja. Nakon osvetljavanja sistema lampom u toku 60 minuta, zabeleženo je poboljšanje elektrokatalitičke aktivnosti kod sva tri kompozita. Potencijali izdvajanja pomerili su se ka nižim vrednostima i iznosili su -0,263, -0,230 i -0,157 V prema RHE za ZnO/RuO₂, ZnO/RuO₂-300 i ZnO/RuO₂-600, redom. Istovremeno, gustine struje su se povećale na -55,40, -60,86 i -112,93 Ag⁻¹.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu pokazano je da se kako elektro - tako i fotoelektrokatalitička aktivnost kompozita ZnO/-

RuO₂ može povećati termičkim tretmanom sintetisanog kompozita. Kompozit kalcinisan na 600°C pokazao je bolju elektrokatalitičku aktivnost od uzorka kalcinisanog na 300°C. Nakon osvetljavanja elektrohemijske ćelije lampom, kod svih ispitivanih materijala zabeleženo je pomeranje potencijala izdvajanja ka nižim vrednostima i povećanja gustine struje. Korelacijom rezultata analize faznog sastava i kristalnog uređenja sa rezultatima fotoelektrokatalitičke aktivnosti kompozita ZnO/RuO₂ pokazano je da se funkcionalne osobine mogu značajno poboljšati primenom termičkog tretmana koji omogućuje smanjenje kiseoničnih vakancija u kristalnoj strukturi.

5. ZAHVALNICA

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva za nauku, tehnološki razvoj i inovacije, broj ugovora 451-03-136/2025-03/200175.

LITERATURA

- [1] Lubitz W, Tumas W, Hydrogen: An Overview, *Chem. Rev.*, Vol. 107, No. 10, pp. 3900–3903, 2007.
- [2] Landman A, Dotan H, Shter GE, Wullenkord M, Houaijia A, Maljusch A, Grader GS, Rothschild A, Photoelectrochemical water splitting in separate oxygen and hydrogen cells, *Nat. Mater.*, Vol. 16, No. 6, pp. 646–651, 2017.
- [3] Aleksić K, Stojković Simatović I, Stanković A, Veselinović Lj, Stojadinović S, Rac V, Radmilović N, Rajić V, Škapin SD, Mančić L, Marković S, Enhancement of ZnO@RuO₂ bifunctional photoelectro catalytic activity toward water splitting, *Front. Chem.*, 2023.
- [4] Zhang J, Zhang Q, Feng X, Support and interface effects in water-splitting electrocatalysts, *Adv. Mater.*, Vol. 31, No. 31, 1808167, 2019.
- [5] Jin D, Yoo H, Lee Y, Lee C, Kim MH, IrO₂-ZnO composite nanorod array as an acid-stable electrocatalyst with superior activity for the oxygen evolution reaction, *ACS Appl. Energy Mater.*, Vol. 5, No. 3, pp. 3810–3820, 2022.
- [6] Tariq M, Wu Y, Ma C, Ali M, Zaman WQ, Abbas Z, Ayub K. S, Zhou J, Wang G, Cao L, Yang J, Boosted up stability and activity of oxygen vacancy enriched RuO₂/MoO₃ mixed oxide composite for oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 45, No. 35, pp. 17287–17298, 2020.
- [7] Uzgören İN, Hüner B, Yıldırım S, Eren O, Özdoğan E, Süzen YO, Demir N, Kaya MF, Development of IrO₂-WO₃ composite catalysts from waste WC-Co wire drawing die for PEM water electrolyzers' oxygen evolution reactions, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, Vol. 10, No. 39, pp. 13100–13111, 2022.

- [8] Wang S, Lv H, Tang F, Sun Y, Ji W, Zhou W, Shen X, Zhang C, Defect engineering assisted support effect: IrO₂/N defective g-C₃N₄ composite as highly efficient anode catalyst in PEM water electrolysis, *Chem. Eng. J.*, Vol. 419, 129455, 2021.
- [9] Marković S, Stojković Simatović I, Ahmetović S, Veselinović Lj, Stojadinović S, Rac V, et al., Surfactant-assisted microwave processing of ZnO particles: A simple way for designing the surface-to-bulk defect ratio and improving photo(electro)catalytic properties, *RSC Adv.*, Vol. 9, pp. 17165–17178, 2019.
- [10] Aleksić K, Stojković Simatović I, Stanković A, Veselinović Lj, Marković S, Influence of thermal treatment on the photoelectrocatalytic activity of 2ZnO/1RuO₂ composites as photoanode for water splitting, *Sci. Sintering*, 2025.
- [11] Lv, Y, Yao W, Ma X, Pan C, Zong R, Zhu Y, The Surface Oxygen Vacancy Induced Visible Activity and Enhanced UV Activity of a ZnO_{1-x} Photocatalyst. *Catal. Sci. Technol.* 2013, 3 (12), 3136–3146.
- [12] Jin, B.; Wang, D. Strong Violet Emission from Zinc Oxide Dumbbell-like Microrods and Nanowires. *J. Lumin.* 132 (8), 1879–1884, 2012.
- [13] Ahn C. H.; Kim, Y. Y.; Kim, D. C.; Mohanta, S. K., Cho, H. K. A Comparative Analysis of Deep Level Emission in ZnO Layers Deposited by Various Methods. *J. Appl. Phys.* 105 (1), 013502, 2009.

SUMMARY

THE INFLUENCE OF OXYGEN VACANCIES IN ZNO/RUO₂ CRYSTAL STRUCTURE ON THE PHOTOELECTROCATALYTIC EFFICIENCY FOR HYDROGEN PRODUCTION

The development of catalysts for the electrochemical reaction of hydrogen evolution is essential for the improvement of the water electrolysis process and the clean energy transition. Although catalysts from the platinum group are the most effective, their shortage and high-cost limit widespread commercial application. In this study, we developed catalysts in which ruthenium was replaced by more affordable ruthenium dioxide, and its amount was reduced by using abundant zinc oxide. The ZnO/RuO₂ composite was prepared by microwave processing of precipitate and further thermally modified at 300 and 600 °C, in order to examine the influence of oxygen vacancies on (photo)electrocatalytic activity in the water electrolysis reaction. Thermal stability of catalysts was determined by thermo-gravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) technique, while the phase composition and crystal defects were determined by X-ray powder diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) spectroscopy, respectively. Electro- and photoelectrocatalytic activity of the composite toward hydrogen evolution reaction was tested by linear voltammetry in acidic and alkaline electrolyte.

Key Words: hydrogen production, water electrolysis, ZnO, RuO₂, composites, oxygen vacancies