

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

TiO₂ NANOTÜP/CdSe ve CdWO₄ NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK UYGULAMALARI

Zeynep DEMİR

Danışman: Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK

TEZ JÜRİ ÜYELERİ

Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK

Doç. Dr. K. Volkan ÖZDOKUR

Prof. Dr. Mehmet YILMAZ

Prof. Dr. Nurtaç CANPOLAT

DOKTORA TEZİ

ERZİNCAN, 2025

ÖZET

TiO₂ NANOTÜP/CdSe ve CdWO₄ NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK UYGULAMALARI

Zeynep DEMİR

Doktora Tezi, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK

2025, 68 sayfa

Bu çalışmada, TiO₂ nanotüp dizilimleri üzerine CdWO₄ nanorod ve CdSe kaplamaları uygulanarak iki farklı nanokompozit yapı (TCW ve TCS) sentezlenmiştir. TCW kompoziti, hidrotermal yöntemle hazırlanmış; yapısal, morfolojik, optik ve elektrokimyasal özellikleri XRD, XPS, SEM-EDX, UV-Vis difüz yansıma spektroskopisi (UV-Vis DRS), EIS ve fotokimyasal akım ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Rodamin B boyasının UV ve görünür ışık altında fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik bozunma testleri gerçekleştirilmiş; görünür ışıkta %95, UV ışıkta %99 bozunma sağlanmış; klorür iyonları varlığında ise 5 mg/L Rodamin B boyası 17 dakikada tamamen mineralize edilmiştir.

TCS kompozitleri ise farklı CdSe kaplama süreleriyle hazırlanmış; XRD, SEM-EDX ve UV-Vis analizleriyle karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal CO₂ indirgenme performansı döngüsel voltametri yöntemiyle değerlendirilmiş; kaplama süresi arttıkça akım şiddeti ve redoks tepkileri belirginleşmiş; özellikle kırk saniyelik CdSe kaplaması uygulanan örnek yüksek katalitik aktivite göstermiştir. CO₂ gazı uygulaması sonrası oluşan ürünler GC-MS analizine hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, her iki kompozitin çevresel dönüşüm süreçlerinde etkili katalizörler olarak değerlendirilebileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: CdSe, CdWO₄, elektrokimyasal CO₂ indirgenmesi, fotokataliz, fotoelektrokataliz, nanokompozit, TiO₂ nanotüp

ABSTRACT

PREPARATION, CHARACTERIZATION and CATALYTIC APPLICATIONS of TiO₂ NANOTUBE/ CdSe AND CdWO₄ NANOCOMPOSITES

Zeynep DEMİR

Doctoral Thesis, Erzincan Binali Yıldırım University, Institute of Science and
Technology,

Department of Physics

Advisor: Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK

2025, 68 pages

In this study, two distinct nanocomposite structures were synthesized by decorating TiO₂ nanotube arrays with CdWO₄ nanorods and CdSe coatings (TCW and TCS). The TCW composite was prepared via hydrothermal method and characterized using XRD, XPS, SEM-EDX, UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV–Vis DRS), EIS, and photocurrent measurements to evaluate its structural, morphological, optical, and electrochemical properties. Photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation tests of Rhodamine B were conducted under UV and visible light; 95% degradation was achieved under visible light and 99% under UV light. In the presence of chloride ions, complete mineralization of 5 mg/L Rhodamine B occurred within 17 minutes.

TCS composites were synthesis with varying CdSe coating durations and characterized by XRD, SEM-EDX, and UV–Vis DRS analyses. Electrochemical CO₂ reduction performance was evaluated via cyclic voltammetry; increasing the coating time enhanced current response and redox activity, with the sample coated for 40 seconds showing the highest catalytic efficiency. Gas products formed during CO₂ reduction were prepared for GC-MS analysis. The results showed that both composites are promising candidates for catalytic applications in environmental conversion processes.

Keywords: CdSe, CdWO₄, electrochemical CO₂ reduction, photocatalysis, photoelectrocatalysis, nanocomposite, TiO₂ nanotubes

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam süresince bilgi ve tecrübesiyle her aşamada yönlendirmelerini esirgemeyen, değerli katkıları ve desteğiyle çalışmalarımın şekillenmesine yardımcı olan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK’a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel süreçlerin planlanması ve yürütülmesinde bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, laboratuvar çalışmalarında birlikte çalışmaktan büyük mutluluk duyduğum Doç. Dr. Volkan ÖZDOKUR’a katkılarından dolayı teşekkür ederim. Analiz süreçlerinde sağladıkları teknik destek ve yardımları için EBYU/EUTAM çalışanları Aziz GÜNEŞ ve Harun ASLANER’e şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP) tarafından FDK-2023-892 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Bu değerli katkılarından dolayı Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü’ne, YÖK 100/2000 “Mikro ve Nanoteknoloji” Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı kapsamında sağlanan destek için Yükseköğretim Kurulu’na (YÖK) ve doktora sürecim boyunca TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB) 2211-Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı kapsamında sağlanan maddi destek için TÜBİTAK’a içten teşekkür ederim.

Tez sürecinde sabırları, anlayışları ve manevi destekleriyle yanımda olan değerli aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Zeynep DEMİR

Eylül, 2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Araştırmanın Amacı	3
1.2. Araştırmanın Önemi	3
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Fotokataliz	4
2.2. Elektrokataliz.....	7
2.3. Fotoelektrokataliz	9
2.4. Elektrokimyasal Klorür (Cl^-) Oksidasyonu	11
2.5. Elektrokimyasal CO_2 indirgemesi.....	13
2.6. Fotokatalitik Bozunmada Boyar Maddeler ve Rhodamine B'nin Degradasyonu ...	15
2.7. Fotokatalitik Malzemeler.....	17
2.7.1 TiO_2 nanotüplerin yapısı ve fotokatalitik özellikleri	17
2.7.2. Kadmiyum tungstat ($CdWO_4$) yapısı ve fotokatalitik özellikleri	19
2.7.3. Kadmiyum selenid ($CdSe$) yapısı ve fotokatalitik özellikleri	20
3. YÖNTEM	22
3.1. Materyal.....	22
3.2. $TiO_2/CdWO_4$ Nanokompozit Üretimi	22
3.2.1. TiO_2 nanotüplerin üretimi.....	22
3.2.2. $CdWO_4$ nanoçubukların sentezi.....	23
3.3. $TiO_2/CdSe$ Nanokompozit Üretimi	24
3.4. Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları	25
3.5. Cl^- Oksidasyonu Çalışmaları.....	27
3.6. Elektrokimyasal ölçümler.....	27
3.7. Karakterizasyon	27
4. BULGULAR	29

4.1. TiO ₂ /CdWO ₄ Nanokompozitine Ait Bulgular	29
4.1.1. TCW nanokompozitin XRD analizi	29
4.1.2. TCW nanokompozitinin SEM-EDX analizi	30
4.1.3. TCW nanokompozitinin XPS analizi	32
4.1.4. TCW nanokompozitinin elektrokimyasal karakterizasyon	34
4.1.5. TCW nanokompozitinin foto-fiziksel karakterizasyonu	36
4.1.6. TCW nanokompozitinin fotokatalitik bozunma aktivitesi	38
4.1.7. Fotoelektrokimyasal (PEC) çalışmaları	45
4.2. TiO ₂ /CdSe Nanokompozitine Ait Bulgular	49
4.2.1. TCS nanokompozitin XRD analizi	49
4.2.2. TCS nanokompozitinin SEM-EDX analizi	51
4.2.3. TCS nanokompozitin döngüsel voltametri (CV) sonuçları	53
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	58
KAYNAKÇA	60

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Fotoelektrokataliz sürecindeki temel etkinlikler	11
Tablo 2. Elektrokatalitik Cl^- oksidasyonu sürecinde oluşan türler ve özellikleri	13
Tablo 3. Fotokatalitik Uygulamalarda Kullanılan Yarı İletkenlerin Karşılaştırılması	21
Tablo 4. CdWO_4 nanorod sentezi için denenen koşullar	24



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Yalıtkanların, yarı iletkenlerin ve iletkenlerin bant aralığı enerjileri	5
Şekil 2. Yarı iletkenlerin yüzeyinde fotokatalitik reaksiyon sırasında geçici fotokataliz mekanizması	7
Şekil 3. Fotokataliz ve elektrokataliz mekanizmalarının karşılaştırılması	8
Şekil 4. Elektrokataliz mekanizması	9
Şekil 5. Fotoelektrokatalitik mekanizmada taşıyıcı oluşumu, yönlenmesi ve reaktif türlerin etkileşimi	10
Şekil 6. Elektrokimyasal Cl^- oksidasyonu mekanizması	12
Şekil 7. H-hücre sisteminde CO_2 'nin katotta indirgenmesi ve anotta su oksidasyonu süreçleri	14
Şekil 8. RhB'nin fotodegradasyon mekanizması	16
Şekil 9. TiO_2 nanotüplerin yapısı ve enerji bant diyagramı	18
Şekil 10. $CdWO_4$ 'ün kristal yapısı ve enerji bant diyagramı	19
Şekil 11. $CdSe$ 'nin kristal yapısını ve enerji bant diyagramını	20
Şekil 12. Anodizasyon düzeneği ve TiO_2 nanotüplerin oluşum aşamaları.....	23
Şekil 13. $CdWO_4$ nanoçubukların hidrotermal sentezi.....	24
Şekil 14. $TiO_2/CdSe$ nanokompozitinin oluşturulduğu deneysel aşamalar	25
Şekil 15. Fotokatalitik aktivite çalışmaları	26
Şekil 16. Cl^- oksidasyonu çalışmaları	27
Şekil 17. TNA ve TCW'nin XRD spektrumları.....	30
Şekil 18. a) TNA, b) 60000X büyütmede optimum koşullarda sentezlenen TCW'nin SEM görüntüleri	31
Şekil 19. TCW nanokompozitine ait EDX spektrumu	32
Şekil 20. TCW'nin XPS tarama spektrumu	32
Şekil 21. TCW nanokompozitinin a) $Ti2p$, b) $Cd3d$, c) $W4f$ ve d) $O1s$ 'deki XPS spektrumları	33
Şekil 22. TNA ve TWC nanokompozitine ait Elektro empedans Spektrumu	35
Şekil 23. TNA ve TWC'nin görünür ışık altında açık/kapalı fotoakım eğrileri.....	36
Şekil 24. a)UV–VIS Kubelka-Munk çizimleri, b) $F(R)$ çizimi, c) $(F(R)h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre örneklerin bant aralığı enerjileri için çizimi, d) Değerlik Band XPS spektrumları, e) TNA ve TCW'nin PL spektrumları ve f) TCW'nin enerji bandı yapı diyagramı	38

Şekil 25. Farklı pH koşulları ile elde edilen TCW nanokompozitlerinin fotokatalitik bozunmaları	39
Şekil 26. Farklı hidrotermal sıcaklıklarında elde edilen TCW nanokompozitlerinin fotokatalitik bozunmaları	40
Şekil 27. Farklı hidrotermal Prekürsör konsantrasyonlarıyla elde edilen TCW nanokompozitlerinin fotokatalitik bozunmaları	41
Şekil 28. TNA ve TCW'nin UV ışık altındaki fotokatalitik aktivitesi	42
Şekil 29. TNA ve TCW'nin görünür bölge altındaki fotokatalitik aktivitesi	43
Şekil 30. TCW numunesinin 120 dakika boyunca görünür ışık aydınlatması altında 10mM öncül konsantrasyonundaki kararlılığı.....	44
Şekil 31. TCW numunesinin kararlılık testlerinden sonra kaydedilen XRD spektrumu.....	45
Şekil 32. TCW örneklerinin 5 mg.L ⁻¹ RhB çözeltisi üzerindeki bozunma profillerini gösteriyor: a) NaCl varlığında, b) NaCl bulunmayan ortamda; c) uygulanan gerilim, d) ortam pH'sı gibi parametrelerin PEC performansa etkisi	46
Şekil 33. TCW örneklerinin 5 mg L ⁻¹ RhB çözeltisi içerisinde; a) UV ışık altında, b) görünür ışık altında PEC performansı	48
Şekil 34. a) Optimum koşullar altında gerçekleştirilen on ardışık döngü sonunda TCW örneklerinin PEC performansındaki değişimi, b) Optimum koşullar altında gerçekleştirilen on ardışık döngü sonrası kaydedilen XRD desenleri.....	49
Şekil 35. TiO ₂ /CdSe'e ait XRD grafikleri	51
Şekil 36. a) TiO ₂ nanotüplerin yüzey morfolojisi; b–e) sırasıyla 40, 30, 20 ve 10 saniyelik Cd kaplamalı TCS örneklerinin yüzey morfolojileri; f) TCS örneğine ait EDX spektrumu ve elementel analiz tablosu.....	52
Şekil 37. a) TiO ₂ nanotüplerin çap ölçümleri; b) CdSe kaplamalı tüplerin çap ölçümleri.	53
Şekil 38. TiO ₂ nanotüp altlığına ait zemin voltametri eğrisi.	54
Şekil 39. a) TCS-10, b) TCS-20, c) TCS-30, ve d) TCS-40 örneğine ait zemin ve CO ₂ indirgenmesi sonrası voltametri eğrileri.	55
Şekil 40. TCS-10, TCS-20, TCS-30 ve TCS-40 örneklerine ait CO ₂ indirgenmesi sonrası voltametri eğrilerinin karşılaştırmalı analizi.....	56
Şekil 41. TCS nanokompozitin elektro CO ₂ indirgemesi sonrası GC-MS sonuçları.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

h ν	Foton enerjisi
E _g	Bant aralığı enerjisi
CB	İletkenlik bandı
VB	Değerlik bandı (Valence Band)
e ⁻	Elektron
h ⁺	Boşluk (pozitif yük taşıyıcısı)
•OH	Hidroksil radikali
•O ₂ ⁻	Süperoksit anyon radikali
Δ	Yeniden birleşme sonucu açığa çıkan enerji
V	Voltaj, harici potansiyel
pH	Hidrojen iyonu derişimi (asitlik/bazlık ölçüsü)
CO ₂ RR	Elektrokimyasal Karbondioksit İndirgenmesi
CV	Kristal Menekşe
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometrisi
GO	Grafen Oksit
MB	Metilen Mavisi
MO	Metil Portakal
PEC	Fotoelektrokimyasal Kataliz
PL	Fotoluminesans Spektroskopisi
RhB	Rhodamine B
SEM-EDX	Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
TCS	TiO ₂ /CdSe Nanokompozit
TCW	TiO ₂ /CdWO ₄ Nanokompozit
TNA	TiO ₂ Nanotüp Dizisi
UV DSR	UV-Vis Dağılık Yansıma Spektroskopisi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

1. GİRİŞ

Günümüzde hızla artan enerji ihtiyacı ve buna paralel olarak büyüyen çevresel sorunlar, sürdürülebilir enerji üretimi ve çevre dostu teknolojilerin geliştirilmesini zorunlu hale getirmiştir. Nüfus artışı, sanayileşme ve kentleşme, enerji tüketiminin her geçen yıl yükselmesine neden olmakta ve bu durum fosil yakıt kullanımına olan bağımlılığı artırmaktadır. Fosil yakıtların yoğun olarak kullanılması, yalnızca enerji güvenliği açısından değil, aynı zamanda iklim değişiklikleri, sera gazı emisyonlarının yükselmesi ve ekosistemlerde geri dönüşü zor tahribatlar gibi olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Bu nedenle, fosil yakıtların yerine geçebilecek yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması ve çevresel kirlilikle mücadele edecek yeni malzemelerin geliştirilmesi, bilimsel araştırmaların öncelikli konuları arasında yer almaktadır (Li vd., 2024; Ochedi vd., 2021; Zakir vd., 2023).

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, temiz ve tükenmez doğası sayesinde öne çıkmaktadır. Güneş enerjisinin doğrudan veya dolaylı yollarla enerji üretiminde kullanılması, ekonomik ve çevresel açıdan önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu enerji kaynağından maksimum verim elde edebilmek için geliştirilen fotokatalitik süreçler, son yıllarda çevre mühendisliği, enerji dönüşümü ve atık su arıtımı gibi çok farklı alanlarda yoğun olarak araştırılmaktadır. Fotokataliz, ışık enerjisinin kimyasal reaksiyonları başlatmak amacıyla kullanıldığı bir süreçtir ve özellikle suyun parçalanmasıyla hidrojen üretimi, karbondioksit indirgenmesi ve zararlı organik kirleticilerin giderilmesi gibi uygulamalarda kritik bir rol oynamaktadır (Ren vd., 2021; Dionysiou vd., 2022; Zakir vd., 2023).

Fotokatalitik süreçlerde kullanılan malzemelerin yapısal ve elektronik özellikleri, sürecin verimliliğini doğrudan etkilemektedir. Bu bağlamda titanyum dioksit (TiO_2), sahip olduğu kimyasal kararlılık, düşük maliyet, biyouyumluluk ve güçlü oksidatif kapasite gibi avantajlar nedeniyle uzun yıllardır en çok araştırılan fotokatalizörlerden biri olmuştur. TiO_2 , ultraviyole ışık altında yüksek etkinlik göstermesine karşın, görünür ışık bölgesinde sınırlı aktiviteye sahiptir. Bunun nedeni, TiO_2 'nin elektronik yapısının yalnızca yüksek enerjili fotonlarla uyarılabilmesidir. Bu durum, güneş ışığının büyük bir kısmının doğrudan değerlendirilememesi anlamına gelir. Dolayısıyla, görünür ışık altında etkinliği artırılmış yeni malzemelerin tasarlanması, fotokatalitik sistemlerin ekonomik ve sürdürülebilir bir şekilde çalışması için kritik bir hedeftir (Lee vd., 2020; Wang vd., 2020; Gayen vd., 2024).

TiO₂'nin görünür ışıktaki etkinliğini artırmak amacıyla farklı stratejiler geliştirilmiştir. Bunlar arasında metal iyonları ile katkılama, yüzey modifikasyonu ve heteroyapı tasarımı gibi yöntemler yer almaktadır. Özellikle farklı yarı iletkenlerle oluşturulan kompozit yapılar, son yıllarda dikkat çekici sonuçlar vermiştir. Bu yöntemlerde, TiO₂ başka bir malzeme ile birleştirilerek bant yapısında değişiklik sağlanmakta, böylece görünür ışık fotonlarının da etkin bir şekilde kullanılabilmesi hedeflenmektedir. Ayrıca, bu kompozitler yük taşıma kapasitesini artırarak elektron-boşluk çiftlerinin hızlı rekombinasyonunu azaltmakta ve genel fotokatalitik verimliliği yükseltmektedir. CdS, ZnO, WO₃, g-C₃N₄ ve karbon bazlı yapılar, TiO₂ ile birlikte sıklıkla incelenen malzemeler arasında yer almaktadır. Bu çeşitlilik, fotokatalitik süreçlerin hem çevresel arıtım hem de enerji dönüşümü gibi farklı hedeflere yönelik olarak özelleştirilebilmesini mümkün kılmaktadır (Acharya vd., 2020; Cui vd., 2017; Ghamarpoor vd., 2024; Samuel vd., 2024).

Elektrokimyasal anodizasyon yöntemiyle sentezlenen TiO₂ nanotüpler (TiO₂ TNA), düzenli yapıları, yüksek yüzey alanları ve gelişmiş yük transfer özellikleri sayesinde geleneksel TiO₂ partiküllerine göre daha avantajlıdır. Bu nanotüplerin farklı yarı iletkenlerle birleştirilmesi, görünür ışık altında etkinliği artırmanın yanı sıra, çeşitli uygulamalarda spesifik performans iyileştirmeleri sağlamaktadır. Bu tez çalışmasında incelenen iki farklı kompozit yapı olan TiO₂/CdWO₄ ve TiO₂/CdSe, bu yaklaşımın örnekleridir. TiO₂/CdWO₄ kompoziti, özellikle Rhodamine B (RhB) bozunması ve elektrokimyasal Cl⁻ oksidasyonu süreçlerinde yüksek verimlilik sağlamıştır. Ayrıca CO₂ indirgenmesi çalışmalarında da test edilmiş, ancak uzun süreli kullanımlarda yüzey bozulmalarına neden olduğundan bu alandaki çalışmalara devam edilmemiştir.

TiO₂/CdSe kompoziti ise özellikle karbondioksit indirgenmesi (CO₂RR) uygulamalarında etkinlik göstermiştir. RhB bozunması için de test edilmesine rağmen TiO₂/CdWO₄ kadar yüksek bir verim elde edilememiştir. Bu durum, kompozit yapının performansının büyük ölçüde kullanılan malzemenin elektronik özelliklerine, kristal yapısına ve hedeflenen uygulamaya uygunluğuna bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, iki farklı kompozitin farklı koşullar altındaki davranışlarının incelenmesi, fotokatalizör tasarımında hangi parametrelerin kritik olduğunu anlamak açısından değerli bilgiler sunmaktadır.

Sonuç olarak, TiO₂ tabanlı kompozitleri, yalnızca laboratuvar ölçeğinde fotokatalitik etkinliği artırmaya yönelik araştırmalar için değil, aynı zamanda endüstriyel ölçekli çevresel iyileştirme ve enerji dönüşümü uygulamalarına yönelik çözümler geliştirmek için de önemli bir potansiyele

sahiptir. Bu tez çalışmasında geliştirilen $\text{TiO}_2/\text{CdWO}_4$ ve TiO_2/CdSe kompozitleri, farklı uygulamalardaki performanslarının karşılaştırılması yoluyla, görünür ışık altında yüksek verimlilik sağlayan yeni nesil fotokatalizörlerin geliştirilmesine katkı sunmaktadır.

1.1. Araştırmanın Amacı

Bu araştırmanın temel amacı, elektrokimyasal anodizasyon yöntemiyle sentezlenen TiO_2 nanotüplerin CdWO_4 ve CdSe yarı iletkenleri ile birleştirilmesiyle oluşturulan kompozit yapıların, farklı fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal uygulamalardaki performanslarının detaylı olarak incelenmesidir. Çalışmada, $\text{TiO}_2/\text{CdWO}_4$ kompozitinin RhB bozunması ve elektrokimyasal Cl^- oksidasyonu süreçlerindeki verimliliği, TiO_2/CdSe kompozitinin ise CO_2 indirgenmesindeki etkinliği araştırılmıştır. Ayrıca, TiO_2/CdSe kompoziti RhB bozunması için de test edilmiş, ancak $\text{TiO}_2/\text{CdWO}_4$ kadar başarılı sonuçlar elde edilememiştir. Aynı şekilde, $\text{TiO}_2/\text{CdWO}_4$ kompoziti CO_2 indirgenmesinde değerlendirilmiş, fakat yüzey kararlılığı yetersiz kaldığı için bu alandaki çalışmalara devam edilmemiştir. Bu kapsamda, çalışmanın amacı yalnızca bu iki kompozitin performanslarının ortaya konulması değil, aynı zamanda farklı uygulama alanlarına yönelik fotokatalizör tasarımına bilimsel bir temel sağlamaktır.

1.2. Araştırmanın Önemi

Bu çalışma, fotokataliz ve fotoelektrokataliz alanlarında malzeme geliştirme stratejilerine özgün bir katkı sunmaktadır. Çevresel kirlilik ve artan enerji ihtiyacı, yeni nesil fotokatalizörlerin geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir. TiO_2 tabanlı kompozitlerin farklı uygulama alanlarında karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi, bu malzemelerin tasarımında hangi özelliklerin kritik olduğuna dair değerli bilgiler sağlamaktadır. Özellikle RhB bozunması, elektrokimyasal Cl^- oksidasyonu ve CO_2 indirgenmesi gibi birbirinden farklı süreçlerde elde edilen sonuçlar, görünür ışık altında çalışan fotokatalizörlerin endüstriyel ölçekte kullanım potansiyelini ortaya koymaktadır. Elde edilen bulguların, yalnızca akademik araştırmalara değil, aynı zamanda sürdürülebilir çevre ve enerji teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik uygulamalara da ışık tutması beklenmektedir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Kataliz, kimyasal reaksiyonların hızını artıran, ancak reaksiyon sonunda kendisi tüketilmeyen veya kalıcı bir değişime uğramayan bir süreç olarak tanımlanmaktadır. Bu mekanizma, enerji verimliliği sağlaması ve çevresel etkileri azaltması nedeniyle modern kimya, malzeme bilimi ve endüstriyel uygulamalar açısından büyük önem taşımaktadır. Katalizörler, enerji tüketimini ve atık oluşumunu azaltarak sürdürülebilir üretim süreçlerine katkıda bulunurken, aynı zamanda kirletici ve toksik bileşiklerin giderilmesinde etkin rol oynamaktadır. Özellikle son yıllarda çevresel kirlilik, iklim değişikliği ve temiz enerji ihtiyacının giderek artması, ileri katalitik teknolojilerin geliştirilmesine olan ilgiyi önemli ölçüde artırmıştır. Bu bağlamda, fotokataliz, elektrokataliz ve fotoelektrokataliz gibi ışık veya elektrik enerjisi ile etkinleştirilen katalitik süreçler, çevresel kirleticilerin giderilmesi ve enerji dönüşüm teknolojilerinde ön plana çıkmaktadır. Ayrıca CO₂ indirgenmesi ve Cl⁻ oksidasyonu gibi elektrokimyasal süreçler hem sera gazı emisyonlarının azaltılmasında hem de atık su arıtımında yenilikçi yaklaşımlar sunarak katalizin geniş uygulama alanlarını temsil etmektedir (Wang vd., 2019; Goodarzi vd., 2023).

2.1. Fotokataliz

Tarihsel süreçte insanlık, günlük yaşamda karşılaşılan karmaşık problemlere doğadan ilham alarak çözümler geliştirmiştir. Benzer şekilde, doğal fotosentez süreci güneş radyasyonunu kullanarak çeşitli kimyasal yolları yönlendirir. Bu bağlamda, fotokataliz; güneş enerjisini toplamak ve dönüştürmek suretiyle farklı uygulamalarda zorlu sentetik dönüşümleri kolaylaştıran, doğadan esinlenmiş bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır (Yang vd., 2018). 1972 yılında Fujishima ve Honda, ultraviyole (UV) ışınımı altında suyun parçalanmasını gerçekleştirerek fotokataliz kavramını ilk kez rapor etmişlerdir. Bu çalışmadan sonra fotokataliz alanındaki araştırmalar hızlı bir artış göstermiştir.

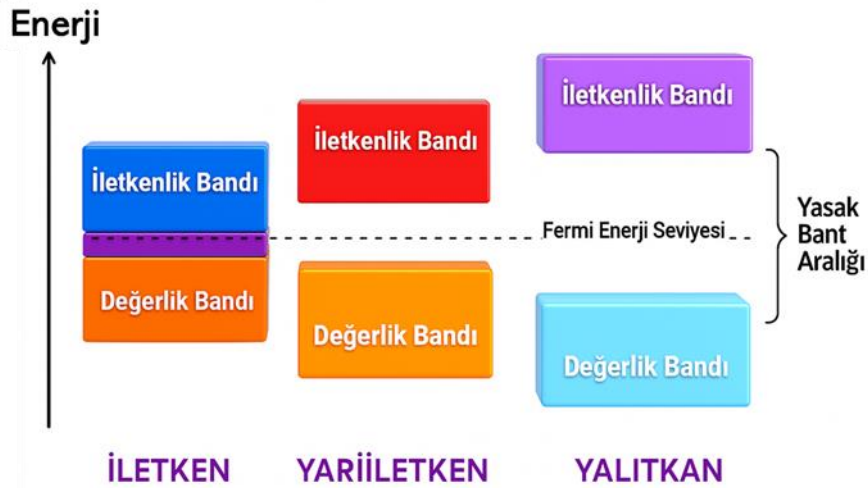
Fotokataliz terimi iki kelimeden oluşur: foto ve kataliz. Foto, "ışık" anlamına gelirken, kataliz, bir maddenin, sonunda değişmeden, tepkime maddelerinin dönüşümü yoluyla bir kimyasal reaksiyonun hızını değiştirmeye katıldığı süreçtir (Ahmed vd., 2022; Dionysiou vd., 2022).

Son yıllarda Fe₂O₃, TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃ ve CeO₂ gibi metal oksitler; yüksek fotokatalitik aktiviteleri, düşük maliyetleri, kimyasal kararlılıkları, toksik olmamaları ve kimyasal eylemsizlikleri nedeniyle temel araştırmalar ve pratik uygulamalarda en çok tercih edilen malzemeler arasında yer almaktadır. Bu özellikleri, söz konusu malzemeleri su ve hava arıtımı,

sterilizasyon, hidrojen üretimi gibi çevresel ve enerji temelli uygulamalar için son derece uygun hale getirmektedir (D. Chen vd., 2020; Ahmed vd., 2022; Li vd., 2024).

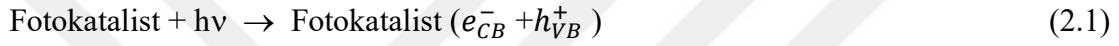
Genel olarak fotokatalizörler; kirli suyun ve havanın arıtılmasında, kendi kendini temizleyen cam ve fayans üretiminde, ayrıca ışık sayesinde yüzeyin suyu tamamen çekme özelliğine sahip malzemelerle kaplanmış yüzeylerin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, kimyasal katkılama (doping) ve fiziksel iyon implantasyonu gibi yöntemlerle metal ve metal olmayan katkı elementlerinin az miktarda eklenmesiyle, görünür ışığa duyarlı fotokatalizörler geliştirilmesine yönelik önemli çalışmalar yapılmaktadır. Bu sayede yalnızca UV bölgesinde değil, görünür ışık bölgesinde de ışığı absorplayabilen, dolayısıyla doğal güneş ışığı altında etkili bir şekilde işlev görebilen fotokatalizörlerin sentezi mümkün hale gelmektedir (Wang vd., 2022).

Fotokatalizör (CdS, ZnS, TiO₂, ZnO, SnO₂, CeO₂ vb.) uygun ışığı emdiğinde, sırasıyla iletkenlik bandı (CB) ve değerlik bandında (VB) elektron-boşluk çiftleri (e⁻/h⁺) üretir. Yarı iletkenlerin değerlik bandındaki elektronlar ışıkla ışınlandıklarında uyarılırlar. Bu uyarılmış elektronun aşırı enerjisi, elektronu yarı iletkenlerin iletkenlik bandına yükseltir, dolayısıyla pozitif boşluk (h⁺) ve negatif elektron (e⁻) çiftleri yaratır. Bu aşamaya yarı iletkenin ‘foto-uyarılma’ durumu denir. VB ve CB arasındaki enerji farkına ‘bant aralığı’ enerjisi (E_g) denir (Yang vd., 2018).

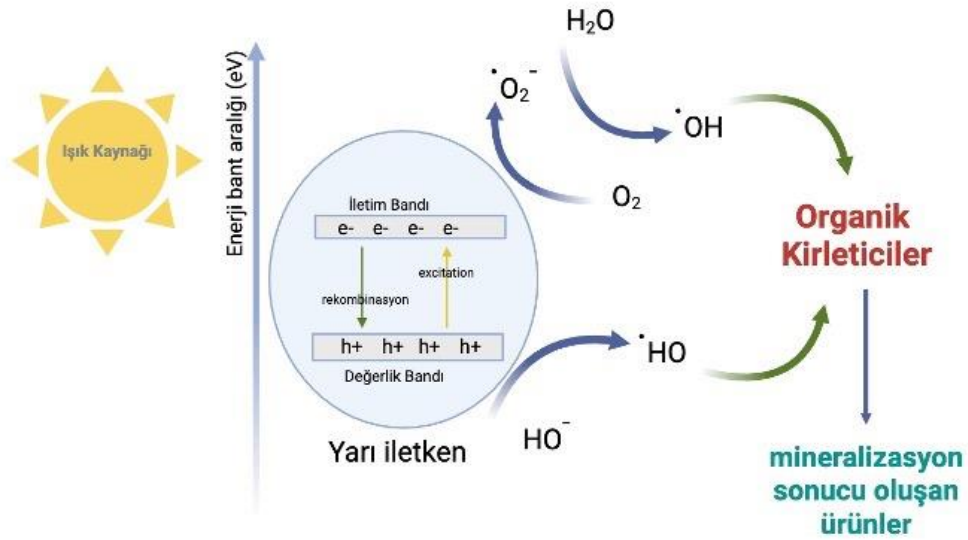


Şekil 1. Yalıtkanların, yarı iletkenlerin ve iletkenlerin bant aralığı enerjileri

Yarı iletken fotokatalizörlerinin fotoaktivasyonu, enerjileri ($h\nu$) bant aralığı enerjisinden (E_g) daha büyük olan fotonlar (ışık) tarafından elektronik olarak uyarılmasına dayanır. Elektronlar uyarımdan sonra göç ederek VB'de boşluklar (h^+) oluşturur ve CB'de yüksek elektron yoğunluklu bölgeler (e^-) oluşturur. Bu boşluklar pH'a bağlıdır ve doymuş bir kalomel elektroduna karşı ölçülen +2,0 ile +3,5 V aralığında yüksek pozitif elektrokimyasal potansiyellere sahiptir. Bu potansiyel, yarı iletken fotokatalizörlerin yüzeyine adsorbe edilen su moleküllerinden hidroksil radikalleri ($\cdot OH$) üretmek için yeterince pozitifdir [Denklemler (2.1), (2.2), (2.3)]. Fotokatalitik verimlilik, e^-/h^+ çiftlerinin oluşumu ile bu çiftlerin yarı iletken fotokatalizör yüzeylerinde (Denklem (2.4)) yeniden birleşmesi arasındaki rekabete bağlıdır (Ni vd, 2007).



Oluşan boşlukların neden olduğu oksidasyon reaksiyonları VB'de meydana gelse de CB'ye aktarılan elektronlar gaz halindeki hidrojenin oluşumu ve süperoksit anyon radikalleri ($\cdot O_2$) gibi diğer önemli oksitleyici türlerin oluşumu gibi indirgeme reaksiyonlarından sorumludur. Kalkojenitler ve metal oksitler gibi yarı iletkenler söz konusu olduğunda E_g sırasıyla 1,8-2,7 ve 3-3,40 eV arasındadır (Xu vd., 2018; Ding vd., 2020). Tüm prosedür Şekil 2'de şematik olarak gösterilmiştir.

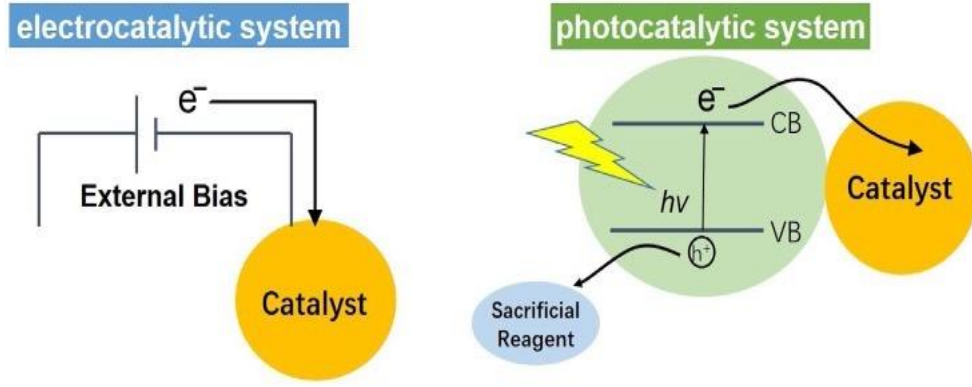


Şekil 2. Yarı iletkenlerin yüzeyinde fotokatalitik reaksiyon sırasında geçici fotokataliz mekanizması

2.2. Elektrokataliz

Elektrokataliz, harici bir elektriksel potansiyelin uygulanmasıyla elektrot yüzeyinde redoks reaksiyonlarının başlatıldığı bir süreçtir. Bu yöntemde enerji girdisi yalnızca elektriksel potansiyelden sağlanır; ışık veya foton temelli herhangi bir dış uyaran bulunmaz. Taşıyıcıların oluşumu ve hareketi, kullanılan yarı iletken malzemenin bant yapısına bağlıdır. Uygulanan potansiyel ile değerlik bandındaki (VB) elektronlar iletkenlik bandına (CB) taşınarak yüzeyde oksidatif veya indirgen reaksiyonların gerçekleşmesini sağlar (Alfonso vd., 2018; Mesa vd., 2022). Bu özellik sayesinde sistem, klasik fotokatalitik yaklaşımlardan ayrılır ve ışık bağımsız, kararlı bir redoks ortamı sağlar.

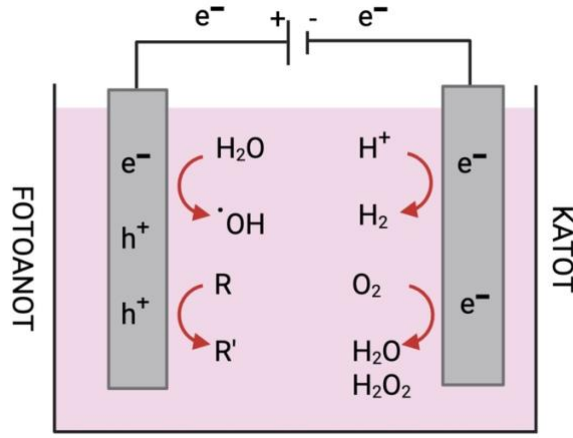
Her iki süreç de yarı iletkenlerin bant yapısına dayanmasına rağmen, taşıyıcı oluşum mekanizması açısından farklılık göstermektedir. Fotokatalizde taşıyıcılar ışık enerjisi ile uyarılırken, elektrokatalizde bu işlev harici potansiyel tarafından sağlanır. Bu temel fark, elektrokatalitik sistemlerin ışık bağımlılığını ortadan kaldırarak daha kontrollü, sürdürülebilir ve kesintisiz bir tepkime ortamı oluşturmaya olanak tanır (Cai vd., 2019; Guo, 2021; Jarju vd., 2021).



Şekil 3. Fotokataliz ve elektrokataliz mekanizmalarının karşılaştırılması (Wang vd., 2019)

Elektrokatalitik sistemlerde yalnızca elektrot yüzeyinde gerçekleşen doğrudan redoks reaksiyonları değil, aynı zamanda çözeltide oluşan aktif oksidatif türlerle ilerleyen dolaylı mekanizmalar da etkilidir. Anot bölgesinde uygulanan potansiyel altında hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$), ozon (O_3), hipoklorit (OCl^-) gibi türler oluşur. Bu reaktif türler, çözeltide bulunan organik kirleticilerle etkileşerek oksidatif parçalanmayı başlatır. Böylece sistem hem doğrudan elektron transferine hem de kimyasal ara türlerin katkısıyla çalışan çift mekanizmalı bir yapıya dönüşür (Martínez vd., 2006).

Yarıiletken destekli anotlar, bu sistemlerde yüksek kararlılık, geniş elektrokimyasal pencere ve düşük rekombinasyon oranı sağlamak amacıyla kullanılır. TiO_2 , ZnO gibi metal oksit temelli anotlar, yük taşıyıcılarının yüzeye taşınmasında ve tepkimeye katılımında etkin rol oynar. Elektrolit çözeltisinde bulunan Cl^- , SO_4^{2-} ve NO_3^- gibi iyonlar, anot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar aracılığıyla daha reaktif türevlerine dönüşerek dolaylı oksidasyonu mümkün kılar (Wang vd., 2020). Bu yapı, klasik elektrokataliz tanımını aşarak sistemi ileri oksidasyon tekniklerine yapısal olarak yaklaştırır.



Şekil 4. Elektrokataliz mekanizması

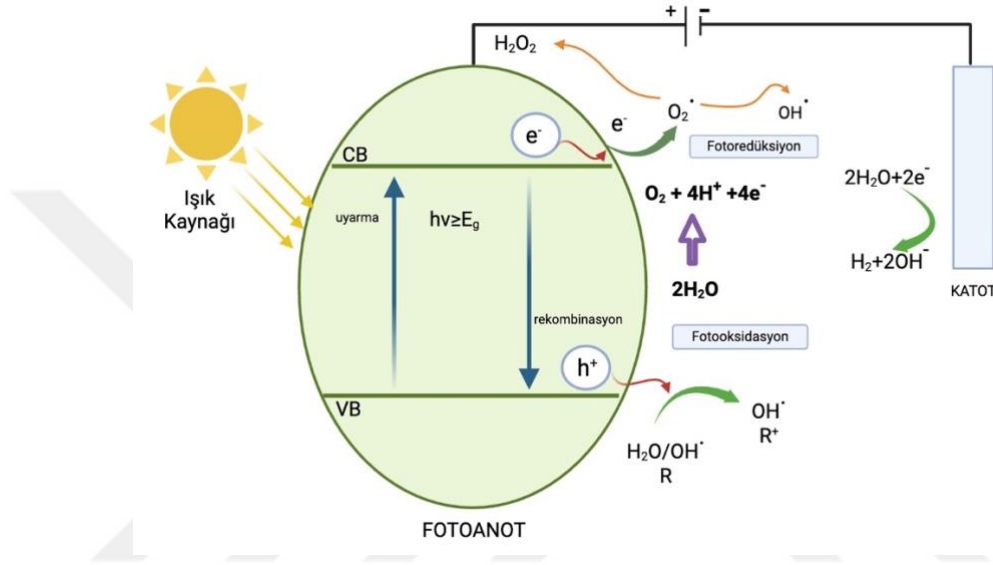
Sistemin genel başarısı; yarıiletken malzemenin bant yapısı, uygulanan potansiyelin uygunluğu, taşıyıcı ömrü, yüzey morfolojisi ve elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen etkileşimlerle doğrudan ilişkilidir. Işık bağımlılığı bulunmadığı için çevresel koşullardan daha az etkilenir ve kesintisiz işlem avantajı sunar. Elektrokatalitik yaklaşım, bu çok yönlü yapısıyla enerji üretimi ve çevresel kirleticilerin giderimi gibi alanlarda etkin çözümler sunar (Fan vd., 2024).

2.3. Fotoelektrokataliz

Fotoelektrokataliz (PEC), fotokataliz ve elektrokataliz süreçlerinin sinerjik bir şekilde bir araya getirildiği hibrit bir ileri oksidasyon yöntemidir. Bu sistemlerde, yarıiletken karakterdeki bir anot malzemesi hem ışık ile uyarılır hem de eşzamanlı olarak harici bir elektriksel potansiyele maruz bırakılır. Bu sayede, tek başına fotokataliz ya da elektrokataliz ile elde edilebilecek taşıyıcı oluşum ve transfer mekanizmalarından çok daha etkin bir yapıya ulaşılır. Işık etkisi ile yarıiletkenin değerlik bandındaki elektronlar iletken banda geçerek ' e^-/h^+ ' çiftleri oluşturur. Oluşan bu taşıyıcılar, harici potansiyelin etkisiyle hızla yüzeye yönlendirilir ve bu durum, yüzey reaksiyonlarının daha seçici ve hızlı gerçekleşmesine olanak tanır. Işık olmaksızın elde edilen taşıyıcılar da eşzamanlı olarak devreye girerek sistemi çift uyarılı bir mekanizmaya dönüştürür (Zheng vd., 2014; Gao vd., 2022).

Fotokatalitik sistemlerin sınırlayıcı faktörlerinden biri olan taşıyıcı rekombinasyonu, fotoelektrokataliz sistemlerinde ciddi oranda bastırılır. Harici potansiyelin sağladığı elektriksel alan, e^- ve h^+ çiftlerinin ayrılmasını kolaylaştırır ve bu sayede taşıyıcıların yüzeydeki redoks tepkimelerine katılımı artar. Aynı zamanda, yarıiletken malzemenin bant yapısına uygun bir

potansiyel uygulandığında, sistemde oluşan taşıyıcıların ömrü uzatılır ve yüzeyde oluşan aktif türlerin süresi boyunca sistemde kalma olasılığı artar. Bu etki, özellikle görünür veya UV bölgesinde ışık absorbe edebilen $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, ZnO/WO_3 , BiVO_4/rGO gibi heteroyapılı kompozit malzemelerde çok daha belirgindir. Bu tür yapılar hem ışık absorpsiyon aralığını genişletmekte hem de taşıyıcı ayrışmasını destekleyen ara yüzeyler oluşturarak sistemin genel verimliliğini artırmaktadır (Ochedi vd., 2021).



Şekil 5. Fotoelektrokatalitik mekanizmada taşıyıcı oluşumu, yönlenmesi ve reaktif türlerin etkileşimi

Fotoelektrokataliz sistemlerinde sadece anot yüzeyinde gerçekleşen redoks reaksiyonları değil, aynı zamanda çözelti ortamında oluşan aktif oksidan türlerin katkısıyla dolaylı oksidasyon süreçleri de gerçekleşir. Işık etkisiyle oluşan boşlukların (h^+) oksijen ya da su molekülleri ile etkileşmesi sonucunda $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2$ gibi radikal türler oluşur. Bu türler, organik kirleticilerin parçalanmasına doğrudan katkıda bulunur. Benzer şekilde, uygulanan potansiyel yardımıyla elektrot yüzeyinde oluşan elektronlar da indirgeme süreçlerinde çözeltideki türlerle etkileşerek reaktif oksidatif ortamı zenginleştirir. Böylece hem yüzey tepkimeleri hem de çözelti içi kimyasal süreçler, sistemin genel bozunma verimini artıran çoklu yollardan işletilmiş olur (Zarei vd., 2017; Arotiba vd., 2020; Xue vd., 2021;)

Tablo 1. Fotoelektrokataliz sürecindeki temel etkinlikler

Süreç Bileşeni	İşlevi
UV/Görünür Işık	Yarıiletkeni uyarak e^-/h^+ çiftlerinin oluşmasını sağlar
Harici Potansiyel	Taşıyıcıların ayrışmasını ve yönlendirilmesini destekler
Yarıiletken Anot	Reaksiyonların gerçekleştiği yüzey
e^- Taşıyıcıları	Katoda yönelerek redüksiyon sağlar
h^+ Taşıyıcıları	Anot yüzeyinde oksidatif tepkimelere neden olur
Aktif Türler ($\cdot OH$, $\cdot O_2^-$)	Organik kirleticilerin parçalanmasını sağlar

Ayrıca, fotoelektrokatalitik sistemlerin çevresel ve enerji uygulamaları açısından önemli avantajları bulunmaktadır. Özellikle farmasötik atıklar, pestisit kalıntıları ve boyar madde içeren kompleks organik kirleticilerin giderimi gibi alanlarda, klasik tekli oksidasyon yaklaşımlarına göre çok daha kısa sürede yüksek bozunma oranları sunabilmektedir. Kompozit bazlı elektrotlar kullanılarak hazırlanan sistemlerde örneğin $BiVO_4/rGO$ anot yapısı görünür ışığı etkin şekilde kullanırken, aynı anda uygulanan potansiyel ile taşıyıcıların dinamiğini optimize etmektedir. Böylece sadece fotonik değil, elektrokinetik katkı ile hibrit bir arıtım sürecine olanak tanır (An vd., 2023).

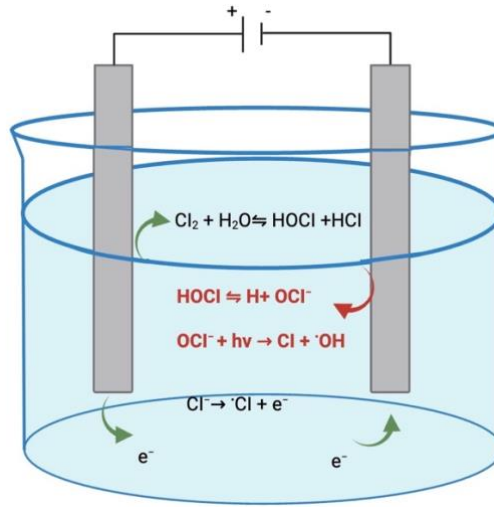
2.4. Elektrokimyasal Klorür (Cl^-) Oksidasyonu

Elektrokimyasal klorür (Cl^-) oksidasyonu, iyonik ortamda klorür iyonlarının harici bir potansiyel etkisiyle anot yüzeyinde yükseltgenerek reaktif oksidan türlere dönüştüğü elektrooksidatif bir süreçtir. Bu yöntem, ileri oksidasyon teknolojileri (AOT) içerisinde önemli bir yer tutar ve özellikle moleküler klor (Cl_2), hipokloröz asit ($HOCl$) ve hipoklorit iyonu (OCl^-) gibi oksidatif türlerin kontrollü üretimini sağlar.

Bu süreçte sistemin temelini, uygulanan potansiyelin şiddeti, elektrot malzemesinin karakteri ve çözeltideki klorür derişimi belirler. Elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibi ilerlemektedir:



Denklem 2.5'te, Cl^- iyonları uygulanan potansiyel etkisiyle anot yüzeyinde elektron kaybederek klor radikaline ($\cdot\text{Cl}$) dönüşmektedir. Denklem 2.6'de bu radikaller çiftleşerek moleküler klor (Cl_2) oluşturur. Denklem 2.7 ve 2.8'te Cl_2 'nin suda HOCl 'ye, ardından pH'a bağlı olarak OCl^- 'e dönüşümü gösterilmiştir. Denklem 2.9 ve 2.10'da ise ışık varlığında HOCl ve OCl^- türlerinin fotoliz yoluyla radikallere ayrıştığı görülmektedir.



Şekil 6. Elektrokimyasal Cl^- oksidasyonu mekanizması

Cl^- iyonları anot yüzeyinde elektron kaybederek Cl_2 'ye dönüşür. Cl_2 , çözeltide HOCl ve OCl^- gibi aktif oksidanlara dönüşür. Işık varlığında bu türlerin parçalanmasıyla reaktif radikaller ($\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{OH}$) oluşur (Ma vd., 2023).

Tablo 2. Elektrokatalitik Cl^- oksidasyonu sürecinde oluşan türler ve özellikleri

Tür	Oluşum Reaksiyonu	Oksidatif Güç	Etki Mekanizması
Cl_2	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	Yüksek	Suda HOCl üretimi
HOCl	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{HCl}$	Çok Yüksek	Doğrudan oksidasyon, radikal üretimi
OCl^-	$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCl}^-$	Orta	pH> 7’de baskın, dolaylı oksidasyon
$\cdot\text{Cl} / \cdot\text{OH}$	$\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{OH}$	Çok Yüksek	Radikal aracılı bozunma

2.5. Elektrokimyasal CO_2 indirgemesi

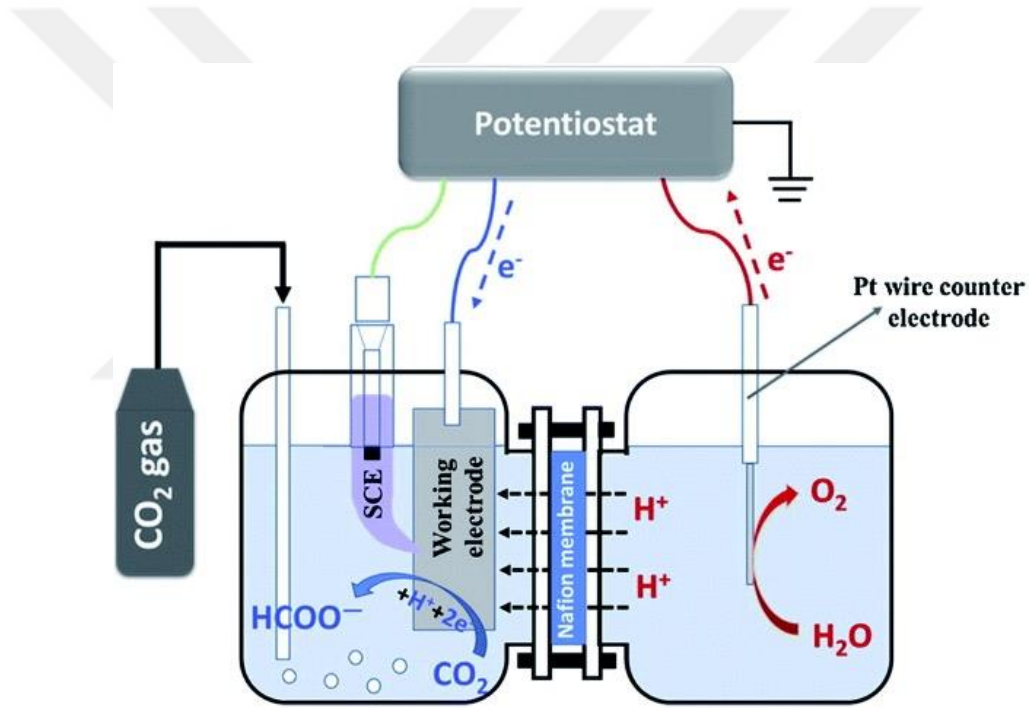
Elektrokimyasal karbondioksit indirgenmesi (CO_2RR), atmosferdeki CO_2 ’nin elektrik enerjisi yardımıyla daha düşük oksidasyon basamağına sahip kimyasal ürünlere dönüştürülmesini sağlayan çevre dostu bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. Bu süreç, sürdürülebilir yakıt üretimi açısından stratejik bir çözüm olarak görülmekte ve karbon döngüsünün yeniden yapılandırılmasına katkı sağlayabileceği düşünülmektedir (Bagger vd., 2017).

Bu teknolojinin tarihsel gelişimi, 20. yüzyılın ortalarına kadar uzanmaktadır. Özellikle 1980’li yıllarda Hori ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen araştırmalarda, bakır elektrotlar kullanılarak CO_2 ’nin elektrokimyasal indirgenmesi sağlanmış ve ilk kez hidrokarbon ürünlerinin oluşumu gözlemlenmiştir. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda ise farklı metal elektrotların ürün seçiciliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu araştırmalar sonucunda, özellikle Zn, Ag ve Au gibi metallerin CO üretiminde yüksek verimlilik sağladığı ortaya konmuştur (Kumar vd., 2016).

CO_2RR reaksiyonları genellikle sulu elektrolit ortamında yürütülmektedir. Bu ortamda çoğunlukla KHCO_3 ve NaHCO_3 gibi bikarbonat çözeltileri tercih edilmektedir çünkü bu tuzlar hem tamponlama kapasiteleri hem de CO_2 çözünürlüğü açısından avantaj sunmaktadır. Düşük konsantrasyonlu KHCO_3 çözeltilerinin, CO_2 indirgenme verimliliğini artırdığı belirlenmiştir. Öte yandan, NaHCO_3 çözeltilerinin ise farklı elektrot malzemeleriyle birlikte ürün dağılımı üzerinde etkili olduğu saptanmıştır. Bunlara ek olarak, fosfat tamponları (örneğin

$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ reaksiyon ortamının pH değerini kontrol etmek amacıyla kullanılmakta ve özellikle formik asit gibi ürünlerin seçiciliğini artırmada önemli rol oynamaktadır. Ayrıca, iyonik sıvılar ve düşük sıcaklıkta sıvılaşılan özel çözeltiler, CO_2 çözünürlüğünü artırmak ve karbon-karbon bağlarının oluşumunu kolaylaştırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu tür çözeltiler, özellikle C_2^+ ürünlerinin (etanol, etilen vb.) seçici üretiminde önemli avantajlar sağlamaktadır (Mohammed vd., 2021; Lin vd., 2022).

Elektrokimyasal CO_2RR sistemleri genellikle üç elektrotlu hücrelerde gerçekleştirilmektedir. Bu sistemlerde, katot bölgesine CO_2 gazı yönlendirilmekte ve katalizör kaplı elektrot yüzeyinde elektron alarak indirgenmektedir. Anot bölgesinde ise su oksidasyonu gerçekleşmekte ve oksijen gazı açığa çıkmaktadır. Bu temel sistemin şematik gösterimi Şekil 7’de sunulmuştur.



Şekil 7. H-hücre sisteminde CO_2 'nin katotta indirgenmesi ve anotta su oksidasyonu süreçleri (Senthilkumar vd., 2022)

Sonuç olarak, elektrokimyasal CO_2 indirgenmesi; malzeme bilimi, elektrokimya ve çevre teknolojilerini bir araya getiren çok disiplinli bir yaklaşım gerektirmektedir. Gelecekte, katalizör tasarımında atomik düzeyde hassas kontrol sağlanması ve hücre mimarisinde modüler sistemlerin geliştirilmesi ile bu teknolojinin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğinin önemli ölçüde artması beklenmektedir (Ge vd., 2022; An vd., 2023)

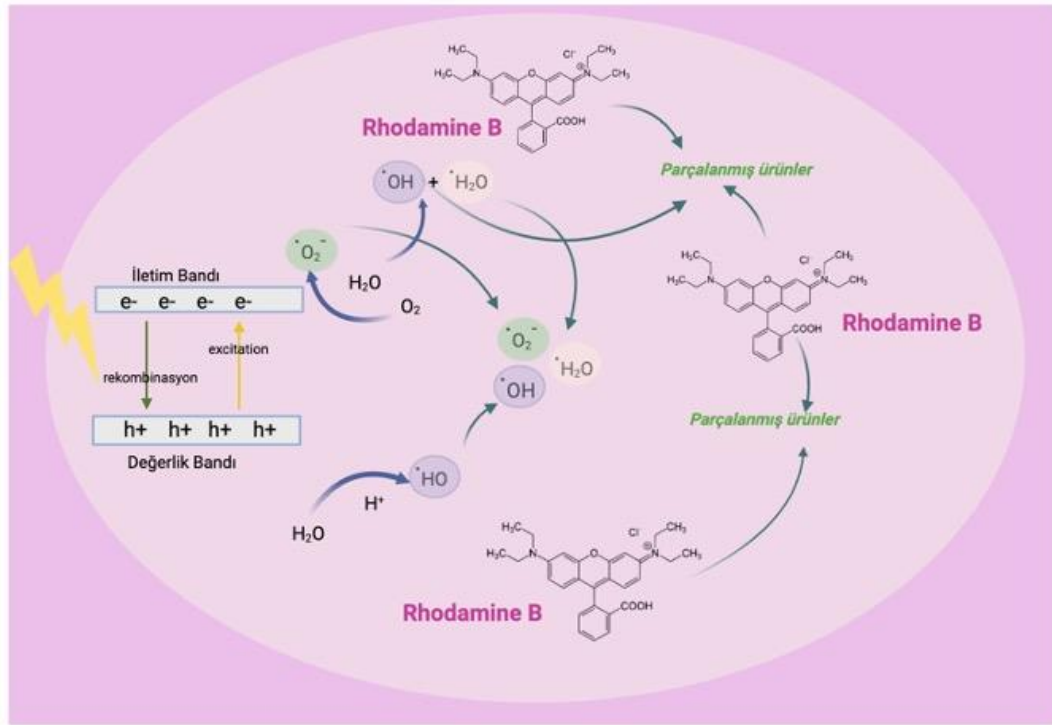
2.6. Fotokatalitik Bozunmada Boyar Maddeler ve Rhodamine B'nin Degradasyonu

Boyar maddeler, tekstil, gıda üretimi, kozmetik, ilaç ve kâğıt endüstrileri gibi birçok sektörde yaygın olarak kullanılan organik bileşiklerdir. Moleküler yapılarında bulunan aromatik halkalar ve konjuge çift bağ sistemleri, bu bileşiklere yüksek renk verimi, ışığa karşı dayanıklılık ve suda çözünürlük gibi özellikler kazandırmaktadır. Ancak bu avantajlı yapısal özellikler, aynı zamanda ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Boyar maddelerin biyolojik olarak zor parçalanabilir yapıda olmaları, atık sulara karıştıklarında uzun süre kalıcı kirliliğe yol açmaları ve bozunma süreçlerinde toksik veya kanserojen ara ürünlerin ortaya çıkması, su ekosistemleri ve halk sağlığı açısından büyük bir tehdit oluşturmaktadır.

Endüstriyel atık sularda en sık karşılaşılan boyar maddeler arasında Metilen Mavisi (MB), Metil Portakal (MO), Kristal Menekşe (CV) ve Rhodamine B (RhB) bulunmaktadır. MO, anyonik karakteri nedeniyle özellikle tekstil ve kâğıt endüstrilerinin atıklarında sıkça rastlanan bir boyadır. Buna karşın MB ve CV, biyolojik sistemlere karşı yüksek toksisite gösteren katyonik boyalar arasında yer almaktadır. Rhodamine B ise ksanten türevidir, katyonik yapıya sahip bir boya olup tekstil boyama, biyolojik boyama ve lazer teknolojileri gibi alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yüksek çözünürlüğü, fotostabilitesi ve kendine özgü absorpsiyon özellikleri sayesinde RhB, fotokatalitik bozunma çalışmalarında model kirletici olarak tercih edilmektedir. Bu özellikleri, fotodegradasyon sürecinin hassas biçimde takip edilmesine ve altta yatan mekanizmaların daha kapsamlı olarak anlaşılmasına olanak tanımaktadır (Ma vd., 2023; Kumar vd., 2025; Sari vd., 2025).

Rhodamine B, konjuge π -elektron sistemleri ve aromatik halkalar içeren moleküler yapısı ile güçlü ışık absorpsiyonu ve floresan özellikleri sergileyen katyonik bir organik bileşiktir. Bu özellikleri nedeniyle birçok endüstriyel ve bilimsel uygulamada yaygın olarak kullanılmakta, özellikle tekstil ve biyolojik boyama süreçlerinde tercih edilmektedir. Ancak suda kolay çözünürlüğü ve biyolojik olarak parçalanmasının zor olması, RhB'yi çevresel açıdan kalıcı ve toksik bir kirletici haline getirmektedir. Bu durum, atık suların arıtılmasını daha zor ve karmaşık hale getirmektedir. Çevresel riskleri ve güçlü optik özellikleri nedeniyle RhB, fotokatalitik arıtma çalışmaları için ideal bir model kirletici olarak seçilmektedir. Karakteristik absorpsiyon bandının yaklaşık 555 nm dalga boyunda bulunması, fotodegradasyon sürecinin UV-Vis spektroskopisi ile kolaylıkla izlenmesine imkân tanımaktadır. Ayrıca, reaksiyon sırasında oluşan ara ürünlerin tespiti ve degradasyon kinetiğinin belirlenmesi açısından da oldukça uygun bir sistem sunmaktadır (Khan vd., 2024; Kumar vd., 2025).

Fotokatalitik bozunma sürecinde yarı iletken bir katalizör, ışık enerjisi ile uyarıldığında değerlik bandındaki elektronların iletken banda geçmesiyle elektron-boşluk çiftleri oluşur. Bu yük taşıyıcıları, çözeltideki su molekülleri ve çözünmüş oksijen ile etkileşerek yüksek oksidasyon potansiyeline sahip reaktif oksijen türlerini (ROS) meydana getirir. Hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) ve süperoksit anyonu ($\cdot\text{O}_2^-$) bu türlerin en kritik olanlarıdır. Hidroksil radikalleri, RhB molekülünün aromatik yapısına saldırarak parçalanmasını sağlar ve renkli boyar molekül renksiz, daha az toksik ara ürünlere dönüşür. Süperoksit anyonları ise organik moleküllerin indirgenmesini ve parçalanmasını hızlandırır. Bu süreç sonucunda RhB tamamen mineralize olarak karbondioksit, su ve diğer basit iyonlara dönüşmektedir. Şekil 8’de gösterildiği üzere, ışıkla uyarılan yarı iletken katalizörün oluşturduğu elektron-boşluk çiftleri, çözeltideki su ve oksijenle etkileşerek bu radikallerin oluşumunu tetikler ve nihayetinde RhB’nin fotodegradasyonunu sağlar (Khan vd., 2024; Kumar vd., 2025; Sari vd., 2025).



Şekil 8. RhB’nin fotodegradasyon mekanizması

Şekil 8’de gösterildiği gibi, ışıkla uyarılan yarı iletken katalizör, elektron-boşluk çiftleri oluşturur. Bu çiftler, çözeltideki su ve oksijenle etkileşerek $\cdot\text{OH}$ ve $\cdot\text{O}_2$ gibi radikaller üretir. Bu radikaller, RhB molekülünü parçalayarak renksiz ürünlere dönüştürür (Khan vd., 2024).

2.7. Fotokatalitik Malzemeler

Fotokatalitik sistemlerde kullanılan malzemeler, ışık enerjisini absorbe ederek değerlik bandındaki elektronların iletken banda geçmesine ve böylece elektron-boşluk çiftlerinin (e^-/h^+) oluşmasına olanak tanıyan yarı iletken yapılarından oluşur. Oluşan bu yük taşıyıcıları yüzey reaksiyonlarında görev alarak oksidatif ve indirgenme süreçlerini başlatır. Bu mekanizma, daha önce ayrıntılı olarak açıklanan fotokataliz, elektrokataliz ve fotoelektrokataliz süreçlerinin temelini oluşturur. Fotokatalitik malzemelerde kullanılan yarı iletkenlerin yapısal, elektronik ve optik özellikleri reaksiyon verimini doğrudan etkilediğinden, doğru malzeme seçimi ve mühendisliği kritik öneme sahiptir.

Fotokatalitik uygulamalarda en yaygın kullanılan yarı iletkenler dört ana grupta incelenebilir: metal oksitler, kalkojenür bazlı yarı iletkenler, karbon temelli nanoyapılar ve hibrit kompozit sistemler. Metal oksitler (TiO_2 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3) yüksek kimyasal kararlılık, düşük maliyet ve bol bulunabilirlik gibi avantajları nedeniyle uzun yıllardır temel fotokatalitik malzemeler olarak tercih edilmektedir (Sahu vd., 2024). Kalkojenür bazlı yarı iletkenler (CdS , $CdSe$, MoS_2) görünür ışık bölgesinde düşük bant aralıkları sayesinde yüksek ışık absorpsiyonu sağlayarak özellikle güneş enerjisi dönüşümü ve organik kirletici gideriminde öne çıkar (Zheng vd., 2024). Karbon bazlı yapılar (grafen, grafen oksit, $g-C_3N_4$, karbon nanotüpler) yüksek yüzey alanı ve hızlı elektron taşınımı sayesinde yük taşıyıcılarının ayrışmasını destekler. Son yıllarda bu farklı malzeme gruplarının heteroyapılı nanokompozitler olarak bir araya getirilmesi, tek bir yarı iletkenin sınırlamalarını ortadan kaldırarak geniş spektrumlu ışık absorpsiyonu ve elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon oranının azaltılması gibi avantajlar sağlamıştır (Kumar vd., 2025). Çalışmada, bu strateji doğrultusunda yapısal ve elektronik özellikleri açısından öne çıkan TiO_2 nanotüpleri, $CdWO_4$ ve $CdSe$ malzemeleri seçilmiş olup, bu yarı iletkenlerin özellikleri aşağıda detaylandırılmıştır.

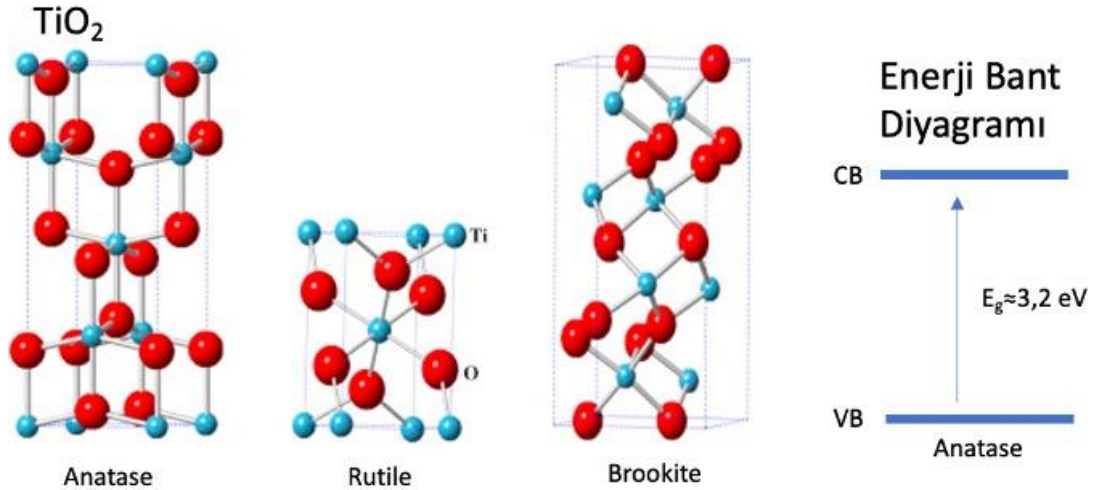
2.7.1 TiO_2 nanotüplerin yapısı ve fotokatalitik özellikleri

Titanyum dioksit (TiO_2), yüksek kimyasal kararlılığı, düşük toksisitesi, bol bulunabilirliği ve uygun bant aralığı sayesinde en yaygın kullanılan fotokatalitik malzemelerden biridir. Doğada üç kristal fazda bulunur: anataz, rutil ve brookit. Bu fazlar arasında özellikle anataz, düşük rekombinasyon oranı, yüksek yüzey alanı ve uygun bant yapısı nedeniyle en yüksek

fotokatalitik aktiviteyi gösterir (Santos vd., 2025). TiO_2 'nin kristal fazlarının yapısı ve enerji bant diyagramı Şekil 9'da verilmiştir.

TiO_2 nanotüpleri, partiküler TiO_2 'ye kıyasla yönlendirilmiş yük taşıma yolları, geniş yüzey alanı ve daha etkin ışık absorpsiyonu sunarak fotokatalitik reaksiyonlarda önemli avantajlar sağlar. Bu nanotüpler genellikle anodik oksidasyon yöntemiyle sentezlenir ve ardından kontrollü ısı işlem uygulanarak kristal faz dönüşümü gerçekleştirilir (Zakir vd., 2023). TiO_2 'nin bant aralığı kristal fazına bağlı olarak değişiklik gösterir: anataz fazı için ~ 3.2 eV, rutil fazı için ~ 3.0 eV'dur. Bu bant aralıkları TiO_2 'nin yalnızca UV bölgesinde ışık absorpsiyonu yapabilmesini sağlar. Ancak görünür ışık bölgesinde etkinliği artırmak için metal veya ametal katkılama, heteroyapı oluşturma ve yüzey modifikasyonu gibi stratejiler uygulanmaktadır (Dong vd., 2015).

TiO_2 nanotüpler, yalnızca fotokatalitik degradasyon süreçlerinde değil, aynı zamanda hidrojen üretimi, güneş pilleri, biyosensörler, su arıtma sistemleri ve enerji depolama cihazları gibi geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmaktadır. Bu çok yönlülük, malzemenin morfolojik olarak kontrol edilebilirliği ve elektronik özelliklerinin mühendislik teknikleri ile optimize edilebilmesinden kaynaklanmaktadır (Zakir vd., 2023).

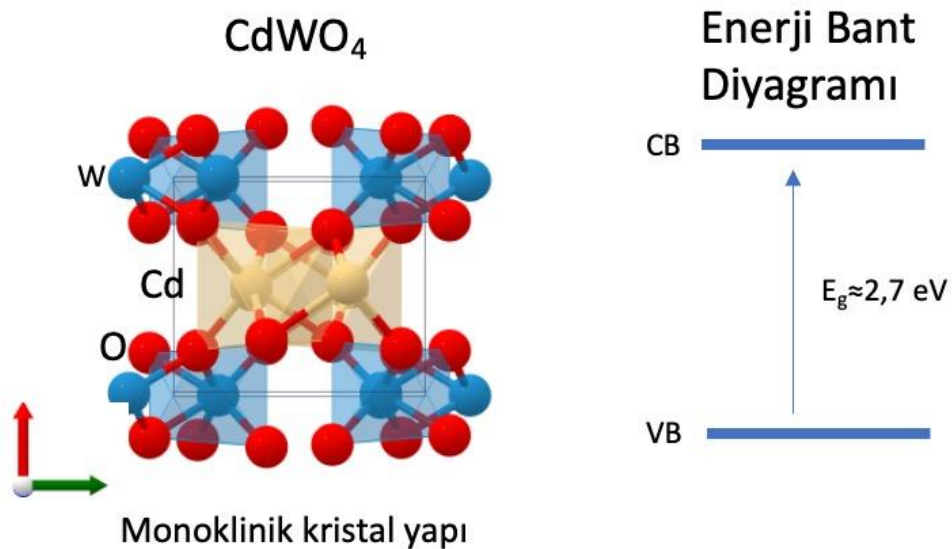


Şekil 9. TiO_2 nanotüplerin yapısı ve enerji bant diyagramı

2.7.2. Kadmiyum tungstat (CdWO_4) yapısı ve fotokatalitik özellikleri

Kadmiyum tungstat (CdWO_4), monoklinik kristal yapıya sahip geniş bant aralıklı bir yarı iletkenidir ve özellikle 2,6-2,8 eV bant aralığı sayesinde görünür ışık bölgesinde etkin foton absorpsiyonuna imkân tanır (Fatima vd., 2023). Kristal yapısında Cd^{2+} ve W^{6+} iyonları oksijen atomlarıyla koordineli bir kafes yapısı oluşturur, bu da yük taşıyıcılarının etkin hareket etmesine olanak tanıyarak fotokatalitik reaksiyonların verimliliğini artırır (Ahmad vd., 2025). CdWO_4 , yüksek kimyasal kararlılığı, radyasyon direnci ve optik özellikleri sayesinde yalnızca fotokatalitik uygulamalarda değil, aynı zamanda optoelektronik cihazlarda da yaygın olarak tercih edilmektedir (Hosseini, 2016). Kristal yapısı Şekil 10'da gösterilmektedir.

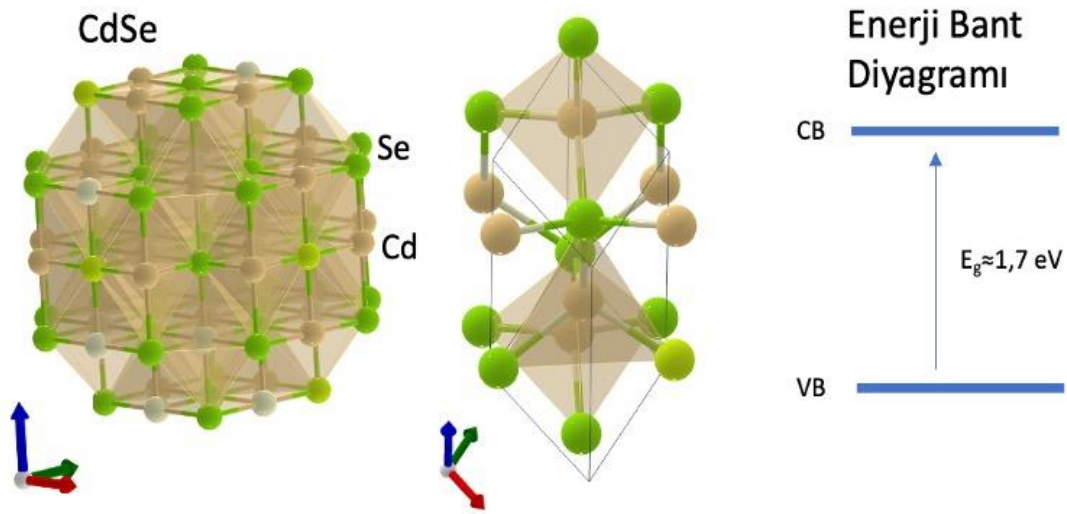
CdWO_4 özellikle organik boya degradasyonu, su arıtma sistemleri ve güneş enerjisi dönüşümü gibi çevresel uygulamalarda etkin şekilde kullanılmaktadır (Shad vd., 2019). Performansını artırmak için farklı stratejiler literatürde rapor edilmiştir. Örneğin, Cu^{2+} katkılı CdWO_4 nanorodlarının, H_2O_2 varlığında güneş ışığı altında saf CdWO_4 'e kıyasla beş kat daha yüksek fotodegradasyon verimi sağladığı bildirilmiştir (Gandhi vd., 2022). Ayrıca, kimyasal banyo yöntemiyle üretilen CdWO_4 ince filmlerinin 600 °C'de tavlama sonrası düşük kusur yoğunluğu ve yüksek kristal düzen sergileyerek görünür ışık altında yüksek fotokatalitik performans gösterdiği belirtilmiştir (Jovanovski vd., 2025).



Şekil 10. CdWO_4 'ün kristal yapısı ve enerji bant diyagramı

2.7.3. Kadmiyum selenid (CdSe) yapısı ve fotokatalitik özellikleri

Kadmiyum selenid (CdSe), II–VI grubu yarı iletken bileşiklerinden olup doğada kübik ve hekzagonal olmak üzere iki farklı kristal fazda bulunur. Her iki faz da doğrudan bant aralığına sahiptir ve bu özellik CdSe’yi özellikle görünür ışık altında gerçekleştirilen fotokatalitik uygulamalar için oldukça uygun bir malzeme haline getirir. CdSe’nin bant aralığı kristal fazına bağlı olarak 1,68-1,74 eV aralığında değişmekte olup, bu değer görünür ışık spektrumunda etkin foton absorpsiyonuna olanak sağlar. Düşük bant aralığına ek olarak CdSe, yüksek absorpsiyon katsayısı, düşük rekombinasyon oranı ve kuantum boyut etkisi gibi avantajlarıyla dikkat çeker (Shaikh vd., 2017; Rahman vd., 2021). Kristal yapısı ve enerji bant diyagramı Şekil 11’de gösterilmektedir. CdSe’nin bu özellikleri onu fotokatalitik su ayrıştırma, organik boya degradasyonu, güneş pilleri, LED’ler, fotodetektörler ve kuantum noktası tabanlı görüntüleme sistemleri gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilir hale getirir. Özellikle CdSe kuantum noktaları, boyutlarına bağlı olarak bant aralığının ayarlanabilirliği sayesinde yüksek verimli fotokatalitik sistemlerde tercih edilmektedir (Wang vd., 2016; Lv vd., 2024).



Şekil 11. CdSe'nin kristal yapısını ve enerji bant diyagramını

Literatürde CdSe'nin fotokatalitik performansını artırmaya yönelik çok sayıda heteroyapı stratejisi rapor edilmiştir. Bu kapsamda CdS/CdSe heteroyapılarının, görünür ışık altında su ayrıştırma ve organik kirletici degradasyonu gibi uygulamalarda yüksek kuantum verimi

sağladığı belirtilmiştir. Ayrıca CdSe/GO (grafen oksit) heteroyapılarının, yük taşıma kapasitesini artırarak elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu azalttığı ve böylece fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde iyileştirdiği rapor edilmiştir (Shaikh vd., 2017; Lv vd., 2024). CdSe'nin düşük bant aralığı (~1,7 eV), kırmızı bölgeye kadar ışık absorpsiyonunu mümkün kılarak indirgeme ağırlıklı reaksiyonlarda, örneğin CO₂ indirgenmesi gibi enerji dönüşümü odaklı uygulamalarda yüksek foton kullanım verimi sağlar. Bu nedenle, CdSe tabanlı fotokatalizörler yalnızca çevresel kirlilik kontrolünde değil, aynı zamanda sürdürülebilir enerji üretimi ve depolama teknolojilerinde de stratejik öneme sahip malzemeler olarak değerlendirilmektedir.

Bu kapsamda, fotokatalitik sistemlerde sıklıkla kullanılan yarı iletkenlerin kristal fazları, bant aralıkları, öne çıkan yapısal özellikleri ve yaygın uygulama alanları Tablo 3'te karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Bu tablo, malzemelerin temel özelliklerinin bir arada değerlendirilmesine ve fotokatalitik performanslarının genel bir bakış açısıyla karşılaştırılmasına olanak sağlamaktadır.

Tablo 3. Fotokatalitik Uygulamalarda Kullanılan Yarı İletkenlerin Karşılaştırılması

Malzeme	Kristal Faz	Bant Aralığı (eV)	Öne Çıkan Özellikler	Yaygın Uygulamalar
TiO ₂	Anataz, Rutil, Brookit	3,0 – 3,2	Yüksek kararlılık, bol bulunabilirlik, düşük maliyet	Fotokataliz, güneş pilleri, su arıtma, hidrojen üretimi
CdWO ₄	Monoklinik	2,6 – 2,8	Görünür ışık absorpsiyonu, optik kararlılık, radyasyon direnci	Organik boya degradasyonu, çevresel uygulamalar
CdSe	Kübik, Hekzagonal	1,68 – 1,74	Kırmızı bölge absorpsiyonu, yüksek kuantum verimi	CO ₂ indirgeme, güneş pilleri, LED'ler, su ayrıştırma

3. YÖNTEM

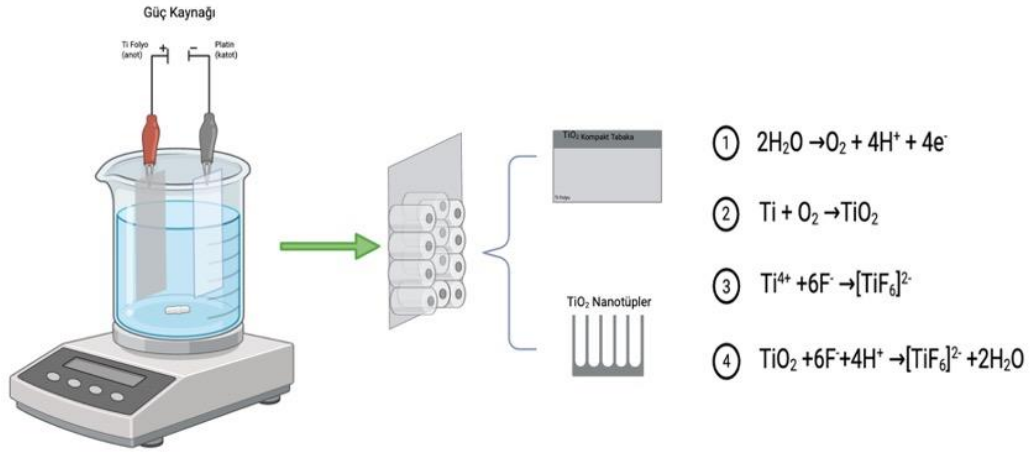
3.1. Materyal

Ti folyo (0.25 mm kalınlık, %99.7 saflık), etilen glikol (%99.8 saflık), amonyum florür (%98 saflık), Rodamin B (%97 saflık), $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve selenyum tozu (%99.5 saflık) ile sodyum sülfid (Na_2SO_3 , %98 saflık) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş ve herhangi bir ön işlem uygulanmaksızın doğrudan kullanılmıştır. Tüm çözeltiler, 18,2 MΩ dirençte deiyonize su ile hazırlanmıştır. Deneysel süreçlerde azot gazı, potansiyostat cihazı, geri soğutuculu reaktör, ultrasonik karıştırıcı ve teflon astarlı hidrotermal otoklav gibi ekipmanlar kullanılmıştır.

3.2. $\text{TiO}_2/\text{CdWO}_4$ Nanokompozit Üretimi

3.2.1. TiO_2 nanotüplerin üretimi

Bu tez kapsamında $\text{TiO}_2/\text{CdWO}_4$ (TCW) nanokompozitinin sentezi için iki kademeli deneysel yöntem uygulanmış olup, başlangıç aşamasında Ti folyolar üzerinde TiO_2 nanotüp dizileri (TNA), çalışma ekibimizin önceki çalışmasında ayrıntıları sunulan protokole uygun olarak (Bozkurt Çırak vd., 2017) anodik oksidasyon tekniği ile üretilmiştir. Buna göre, 0,9 x 4 cm boyutlarındaki Ti folyolar sırasıyla aseton, 2-propanol ve deiyonize su içerisinde 30'ar dakika boyunca ultrasonik banyo yardımıyla temizlenmiştir ve azot gazı kullanılarak kurutulmuştur. Teflondan üretilmiş bir elektrokimyasal hücre içerisinde; çalışma elektrodu olarak Ti folyo ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi, kütlice sırasıyla %94,6 etilen glikol, %0,4 NH_4F ve %5,0 deiyonize su içeriğiyle hazırlanmıştır. Elektrolit oda sıcaklığında, 500 rpm'de sürekli karıştırma altında homojen hale getirilmiş, ardından, anodik oksidasyon işlemi DC güç kaynağı kullanılarak 180 dakika boyunca 30V potansiyel altında gerçekleştirilmiştir (Şekil 12) Anodizasyon sonrası oluşan artıklar, elde edilen TiO_2 nanotüp dizilerinin (TNA) iki dakika boyunca metanol içerisinde ultrasonik banyoda temizlenmesiyle uzaklaştırılmış ve numuneler azot gazıyla kurutulmuştur. Amorf yapıda elde edilen TNA'ların anataz fazına dönüşümü ise, hava atmosferinde 450 °C'de 1 saat süreyle gerçekleştirilen tavlama işlemi ile gerçekleştirilmiştir.



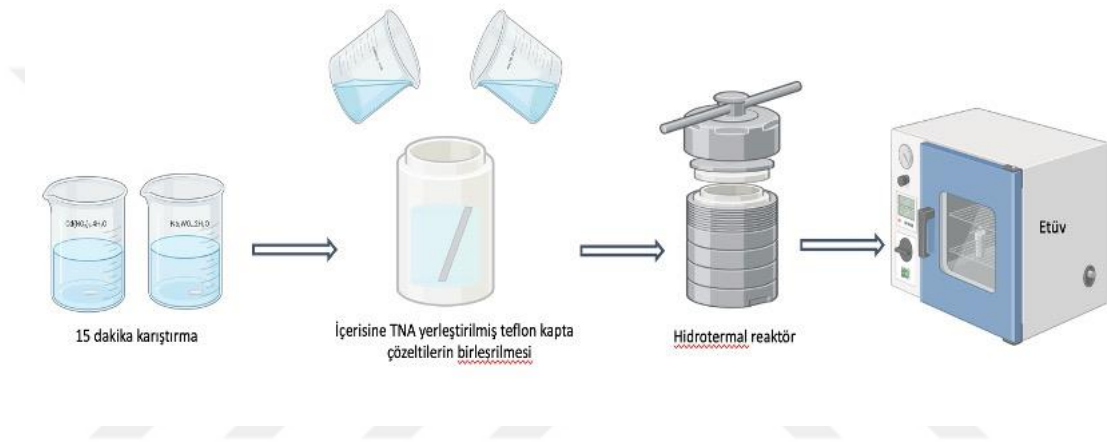
Şekil 12. Anodizasyon düzeneği ve TiO₂ nanotüplerin oluşum aşamaları

3.2.2. CdWO₄ nanoçubukların sentezi

İkinci adımda, tavllanmış TNA'ların yüzeyine CdWO₄ nanopartikülleri dekore etmek için hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Bunun için, 15 mL'lik, 10 mM konsantrasyonlu Na₂WO₄·2H₂O ve Cd(NO₃)₂·4H₂O sulu çözeltileri hazırlanmış ve 600 rpm'de oda sıcaklığında 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Bu aşamadan sonra, Ti folyo üzerinde büyütülmüş ve tavllanmış TiO₂ nanotüp dizilerini (TNA) içeren altlık, teflon astarlı paslanmaz çelik bir hidrotermal reaktör içerisine 45°'lik bir açıda olacak şekilde yerleştirilerek yirmi saat boyunca 140 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal işlem tamamlandıktan sonra TCW nanokompozitleri, Hojamberdiev ve arkadaşlarının (2012) çalışmasında önerildiği prosedüre uygun olarak deiyonize su ile durulanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur (Hojamberdiev vd., 2012). Hidrotermal işleme ait şematik gösterim Şekil 13'te gösterilmiştir. Ayrıca, CdWO₄ nanorodlarının sentezinde optimum koşulları belirlemek amacıyla Tablo 3.1'de verilen pH, sıcaklık ve konsantrasyon parametreleri test edilmiştir.

Tablo 4. CdWO₄ nanorod sentezi için denenen koşullar.

pH	Hidrotermal Sıcaklığı (°C)	Prekürsör konsantrasyonu (mM)
2	120 °C	2 mM
5	140 °C	5 mM
7	160 °C	10 mM
9	180 °C	20 mM
11	200 °C	40 mM

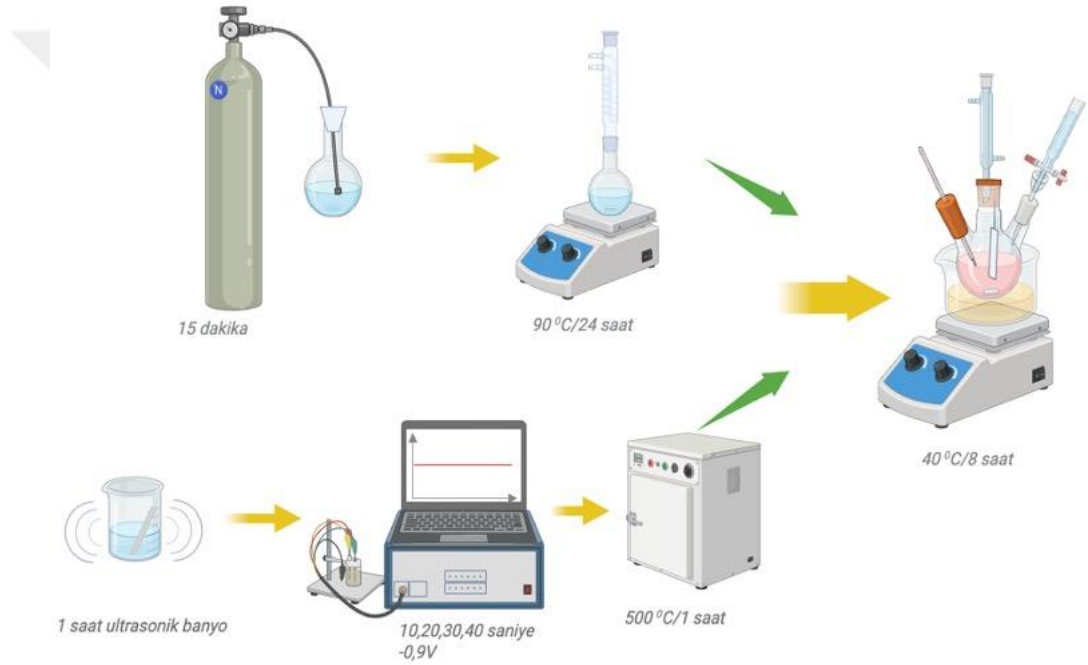


Şekil 13. CdWO₄ nanoçubukların hidrotermal sentezi

3.3. TiO₂/CdSe Nanokompozit Üretimi

TNA'lar TiO₂/CdWO₄ nanokompozitinin üretim bölümünde ayrıntılı olarak açıklanan anodizasyon yöntemi ile hazırlanmış ve bu bölümde de altlık malzemesi olarak kullanılmıştır. CdSe sentezi ise, Wang ve arkadaşları (2016) tarafından bildirilen protokol temel alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, ilk aşamada 100 mL saf su içerisine 15 dakika boyunca azot gazı geçirilerek inert bir ortam oluşturulmuştur. Daha sonra, 0.5 M Na₂SO₃ ve 0.02 M selenyum tozu çözündürülerek selenosülfat çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti, geri soğutuculu düzende 90 °C'de, 500 rpm karıştırma hızında 24 saat süreyle reaksiyona bırakılmıştır (W. Wang vd., 2016)

Ayrı bir sistemde, 0,2 M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi 100 mL deiyonize su içerisinde hazırlanmıştır. Anodizasyon yöntemiyle elde edilen TiO_2 nanotüp altlıklar bu çözeltiye daldırılarak 1 saat süreyle ultrasonik karıştırıcıda bekletilmiştir. Daha sonra, potansiyostat yardımıyla -0.9 V sabit potansiyel altında sırasıyla 40, 30, 20 ve 10 saniyelik sürelerde kadmiyum kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Cd kaplı yüzeyler, 500 °C’de 1 saat süreyle hava ortamında tavlanarak CdO_2 fazına dönüştürülmüştür. Son aşamada, $\text{TiO}_2/\text{CdO}_2$ kompozitleri önceden hazırlanmış selenosülfat çözeltisi içerisinde 40 °C’de 8 saat inkübe edilerek TiO_2/CdSe nanokompozitleri sentezlenmiştir. Tüm bu deneysel süreçler şematik olarak Şekil 14’te sunulmuştur.

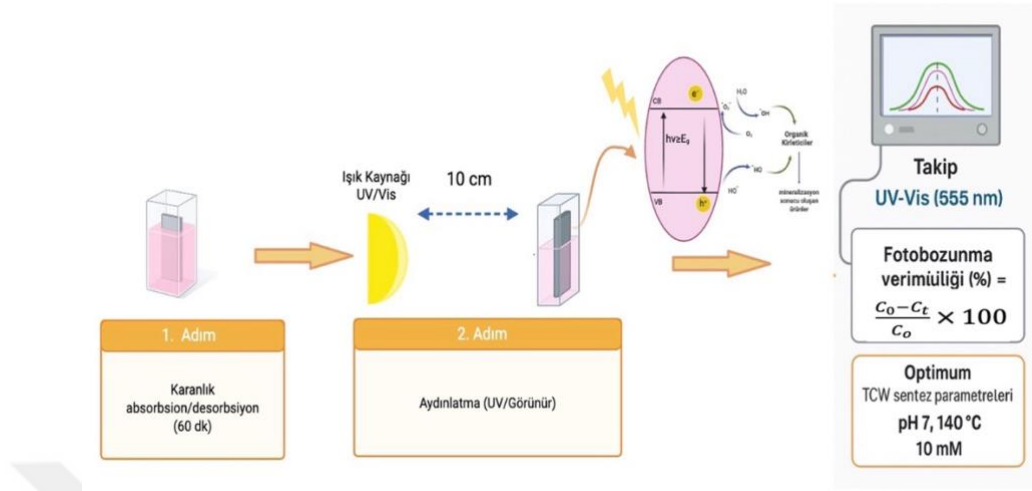


Şekil 14. TiO_2/CdSe nanokompozitinin oluşturulduğu deneysel aşamalar

3.4. Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları

TNA ve TCW nanokompozit örneklerinin fotokatalitik aktiviteleri, görünür ve UV ışık altında 5 mg.L⁻¹ RhB boyasının bozunma deneyleriyle araştırılmıştır. Bu amaçla, her bir örnek 3 mL RhB çözeltisi içeren kuvars fotometrik küvetlere yerleştirilmiş ve fotokatalizör yüzeyinde boya moleküllerinin adsorpsiyon/desorpsiyon dengesine ulaşabilmesi için 60 dakika boyunca

karanlık ortamda bekletilmiştir. Daha sonra küvetler, ışık kaynağından 10 cm uzaklıkta konumlandırılmış ve aydınlatma süreci başlatılmıştır (Şekil 15).



Şekil 15. Fotokatalitik aktivite çalışmaları

Bozunma süreci, 555 nm’de absorbans ölçümü ile izlenmiş; fotobozunma verimlilikleri Denklem 3.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Fotobozunma verimliliği}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1.)$$

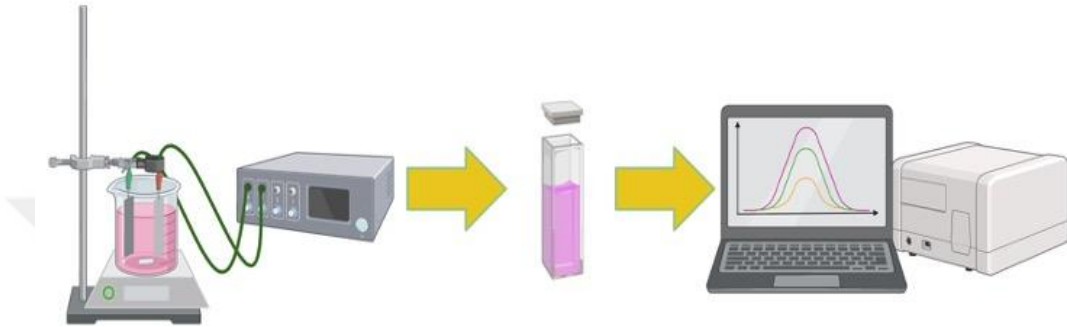
C_0 : Başlangıçtaki boya konsantrasyonu

C_t : Belirli bir t anındaki boya konsantrasyonu

TCW kompozitinin sentezinde, pH, hidrotermal sıcaklık ve öncül konsantrasyonu gibi parametreler sistematik olarak değiştirilerek fotokatalitik verimlilik temelinde optimum koşullar belirlenmiştir. En yüksek bozunma performansı, pH 7, 140 °C hidrotermal sıcaklık ve 10 mM öncül konsantrasyonunda hazırlanan örnekte gözlemlendiği için bu koşullar optimum olarak kabul edilmiştir.

3.5. Cl^- Oksidasyonu Çalışmaları

Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları, 5 mg.L^{-1} RhB ve $2,5 \text{ g NaCl}$ içeren iyonik ortamda, iki elektrotlu hücre konfigürasyonunda gerçekleştirilmiştir. Bu düzenekte TCW örneği çalışma elektrodu olarak değerlendirilirken, karşı elektrot olarak Ti plaka tercih edilmiştir (Şekil 16)



Şekil 16. Cl^- oksidasyonu çalışmaları

3.6. Elektrokimyasal ölçümler

TNA ve TCW'nin fotoakım performansları, $5 \text{ mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $5 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve $0,1 \text{ M KCl}$ ile hazırlanan 50 ml çözeltide geleneksel üç elektrotlu sistem kullanılarak Gamry reference 1000 potansiyostat ile analiz edilmiştir. Referans elektrot olarak Ag / AgCl , kaşıt elektrot olarak Pt tel ve Çalışma elektrotu olarak sentezlediğimiz nanokompozitler kullanılmıştır.

3.7. Karakterizasyon

Sentezlenen malzemelerin yapısal karakterizasyonları sırasıyla X-Işını Difraksiyonu (XRD, PANalytical Empyrean, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$, 45 kV , 40 mA) ve X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Yüzey morfolojileri Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM, FEI Quanta 450) ile incelenmiş, elementel bileşimler ise Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ile belirlenmiştir. Katı örneklerin optik bant

yapıları, UV-Vis dağınık yansıma spektroskopisi (UV-Vis DRS) ile değerlendirilmiş; taşıyıcı yeniden birleşme davranışları ise fotolüminesans (PL) ölçümleriyle incelenmiştir. Fotokatalitik bozunma verimliliği, oda sıcaklığında kuvars küvetlerde gerçekleştirilen UV-Vis spektrofotometrik analizler aracılığıyla, RhB konsantrasyonundaki zamana bağlı değişim esas alınarak yapılmıştır. Elektrooksidasyon deneyleri TT-TECHNI-C marka bir DC güç kaynağı ile yapılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyon ise, Bölüm 3.5'te ayrıntılı olarak sunulmuştur; bu bölümde yalnızca yapısal, morfolojik ve optik karakterizasyon yöntemleri raporlanmaktadır.



4. BULGULAR

Bu bölümde, tez kapsamında sentezlenen iki farklı nanokompozit malzemenin karakterizasyon çalışmaları ve uygulama sonuçları ayrı alt başlıklar altında sunulmuştur. İlk olarak, $\text{TiO}_2/\text{CdWO}_4$ (TCW) nanokompozitine ilişkin yapısal, morfolojik ve kimyasal karakterizasyon analizleri ile birlikte fotokataliz, elektrokataliz ve fotoelektrokataliz uygulamalarına dair elde edilen bulgular tartışılmıştır. İkinci bölümde ise TiO_2/CdSe (TCS) nanokompozitinin karakterizasyon sonuçları verilmiş; ayrıca bu malzemenin elektrokimyasal CO_2 indirgenmesi uygulamasına yönelik deneysel veriler ayrıntılı biçimde değerlendirilmiştir.

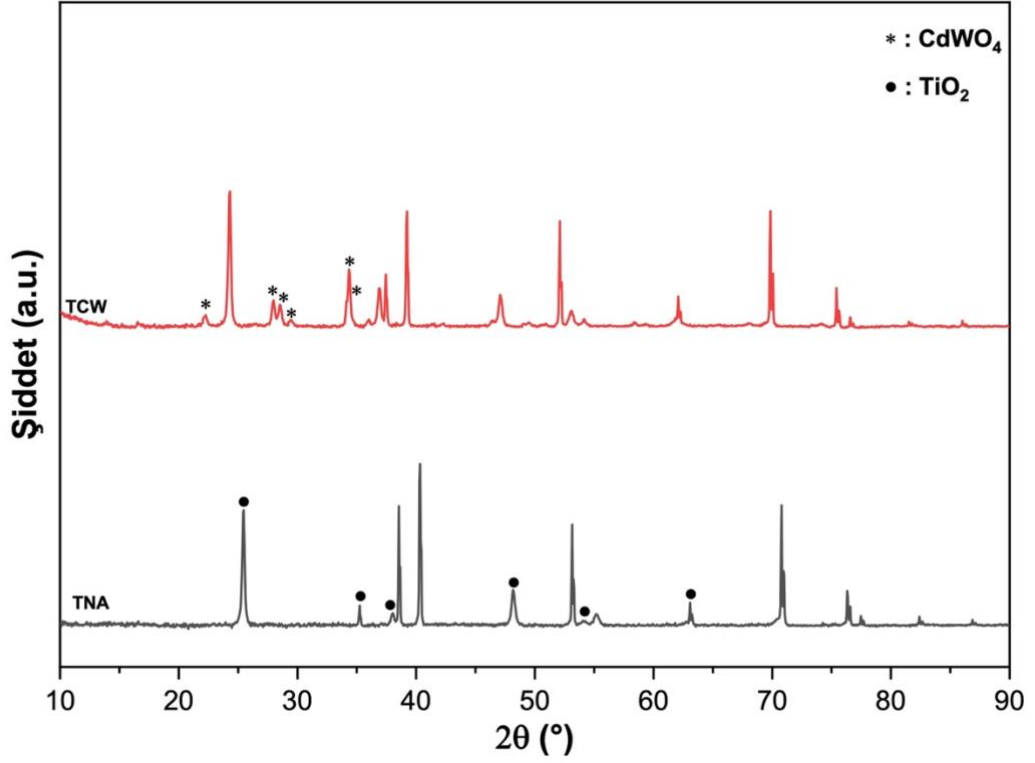
4.1. $\text{TiO}_2/\text{CdWO}_4$ Nanokompozitine Ait Bulgular

4.1.1. TCW nanokompozitin XRD analizi

TNA ve TCW fotoanotlarının kristal yapılarını incelemek amacıyla gerçekleştirilen XRD ölçümleri Şekil 17'de sunulmuştur. TNA örneğine ait kırınım deseninde $25,35^\circ$, $37,92^\circ$, $48,12^\circ$, $54,07^\circ$ ve $63,15^\circ$ (2θ) açılarında gözlenen belirgin tepeler sırasıyla (101), (004), (200), (105) ve (204) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu tepeler, JCPDS No.21-1272 referansına göre anataz fazının karakteristik kristal düzlemleridir. Rutil ve brookit fazlarına ait herhangi bir kırınım tepesinin bulunmaması, sentezlenen nanotüplerin yüksek faz saflığında anataz yapıda olduğunu göstermektedir. Bu durum, TiO_2 nanotüplerin kristal bütünlüğünün korunduğunu ve faz dönüşümüne uğramadığını ortaya koymaktadır.

TCW örneğine ait XRD spektrumunda ise CdWO_4 nanoyapılarının karakteristik kırınım desenleri açıkça gözlenmektedir. $23,279^\circ$, $28,995^\circ$, $29,554^\circ$, $30,505^\circ$, $35,365^\circ$ ve $35,684^\circ$ (2θ) açılarındaki tepeler sırasıyla (110), (-111) , (111), (020), (002) ve (200) düzlemlerine karşılık gelmekte olup, CdWO_4 'ün monoklinik kristal fazına işaret etmektedir. Bu fazın oluşumu, Xu ve diğerleri (2015) tarafından bildirilen literatür verileriyle yüksek düzeyde örtüşmektedir (Xu vd., 2015). Ayrıca, TNA'nın anataz fazına ait tepelerin TCW spektrumunda korunmuş olması, CdWO_4 nanoyapılarının TiO_2 nanotüp yüzeyine başarılı bir şekilde yüklenirken temel TiO_2 yapısının bozulmadığını göstermektedir. Bu durum, kompozit yapıdaki bileşenlerin kristal fazlarının birbirini baskılamadan birlikte var olabildiğini göstermektedir.

XRD verileri, CdWO_4 nanoyapılarının TNA yüzeyine sentezlenmesi sırasında hem yeni faz oluşumunun hem de mevcut fazın korunmasının sağlandığını ortaya koymaktadır. Bu sentez yaklaşımı, kompozit yapının kristal özelliklerinin kontrol altında tutulabildiğini göstermektedir.

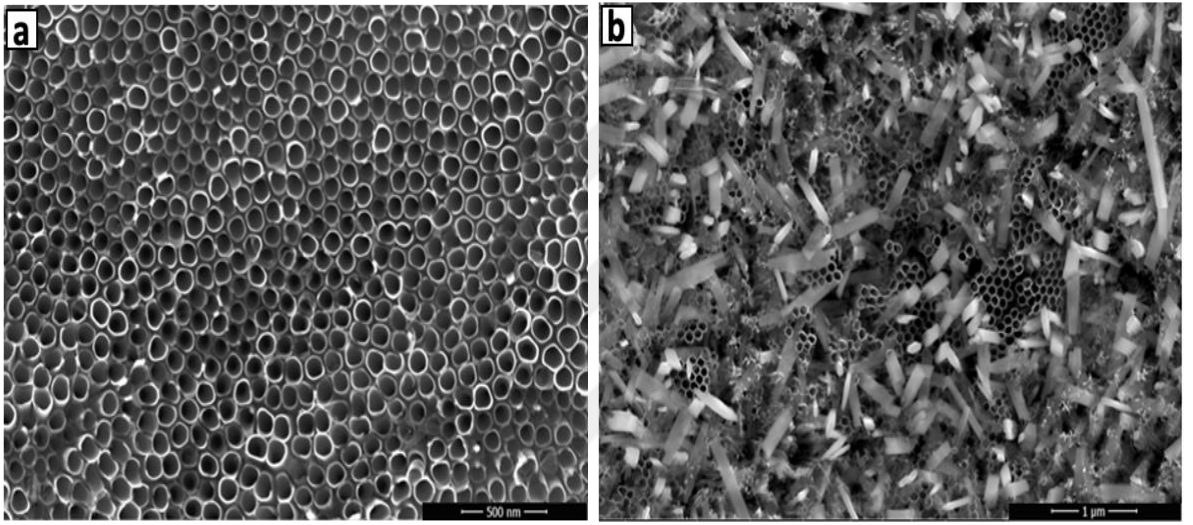


Şekil 17. TNA ve TCW'nin XRD spektrumları (JCPDS No.21-1272)

4.1.2. TCW nanokompozitinin SEM-EDX analizi

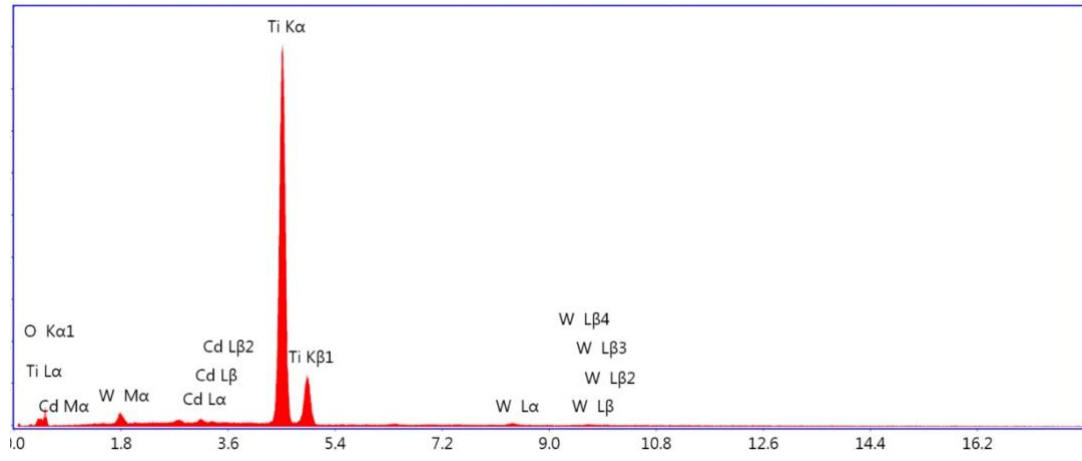
Sentezlenen TNA ve TCW nanokompozitlerinin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla farklı büyütme oranlarında SEM analizleri gerçekleştirilmiş olup, ilgili görüntüler Şekil 18'de gösterilmiştir. Şekil 18a'da yer alan TNA örneğine ait SEM görüntüsü, Ti folyo yüzeyinde düzenli bir şekilde dizilmiş nanotüp yapılarının başarılı bir şekilde oluşturulduğunu göstermektedir. Bu nanotüplerin ortalama iç çapı yaklaşık ~ 100 nm olup, yüzeyde homojen bir dağılım sergilemektedir. Görüntüdeki düzenli ve yoğun yapı, elektro-kimyasal anodizasyon sürecinin kontrollü bir şekilde gerçekleştiğini ve TiO_2 nanotüplerin yüksek yapısal bütünlükle elde edildiğini göstermektedir. Bu bulgular, Davashoğlu ve diğerleri (2021) tarafından bildirilen önceki çalışmalarla uyumludur (Davashoğlu vd., 2021).

Şekil 18b TCW nanokompozitine ait SEM görüntüleri sunulmuştur. 60000X büyütmede elde edilen bu görüntü, CdWO_4 nanoyapılarının yüzeye nanorod formunda dağıldığını ortaya koymaktadır. Nanorodların ortalama uzunluğu ~ 430 nm, genişliği ise ~ 85 nm olarak ölçülmüştür. Bu morfolojik özellikler, literatürde (Manjunatha et al., 2022) tarafından bildirilen yönlenmiş CdWO_4 nanorod yapılarıyla benzerlik göstermektedir. Ancak, bu çalışmada gözlenen daha yoğun ve homojen dağılım, TiO_2 nanotüp alt tabakasının etkisiyle farklı bir büyüme davranışı sergilemiş olabilir. Görüntülerde ayrıca TiO_2 nanotüplerin alt tabaka olarak korunmuş olduğu ve CdWO_4 nanorodlarının bu yüzey üzerine düzensiz ancak yoğun bir şekilde yerleştiği gözlemlenmektedir.



Şekil 18. a) TNA, b) 60000X büyütmede optimum koşullarda sentezlenen TCW'nin SEM görüntüleri

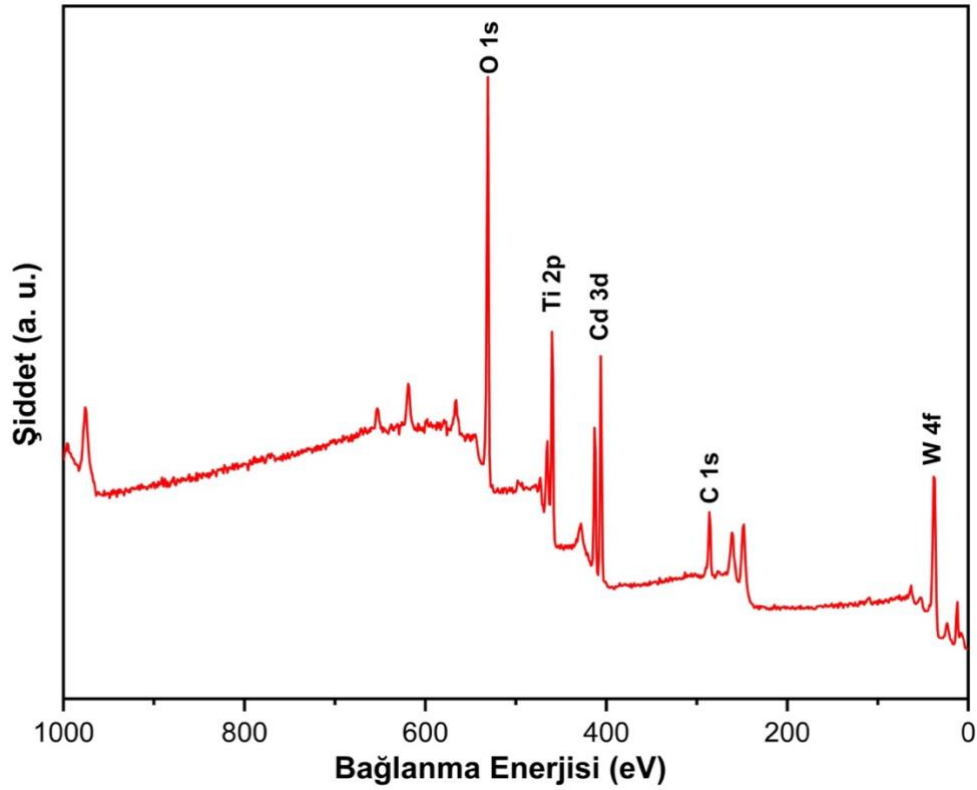
Şekil 19'da sunulan EDX spektrumu, TCW nanokompozitinin elementel bileşimini ortaya koymaktadır. Spektrumda Ti, W, Cd ve O elementlerine ait karakteristik pikler açıkça gözlenmektedir. Ti $K\alpha 1$ piki en yüksek yoğunlukta olup, TiO_2 nanotüp alt tabakasının varlığını doğrulamaktadır. Cd ve W elementlerine ait pikler ise CdWO_4 nanoyapılarının sentezini desteklemektedir. Cd:W oranının teorik değerlere yakın olması, kompozit yapının kimyasal bileşiminin hedeflenen şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Tüm bu bulgular, XPS analizleriyle daha ileri düzeyde desteklenmiştir.



Şekil 19. TCW nanokompozitine ait EDX spektrumu

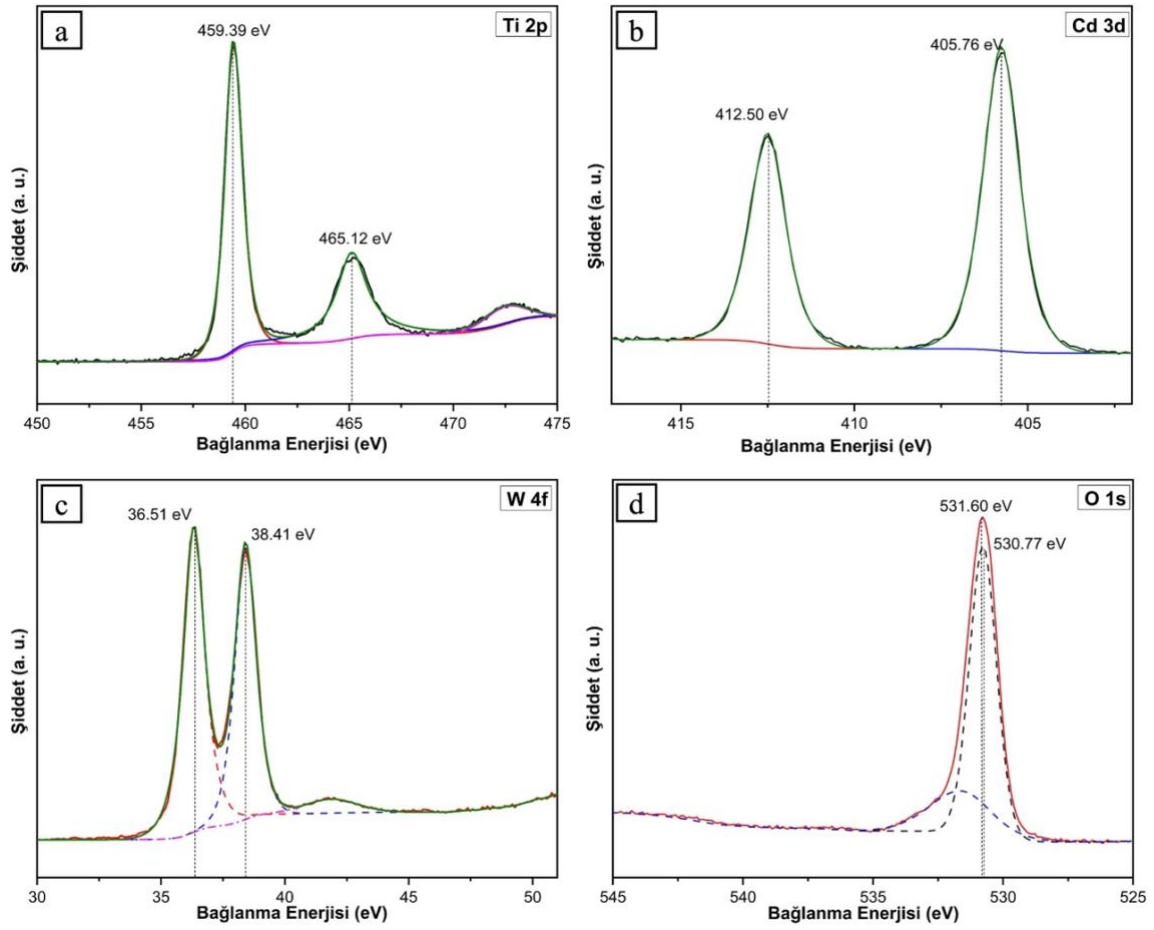
4.1.3. TCW nanokompozitinin XPS analizi

TCW nanokompozitinin yüzey element bileşimi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile analiz edilmiş olup, elde edilen yüzey spektrumu Şekil 20’de sunulmuştur.



Şekil 20. TCW'nin XPS tarama spektrumu

Tarama spektrumunda Ti, Cd, W ve O elementlerine ait karakteristik bağlanma enerjileri gözlenmiş, bu da TiO₂/CdWO₄ kompozit yapısının başarılı sentezini doğrulamaktadır.



Şekil 21. TCW nanokompozitinin a) Ti2p, b) Cd3d, c) W4f ve d) O1s'deki XPS spektrumları

Ti 2p spektrumu (Şekil 21a), 459,39 eV ve 465,12 eV'de sırasıyla Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2}'ye karşılık gelen iki belirgin tepe içermektedir. Bu enerji değerleri, Ti elementinin +4 değerlikli iyon formunda bulunduğunu göstermekte olup, TiO₂ fazının varlığını desteklemektedir (Davashloğlu vd., 2021)

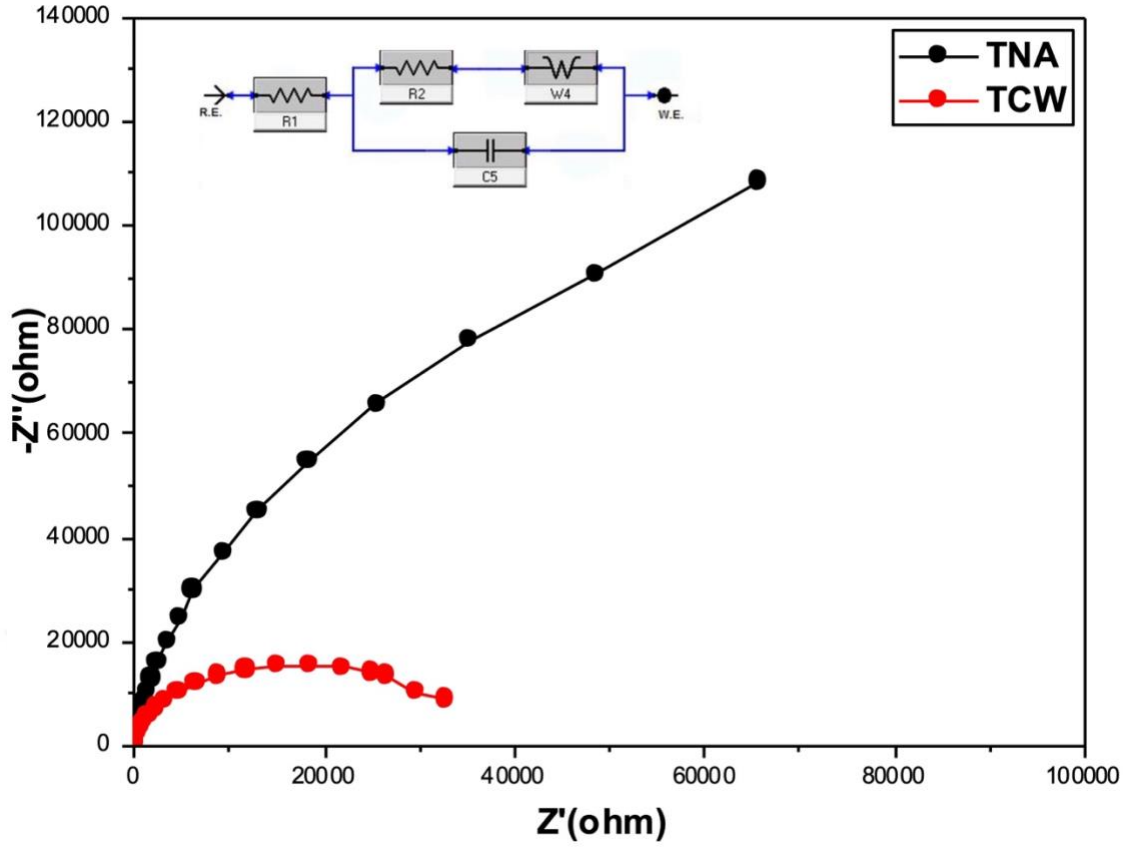
Cd 3d spektrumu (Şekil 21b), 405,76 eV ve 412,50 eV'de Cd 3d_{5/2} ve Cd 3d_{3/2}'ye karşılık gelen iki tepe sunmaktadır. 7,1 eV'lik spin-orbital ayrımı, Cd elementinin +2 değerlikli iyon formunda bulunduğunu ve CdWO₄ fazının kimyasal bütünlüğünü koruduğunu göstermektedir.

W 4f spektrumu (Şekil 21c), 36,51 eV ve 38,41 eV’de sırasıyla W 4f_{7/2} ve W 4f_{5/2}’ye karşılık gelen iki tepe içermektedir. 1,90 eV’lik enerji farkı, W elementinin +6 değerlikli iyon formunda bulunduğunu ve CdWO₄ fazının yapısal özellikleriyle uyumlu olduğunu göstermektedir.

O 1s spektrumu (Şekil 21d), yaklaşık 531,60 eV’de merkezlenmiş bir ana tepe ve 530,77 eV gözlenen bir omuz tepesi içermektedir. Bu dağılım, TiO₂ ve CdWO₄ fazlarında bulunan farklı oksijen türlerine karşılık gelmekte olup, kompozit yapının yüzey kimyası açısından literatürde bildirilen değerlerle uyum göstermektedir (Cui vd., 2018; Rao vd., 2021; Shad vd., 2019; Wu vd., 2017).

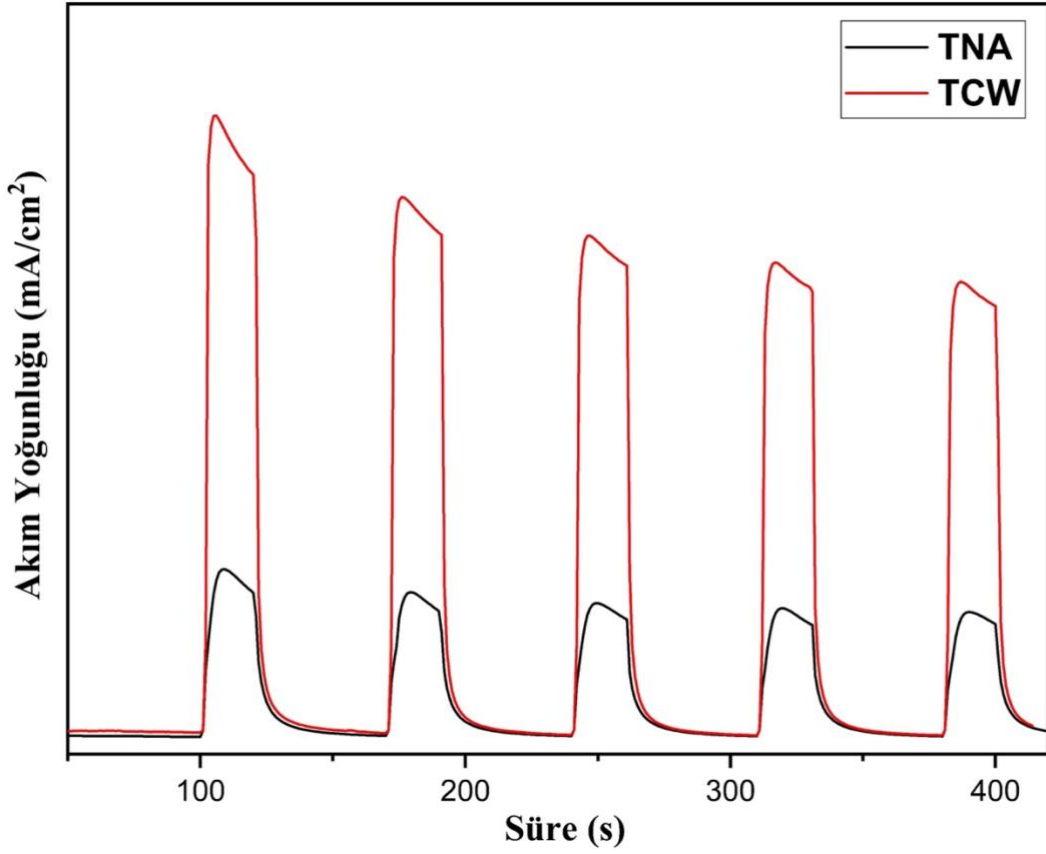
4.1.4. TCW nanokompozitinin elektrokimyasal karakterizasyon

Yük taşıyıcı ayrımı ve transfer süreçleri, fotokatalitik uygulamalarda temel belirleyiciler arasında yer almakta olup, TNA ve TCW örneklerinin elektriksel özellikleri elektro-kimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve geçici fotoakım ölçümleri ile incelenmiştir. Şekil 22’de sunulan Nyquist diyagramları, her iki örnek için yarı dairesel eğriler şeklinde gözlemlenmiş ve veriler eşdeğer RC devresi modeli ile değerlendirilmiştir. TNA ve TCW örneklerinin yük transfer dirençleri sırasıyla 687 Ω ve 1000 Ω olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, TiO₂’nin daha yüksek yük transfer direncine sahip olduğunu ve CdWO₄ birikiminin elektron geçişini kolaylaştırdığını göstermektedir. Bu durum, kompozit yapının elektriksel iletkenlik özelliklerinde belirgin bir değişim oluşturduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 22. TNA ve TCW nanokompozitine ait Elektro empedans Spektrumu

Şekil 23'te sunulan geçici fotoakım ölçümleri, örneklerin ışık altında gösterdiği fotoyanıt davranışını değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Karanlık koşullar altında her iki örnek için düşük akım değerleri gözlenmiş olup, bu durum ortamda foton uyarımı olmadığında yük taşıyıcı üretiminin sınırlı olduğunu göstermektedir. Görünür ışık altında yapılan ölçümlerde ise TNA ve TCW örnekleri için sırasıyla $0,5 \text{ mA/cm}^2$ ve $2,1 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Bu akımlar, fotoanot yüzeyinde oluşan elektronların önyargı potansiyeli ile katoda aktarılması sonucu oluşmuştur. Elde edilen veriler, ışık uyarımı altında yük taşıyıcı üretimi ve transferinin örnekler arasında farklılık gösterdiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 23. TNA ve TCW'nin görünür ışık altında açık/kapalı fotoakım eğrileri

4.1.5. TCW nanokompozitinin foto-fiziksel karakterizasyonu

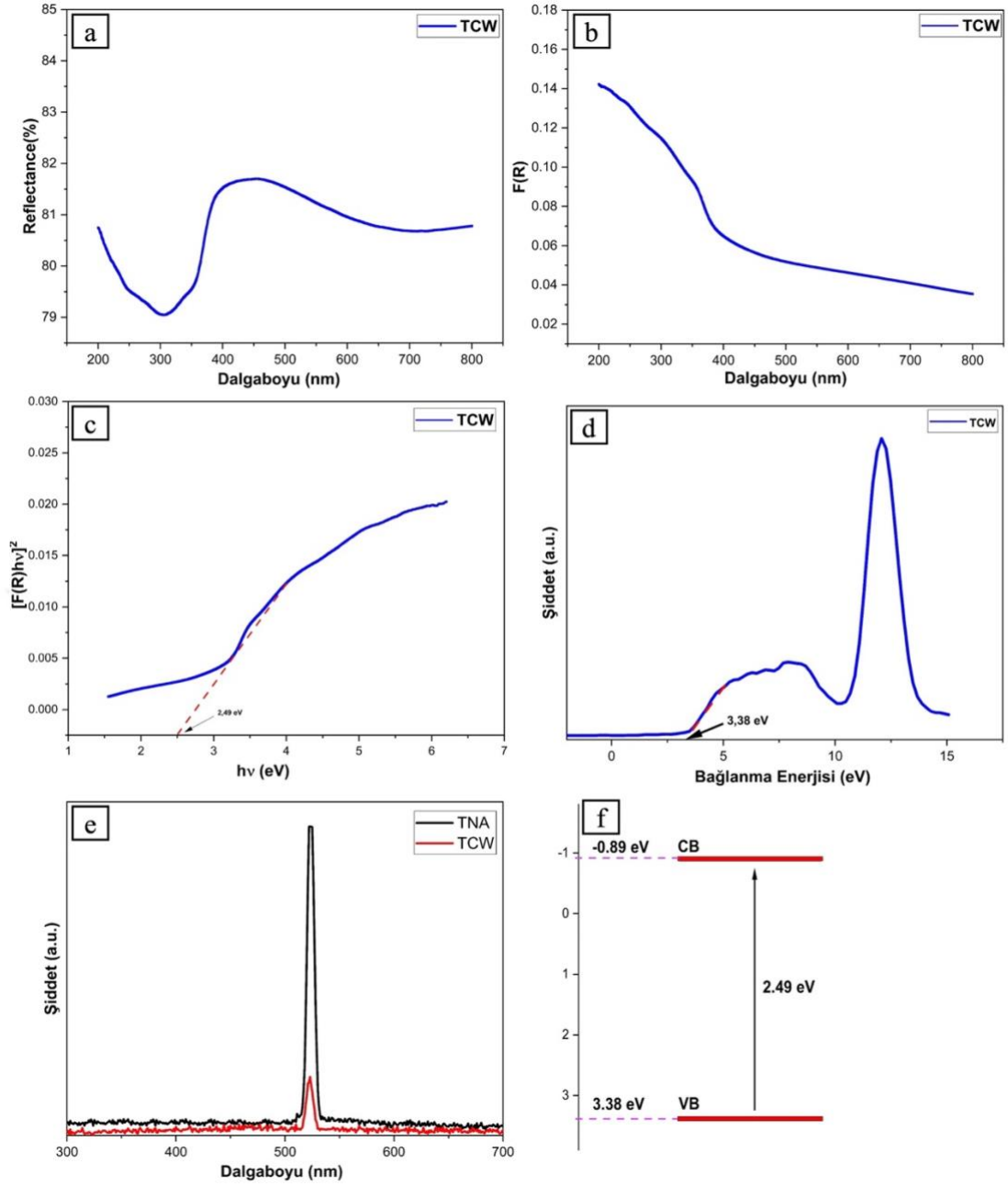
TNA ve TCW örneklerinin elektronik emilim özellikleri ve optik tepkileri, UV-görünür dağınık yansıma spektrumları yardımıyla 200 ve 800 nm dalga boyu aralığında incelendi ve elde edilen spektrumlar Şekil 24a'da verildi. TNA yüzeyinin CdWO_4 ile süslenmesi, 350-750 nm bölgesinde görünür ışık emiliminde gözle görülür bir artışa neden oldu. Bu artışlar, bant aralığının TNA'ya kıyasla daralmasına bağlanabilir. Kubelka-Munk fonksiyonu ($F(R_\infty)$), yansıma spektrumları üzerinden Denklem 4.1 yardımıyla hesaplanmış ve elde edilen değerler dalga boyuna bağlı olarak Şekil 24b'de grafiksel olarak gösterilmiştir.

$$F(R_\infty) = (1 - R)^2 / 2R \quad (4.1)$$

Kompozitlerin optik bant aralığı enerjileri (E_g), “ $(F(R)h\nu)^2$ ” ve “ $h\nu$ ” eğrisinin doğrusal kısımlarının sıfıra ekstrapole edilmesiyle hesaplanmıştır (Şekil 24c). TCW nanokompozitin bant aralığı değerleri 2,49 eV olarak hesaplanmıştır. Öte yandan, örneklerin yük ayırma

performansının karşılaştırılması için TNA ve TCW örneklerinin fotoluminesans (PL) spektrumları kaydedilmiştir. Elektron-boşluk rekombinasyon oranının PL spektrum yoğunluğu ile ilişkili olduğu bilinmektedir; düşük PL yoğunluğu, daha düşük rekombinasyon oranına işaret etmekte ve bu durum fotokatalitik aktivitenin artışıyla ilişkilendirilmektedir. TNA ve TCW örneklerine ait PL spektrumları Şekil 24e’de sunulmuş; TNA örneğinin PL yoğunluğunun TCW örneğine kıyasla daha yüksek olduğu gösterilmiştir. TCW örneğinde gözlenen daha düşük PL yoğunluğuna ek olarak, emisyon tepe noktasındaki kaymanın bant daralmasıyla ilişkili olabileceği değerlendirilmiştir. Bu bulgular, EIS ve DRS analiz sonuçlarıyla uyumlu bulunmuştur (Zorlu vd., 2024). Öte yandan, TCW örneğinin değerlik bandı potansiyeli, mutlak bant kenarı konumlarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen XPS analiziyle elde edilmiştir. TCW’nin değerlik bandı (VB) enerji seviyesi, XPS analizlerinden 3,38 eV olarak belirlenmiş; iletim bandı (CB) enerji seviyesi ise Denklem 4.2 kullanılarak -0,89 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 24f).

$$E_g = E_{VB} - E_{CB} \quad (4.2)$$



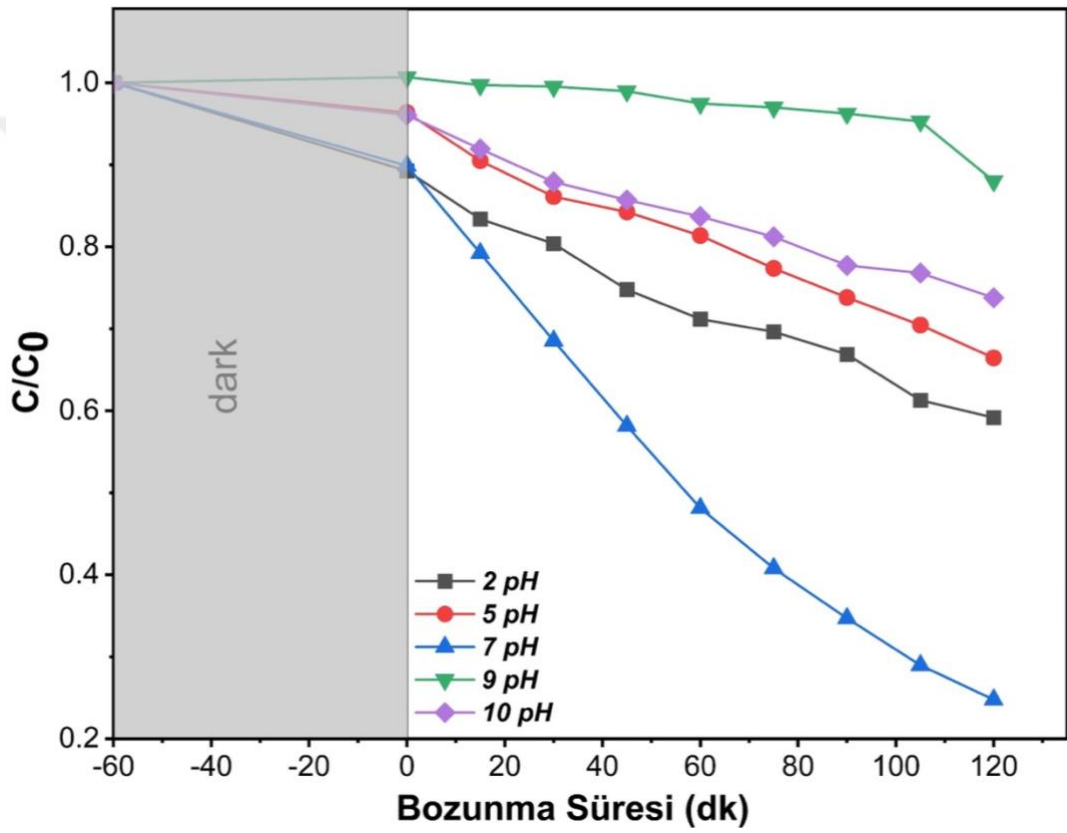
Şekil 24. a)UV–VIS Kubelka-Munk çizimleri, b) $F(R)$ çizimi, c) $(F(R)h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre örneklerin bant aralığı enerjileri için çizimi, d) Değerlik Band XPS spektrumları, e) TNA ve TCW'nin PL spektrumları ve f) TCW'nin enerji bandı yapı diyagramı

4.1.6. TCW nanokompozitinin fotokatalitik bozunma aktivitesi

TNA ve TCW nanokompozit numunelerinin fotokatalitik performansı, görünür ve UV ışık altında 5 mg L^{-1} RhB boyasının fotokatalitik bozunumu kullanılarak test edilmiştir. Numuneler,

3 mL RhB boyası içeren bir kuvars fotometrik küvete yerleştirilmiş ve fotokatalizör yüzeylerinde boya moleküllerinin adsorpsiyon/desorpsiyon dengesini sağlamak için 60 dakika boyunca karanlık koşullarda bekletilmiştir. Ardından, hücre ışık kaynağının önüne 10 cm mesafede yerleştirilmiş ve ışık açılmıştır. Fotokatalitik bozunma sürecinin ilerlemesi, hücrenin 555 nm'de absorbansı ölçülerek izlenmiştir. Boyaların fotodegradasyon verimleri Denklem 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

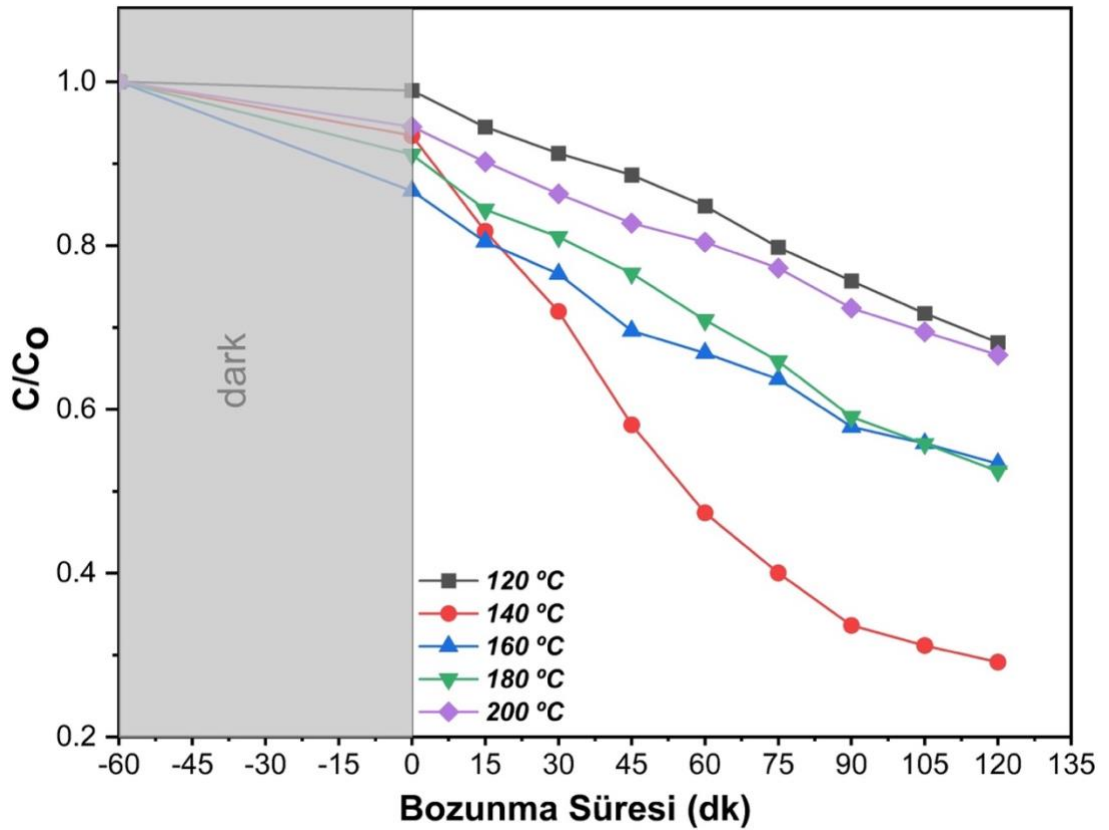
İlk çalışmalar, CdWO_4 'ün oluşum parametreleri olan pH, hidrotermal süre ve sıcaklığın optimize edilmesine ayrılmıştır.



Şekil 25. Farklı pH koşulları ile elde edilen TCW nanokompozitlerinin fotokatalitik bozunmaları

Çözeltinin başlangıç pH değeri hem fotokatalistin yüzey yük özelliklerini hem de boya molekülünün iyonlaşma durumunu etkileyebilmektedir. RhB çözeltisinin başlangıç pH değerinin UV-görünür ışık altında fotokatalitik bozunma performansına etkisini incelemek amacıyla, Şekil 25'te gösterildiği üzere 2-11 pH aralığında 120 dakikalık deneyler yapılmıştır.

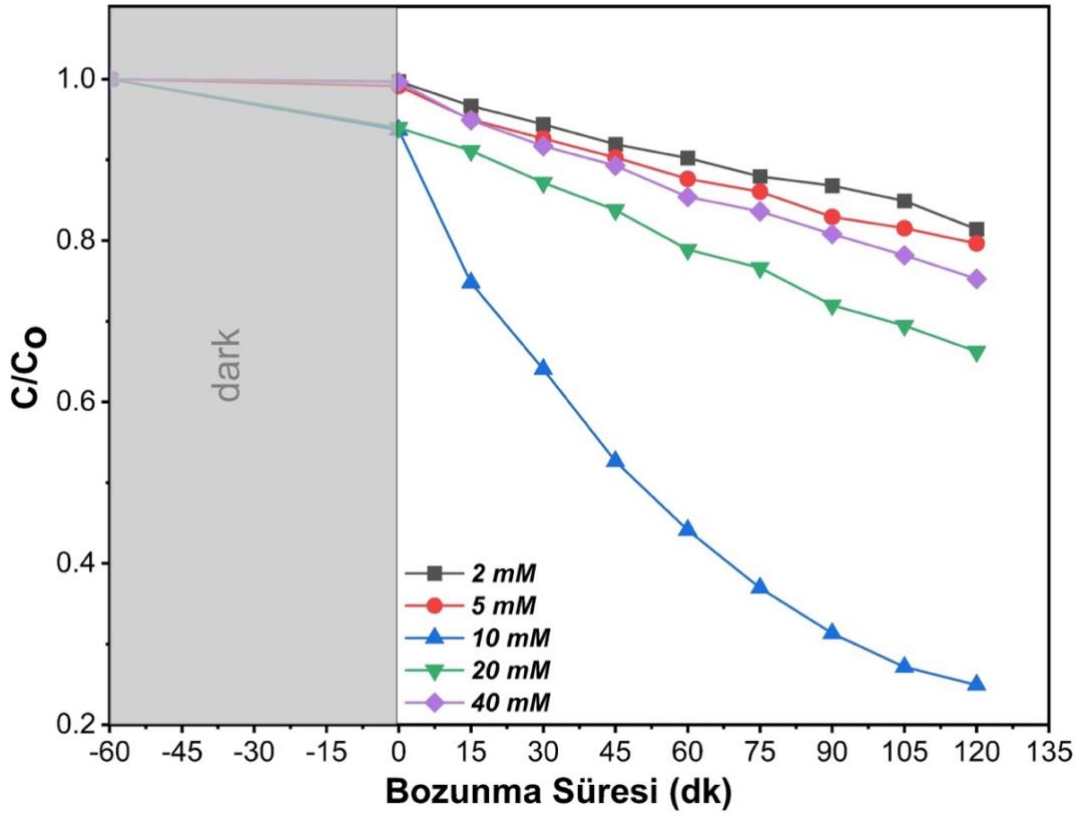
Çözelti pH'sı, uygun miktarda nitrik asit veya sodyum hidroksit eklenerek ayarlanmıştır. Elde edilen bulgulara göre, asidik koşullarda hem fotokatalizör hem de RhB molekülleri pozitif yüklü olduğundan, elektrostatik itme nedeniyle bozunma verimliliği düşük kalmıştır (Byrappa vd., 2006; Gaya vd., 2008; Anucha vd., 2021). Yüksek bazik ortamlarda ise fotokatalizör ile RhB arasındaki etkileşimin zayıfladığı görülmüştür. Ayrıca pH 9-11 aralığında, $\cdot\text{OH}$ radikallerinin OH^- iyonlarıyla rekabet etmesi nedeniyle bozunma değerleri düşük bulunmuştur (Rodríguez-Blanco vd., 2020; Sánchez-Silva vd., 2023). En yüksek bozunma performansı %71 ile pH 7'de elde edilmiş ve sonraki fotokatalitik testlerde nötr ortam tercih edilmiştir.



Şekil 26. Farklı hidrotermal sıcaklıklarında elde edilen TCW nanokompozitlerinin fotokatalitik bozunmaları

CdWO_4 nanoçubuklar, TNA yüzeyinde farklı sıcaklık ve öncül konsantrasyonlarında hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve RhB çözeltisinin fotokatalitik bozunmasında test edilmiştir. Hidrotermal sıcaklığın artması, nanoçubukların kristallliğini ve aktif yüzey alanını etkilemiş, ayrıca boyut ve morfolojilerini değiştirmiştir. 120 °C'de nanorod oluşumu yetersiz

kalırken; 160, 180 ve 200 °C’de partikül çapları artmış, yapılar kümelenmiş ve TNA yüzeyini kaplamıştır. Bu durum ışık geçirgenliğini azaltarak RhB bozunma verimini düşürmüştür. En iyi performans, 140 °C’de 20 saatlik işlem sonucunda elde edilmiştir (Şekil 26).

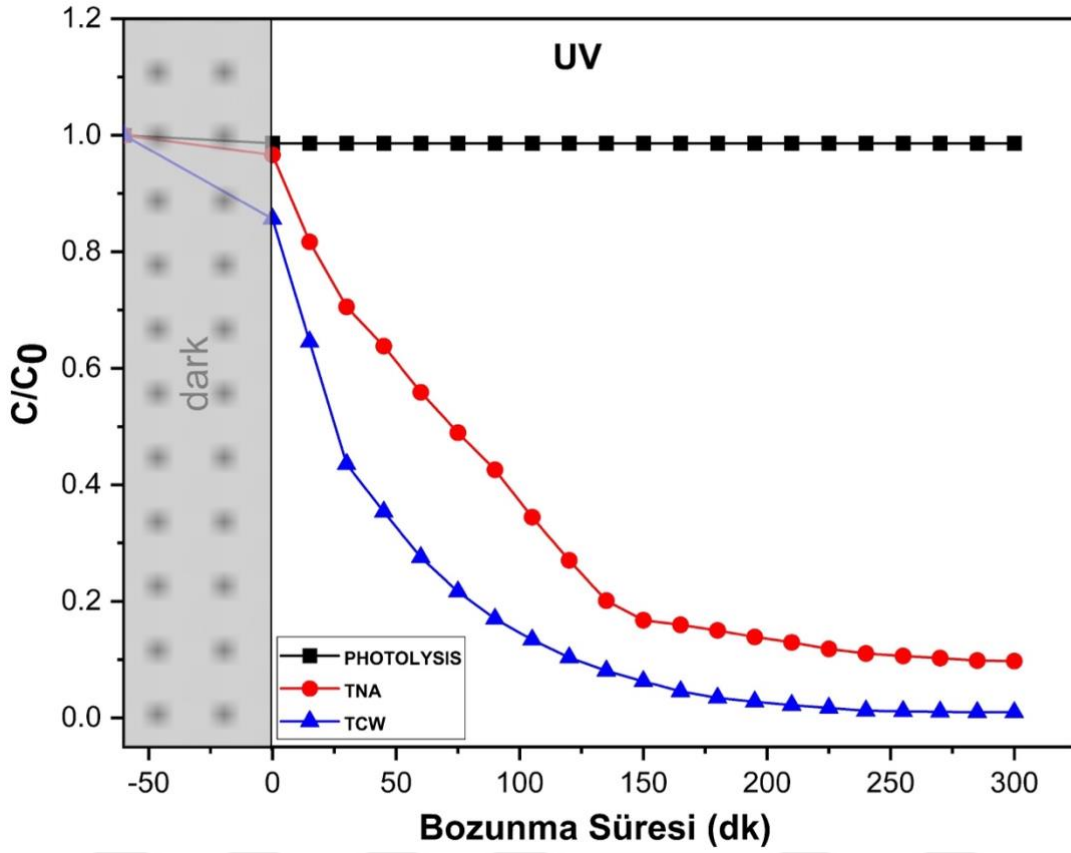


Şekil 27. Farklı hidrotermal Prekürsör konsantrasyonlarıyla elde edilen TCW nanokompozitlerinin fotokatalitik bozunmaları

Buna ek olarak, Cd^{2+} ve WO_4^{2-} öncüllerinin derişimleri 2- 40 mM aralığında değiştirilerek nanorod boyut ve çap optimizasyonu incelenmiştir. 2, 5 ve 10 mM derişimlerinde RhB bozunma verimi sırasıyla %18, %20 ve %70 olarak bulunmuş, düşük derişimlerde kontrollü büyümenin aktiviteyi artırdığı anlaşılmıştır. Ancak 20-40 mM aralığında yüksek konsantrasyonda, nanoçubukların kümelenmesine ve yüzeyi kaplamasına yol açmış, böylece ışık absorpsiyonu engellenmiş ve verim azalmıştır (Şekil 27) (Jiang vd., 2010; Ma vd., 2014; Serikov vd., 2021).

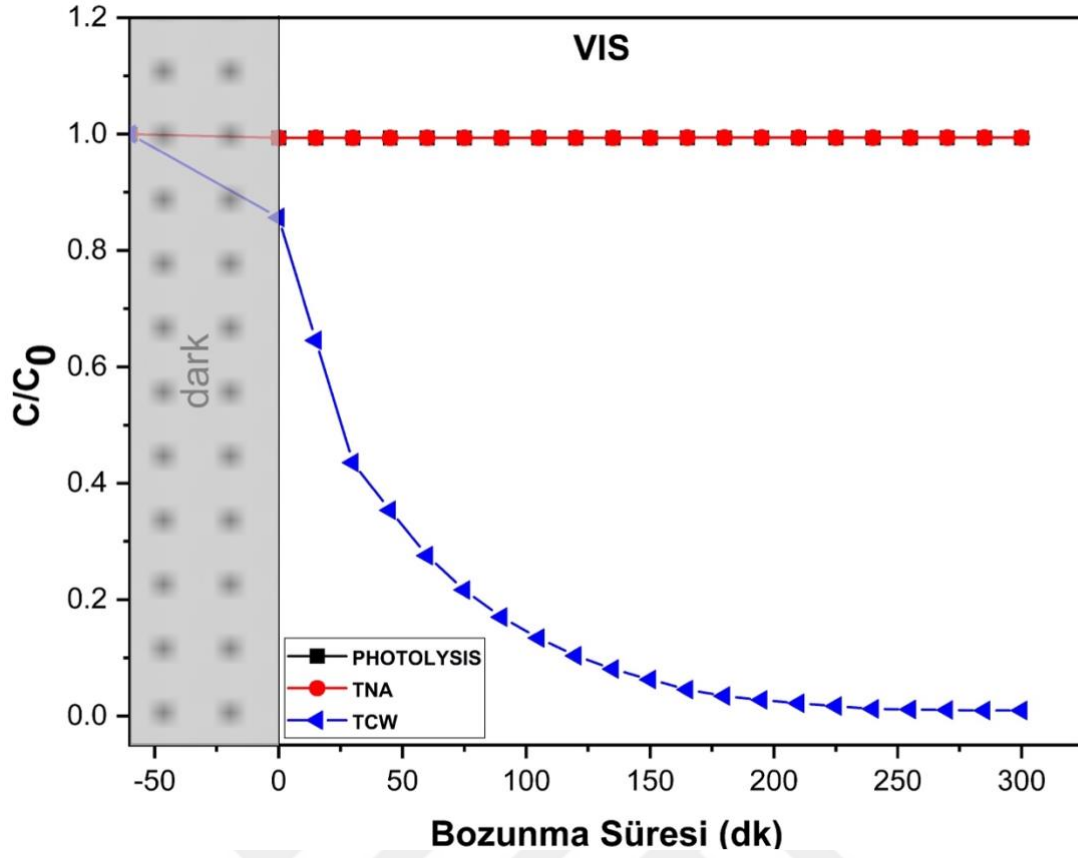
Son olarak, optimum koşullarda elde edilen TCW kompoziti ve TNA fotokatalizörünün RhB bozunma performansı pH 7’de, 5 mg.L⁻¹ RhB çözeltisi kullanılarak 0-300 dakika boyunca hem

görünür hem de UV ışık altında incelenmiştir. Yalnızca TNA katalizörüyle UV ışığı altında, 5 saat sonunda % 90 bozunma verimine ulaşılmıştır (Şekil 28).



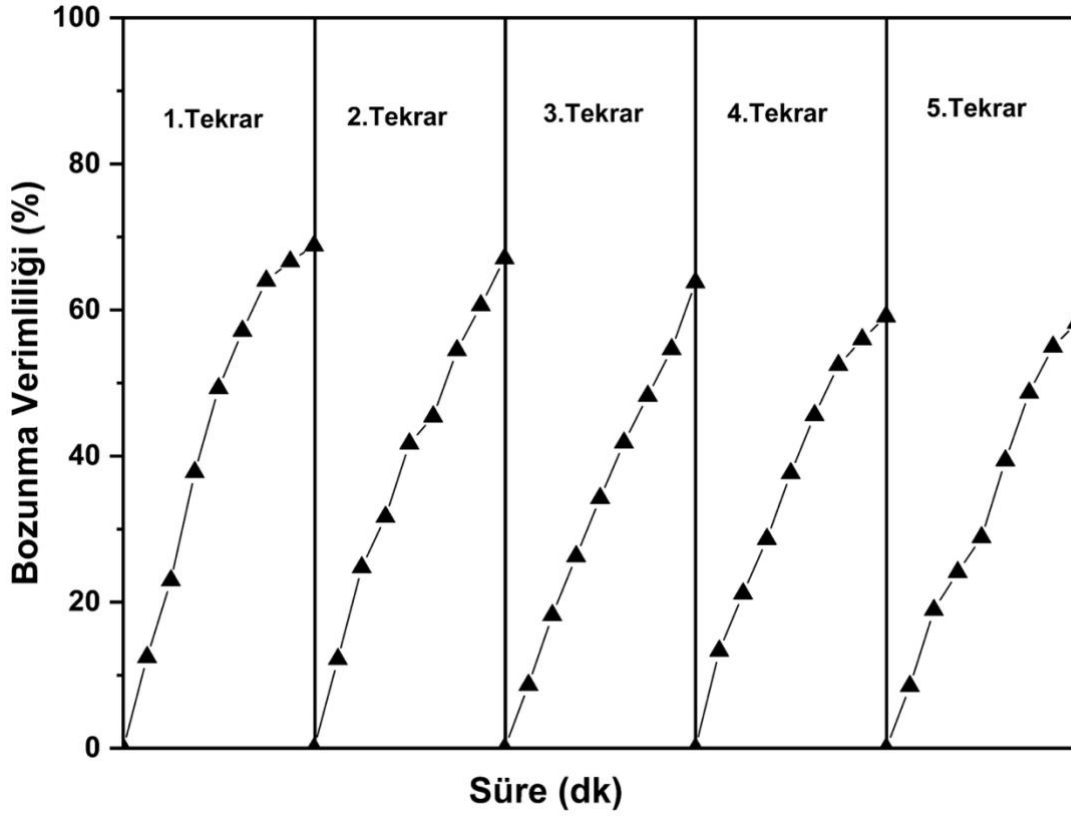
Şekil 28. TNA ve TCW'nin UV ışık altındaki fotokatalitik aktivitesi

Bununla birlikte, aynı deney koşulları altında görünür ışık aydınlatması kullanıldığında, saf TNA fotokatalizörü üzerinde RhB'nin anlamlı bir bozunma göstermediği gözlemlenmiştir (Şekil 29). TNA yüzeyine dekore edilen CdWO₄ nanorodları ile elde edilen TCW nanokompoziti ise, görünür ışık altında RhB'nin % 95'ini, UV ışığı altında ise 4 saat sonunda %99'unu bozabilmiştir. Bu kayda değer performans artışı, fotokatalistin yüzey alanındaki genişleme ile TNA ve CdWO₄ arasında oluşan heteroeklem yapısının fotoindüklenen elektron-boşluk çiftlerinin ayrışmasını etkin bir şekilde artırmasına bağlanabilir. Böylece nanokompozit hem UV hem de görünür ışık altında yüksek fotokatalitik verimlilik göstermiştir (Aslam vd., 2015; Shad vd., 2019; Fatima vd., 2021; Ma vd., 2023; Jawhari vd., 2024).



Şekil 29. TNA ve TCW'nin görünür bölge altındaki fotokatalitik aktivitesi

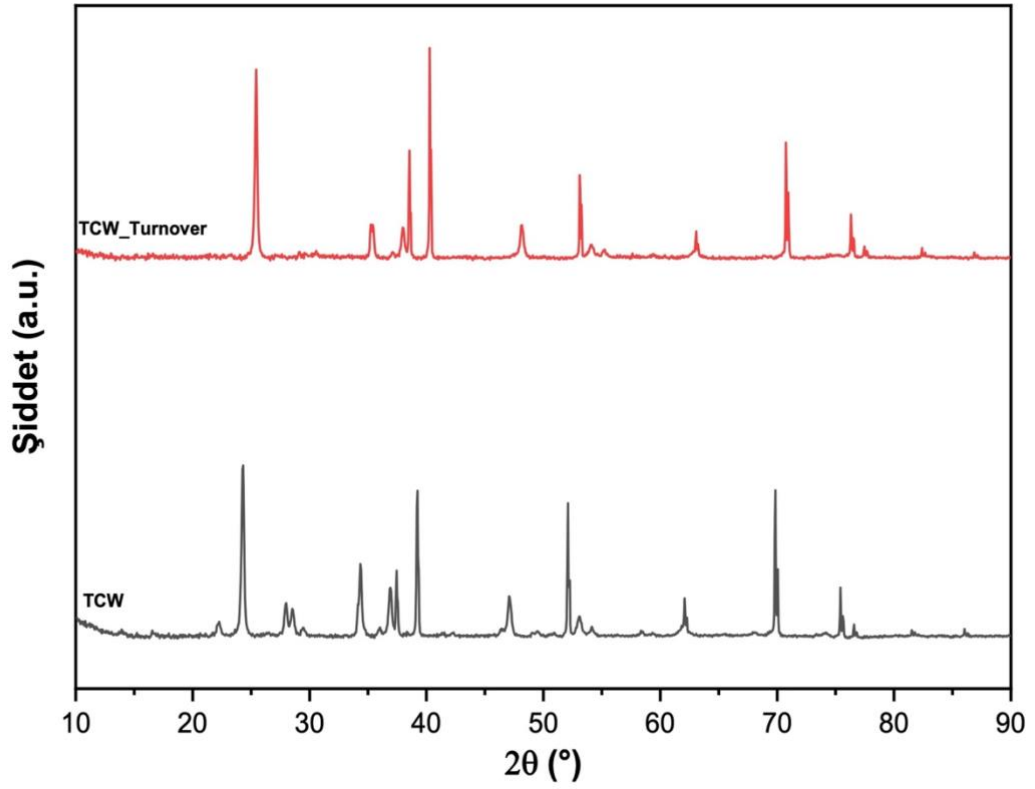
TCW fotokatalizörünün kararlılığını değerlendirmek amacıyla, görünür ışık altında 120 dakika süreyle bir dizi RhB bozunma deneyi gerçekleştirilmiştir. Her deneyin ardından kullanılan fotokatalizör kurutularak bir sonraki döngüde yeniden kullanılmıştır. TCW nanokompoziti, yüksek fotokimyasal aktivite sergileyerek, beş ardışık döngü sonunda RhB bozunma verimliliğinde yalnızca yaklaşık % 10'luk bir azalma göstermiştir. Kararlılık testleri sırasında TCW nanokompoziti belirlenen optimum koşullarda sentezlenmiş, fotokatalitik verimliliği ise 5 mg.L^{-1} RhB boyası kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 30).



Şekil 30. TCW numunesinin 120 dakika boyunca görünür ışık aydınlatması altında 10mM öncül konsantrasyonundaki kararlılığı

Şekil 31. TCW numunesinin kararlılığını değerlendirmek amacıyla, görünür ışık altında her biri 120 dakika süren beş ardışık fotokatalitik deneyin ardından kaydedilen XRD desenleri verilmiştir. Kırmızı renk ile gösterilen desen, deneylerde kullanılmış TCW nanokompozitine ait XRD verilerini temsil etmektedir. Her iki desen karşılaştırıldığında, TCW'e ait karakteristik piklerin genel olarak korunduğu ve herhangi bir yeni faz oluşumuna işaret eden ek sinyallerin ortaya çıkmadığı görülmektedir. Bununla birlikte, bazı piklerin 2θ konumlarında hafif kaymalar ve pik şiddetlerinde azalma gözlenmiştir. Pik pozisyonundaki küçük kaymalar, kristal örgüde mikrogerilme oluşumu veya atomik düzeyde yerel yeniden düzenlenme ile ilişkilendirilebilir (Foley vd., 2018; Kovalevskiy vd., 2022; Biswas vd., 2025).

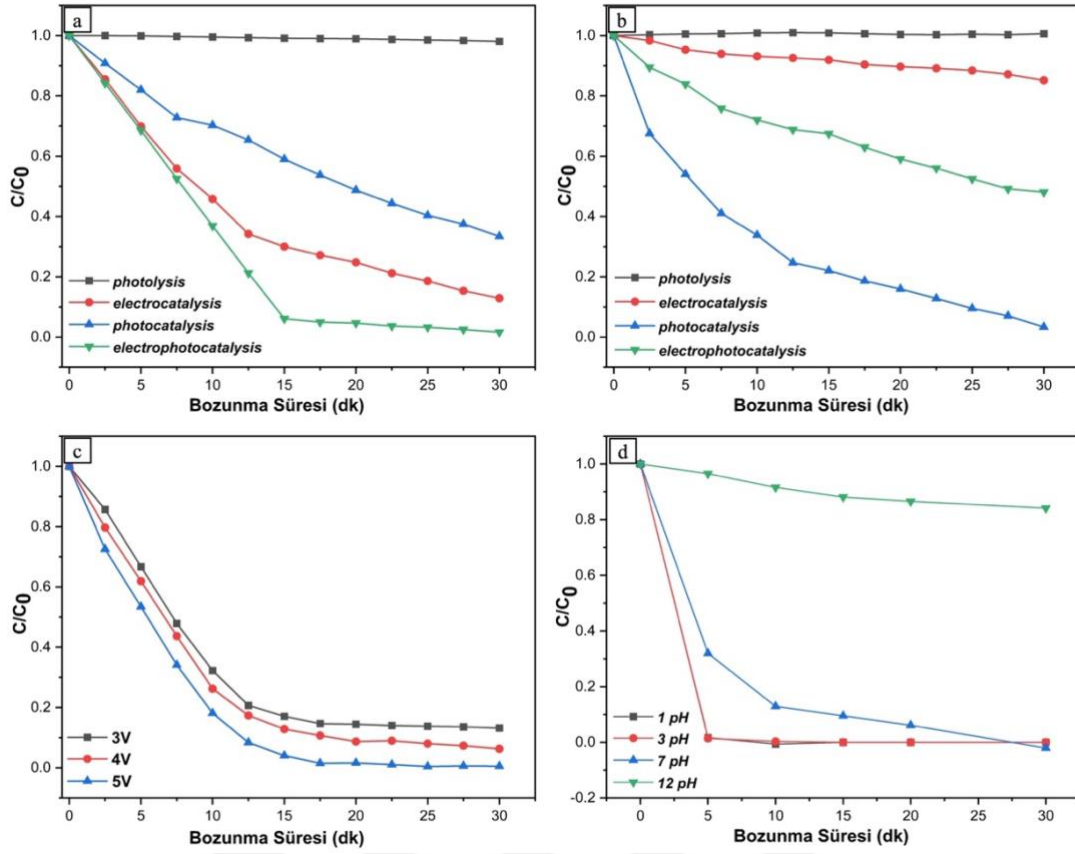
Sonuç olarak, bu bulgular TCW nanokompozitinin tekrarlanan fotokataliz koşullarına karşı yüksek yapısal kararlılık gösterdiğini, ancak kristal kafes içerisinde sınırlı düzeyde lokal gerilme ve defekt oluşumunun meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Bu da malzemenin kararlı olduğunu ancak zamanla kısmi yapısal yeniden düzenlenmelere açık olabileceğini göstermektedir.



Şekil 31. TCW numunesinin kararlılık testlerinden sonra kaydedilen XRD spektrumu

4.1.7. Fotoelektrokimyasal (PEC) çalışmaları

TCW kompozitleri hem UV hem de görünür ışık altında yüksek fotokatalitik performans sergilediklerinden, fotoelektrokatalitik (PEC) aktiviteleri RhB bozunması üzerinden detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir. Bu bağlamda, TNA ve TCW örneklerinin PEC performansı, iki elektrotlu bir düzende, 5 mg.L^{-1} konsantrasyona sahip RhB çözeltisi içerisinde sistematik olarak test edilmiştir. Deneylerde çözeltide $1,0 \text{ M NaCl}$ bulunup bulunmaması, PEC aktivitesine etkisi açısından bağımsız bir değişken olarak ele alınmıştır. Anot elektrot olarak TCW kompoziti, katot elektrot olarak ise titanyum plaka kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar kapsamında, klorür iyonlarının varlığı, çözeltinin başlangıç pH değeri ve uygulanan gerilimin PEC performansı üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir.



Şekil 32. TCW örneklerinin 5 mg.L⁻¹ RhB çözeltisi üzerindeki bozunma profillerini gösteriyor: a) NaCl varlığında, b) NaCl bulunmayan ortamda; c) uygulanan gerilim, d) ortam pH'sı gibi parametrelerin PEC performansa etkisi

PEC süreci sırasında, Cl⁻ iyonları elektrooksidasyona uğrayarak yüksek reaktiviteye sahip aktif klor türlerini (*Cl ve *ClO) üretmektedir. Bu aktif türler, çözeltideki organik kirleticilerin bozunma verimini doğrudan artırarak sistemin etkinliğini önemli ölçüde iyileştirmektedir. Özellikle TCW örneği, görünür ışık altında NaCl içeren ortamda yüksek PEC bozunma etkinliği göstermiştir; bu durum Şekil 32a'da açıkça gözlemlenmektedir. Buna karşılık, NaCl içermeyen ortamda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen PEC bozunma profili ise Şekil 32b'de gösterilmiştir. Bu sonuçlar, ortamda bulunan klorür iyonlarının aktif klor türlerinin oluşumuna ve dolayısıyla fotokatalitik bozunma verimliliğine olan belirgin katkısını ortaya koymaktadır.

RhB, fotolize karşı dirençli bir kirletici olduğundan, yalnızca ışık altında gerçekleştirilen deneylerde anlamlı bir bozunma gözlemlenmemiştir. Bununla birlikte, karanlık koşullarda 3 V gerilim uygulanması durumunda, NaCl içeren ortamda % 82,3, NaCl içermeyen ortamda ise yalnızca %15,2 oranında bozunma sağlanmıştır; bu durum, elektrokatalitik etkinin belirgin

olduğunu göstermektedir. Bu aşamada ClO^- oluşumu, I^- ile ClO^- arasındaki reaksiyon üzerinden doğrulanmıştır. NaCl varlığı, organik boyanın daha yüksek oranda mineralize edilmesini sağlayarak bozunma verimliliğini önemli ölçüde artırmıştır.

Sisteme yalnızca görünür ışık uygulandığında, fotokataliz deneyine benzer bir bozunma profili elde edilmiştir. Ancak görünür ışık ile birlikte 3 V gerilim uygulandığında, TCW örneklerinin PEC bozunma performansı, özellikle NaCl içeren ortamda belirgin şekilde yükselmiştir. NaCl içermeyen ortamda elde edilen PEC profili ise, fotokataliz deneyinde gözlenen sonuçlarla büyük ölçüde örtüşmektedir. Elde edilen sonuçlar Ma ve arkadaşları tarafından elde edilen sonuçlar ile örtüşmektedir (Ma vd., 2023). Cl^- kaynaklı PEC mekanizması ise literatürde detaylı olarak aşağıdaki basamaklarla açıklanmaktadır:

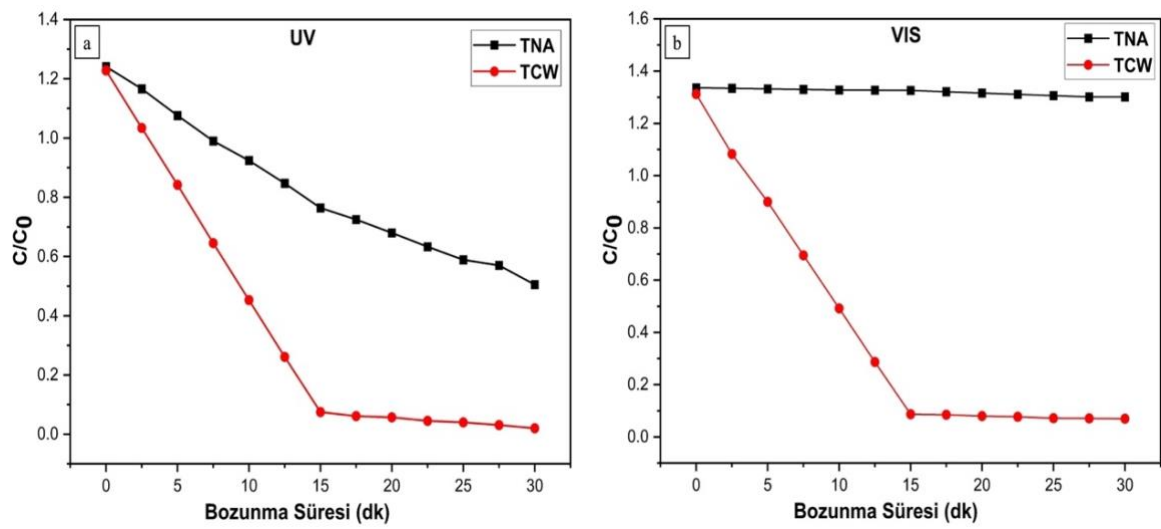


Önerilen mekanizmaya göre, RhB çözeltisinde Cl^- iyonlarının bulunması, PEC bozunma süreci sırasında ek aktif türlerin oluşumunu teşvik etmektedir. Bu aktif türler, RhB moleküllerinin mineralizasyonunu destekleyerek bozunma verimliliğini artırmaktadır. PEC deneylerinde gözlenen belirgin performans artışı, esas olarak bu etkileşimden kaynaklanmaktadır.

PEC performansını etkileyen diğer parametreler de sistematik olarak incelenmiştir. Şekil 32 c’de gösterildiği üzere, TCW kompozitlerinin bozunma verimi uygulanan gerilimin artmasıyla birlikte yükselmiştir. Bu artış, ışık altında TCW yüzeyinde üretilen elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunun baskılanması ile ilişkilendirilmektedir (Jayabharathi vd., 2021). Ancak,

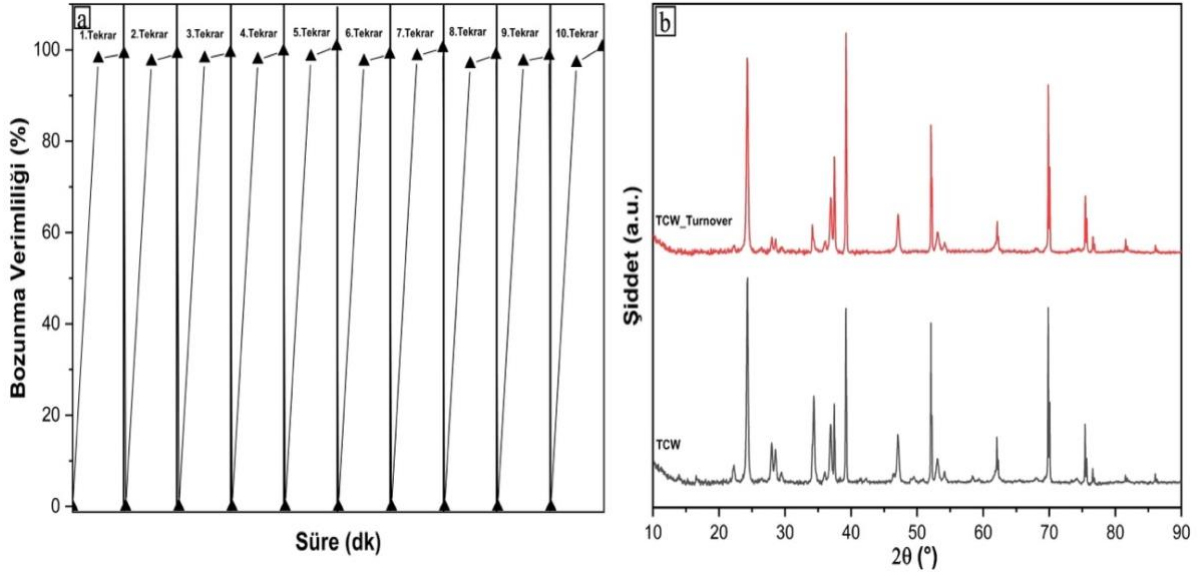
TCW kompozitleri 5 V üzerindeki potansiyellerde çözünme eğilimi gösterdiği için, 5 V optimum gerilim olarak belirlenmiş ve sonraki deneylerde bu değer kullanılmıştır.

PEC çalışmalarında çözeltinin pH değeri de önemli bir belirleyici parametre olarak öne çıkmaktadır. pH aralığı 1-12 arasında incelenmiş ve en yüksek PEC bozunma verimi pH 3'te elde edilmiştir (Şekil 32d). Daha yüksek pH koşullarında, RhB boyası zwitteriyonik forma geçer; bu formda moleküller birbirleriyle zayıf etkileşimler kurarak dimerler veya daha büyük moleküler kümeler (agregalar) oluşturur. Bu durum, çözeltideki RhB moleküllerinin aktif yüzey ile temasını azaltır ve dolayısıyla bozunma veriminin düşmesine neden olmaktadır (Caglar vd., 2021).



Şekil 33. TCW örneklerinin 5 mg L⁻¹ RhB çözeltisi içerisinde; a) UV ışık altında, b) görünür ışık altında PEC performansı

Optimum koşullar altında, TCW örneklerinin performansı TNA örnekleri ile karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 33a ve Şekil 33b'de sunulmuştur. Elde edilen veriler, TCW örneklerinin geliştirilmiş enerji bant yapısı ve artırılmış yüzey alanı sayesinde, hem UV hem de görünür ışık altında TNA'ya kıyasla belirgin şekilde üstün bir fotokatalitik performans sergilediğini göstermektedir. Bu üstün performans, TCW yapısındaki elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunun etkili şekilde engellenmesi ve ışık kaynaklı fotonların etkin bir şekilde kullanılabilmesi ile ilişkilendirilmektedir.



Şekil 34. a) Optimum koşullar altında gerçekleştirilen on ardışık döngü sonunda TCW örneklerinin PEC performansındaki değişimi, b) Optimum koşullar altında gerçekleştirilen on ardışık döngü sonrası kaydedilen XRD desenleri

TCW kompozitinin kararlılığı da sistematik olarak değerlendirilmiştir (Şekil 34a). Şekil 34a'dan görüldüğü üzere, kompozit onuncu PEC döngüsünün sonunda başlangıçtaki performansının yaklaşık %97'sini korumuştur; bu durum, malzemenin yüksek döngüsel stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir.

Ayrıca, başlangıçta ve onuncu döngü sonrasında kaydedilen XRD desenleri Şekil 34b'de sunulmuştur. Ardışık XRD ölçümleri, on döngü boyunca TCW kompozitinin kristalografik yapısının bozulmadan korunduğunu açık bir şekilde ortaya koymakta; bu da malzemenin hem yapısal hem de fonksiyonel olarak yüksek kararlılığa sahip olduğunu doğrulamaktadır.

4.2. TiO₂/CdSe Nanokompozitine Ait Bulgular

4.2.1. TCS nanokompozitin XRD analizi

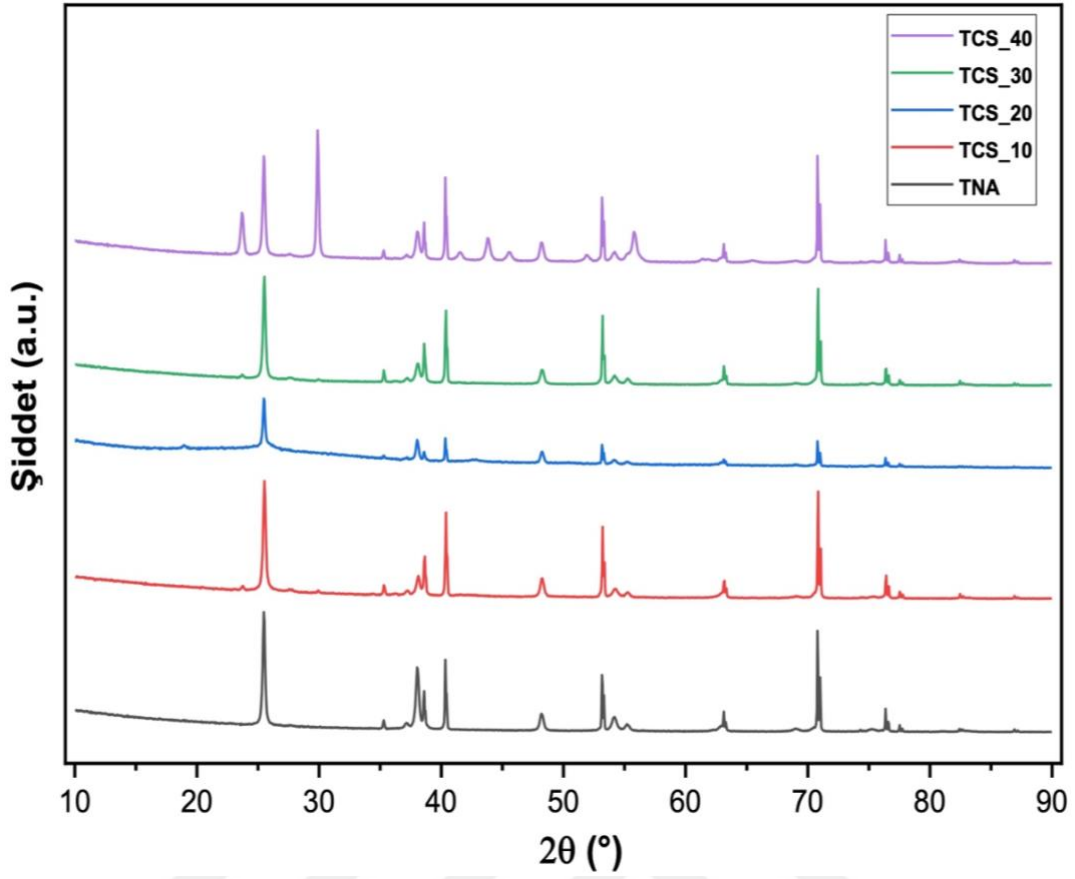
Şekil 35'de sunulan XRD desenleri, TiO₂ nanotüp altlık (TNA) üzerine sırasıyla 10, 20, 30 ve 40 saniyelik Cd kaplaması sonrası gerçekleştirilen selenosülfat işlemiyle elde edilen TiO₂/CdSe (TCS) nanokompozitlerinin kristal fazlarını göstermektedir. TNA örneğinde gözlenen belirgin

pikler, TiO_2 'nin anataz fazına ait karakteristik yansımaları ($2\theta \approx 25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ$) temsil etmektedir (JCPDS No: 21-1272). Bu faz, anodizasyon sonrası tavlama işlemiyle stabilize edilmiştir.

Cd kaplama süresi arttıkça, özellikle TCS_30 ve TCS_40 örneklerinde, CdSe'ye ait karakteristik piklerin (örneğin $2\theta \approx 24.2^\circ, 26.0^\circ, 43.8^\circ$) daha belirgin hale geldiği gözlemlenmiştir. Bu pikler, hekzagonal CdSe fazına karşılık gelmekte olup literatürde Shyju ve arkadaşları (2010) tarafından benzer hidrotermal sentez koşullarında rapor edilmiştir. TCS_10 ve TCS_20 örneklerinde ise CdSe'ye ait piklerin daha düşük şiddette ve geniş yapıda olduğu görülmektedir; bu durum, düşük kaplama süresine bağlı olarak yüzeyde daha az kristal oluşumu veya amorf karakterin baskınlığı ile açıklanabilir.

Ayrıca, TCS_40 örneğinde gözlenen piklerin hem daha keskin hem de daha yüksek şiddette olması, kristal boyutunun arttığını ve CdSe fazının daha düzenli bir şekilde oluştuğunu göstermektedir. Bu durum, kaplama süresinin kristalizasyon üzerinde doğrudan etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Benzer şekilde, Cd kaplaması sonrası uygulanan 500°C tavlama işlemi, CdO_2 'nin CdSe'ye dönüşümünü kolaylaştırmış ve kristal fazların gelişimini desteklemiştir (Hojamberdiev vd., 2012).

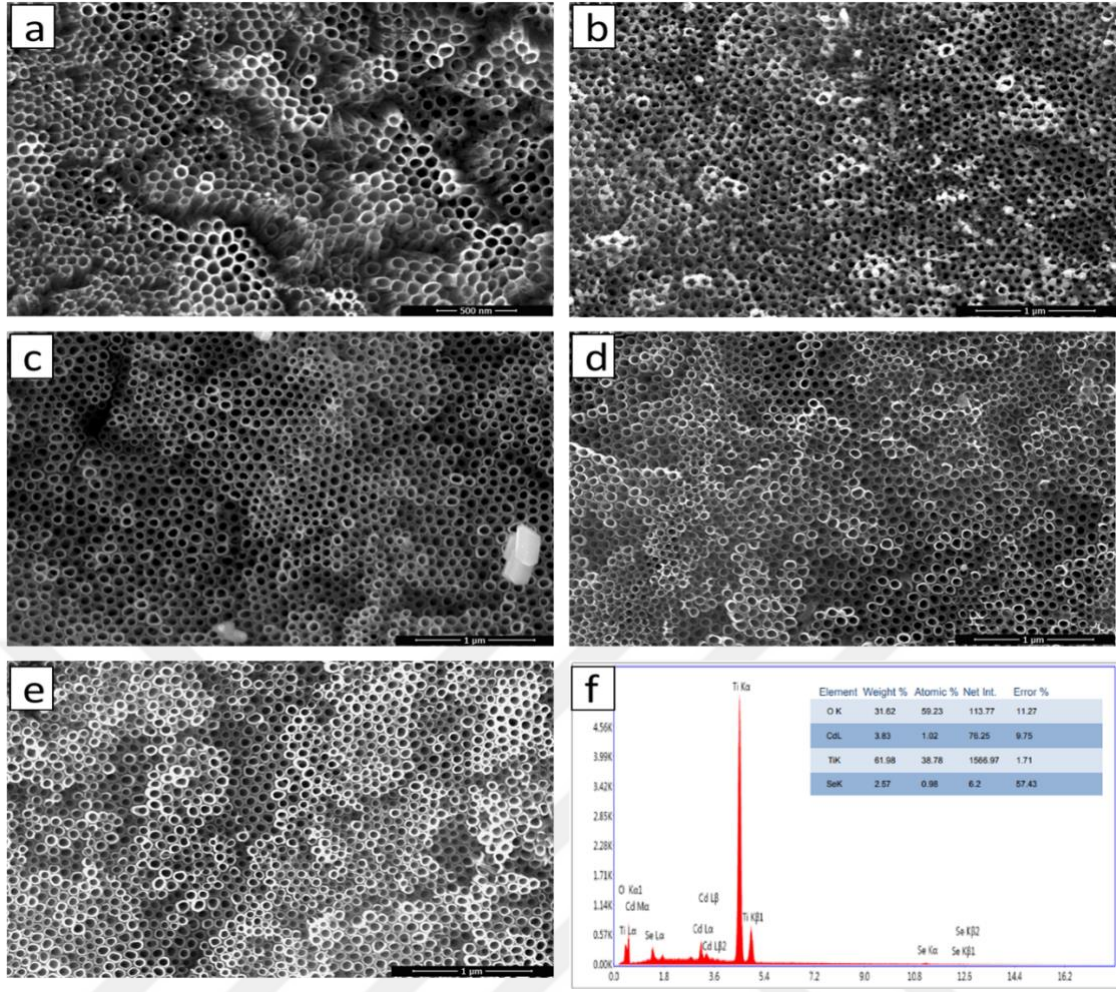
Tüm örneklerde TiO_2 'ye ait anataz fazı korunmuş olup, CdSe fazının varlığı bu altlık üzerinde heteroeklem oluşumunu desteklemektedir. Bu yapı, ilerleyen bölümlerde sunulan CO_2 indirgenmesi testlerinde elektron transferini kolaylaştıran bir arayüz görevi görmüştür.



Şekil 35. TiO_2/CdSe 'e ait XRD grafikleri

4.2.2. TCS nanokompozitinin SEM-EDX analizi

TiO_2 nanotüp altlık ile farklı sürelerde kadmiyum kaplaması uygulanarak elde edilen TiO_2/CdSe (TCS) kompozit tüplerin yüzey yapısı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Anodizasyon yöntemiyle üretilen TiO_2 nanotüplerin çapları 45.63-48.36 nm arasında ölçülmüş olup, düzenli, dikey sıralanmış ve homojen bir yapı sergilemiştir. Bu yapı, geniş yüzey alanı ve kontrollü gözeneklilik sağlayarak sonraki kaplama işlemleri için uygun bir temel oluşturmuştur (Bozkurt Çırak vd., 2017). Kadmiyum kaplaması sonrası elde edilen TCS örneklerinde ise tüp açıklıklarının büyük ölçüde kapandığı ve yüzeyde yoğun parçacık birikimi olduğu gözlemlenmiştir. 10 saniyelik kaplama yapılan örnekte tüp yapısı büyük oranda korunmuş, ancak CdSe oluşumu sınırlı kalmıştır. 30 saniyelik kaplama süresi ise hem yüzey kaplama etkinliği hem de gözenekliliğin korunması açısından dengeli bir yapı sunmuştur.

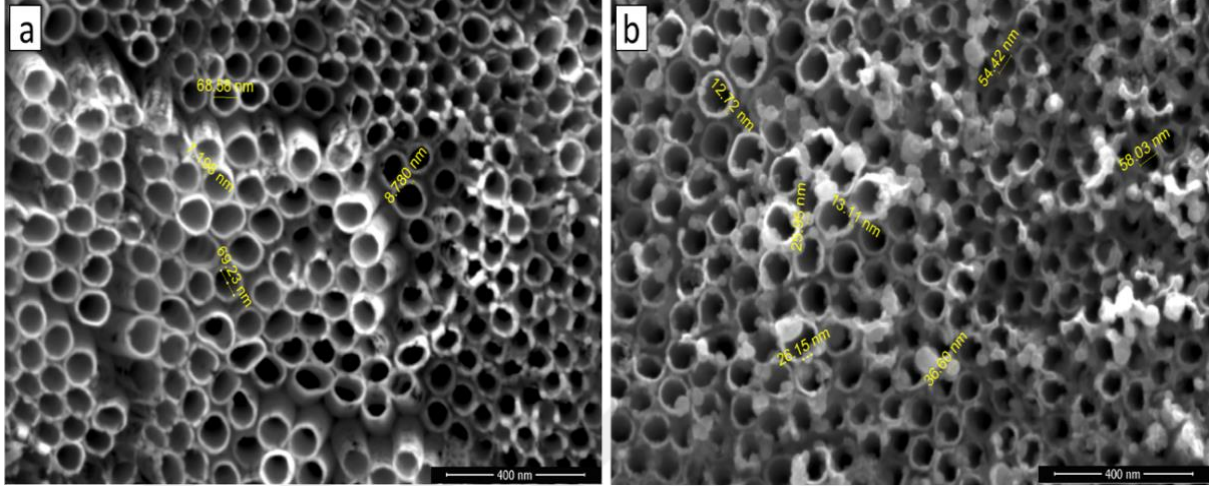


Şekil 36. a) TiO₂ nanotüplerin yüzey morfolojisi; b–e) sırasıyla 40, 30, 20 ve 10 saniyelik Cd kaplamalı TCS örneklerinin yüzey morfolojileri; f) TCS örneğine ait EDX spektrumu ve elementel analiz tablosu.

Şekil 36f’de sunulan EDX spektrumu, TiO₂/CdSe (TCS) kompozit yapısının temel elementel bileşimini ortaya koymaktadır. Titanyum ve oksijenin varlığı, TiO₂ nanotüp altlığının korunmuş olduğunu ve kaplama işlemleri sırasında yapısal bütünlüğünü sürdürdüğünü göstermektedir. Kadmiyum ve selenyum sinyalleri ise CdSe parçacıklarının yüzeye başarıyla yerleştiğini ve kompozit yapının oluştuğunu doğrulamaktadır. Literatürde benzer EDX analizlerinde, CdSe’nin TiO₂ yüzeyine tutunmasıyla birlikte bu dört elementin birlikte gözlemlenmesi, kompozit yapının oluşumunu doğrulayan temel göstergelerden biri olarak kabul edilmektedir (Wang vd., 2016; Lv vd., 2024).

Şekil 37’de sunulan çap ölçüm görüntüleri hem TiO₂ nanotüplerin hem de CdSe kaplamalı tüplerin çaplarının oldukça benzer ve homojen olduğunu göstermektedir. Her iki örnekte de çap

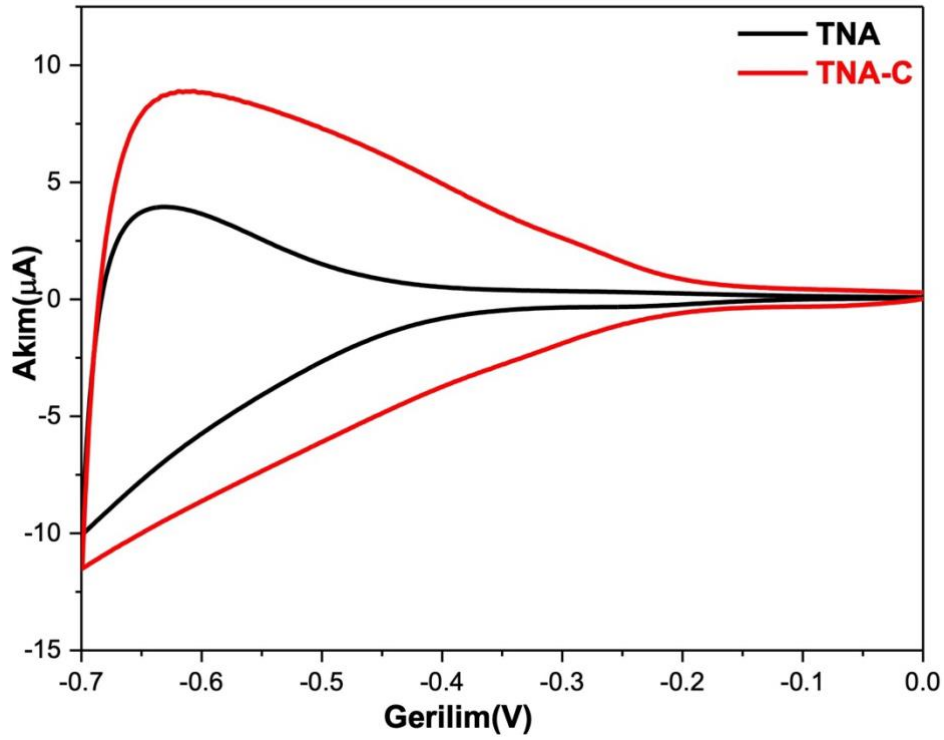
değerleri yaklaşık 243-245 nm aralığında ölçülmüş olup, yapısal düzenlilik korunmuştur. Bu durum, kaplama işleminin tüp geometrisini bozmadığını ve kontrollü bir yüzey kaplaması sağlandığını ortaya koymaktadır.



Şekil 37. a) TiO₂ nanotüplerin çap ölçümleri; b) CdSe kaplamalı tüplerin çap ölçümleri.

4.2.3. TCS nanokompozitin döngüsel voltametri (CV) sonuçları

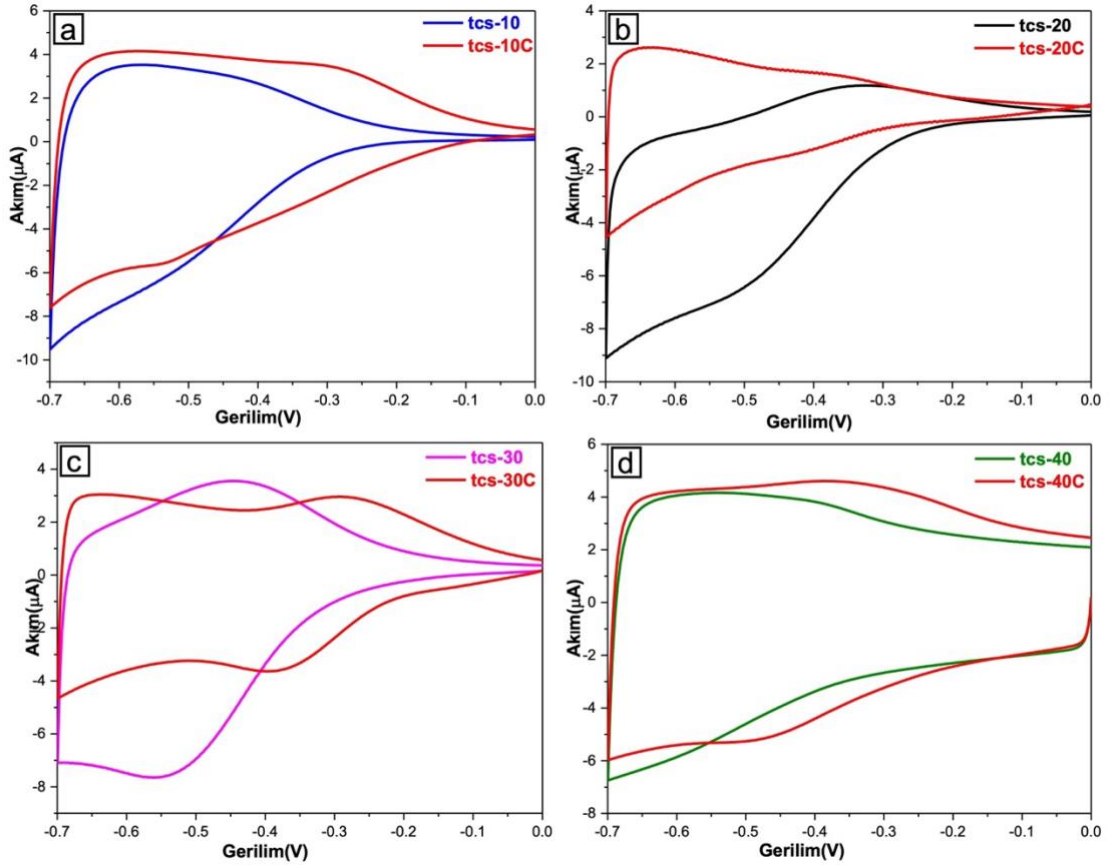
TiO₂ nanotüp altlık ve üzerine farklı sürelerde CdSe kaplaması uygulanmış TCS örneklerinin elektrokimyasal CO₂ indirgenme davranışları, döngüsel voltametri (CV) yöntemiyle değerlendirilmiştir. Ölçümler, 0.1 M sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisi içerisinde, CO₂ gazı verilmeden önce (zemin) ve gaz verildikten sonra (indirgenme) olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Her örnek için -0.6 V ile +0.6 V potansiyel aralığında, 5 mV/s tarama hızlarında alınan voltametri eğrileri karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir.



Şekil 38. TiO₂ nanotüp altlığına ait zemin voltametri eğrisi.

TiO₂ zemin eğrisinde gözlemlenen düşük akım değerleri ve belirgin redoks tepki eksikliği, yüzeyin elektrokimyasal olarak pasif olduğunu ve CO₂ indirgenmesi için aktif bir merkez sunmadığını göstermektedir (Şekil 38). Bu durum, TiO₂'nin tek başına CO₂ indirgenmesinde sınırlı etkinliğe sahip olduğunu doğrulamaktadır (Li et al., 2016).

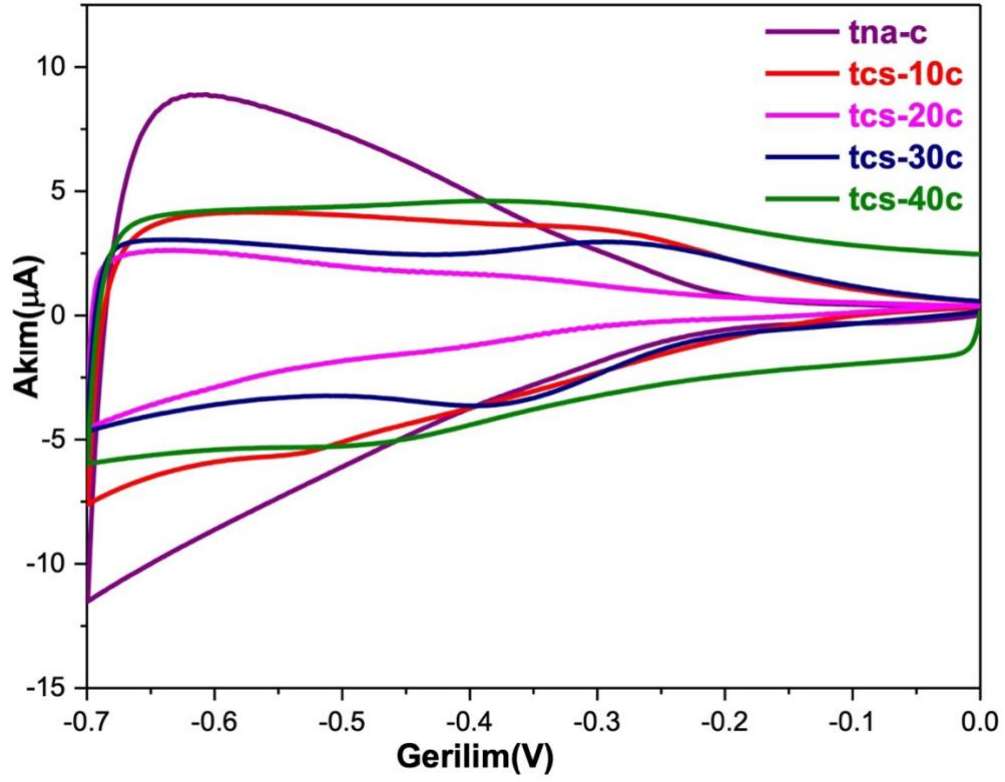
TCS-10 örneğinde, zemin eğrisine kıyasla CO₂ gazı verildikten sonra akım değerlerinde hafif bir artış gözlemlenmiştir. Ancak bu artış, belirgin bir redoks tepkisi oluşturmamış; bu da düşük kaplama süresinin yüzeyde yeterli aktif bölge oluşturmadığını göstermektedir (Şekil 39a).



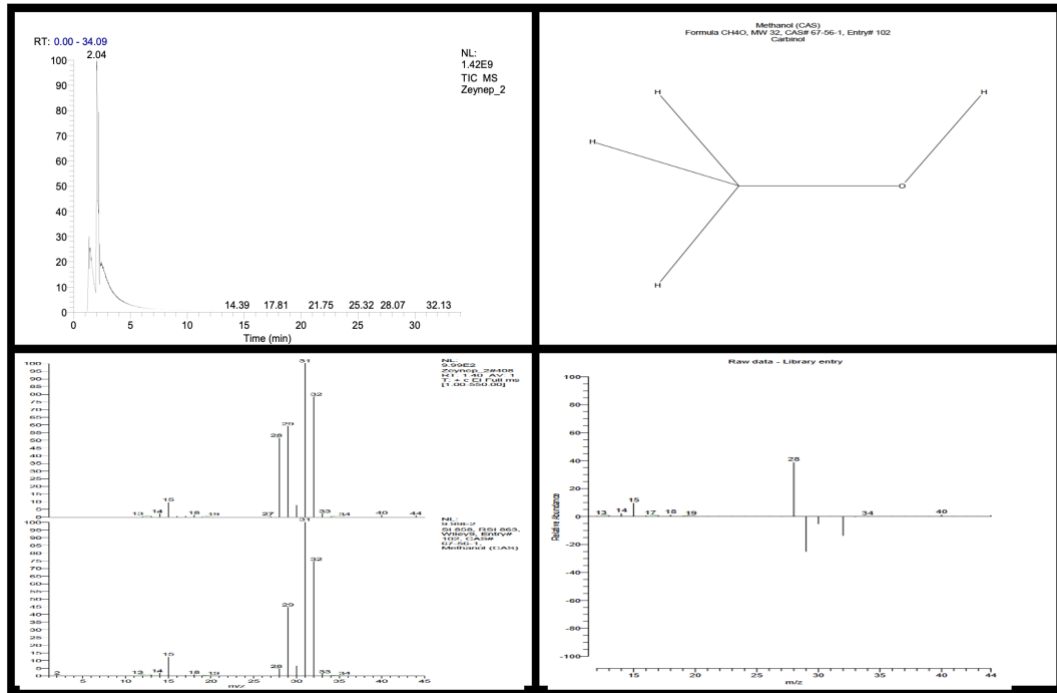
Şekil 39. a) TCS-10, b) TCS-20, c) TCS-30, ve d) TCS-40 örneğine ait zemin ve CO₂ indirgenmesi sonrası voltametri eğrileri.

TCS-20 örneğinde ise CO₂ indirgenmesi sonrası eğride daha net bir akım artışı ve potansiyel bölgesinde genişleyen tepki gözlemlenmiştir (Şekil 39b). Bu durum, CdSe kaplamasının artmasıyla birlikte yüzeydeki yarı iletken fazların elektron geçişine daha uygun hale geldiğini ve CO₂ moleküllerinin indirgenmesine katkı sağladığını göstermektedir. TCS-30 ve TCS-40 örneklerinde ise CO₂ gazı verildikten sonra elde edilen voltametri eğrileri, hem akım şiddeti hem de redoks tepki açısından daha belirgin özellikler sergilemiştir (Şekil 39c ve Şekil 39d). Özellikle TCS-40 örneğinde gözlemlenen indirgenme tepesi, yüzeydeki CdSe fazının kristal yapısının gelişmiş olduğunu ve elektron transferini etkin biçimde sağladığını göstermektedir.

Tüm örnekler bir arada değerlendirildiğinde, CdSe kaplama süresi arttıkça CO₂ indirgenmesine yönelik elektrokimyasal tepkinin güçlendiği ve akım değerlerinin belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum, heteroyapı oluşumunun ve yüzey mühendisliğinin CO₂ indirgenmesi performansı üzerinde doğrudan etkili olduğunu göstermektedir (Şekil 40).



Şekil 40. TCS-10, TCS-20, TCS-30 ve TCS-40 örneklerine ait CO₂ indirgenmesi sonrası voltametri eğrilerinin karşılaştırmalı analizi



Şekil 41. TCS nanokompozitin elektro CO₂ indirgemesi sonrası GC-MS sonuçları

TCS (TiO_2 nanotüp/CdSe) heteroyapısının elektro-kimyasal CO_2 indirgenmesindeki performansını değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen GC-MS analizi, katalizörün ürün seçiciliği ve dönüşüm mekanizması hakkında önemli bilgiler sunmuştur (Şekil 41). Kromatogramda yaklaşık 2,04 dakikada belirgin bir pik gözlenmiş olup, bu pik düşük molekül ağırlıklı ve uçucu bir ürünün (örneğin formik asit, metanol veya etanol) oluşumuna işaret etmektedir. Kütle spektrumunda m/z 43, 58 ve 70 değerlerinde, alifatik zincirli organik bileşiklere özgü ayırt edici parçalanma ürünü (fragman) iyonları gözlenmiştir ; m/z 308 tepe noktası ise tanımlanan bileşiğin moleküler iyonu olarak öne çıkmaktadır. Kütüphane eşleşmesi sonucunda $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ formülüne sahip bir bileşik tanımlanmış olup, bu yapı CdSe'nin elektron transfer özellikleri sayesinde çok adımlı dönüşüm mekanizmalarının aktive olabileceğini düşündürmektedir. Ancak bu bileşiğin CO_2 indirgenmesiyle doğrudan ilişkili olup olmadığını teyit etmek için kör deneyler, standartlarla karşılaştırmalar ve potansiyel aralığına göre ürün profili analizleri önerilmektedir. Bu sonuçlar, tez kapsamında ele alınan yarı iletken heteroeklem yapılarının katalitik etkinliğini ve seçici ürün oluşumunu destekleyici niteliktedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, TiO_2 nanotüpler üzerine CdWO_4 nanokompozitleri içeren yeni bir kompozit malzeme, iki aşamalı yöntemle başarıyla sentezlenmiştir. Elde edilen nanokompozit, XRD, XPS, SEM-EDX, UV-Vis spektroskopisi, EIS ve ışık kaynaklı fotokimyasal akım ölçümleri gibi çeşitli karakterizasyon teknikleriyle kapsamlı biçimde analiz edilmiştir. Yapısal analizler, TiO_2 nanotüpler üzerine CdWO_4 nanorodların homojen şekilde dekore edildiğini ve bu nanorodları yaklaşık 80-90 nm genişliğe ve 400-450 nm uzunluğa sahip, iyi yapılandırılmış ve düzgün dağılmış bir morfoloji sergilediğini ortaya koymuştur.

Fotokatalitik performans değerlendirmeleri, model boya olarak seçilen Rodamin B'nin UV ve görünür ışık altında bozunması üzerinden gerçekleştirilmiş ve elde edilen nanokompozitin yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, fotoelektrokatalitik bozunma testleri sonucunda, 5 mg.L^{-1} konsantrasyona sahip Rodamin B boyasının 17 dakika içerisinde tamamen mineralize edildiği tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar doğrultusunda, sentezlenen TCW nanokompozitinin çevresel ve endüstriyel atıklarda bulunan organik kirleticilerin fotodegradasyonu için etkili bir katalizör olarak kullanılabileceği değerlendirilmiştir.

Benzer şekilde, TiO_2 nanotüp altlık üzerine CdSe kaplaması uygulanarak hazırlanan TCS kompozitleri, elektrokimyasal CO_2 indirgenmesi performansı açısından değerlendirilmiştir. Farklı kaplama süreleriyle elde edilen örnekler, yapısal ve morfolojik olarak karakterize edilmiş; özellikle 30 ve 40 saniyelik kaplamalarda tüp açıklıklarının büyük ölçüde kapandığı ve yüzeyde yoğun faz birikimi olduğu gözlemlenmiştir. EDX analizleri, Ti, O, Cd ve Se elementlerinin varlığını doğrulamış; bu da heteroyapı oluşumunun başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermiştir.

Elektrokimyasal testler, H-cell tipi hücre düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiş; CO_2 gazı kontrollü biçimde elektrot yüzeyine iletilmiş ve döngüsel voltametri ölçümleri ile sistemin indirgenme davranışı analiz edilmiştir. TCS-10 örneği sınırlı bir tepki verirken, TCS-20 ve TCS-30 örneklerinde akım değerlerinde belirgin artışlar gözlemlenmiştir. TCS-40 örneği ise en yüksek akım şiddeti ve redoks tepeleri öne çıkmış; bu durum, CdSe fazının kristal yapısının gelişmiş olduğunu ve elektron geçiş yollarının etkin biçimde oluştuğunu göstermektedir. CO_2 indirgenmesi sırasında oluşan gaz ürünleri, deney sonrası torbada toplanarak GC-MS analizine

hazırlanmış; bu analizlerin ürün seçiciliği ve dönüşüm verimliliği açısından çalışmanın son aşamasını tamamlayacağı öngörülmektedir.

Elde edilen tüm bulgular hem fotokatalitik hem de elektrokimyasal yaklaşımlarda yüzey mühendisliğinin ve yapı tasarımının katalitik performans üzerinde belirleyici rol oynadığını ortaya koymuştur. TCW sisteminde çevresel parametrelerle optimize edilen fotokatalitik aktivite, TCS sisteminde ise kaplama süresine bağlı olarak şekillenen CO₂ indirgenme verimliliği, bu kompozitlerin çevresel uygulamalarda potansiyel taşıdığını göstermektedir. Her iki yapı, farklı mekanizmalar üzerinden katalitik etki sunmakta olup, ileri malzeme tasarımı ve sürdürülebilir dönüşüm teknolojileri açısından değerli bir temel oluşturmaktadır.

Bu çalışma kapsamında elde edilen bulgular, kullanılan kompozit yapıların farklı katalitik uygulamalardaki performanslarını ortaya koymuştur. Bu çerçevede, gelecekteki araştırmalarda dikkate alınabilecek bazı noktalar da değerlendirilmeye açıktır.

TiO₂ tabanlı kompozitlerin görünür ışık altında çevresel arıtım ve enerji dönüşüm uygulamaları için potansiyel sunduğu göz önüne alındığında, bu yapıların uzun süreli kararlılığını farklı çevresel koşullarda incelemeye yönelik çalışmalar gerçekleştirilebilir. Böylece, gerçek sistemlerdeki performanslarının daha kapsamlı şekilde değerlendirilmesi mümkün olabilir.

Malzeme dayanıklılığını artırmak amacıyla yüzey modifikasyonu veya katkı elementleriyle güçlendirilmiş tasarımlar üzerine odaklanmak, performans kayıplarını azaltabilir. Ayrıca, görünür ışık altında daha yüksek verimlilik elde edebilmek için bant yapısı mühendisliği ve çoklu heteroyapı stratejileri değerlendirilebilir.

Laboratuvar ölçeğinde elde edilen başarılı sonuçların pilot ölçekli sistemlere aktarılması, bu kompozitlerin pratik kullanım potansiyelini ortaya koyabilir. Bununla birlikte, geliştirilen malzemelerin çevresel ve ekonomik etkilerini belirlemek amacıyla yaşam döngüsü analizi ve maliyet değerlendirmeleri yapılması, sürdürülebilir enerji ve çevre teknolojileri açısından önemli bir perspektif sunabilir.

KAYNAKÇA

- Acharya, R., & Parida, K. (2020) "A review on TiO₂/g-C₃N₄ visible-light-responsive photocatalysts for sustainable energy generation and environmental remediation", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103896.
- Ahmad, I., Zhang, Y., AlFaify, S. A., Li, G., & Ashraf, I. M. (2025) "Recent advances in Cd-based heterojunctions: From synthesis strategies to photocatalytic performance", *Journal of Alloys and Compounds*, 1010, 178309.
- Ahmed, M. A., & Mohamed, A. A. (2023) "Recent progress in semiconductor/graphene photocatalysts: synthesis, photocatalytic applications, and challenges", *RSC advances*, 13(1), 421-439.
- Al-Nuaim, M. A., Alwasiti, A. A., & Shnain, Z. Y. (2023) "The photocatalytic process in the treatment of polluted water", *Chemical papers*, 77(2), 677-701.
- Alfonso, D. R., Tafen, D. N., & Kauffmann, D. R. (2018) "First-principles modeling in heterogeneous electrocatalysis", *Catalysts*, 8(10), 424.
- Alshahateet, S. (2022) "Photocatalytic efficiency of titanium dioxide for dyes and heavy metals removal from wastewater", *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*.
- An, X., Wang, P., Ma, X., Du, X., Hao, X., Yang, Z., & Guan, G. (2023) "Application of ionic liquids in CO₂ capture and electrochemical reduction: A review", *Carbon Resources Conversion*, 6(2), 85-97.
- Anucha, C. B., Altin, I., Bacaksız, E., Kucukomeroglu, T., Belay, M. H., & Stathopoulos, V. N. (2021) "Enhanced photocatalytic activity of CuWO₄ doped TiO₂ photocatalyst towards carbamazepine removal under UV irradiation", *Separations*, 8(3), 25.
- Arotiba, O. A., Orimolade, B. O., & Koiki, B. A. (2020) "Visible light-driven photoelectrocatalytic semiconductor heterojunction anodes for water treatment applications", *Current Opinion in Electrochemistry*, 22, 25-34.
- Arun, J., Nachiappan, S., Rangarajan, G., Alagappan, R. P., Gopinath, K. P., & Lichtfouse, E. (2023) "Synthesis and application of titanium dioxide photocatalysis for energy, decontamination and viral disinfection: A review", *Environmental Chemistry Letters*, 21(1), 339-362.
- Aslam, I., Cao, C., Tanveer, M., Farooq, M. H., Khan, W. S., Tahir, M., ... & Khalid, S. (2015) "A novel Z-scheme WO₃/CdWO₄ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of organic pollutants", *RSC Advances*, 5(8), 6019-6026.

- Bagger, A., Ju, W., Varela, A. S., Strasser, P., & Rossmeisl, J. (2017) "Electrochemical CO₂ reduction: a classification problem", *ChemPhysChem*, 18(22), 3266-3273.
- Biswas, P., Choi, M. J., Koirala, K. P., Park, H., Bowden, M. E., Strange, L. E., ... & Kaspar, T. C. (2025) "Morphology, Deformations, and Photocatalytic Activity of Thermally Treated Brookite Titanium Dioxide Thin Films", *The Journal of Physical Chemistry C*, 129(9), 4776-4788.
- Bjelajac, A., Petrović, R., Vujančević, J., Veltruska, K., Matolin, V., Siketic, Z., ... & Janačković, D. (2020) "Sn-doped TiO₂ nanotubular thin film for photocatalytic degradation of methyl orange dye", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 147, 109609.
- Byrappa, K., Subramani, A. K., Ananda, S., Rai, K. L., Dinesh, R., & Yoshimura, D. M. (2006) "Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO", *Bulletin of materials science*, 29(5), 433-438.
- Caglar, B., Guner, E. K., Özdokur, K. V., Özdemir, A. O., Icer, F., Caglar, S., ... & Ersoy, S. (2021) "Application of BiFeO₃ and Au/BiFeO₃ decorated kaolinite nanocomposites as efficient photocatalyst for degradation of dye and electrocatalyst for oxygen reduction reaction", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 418, 113400.
- Cai, Z., Yao, Q., Chen, X., & Wang, X. (2019) "Nanomaterials with different dimensions for electrocatalysis", In *Novel Nanomaterials For Biomedical, Environmental And Energy Applications* (pp. 435-464).
- Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., ... & Ruan, R. (2020) "Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review", *Journal Of Cleaner Production*, 268, 121725.
- Choi, D., Ham, S., & Jang, D. J. (2018) "Visible-light photocatalytic reduction of Cr (VI) via carbon quantum dots-decorated TiO₂ nanocomposites", *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 1-8.
- Cui, H., Li, B., Li, Z., Li, X., & Xu, S. (2018) "Z-scheme based CdS/CdWO₄ heterojunction visible light photocatalyst for dye degradation and hydrogen evolution", *Applied Surface Science*, 455, 831-840.
- Cui, L., Ding, X., Wang, Y., Shi, H., Huang, L., Zuo, Y., & Kang, S. (2017) "Facile preparation of Z-scheme WO₃/g-C₃N₄ composite photocatalyst with enhanced photocatalytic performance under visible light", *Applied Surface Science*, 391, 202-210.
- Çırak, B. B., Karadeniz, S. M., Kılınç, T., Caglar, B., Ekinci, A. E., Yelgin, H., ... & Çırak, Ç. (2017) "Synthesis, surface properties, crystal structure and dye sensitized solar cell

- performance of TiO₂ nanotube arrays anodized under different voltages”, *Vacuum*, 144, 183-189.
- Davaslioğlu, İ. Ç., Özdokur, K. V., Koçak, S., Çırak, Ç., Çağlar, B., Çırak, B. B., & Ertaş, F. N. (2021) “WO₃ decorated TiO₂ nanotube array electrode: Preparation, characterization and superior photoelectrochemical performance for rhodamine B dye Degradation”, *Journal of Molecular Structure*, 1241, 130673.
- Ding, L., Li, M., Zhao, Y., Zhang, H., Shang, J., Zhong, J., ... & Zhao, J. (2020) “The vital role of surface Brønsted acid/base sites for the photocatalytic formation of free ·OH Radicals”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 266, 118634.
- Dionysiou, D. D., Rtimi, S., Kowalska, E., Han, C., & Janczarek, M. (2022) “Novel photocatalysts for environmental and energy applications”, *Catalysts*, 12(5), 458.
- Dong, S., Feng, J., Fan, M., Pi, Y., Hu, L., Han, X., ... & Sun, J. (2015) “Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review”, *Rsc Advances*, 5(19), 14610-14630.
- Fan, C., Zang, Z., & Zhang, X. (2024) “Non-metal doping regulation in transition metal and their compounds for electrocatalytic water splitting”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 56, 1273-1283.
- Fatima, B., Siddiqui, S. I., Ahmad, R., Linh, N. T. T., & Thai, V. N. (2021) “ CuO-ZnO-CdWO₄: a sustainable and environmentally benign photocatalytic system for water cleansing”, *Environmental Science and Pollution Research*, 28(38), 53793-53803.
- Fatima, B., Siddiqui, S. I., Rajor, H. K., Malik, M. A., Narasimharao, K., Ahmad, R., ... & Kim, K. H. (2023) “Photocatalytic removal of organic dye using green synthesized zinc oxide coupled cadmium tungstate nanocomposite under natural solar light irradiation”, *Environmental Research*, 216, 114534.
- Foley, D. J., Coleman, S. P., Tschopp, M. A., & Tucker, G. J. (2018) “Correlating deformation mechanisms with X-ray diffraction phenomena in nanocrystalline metals using atomistic simulations”, *Computational Materials Science*, 154, 178-186.
- Gandhi, A. C., Chiu, H. H., Ho, M. K., Hsu, T. E., Li, T. Y., Wu, Y. H., ... & Wu, S. Y. (2022) “Modulation of magnetic and luminescence properties via control Cu-doped in CdWO₄ nanorods for photocatalytic applications”, *ACS Applied Nano Materials*, 5(10), 14811-14823.
- Gao, Y., Lei, G., Tian, Z., Zhu, H., & Ma, L. (2022) “Photoelectrochemical Water Splitting. Photo-and Electro-Catalytic Processes: Water Splitting, N₂ Fixing, CO₂ Reduction, 205-239.

- Gatou, M. A., Syrrakou, A., Lagopati, N., & Pavlatou, E. A. (2024) "Photocatalytic TiO₂-based nanostructures as a promising material for diverse environmental applications: a review", *Reactions*, 5(1), 135-194.
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008) "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems", *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 9(1), 1-12.
- Gayen, D., Chatterjee, R., & Roy, S. (2024) "A review on environmental impacts of renewable energy for sustainable development", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 21(5), 5285-5310.
- Ge, L., Rabiee, H., Li, M., Subramanian, S., Zheng, Y., Lee, J. H., ... & Wang, H. (2022) "Electrochemical CO₂ reduction in membrane-electrode assemblies", *Chem*, 8(3), 663-692.
- Ghamarpoor, R., Fallah, A., & Jamshidi, M. (2024) "A review of synthesis methods, modifications, and mechanisms of ZnO/TiO₂-based photocatalysts for photodegradation of contaminants", *ACS omega*, 9(24), 25457-25492.
- Goodarzi, N., Ashrafi-Peyman, Z., Khani, E., & Moshfegh, A. Z. (2023) "Recent progress on semiconductor heterogeneous photocatalysts in clean energy production and environmental remediation", *Catalysts*, 13(7), 1102.
- Guo, L. (2021) "Applications of Amorphous Nanomaterials in Electrocatalysis", In *Amorphous Nanomaterials*.
- Hojamberdiev, M., Kanakala, R., Ruzimuradov, O., Yan, Y., Zhu, G., & Xu, Y. (2012) "Besom-like CdWO₄ structures composed of single-crystalline nanorods grown under a simple hydrothermal process in ultra-wide pH range", *Optical Materials*, 34(11), 1954-1957.
- Hosseini, S. A. (2016) "Synthesis, characterization, and investigation magnetic and photocatalytic property of cadmium tungstate nanoparticles", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(9), 9761-9766.
- Hunge, Y. M., Yadav, A., & Mohite, B. (2020) "Basics of photocatalysis and different strategy for enhancing the photocatalytic efficiency", *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 13(2), 265-268.
- Jarju, J. J., Figueiredo, M. C., & Kolen'ko, Y. V. (2021) "Electrocatalysis using nanomaterials", In *Frontiers of nanoscience*, Elsevier Vol. 18, pp. 343-420.
- Jawhari, A. H., Malik, M. A., Hasan, N., & Fatima, B. (2024) "MgO-CdWO₄: A visible-light-active heterojunction photocatalyst for Bismark brown dye degradation", *Journal of Molecular Structure*, 1305, 137594.

- Jayapal, J., & Thenmozhi, M. (2021) "UV photoelectrocatalytic degradation of m-cresol pollutant using TiO₂ dip-coated stainless steel electrode system", *Environment Conservation Journal*, 22(3), 123-131.
- Jiang, Z., Yang, F., Yang, G., Kong, L., Jones, M. O., Xiao, T., & Edwards, P. P. (2010) "The hydrothermal synthesis of BiOBr flakes for visible-light-responsive photocatalytic degradation of methyl orange", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 212(1), 8-13.
- Jiang, Z., Yang, F., Yang, G., Kong, L., Jones, M. O., Xiao, T., & Edwards, P. P. (2010) "The hydrothermal synthesis of BiOBr flakes for visible-light-responsive photocatalytic degradation of methyl orange" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 212(1), 8-13.
- Jovanovski, S., & Ristova, M. (2025) "Structural, optical, and photoluminescence properties of CdWO₄ films synthesized by a chemical bath deposition method", *Materials Science-Poland*, 43(1), 93-102.
- Khan, S., Noor, T., Iqbal, N., & Yaqoob, L. (2024) "Photocatalytic dye degradation from textile wastewater: a review", *ACS omega*, 9(20), 21751-21767.
- Kovalevskiy, N., Cherepanova, S., Gerasimov, E., Lyulyukin, M., Solovyeva, M., Prosvirin, I., ... & Selishchev, D. (2022) "Enhanced photocatalytic activity and stability of Bi₂WO₆-TiO₂-N nanocomposites in the oxidation of volatile pollutants", *Nanomaterials*, 12(3), 359.
- Kumar, B., Brian, J. P., Atla, V., Kumari, S., Bertram, K. A., White, R. T., & Spurgeon, J. M. (2016) "New trends in the development of heterogeneous catalysts for electrochemical CO₂ reduction", *Catalysis today*, 270, 19-30.
- Kumar, S., Kumar, D., Devi, J., Pandey, A., Kumari, N., & Patra, G. K. (2025) "Recent advancements in the detection of hazardous metal ions using rhodamine-based chemosensors", *Inorganica Chimica Acta*, 122743.
- Lai, C. W., Juan, J. C., Ko, W. B., & Bee Abd Hamid, S. (2014) "An overview: recent development of titanium oxide nanotubes as photocatalyst for dye degradation", *International Journal of Photoenergy*, 2014(1), 524135.
- Lee, M. Y., Park, K. T., Lee, W., Lim, H., Kwon, Y., & Kang, S. (2020) "Current achievements and the future direction of electrochemical CO₂ reduction: A short review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(8), 769-815.

- Li, J., Ren, J., Li, S., Li, G., Li, M. M. J., Li, R., ... & Zhao, Y. (2024) "Potential industrial applications of photo/electrocatalysis: Recent progress and future challenges", *Green Energy & Environment*, 9(5), 859-876.
- Lin, J., Liu, X., Zhu, S., Liu, Y., & Chen, X. (2015) "Anatase TiO₂ nanotube powder film with high crystallinity for enhanced photocatalytic performance", *Nanoscale Research Letters*, 10(1), 110.
- Lin, J., Yan, S., Zhang, C., Hu, Q., & Cheng, Z. (2022) "Electroreduction of CO₂ toward high current density", *Processes*, 10(5), 826.
- Lv, R., Ye, K., Zhang, W., Chen, H., Zhao, R., Wu, H., & Chen, M. (2024) "Homologous heterostructure CdSe/CdS nanoflowers to enhance photocatalytic hydrogen production", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 684, 133143.
- Ma, J., Yang, M., Sun, Y., Li, C., Li, Q., Gao, F., ... & Chen, J. (2014) "Fabrication of Ag/TiO₂ nanotube array with enhanced photo-catalytic degradation of aqueous organic pollutant", *Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures*, 58, 24-29.
- Ma, Q., Yan, C., Lv, W., Mei, Y., Peng, H., Du, J., ... & Guo, Y. (2023) "Coexisting chloride ion for boosting the photoelectrocatalytic degradation efficiency of organic dyes", *Catalysis Letters*, 153(2), 378-387.
- Martinez-Huitle, C. A., & Ferro, S. (2006) "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes", *Chemical society reviews*, 35(12), 1324-1340.
- Mesa, C. A., Pastor, E., & Francàs, L. (2022) "UV–Vis operando spectroelectrochemistry for (photo) electrocatalysis: Principles and guidelines", *Current Opinion in Electrochemistry*, 35, 101098.
- Mohammed, S. A. S., Yahya, W. Z. N., Bustam, M. A., & Kibria, M. G. (2021) "Elucidation of the roles of ionic liquid in CO₂ electrochemical reduction to value-added chemicals and fuels", *Molecules*, 26(22), 6962.
- Ni, M., Leung, M. K., Leung, D. Y., & Sumathy, K. (2007) "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401-425.
- Ochedi, F. O., Liu, D., Yu, J., Hussain, A., & Liu, Y. (2021) "Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic conversion of carbon dioxide: a review", *Environmental Chemistry Letters*, 19(2), 941-967.

- Rahman, M. M., Karim, M. R., Alharbi, H. F., Aldokhayel, B., Uzzaman, T., & Zahir, H. (2021) "Cadmium selenide quantum dots for solar cell applications: a review", *Chemistry–An Asian Journal*, 16(8), 902-921.
- Rao, F., Qin, C., Zhong, J., & Li, J. (2021) "Oxygen vacancies facilitated visible light photoactivity of CdWO₄ prepared by ionic liquid assisted hydrothermal method", *Ceramics International*, 47(18), 26572-26578.
- Ren, G., Han, H., Wang, Y., Liu, S., Zhao, J., Meng, X., & Li, Z. (2021) "Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A review", *Nanomaterials*, 11(7), 1804.
- Rodríguez-Blanco, L. A., Ocampo-Pérez, R., Gómez-Durán, C. F., Mojica-Sánchez, J. P., & Razo-Hernández, R. S. (2020) "Removal of sulfamethoxazole, sulfadiazine, and sulfamethazine by UV radiation and HO• and SO₄•– radicals using a response surface model and DFT calculations", *Environmental Science and Pollution Research*, 27(33), 41609-41622.
- Sahu, S. K., Palai, A., & Sahu, D. (2024) "Photocatalytic applications of metal oxide-based nanocomposites for sustainable environmental remediation", *Sustainable Chemistry for the Environment*, 8, 100162.
- Samuel, O., Khan, A. U., Othman, M. H. D., Kurniawan, T. A., Kamaludin, R., Matsuura, T., ... & Rushdan, A. I. (2024) "Visible light-driven TiO₂-WO₃@ GO photocatalyst with catalytic memory for round-the-clock photocatalytic degradation of oilfield-produced water", *Ceramics International*, 50(11), 18205-18219.
- Sánchez-Silva, J. M., Aguilar-Aguilar, A., Labrada-Delgado, G. J., Villabona-Leal, E. G., Ojeda-Galván, H. J., Sánchez-García, J. L., ... & Ocampo-Pérez, R. (2023) "Hydrothermal synthesis of a photocatalyst based on *Byrsonima crassifolia* and TiO₂ for degradation of crystal violet by UV and visible radiation", *Environmental Research*, 231, 116280.
- Santos, J. S., Sikora, M. S., Trivinho-Strixino, F., Praserthdam, S., & Praserthdam, P. (2025) "A comprehensive review of anodic TiO₂ films as heterogeneous catalysts for photocatalytic and photoelectrocatalytic water disinfection", *Journal of Water Process Engineering*, 69, 106589.
- Sari, Y., Gareso, P. L., & Tahir, D. (2025) "Influence of synthesis methods and performance of rare earth doped TiO₂ photocatalysts in degrading dye effluents", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 22(3), 1975-1994.

- Senthilkumar, P., Mohapatra, M., & Basu, S. (2022) "The inchoate horizon of electrolyzer designs, membranes and catalysts towards highly efficient electrochemical reduction of CO₂ to formic acid", *RSC advances*, 12(3), 1287-1309.
- Serikov, T. M., Ibrayev, N. K., Ivanova, T. M., & Savilov, S. V. (2021) "Influence of the hydrothermal synthesis conditions on the photocatalytic activity of titanium dioxide nanorods", *Russian journal of applied chemistry*, 94(4), 442-449.
- Shad, N. A., Sajid, M. M., Amin, N., Javed, Y., Akhtar, K., Ahmad, G., ... & Ikram, M. (2019) "Photocatalytic degradation performance of cadmium tungstate (CdWO₄) nanosheets-assembly and their hydrogen storage features", *Ceramics International*, 45(15), 19015-19021.
- Shaikh, A. V., Mane, R. S., Joo, O. S., Han, S. H., & Pathan, H. M. (2017) "Electrochemical deposition of cadmium selenide films and their properties: a review", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(9), 2517-2530.
- Sudhalakshmi, J., & Rajathi, K. (2024) "Facile Synthesis of Imidazole based Ionic Liquid Supported CdWO₄/TiO₂ for Superior Photo and Electrocatalytic Applications", *Chemistry Africa*, 7(5), 2433-2443.
- Suhan, M. B. K., Al-Mamun, M. R., Farzana, N., Aishee, S. M., Islam, M. S., Marwani, H. M., ... & Awual, M. R. (2023) "Sustainable pollutant removal and wastewater remediation using TiO₂-based nanocomposites: A critical review", *Nano-Structures & Nano-Objects*, 36, 101050.
- Wang, H., Li, X., Zhao, X., Li, C., Song, X., Zhang, P., & Huo, P. (2022) "A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies", *Chinese Journal of Catalysis*, 43(2), 178-214.
- Wang, H., Liu, X., Niu, P., Wang, S., Shi, J., & Li, L. (2020) "Porous two-dimensional materials for photocatalytic and electrocatalytic applications", *Matter*, 2(6), 1377-1413.
- Wang, S., Ding, Z., Chang, X., Xu, J., & Wang, D. H. (2020) "Modified nano-TiO₂ based composites for environmental photocatalytic applications", *Catalysts*, 10(7), 759.
- Wang, W., Li, F., Zhang, D., Leung, D. Y., & Li, G. (2016) "Photoelectrocatalytic hydrogen generation and simultaneous degradation of organic pollutant via CdSe/TiO₂ nanotube arrays", *Applied Surface Science*, 362, 490-497.
- Wang, Y., He, D., Chen, H., & Wang, D. (2019) "Catalysts in electro-, photo-and photoelectrocatalytic CO₂ reduction reactions", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 40, 117-149.

- Wu, F., Li, X., Liu, W., & Zhang, S. (2017) “Highly enhanced photocatalytic degradation of methylene blue over the indirect all-solid-state Z-scheme g-C₃N₄-RGO-TiO₂ nanoheterojunctions”, *Applied Surface Science*, 405, 60-70.
- Xu, W., Zheng, C., Hua, H., Yang, Q., Chen, L., Xi, Y., & Hu, C. (2015) “Synthesis and photoelectrochemical properties of CdWO₄ and CdS/CdWO₄ nanostructures”, *Applied Surface Science*, 327, 140-148.
- Xu, X., Sun, Y., Fan, Z., Zhao, D., Xiong, S., Zhang, B., ... & Liu, G. (2018) “Mechanisms for $\cdot\text{O}_2$ and $\cdot\text{OH}$ production on flowerlike BiVO₄ photocatalysis based on electron spin resonance”, *Frontiers in chemistry*, 6, 64.
- Xu, Y., & Zangari, G. (2021) “TiO₂ nanotubes architectures for solar energy conversion”, *Coatings*, 11(8), 931.
- Xue, Y., Wang, Y., Pan, Z., & Sayama, K. (2021) “Electrochemical and photoelectrochemical water oxidation for hydrogen peroxide production”, *Angewandte Chemie International Edition*, 60(19), 10469-10480.
- Yang, X., & Wang, D. (2018) “Photocatalysis: from fundamental principles to materials and applications”, *ACS Applied Energy Materials*, 1(12), 6657-6693.
- Zakir, O., Ait-Karra, A., Idouhli, R., Khadiri, M., Dikici, B., Aityoub, A., ... & Outzourhit, A. (2023) “A review on TiO₂ nanotubes: synthesis strategies, modifications, and applications”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 27(9), 2289-2307.
- Zarei, E., & Ojani, R. (2017) “Fundamentals and some applications of photoelectrocatalysis and effective factors on its efficiency: a review”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(2), 305-336.
- Zheng, X., Li, D., Li, X., Yu, L., Wang, P., Zhang, X., ... & Zheng, Y. (2014) “Photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B on TiO₂ photonic crystals”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(29), 15299-15306.
- Zheng, Y., Wang, E., Zhou, J., & Sun, Z. (2024) “Heterostructured photocatalysts for water splitting and the interfacial charge transfer”, *ACS Materials Letters*, 6(8), 3572-3601.
- Zorlu, R., Özdokur, K. V., Acımert, Ö. B., Demir, Z., Çağlar, B., Çırak, Ç., & Koçak, S. (2024) “Development of a novel hydrothermal process for surface modification of galvanized steel, characterization, and photocatalytic application”, *Surfaces and Interfaces*, 51, 104780.