



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOTOKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİNDE ALAŞIM NANOKRİSTALLERİN AKTİVİTESİNİN ARAŞTIRILMASI

Osman Okan BİRİNCİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Osman Okan BİRİNCİ

Tarih: 13/01/2015

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FOTOKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİNDE ALAŞIM NANOKRİSTALLERİN AKTİVİTESİNİN ARAŞTIRILMASI

Osman Okan BİRİNCİ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mahmut KUŞ

2014, 59 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Mahmut KUŞ
Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ
Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ

Bu tez çalışmasında kuantum nanokristaller olarak bilinen ve birçok alanda uygulama imkânı bulunan kadmiyum tabanlı nanokristal yapıların alaşım formlarının kolloidal sentezi ve hidrojen üretimi uygulamaları incelenmiştir. CdSe, CdS ve CdSeS nanokristal yapılar düşük sıcaklıklarda çift faz metoduyla toluen-su arayüzeyinde kontrollü olarak sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen nanokristaller Na_2S/Na_2SO_3 sisteminde güneş ışığında fotokatalizör olarak kullanılarak hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Aynı şartlarda sentezlenen farklı nanokristallerin hidrojen üretim hızları karşılaştırılmış ve sonuçları yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: CdSeS, CdSe, CdS, nanokristaller, fotokatalizör, hidrojen üretimi

ABSTRACT

MS THESIS

THE INVESTIGATION OF ALLOYED NANOCRYSTALS IN PHOTOCATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION

Osman Okan BİRİNCİ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mahmut KUŞ

2014, 59 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Assoc. Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Assoc. Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

In this thesis, we study on synthesis and characterization of Cadmium based alloyed nanocrystals which are known as quantum dots and their hydrogen production applications. CdSe, CdS and CdSeS nanocrystal structures were synthesised by two-phase method in toluen-water interface at low temperatures. Hydrogen was produced by using nanocrystals as a photocatalyst under solar light in the Na_2S/Na_2SO_3 system. Hydrogen production rates of each nanocrystals which was synthesised under the same conditions was compared and results were discussed.

Keywords: CdSeS, CdSe, CdS, nanocrystals, photocatalyst, hydrogen production

ÖNSÖZ

Yüksek lisans programım boyunca desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen, tez çalışmamın planlanmasında, yürütülmesinde ve değerlendirilmesinde maddi ve manevi çok büyük yardımlarını gördüğüm, engin bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, kendimi geliştirmemde en büyük pay sahibi olan danışmanım sayın Doç. Dr. Mahmut KUŞ hocama teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında büyük yardımlarını gördüğüm başta Doç. Dr. İmren HATAY PATIR, Arş. Gör. Serhad TİLKİ, Uzm. Faruk ÖZEL olmak üzere tüm hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımda benden yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Emre ASLAN, Merve KOCA, Abdalaziz ALJABOUR, Ayşenur ERDOĞAN, Sümeyra BÜYÜKÇELEBİ ve katkısı geçen tüm Arge ekibine çok teşekkür ederim.

Yoğun çalışmalarımda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman benim yanımda olan canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Osman Okan BİRİNCİ
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI **1**

1.1. Fotokataliz 3
1.1.1. Katalizör 3
1.1.2. Fotokatalizör 6
1.2. Kuantum Nanokristaller 12
1.2.1. Kadmiyum selenür 15
1.2.2. Kadmiyum sülfür 16
1.2.3. Yarıiletken nanokristaller 16
1.2.4. Kuantum nanokristallerin floresans özellikleri 18
1.2.5. Kuantum nanokristallerin sentezi 20
1.3. Hidrojen Enerjisi 24
1.3.1. Hidrojen 24
1.3.2. Yakıt olarak hidrojen 25
1.3.3. Hidrojen'in kullanım alanları 25
1.3.4. Hidrojen üretimi 25
1.4. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi 27
1.4.1. Fotokatalitik hidrojen üretim mekanizması 27
1.4.2. Fotokatalitik hidrojen üretimine etki eden faktörler 29

2. MATERYAL VE YÖNTEM **31**

2.1. Kimyasallar 31
2.2. Cihazlar 31
2.3. Kuantum Nanokristal Sentezi 31
2.3.1. Kadmiyum miristat sentezi 31
2.3.2. NaHSe sentezi 32
2.3.3. CdS kuantum nanokristal sentezi 32
2.3.4. CdSe kuantum nanokristal sentezi 34
2.3.5. CdSeS alaşım kuantum nanokristal sentezi 34
2.3.6. CdZnSeS alaşım kuantum nanokristal sentezi 35
2.4. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi 35
2.5. Analiz Yöntemleri 36
2.5.1. UV Vis optik absorpsiyon analizi 36
2.5.2. Floresans analizi 37
2.5.3. X ışını kırınımı (XRD) analizi 37
2.5.4. Gaz kromatografisi (GC) tekniği 37

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 38

3.1. Kuantum Nanokristallerin Karakterizasyonu 38
3.1.1. UV Vis ve floresans analizleri 38
3.1.2. XRD analizi 41
3.2. Hidrojen Üretim Sonuçları 42

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 49

4.1. Sonuçlar 49
4.2. Öneriler 50

KAYNAKLAR 52

ÖZGEÇMİŞ 58

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Cd	:	Kadmiyum
CdS	:	Kadmiyum Sülfür
CdSe	:	Kadmiyum Selenür
CdSeS	:	Kadmiyum Selenür Sülfür
CdTe	:	Kadmiyum Tellür
CO_2	:	Karbon Dioksit
E_f	:	Enerji seviyesi
E_i	:	Başlangıç enerjisi
H_2	:	Hidrojen
h_ν	:	Işık (foton)
k_b	:	Boltzman sabiti
Na_2S	:	Sodyum Sülfür
Na_2SO_3	:	Sodyum Sülfit
$NaBH_4$	:	Sodyum Bor Hidrür
NaHSe	:	Sodyum Hidrojen Selenür
N_d	:	Elektron vericilerin derişimi
n_i	:	Taşıyıcıların başlangıç yoğunluğu
^oC	:	Sıcaklık ölçüsü birimi
S	:	Kükürt
Se	:	Selenyum
Zn	:	Çinko
ZnS	:	Çinko Sülfür
ZnSe	:	Çinko Selenür

Kısaltmalar

AOT	:	Gelişmiş oksidasyon teknolojisi (Advanced oxidation technology)
CV	:	Döngüsel voltametri (Cyclic voltammetry)
GC	:	Gaz kromatografisi
QD	:	Kuantum nokta yapılar (quantum dots)
TOP	:	Trioktilfosfin
TOPO	:	Trioktilfosfinoksit
XRD	:	X-ray difraktometresi

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Hızlı bir küreselleşme sürecinde bulunan dünyada, ülkelerin ekonomik ve sosyal gelişimlerinin sürükleyici unsuru ve en temel gereksinimlerinden birisi enerjidir. Bu nedenle de ülke yönetimlerini üstlenenler, enerjiyi kesintisiz, güvenilir, temiz ve ucuz yollardan bulmak ve bu kaynakları da mutlaka çeşitlendirmek durumundadırlar. Geleneksel enerji kaynakları ile geri kalmış teknoloji kullanımının doğal çevrede geri dönülmez tahribatlara yol açmaması maksadıyla; yalnız enerji kaynağı teminini ve enerji üretimini temel alan planlamanın yerini, gelişmiş toplumlarda enerji-ekonomi-ekoloji dengesini özenle gözeten planlama anlayışı ile kaynak çeşitliliğini ve jeopolitik gerçekleri dikkate alan enerji güvenliği modelleri almaya başlamıştır.

Dünya enerji dağılımındaki dengesizlik devam etmektedir. Dünya nüfusunun %20'si dünya enerji üretiminin %80'ini tüketirken, dünya nüfusunun üçte biri ticari enerji kullanımından mahrumdur.

Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılayan petrol, kömür, doğal gaz gibi fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilme süreleri sınırlıdır. Artmakta olan enerji ihtiyacının karşılanması için gelişmiş ülkeler başta olmak üzere, tüm dünyada mevcut kaynakların verimli kullanılması ve yeni enerji kaynaklarının bulunması arayışı artan bir ivmeyle sürmektedir (Öner, 2007).

Şu anda Dünyada tüketilen elektrik enerjisinin %82'si fosil bazlı enerji kaynaklarından ve nükleer kaynaklardan; geri kalan %18'i ise yenilenebilir enerji kaynaklarından (hidrolik, rüzgâr, güneş, jeotermal) elde edilmektedir (Çolak ve ark., 2008). Elektrik enerjisi ihtiyacı karşılanırken genellikle kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil bazlı yakıtlar kullanılmaktadır. Fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan çevre kirliliği de giderek artmaktadır. Fosil yakıtların yanması sonucu karbondioksit (CO_2), azot dioksit (NO_2) ve kükürt dioksit (SO_2) salınımları kritik değerlere ulaşmıştır (Ültanır, 1996). Teknolojik gelişmelerle birlikte ne yazık ki, enerji tüketiminin artması, mevcut fosil yakıt rezervlerinin gün geçtikçe azalmasına sebep olmakta, bu enerji kaynaklarının kullanımı ise çevre kirliliğine ve doğal dengenin bozulmasına neden olmaktadır.

Bu durum araştırmacıları yenilenebilir enerji kaynakları arayışına yöneltmiştir. Güneş, rüzgâr, jeotermal, hidrojen, biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının elektrik enerjisi üretimine ve diğer alanlara uygulanabilmesi için araştırmalar sürdürülmektedir (Şen, 2002). Kullanım kolaylığı ve temizliği nedeniyle diğer enerji

kaynaklarına göre elektrik enerjisinin enerji tüketimi içerisindeki payı her geçen yıl artmaktadır. Elektrik enerjisinin dezavantajı, depolanamaması ve üretildiği anda hemen tüketilmesi gerekliliğidir. Bu özelliği nedeniyle mutlaka etkin bir planlama yapılarak; proje, tesis ve dağıtım safhaları koordineli olarak düzenlenmelidir. Planlama yapılırken enerjinin ucuzluğu, talebi karşılaması, üretimin güvenilir ve kaliteli olması, en önemlisi de kaynağın süreklilik arz etmesine dikkat edilmelidir. Bu nedenle, elektrik enerjisi üretiminde kullanılabilecek durumda bulunan alternatif enerji kaynakları, ihtiyacı karşılayabilecek durumda ise mutlaka değerlendirilmelidir (Varınca ve Varank, 2005).

Ülkemizdeki ekonomik gelişme güvenilir ve sürdürülebilir enerji üretimine bağlıdır. Ülkemizde özellikle büyük kentlerde yaşanan hava kirliliğinin azaltılması, dünya ölçeğinde ise küresel ısınma riskinin azaltılması, bugün kullanılandan daha az kirleten ve daha az sera gazı yayan enerji kaynakları teknolojilerinin kullanılmasının artmasıyla mümkün olacaktır (Atılgan, 2000).

Alternatif enerji kaynakları dünya üzerinde herhangi bir üretim ya da işleme faaliyetine tabi olmadan sınırsız bulunan, kullanıldıkları zaman çevreye zarar vermeyen, fosil kaynaklı (kömür, petrol ve doğal gaz) olmayan, yenilenen ve kullanılmaya hazır olarak sürekli doğada bulunan rüzgâr, güneş, jeotermal, biokütle, biyogaz, hidrolik, dalga, akıntı enerjisi ve gel-git, hidrojen gibi enerji kaynaklarını ifade eder (Can, 2011).

Ülkeler alternatif enerjiyi ön plana çıkarabilmek için birçok yatırım yapmakta ve teşvik vermektedirler. Günümüzde enerji üretiminde yenilenemeyen kaynakların payı % 79, alternatif enerji kaynaklarının payı %18'dir. Alternatif enerjinin içinde en büyük pay %12,9 ile biokütleye aitken, hidrojenin payı %3, güneş enerjisinin payı ise %1,3'tür (MMO, 2008).

"Dünya Enerji Konseyi'nin raporlarında 2025 yılında alternatif enerjinin; doğrudan yakıt kullanımındaki payının %25, küresel elektrik üretimindeki payının ise %60'lar düzeyinde olabileceği belirtilmektedir." (Ünsal, 2004). Araştırmalar ve yayınlanan raporlardan gelecekte yenilenemeyen yakıtların yerini alternatif enerji kaynaklarının alacağı görülmektedir. Yenilenemeyen kaynakların gelecekte tükenecek olmasına nedeniyle fiyatlarında yaşanacak artışlara bağlı olarak bu enerji kaynaklarının yerini maliyet olarak daha ucuz ve çevreye daha duyarlı olan alternatif enerji kaynaklarının alması beklenmektedir.

1.1. Fotokataliz

1.1.1. Katalizör

Birçok endüstriyel reaksiyon ve neredeyse biyolojik reaksiyonların tamamı katalitiktir. Kataliz ile üretilen ürünler; gıda, tekstil, ilaç, plastik, deterjan ve yakıt gibi çok çeşitlidir. Katalizörler, kimyasal reaksiyon dengeye ulaşırken hızı arttıran ve bu sırada kendisi harcanmadan kalan maddelerdir. Katalizör reaksiyon hızını değiştirir fakat dengesini değiştirmez. Bu tanım 1895 yılında Ostwald'ın yaptığı tanımdır. Kataliz tanımı ilk defa 1835 yılında, birçok farklı gibi görünen olayı tek bir kavramda tanımlayan, Berzelius tarafından kullanılmıştır. Günümüzde katalizörlerin, bir veya daha çok reaktant ile tepkimeye girerek kimyasal bağlar oluşturduğu ve bu şekilde ürünlere dönüşüm olabilmesini kolaylaştırdığı bilinmektedir.

Katalizörler, gaz, sıvı veya katı halde olabilir. Teknolojide kullanılan katalizörlerin çoğu ya sıvıdır veya katıların yüzeylerindedir. Kataliz reaksiyonu bir tek gaz veya sıvı faz içerisinde oluşuyorsa ve katalizör içinde bulunduğu fazla aynı haldeyse bu katalizörlere homojen katalizör (moleküler katalizörler) denir. Kataliz eğer gaz-katı gibi çoklu faz karışımları içerisinde oluşuyorsa heterojen katalizörler (yüzey katalizörler) olarak adlandırılır. Biyolojik katalizörler ise proteinlerdir (örn: poliamino asitler) ve enzimler olarak adlandırılırlar. Bazı enzimler hücrenin sitoplazmasında bulunurken bazıları ise hücre duvarlarına veya yüzeylere bağlı olarak bulunur.

Geleneksel olarak homojen katalizörler, heterojen katalizörler ve enzimatik katalizörler neredeyse aynı disiplinler olarak kabul edilirler ve kullanılan terminoloji birbirleriyle çok benzerlik göstermektedir.

Katalizörün performansı, katalizörün reaksiyonun dengesini değil hızını etkilemesinden dolayı, büyük ölçüde kimyasal kinetikler ile ölçülür (Öz, 2010).

A maddesinden B maddesini elde etmek için C katalizörünün etkisi şu şekilde yazılabilir:

$$A + C \rightarrow B + C \qquad (1.1)$$

Toplam reaksiyonun tersinir olduğu düşünülürse;

$$A \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} B \tag{1.2}$$

Böylece denge sabiti;

$$K_{eq} = \frac{K_1}{K_{-1}} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} \tag{1.3}$$

Katalizlenmiş reaksiyon ise;

$$A + C \underset{K_{-2}}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} B + C \tag{1.4}$$

Yani katalizlenmiş reaksiyonun denge sabiti;

$$K'_{eq} = \frac{K_2}{K_{-2}} = \frac{[B]_{eq}[C]}{[A]_{eq}[C]} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_{eq} \tag{1.5}$$

Katalizlenmiş mekanizmanın denge sabiti K'_{eq} ile katalizlenmemiş mekanizmanın denge sabiti K_{eq} birbirlerine eşit olmalıdır. Katalizör derişimi [C], denge sabiti eşitliğinde değil reaksiyon derecesi denkleminde yazılır. Başka bir şekilde tanımlamak gerekirse, katalizlenmiş reaksiyon için K_2 ve K_{-2} reaksiyonu aynı etkenden dolayı hızlanmıştır. Aynı tanım katalizlenmemiş reaksiyon için verilen K_1 ve K_{-1} için de geçerlidir (Şahin, 2010).

Katalitik aktivite, katalizörün bir özelliğidir ve katalitik reaksiyonun ne hızla oluştuğunu ölçer. Katalitik reaksiyonun hızı, hız sabiti veya belirli koşullarda, belirli bir reaksiyon için gerekli dönüşüm ve sıcaklık olarak tanımlanabilir. Seçicilik, reaksiyonun katalizör ile belirli bir ürüne yönlendirilmesini ölçer. Seçiciliğin tek bir tanımı yoktur. Fakat bazen, istenilen reaksiyon hızının, reaktantlar harcanırken oluşan bütün reaksiyonların hızlarının toplamlarının birbirine oranlanması ile yani aktivitelerinin oranları ile tanımlanabilir. Seçicilik ürün dağılımını da gösterebilir. Katalizörler, kullanım sırasında aktivite ve seçiciliklerini kaybettiklerinden kararlılık açısından da

değerlendirilirler. Katalizörün kararlılığı, aktivite ve seçiciliğini kaybetme hızının ölçüsüdür. Başka bir değişle kararlılık, istenilen katalitik reaksiyonun hızının değişim hızıyla veya aktivite kaybını telafi etmek için katalizörün sıcaklığını arttırma hızı ile yani deaktivasyon hızı ile ölçülebilir. Aktivite kaybına uğrayan katalizörler, bazı işlemlerden geçirilerek aktivitelerini geri kazanmaları (reaktivasyon) sağlanır. Yenilenebilme ölçüsü, çok net olarak tanımlanmamakla birlikte, aktivitenin ne kadar eski haline getirilebildiğidir. Teknolojik katalizörler maliyet açısından da değerlendirilirler. Tipik bir proseste, katalizörün maliyeti toplam işletim maliyetinin çok küçük bir kısmını oluşturmalıdır. Sıvı faz katalizörler kesikli veya sürekli reaktörlerde kullanılır. Kesikli reaktörler ilaç ve özel kimyasalların üretiminde esnekliği sağlamak için dizayn edilmişlerdir ve çoğunlukla küçük ölçekte çalışırlar. Akışlı reaktörler ise genelde büyük ölçekli ticari kimyasalların üretiminde ve petrol rafinasyonunda kullanılır. Bu proseslerde korozyon, ayırma, katalizör geri kazanımı ve geri çevirimi önemli sorunlardır. Katı katalizörler, kesikli ve akışlı reaktörlerde kullanılır. Büyük ölçekli işletmelerin çoğunda, katalizörlerin katı partikülleri sabit veya akışkan yataklı reaktörde aralarından gaz veya sıvı reaktantlar geçecek şekildedir.

Katalizör olarak kullanılan katılar sağlam, birim ağırlık başına yüzlerce metrekarelik yüksek iç yüzey alanına sahip gözenekli malzemelerdir. Reaksiyon katalizörün iç yüzeyinde oluşur. Endüstride kullanılan katı katalizörler çok sayıda bileşenlerden oluşan, karmaşık yapılı kompozit malzemelerdir.

Katalitik işlemler, ürünün doğasına göre ve uygulanan endüstriye göre kabaca sınıflandırılır. Katalizörler, amonyak ve sülfürik asit gibi ağır kimyasalların üretiminde, asetik asit ve n-bütürik aldehit gibi genel kimyasalların üretiminde, tatlandırıcı ve koku gibi değerli kimyasalların üretiminde kullanılır. Yakıt üretiminde katalizör, petrol rafinasyonunun neredeyse her basamağında, kömür çevirimi ve sentez gazları (CO ve H_2) dönüşümünde kullanılır. Yakın zamandaki endüstriyel katalizörlere yönelik büyük ölçekli gelişmeler çevreyi koruma ihtiyacından kaynaklanmaktadır. Emisyonların azaltılmasına yönelik çalışmalar katalitiktir ve otomobil egzozlarındaki dönüşüm katalizörleri, satış hacmi içerisindeki en önemli maddeyi oluşturmaktadır. Ayrıca elektrik santralleri atıklarındaki azot oksitlerin dönüşümünde kullanılan katalizörler Japonya ve Avrupa'nın bazı yerlerinde büyük ölçekte kullanılmaktadır. Katalizörün biyoteknolojideki en yaygın uygulaması fermantasyondur ve karıştırmalı reaktörlerde gaz, sıvı ve katının bulunduğu ortamlarda gerçekleşirler. Biyolojik katalizörler, mayalar gibi canlı organizmalarda da olan enzimlerdir (Gerhartz ve ark. 1988).

1.1.2. Fotokatalizör

Fotokatalizör, UV ışığın etkisiyle yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) bir ortam oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. Fotokatalizör, ışık yolu ile aktifleşen bir katalizördür. Işığı absorbe ederek yüksek enerjili bir hale getirir ve bu enerjiyi reaktif maddelere transfer ederek kimyasal tepkimeyi başlatır. Yarıiletkenler (ZnO, TiO_2, Fe_2O_3, ZnS, CdS, CdSe vb.), elektronik yapılarına bağlı olarak, fotokatalitik aktivite uygulamalarında sensitizör olarak davranabilirler (Hoffmann ve ark., 1995).

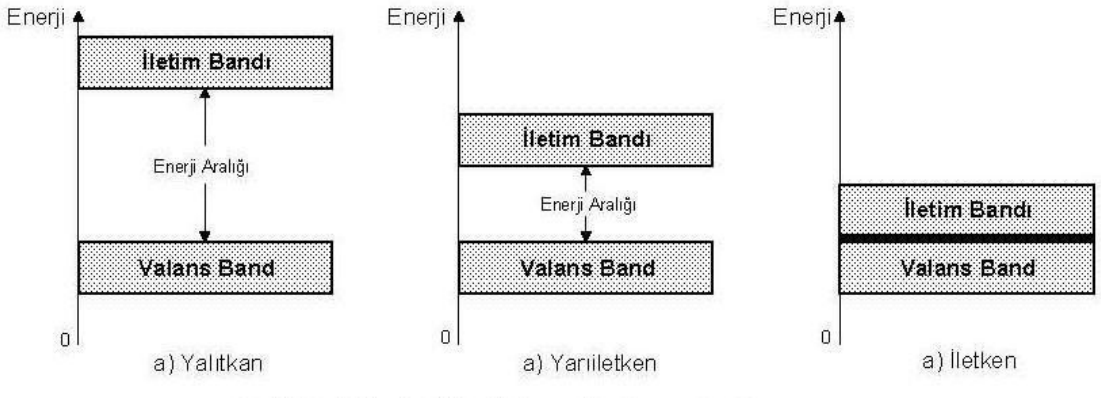
İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

- Kimyasallardan, dış etkilerden etkilenmemeli,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalı.

Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde, fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Mylonas, 1994). Heterojen fotokatalizörler ılımlı veya tam yükseltgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların ve değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin, kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca yönelik tepkimelerde kullanılmaktadır. Bu tepkimelerin yer aldığı teknoloji ise, gelişmiş yükseltgenme teknolojileri (advanced oxidation technologies– AOT) olarak tanımlanmaktadır. Heterojen fotokatalizörler normal olarak katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler.

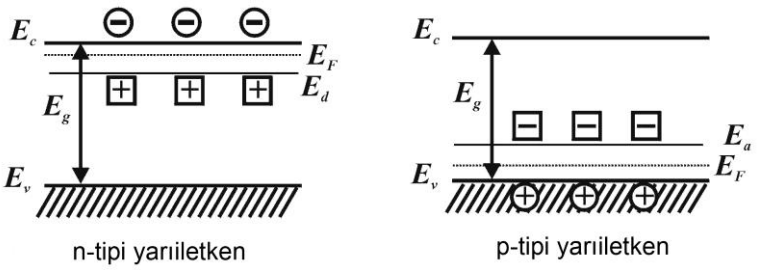
Heterojen fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yarı iletken maddeler, “bant teorisi” ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar (Lubkin, 1996). Materyaller bu

bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise, bu tür maddelere "fotokatalizör" adı verilir. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları Şekil 1.1'de görülmektedir.



Şekil 1.1. İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri

Bant teorisine göre, değerlik bandı uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesi olarak, iletkenlik bandı ise, elektronlar uyarılıncaya kadar boş kalan enerji seviyesi olarak tanımlanır. Şekil 1.1'de gösterilen enerji aralığı, bant enerji aralığının ortasındaki enerji seviyesidir. Bu enerji seviyesi, yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre değişmektedir. İlave edilen katkı maddesinin (genellikle geçiş metal iyonu ve az da olsa ametaller) türüne göre yarı iletken, n-tipi veya p-tipi yarı iletken özelliği kazanmaktadır. Bu iki tip yarı iletken için enerji aralıkları Şekil 1.2'de gösterilmektedir.



Şekil 1.2. n-tipi ve p-tipi yarı iletkenlere ait enerji seviyeleri

Bu tip yarı iletkenler için E_f olarak tanımlanan enerji seviyesi,

$$E_f = E_i + k_b T \ln\left(\frac{N_d}{n_i}\right) \tag{1.6}$$

eşitliği ile hesaplanmaktadır. Bu denklemdeki E_f enerji seviyesini, E_i başlangıç enerjisini, k_b Boltzman sabitini, T sıcaklığı (K), N_d elektron vericilerin derişimini ve n_i taşıyıcıların başlangıç yoğunluğunu ifade etmektedir. Bunun gibi, n-tipi yarı iletkenler için, enerji seviyesi iletkenlik bandına doğru hafifçe yükselir. Bir yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton (h_v) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı ($e^-_{İB}$) değerlik bandında ise elektron boşluğu (h^+_{DB}) oluşur.

$$\text{yarıiletken} \xrightarrow{h\nu} e^-_{İB} + h^+_{DB}$$

Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bu elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar

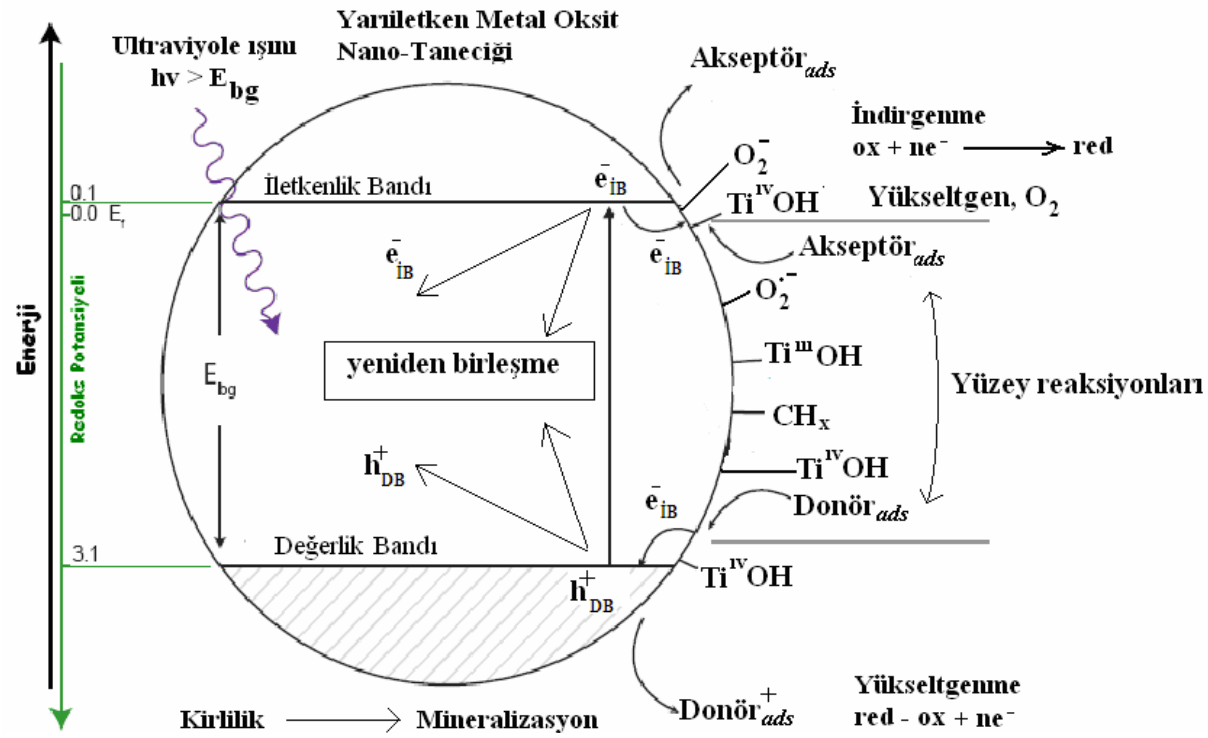
$$e^-_{İB} + D \longrightarrow D^{\cdot -}$$
$$h^+_{DB} + D \longrightarrow D^{\cdot +}$$

şeklinde gösterilen redoks reaksiyonlarında birlikte yer alırlar (Fox ve ark., 1993). Yani, uyarılan elektronlar indirgen reaktif olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranmaktadır. Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır (Linsebigler ve ark., 1995). Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir. Bu açıklamalar ışığında, bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir (Herrmann, 1999):

- Fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması,
- Reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu,

- Adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
- Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu.

Fotokatalitik reaksiyon, katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda, reaktantın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlayıp, parçalanma olayı sona erinceye kadar devam eder. Yarı iletkende elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen yükseltgenme, indirgenme ve elektron'un değerlik bandına geri dönerek elektron boşluklarını yeniden doldurması gibi (elektron/boşluk çiftleşmesi) reaksiyonlar Şekil 1.3'te gösterilmiştir.

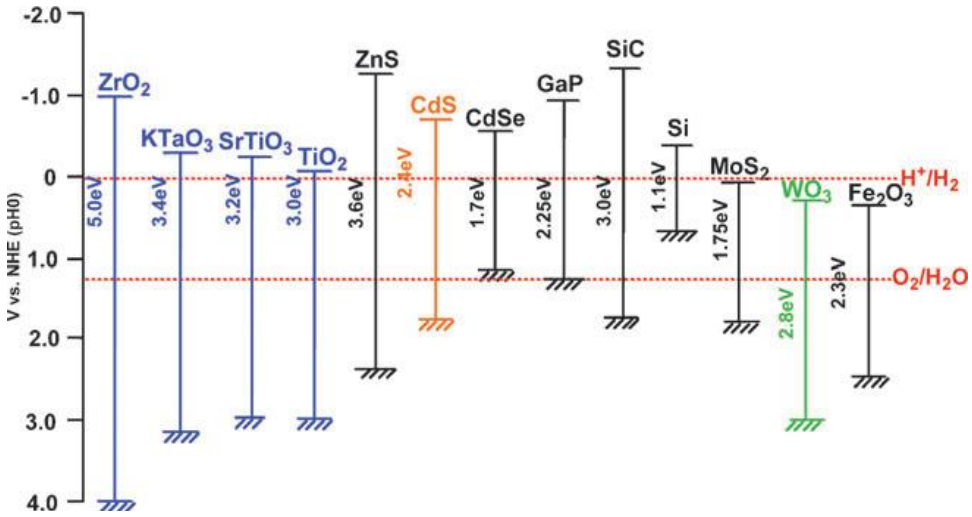


Şekil 1.3. Bir yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar (Sayılkan, 2007)

Uyarılan elektron indirgenme reaksiyonunda görev alırken, boşluk yükseltgenme reaksiyonunda görev alır. Ancak redoks reaksiyonları dışında, e^-_{iB} ve h^+_{DB} birleşerek yarı iletkenin tekrar temel hale geçmesine de neden olabilir. Bu reaksiyon sonucu katalizörün aktivitesi düşer. Fotokatalitik etkinlikte, uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi, sadece indirgenme reaksiyonunu değil, değerlik bandındaki boşluğun yükseltgenme reaksiyonunu da etkiler. Ayrıca elektronun değerlik bandına

geri dönme hızının, elektron–boşluk çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik reaksiyonun maksimum etkinliği hakkında bilgi verir.

Yarı iletken fotokatalizör olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfitler kullanılmaktadır (TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3, SiO_2, Nb_2O_5, CdS, SnO_2 vb). Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ışınlanan veya uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar (h^+_{DB}) oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Şekil 1.4'te bu yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri görülmektedir.



Şekil 1.4. Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisi (Kudo ve ark., 2009)

Birçok basit oksit ve sülfit yarı iletkenler geniş aralıkta kimyasal reaksiyonları artıracak veya katalizleyecek yeterli bant boşluk enerjisine sahiptir.

Şekil 1.4'te görülen bant enerji düzeyleri, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerleri ile karşılaştırılarak verilmiştir. Elektron transferinin gerçekleşmesi için, fotokatalizör yüzeyine adsorplanan maddenin indirgenme potansiyeli, yarı iletkenin iletkenlik bant potansiyelinden düşük olmalıdır. Elektronun uyarılması sonucu değerlik bandında oluşan boşluğun enerji

seviyesi ise, suyun yükseltgenme potansiyelinden daha büyük olmalıdır ki ancak bu koşulda elektroliz olayı gerçekleşebilir.

Bazı yarı iletkenler kimyasal olayları katalizleyecek veya hızlandıracak yeterli bant boşluk enerjisine sahip olmalarına rağmen çeşitli nedenlerle fotokatalizör olarak kullanılmazlar. Örneğin;

ZrO_2'in bant boşluk enerjisi, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekilde oldukça büyük olarak görülmektedir (5 eV). Fotokatalizörün uyarılması için gerekli olan enerji arttıkça, onu uyaracak olan fotonun dalga boyu küçülmekte ve elektromanyetik spektrumun uzak ultraviyole bölgesine doğru kaymakta (Karunakaran ve ark., 2005) bu da fotokatalizörün uygulama alanlarını daraltmaktadır.

Fotokatalizörlerin redoks potansiyelleri, sahip oldukları bant boşluk aralığında olmalıdır ki, bu durum; Şekil 1.4'te görüldüğü gibi sadece titanyum (IV) oksit, stronsiyum titanat ($SrTiO_3$)'ta da görülmektedir. Bu oksitler, bazı organik kirliliklerin parçalanmasında ve UV ışığıyla suyun parçalanmasıyla hidrojen ve oksijen üretiminde kullanılmaktadır (Kato ve ark., 2002).

ABO_3 yapısında ve (A: Toprak alkali metal ve B: Geçiş metali) yüksek saflıkta olan perovskit oksit tozlar, yaygın olarak elektro optik malzemelerin, ince film elektronik bileşenlerin ve yoğun ferroelektrik malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca perovskitlerin yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinde iyi bir katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir (Arai ve ark., 1986; Lennikov ve ark., 2007). Ancak, küçük yüzey alanı ve katıların homojenliğinin az olması, reaksiyonu başlatıcılar ve katı faz arasındaki reaksiyonun tamamlanması gibi nedenlerden dolayı, katalizörlerin hazırlanması için ilgi çekici değildir. Yaygın olarak titanatların ($MTiO_3$; M: iki değerlikli metal) hazırlanması, metal karbonat ve titanyum oksitin 1000°C'nin üzerinde kalsinasyon ve sürekli öğütmeyi gerektirmektedir (Mo ve ark., 1995). Bu oksitlerin sentezi ucuz, basit ve kolaydır. Ancak, hazırlanan bu malzemeler, yaklaşık 1 m^2/g kadar küçük olan yüzey alanına ve oldukça düşük homojenliğe sahip oldukları için, katı başlatıcıyla aralarındaki reaksiyonu tamamlayamazlar (Arai ve ark., 1986). ZnO ise sulu ortamda uzun süre kararlı olamadığı ve hidroksitine, $Zn(OH)_2$, dönüştüğü için kullanılmamaktadır.

Ayrıca, Şekil 1.4'te görülen yarı iletkenlerden bazıları, sulu ortamda uzun süre kararlı olamamaktadır. Hatta n-Si örneğinde olduğu gibi, bazı durumlarda fotoyükseltgenme kinetikleri de zayıf olabilmektedir. Örneğin, Fe_2O_3 fotokatodik

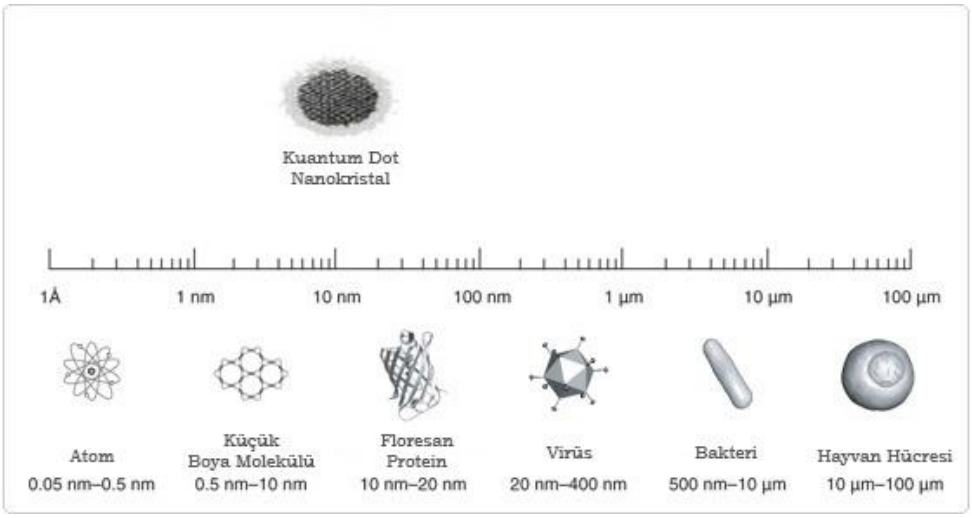
korozyona uğrarken, metal sülfürler fotoanodik korozyona uğradıkları için kararsızdırlar (Fox ve ark., 1993).

Diğer metal oksitlerin fotokatalizör olarak kullanılmasındaki eksiklikleri değerlendirildiğinde, fotokatalitik hidrojen üretimi için CdS, CdSe ve CdSeS'in kullanılmasının etkin bir sonuç ortaya çıkaracağı öngörülmektedir.

1.2. Kuantum Nanokristaller

Kuantum nokta yapılı nanokristaller (Quantum Dots), II–VI veya III–V. grup elementlerinden oluşan ve fiziksel boyutları eksiton Bohr yarıçapından daha küçük olarak tarif edilen nanometre skalasındaki yarıiletken nanokristallerdir.

Yarıiletken kuantum nanokristallerin en çarpıcı özellikleri boyutlarının kontrolüyle optik özelliklerinin değişebilmesidir. Genel olarak kristal çapları 1-10 nm arasında olup optik özellikleri kristal çapına bağlı olarak değişen bu parçacıkların boyutları yaklaşık bir proteininki kadardır (Şekil 1.5) (Jamieson ve ark., 2007).



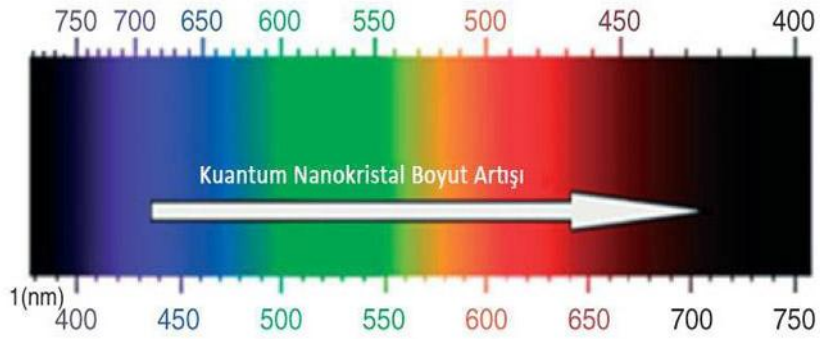
Şekil 1.5. Boyut skalasında kuantum nanokristallerin yerinin gösterimi (Jamieson ve ark., 2007)

İletkenler (metaller), yarıiletkenler ve yalıtkanlar olarak 3 gruba ayrılan inorganik katılarda yarıiletkenler dolu bir bant olan valans (değerlik) bandı ve boş olarak bilinen bir bant olan iletim bandına sahiptir (Murray ve ark., 1993).

Bir yarıiletkene ışık yollandığında değerlik bandındaki bir elektronu uyarır. Bu elektronun uyarılması için gereken enerji, enerji bant aralığı tarafından gösterilir. Yarıiletkenin enerji aralığından (E_g) daha büyük bir enerji yollandığında ise 1 e^-

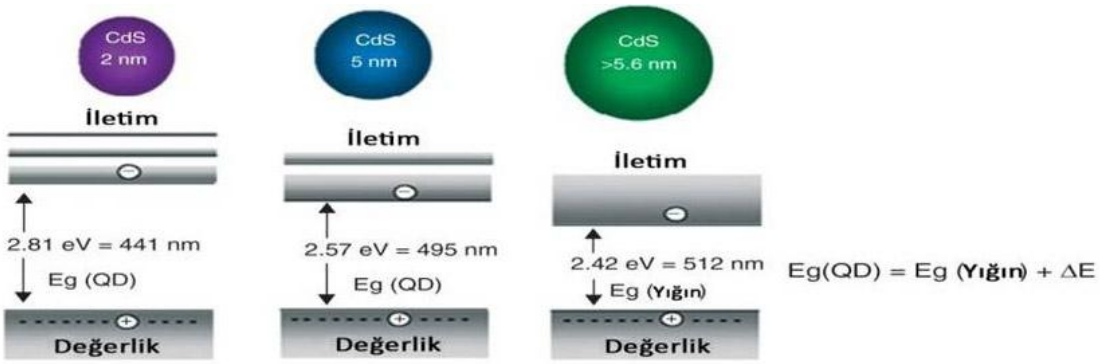
değerlik bandından iletim bandına geçer ve bu geçiş boyunca değerlik bandına 1 e^- yoksunluğu yani bir boşluk (hole) bırakır. Elektronun oluşan boşluk boyunca hareket ettiği düşünülür. Oluşan boşluğun ise pozitif yükü ve etkili kütlesi olan bir partikül olarak davrandığı varsayılır. Elektron-boşluk çiftinin birbirine elektriksel olarak bağlı olduğu bu yapı eksiton olarak adlandırılır. Uyarılmış elektron enerjisinin fazlasını iletim bandında kaybettiğinden değerlik bandına geri dönerken yaptığı ışıma elektron-boşluk çiftinin (eksiton) birleşimi sayesinde olur (Brus, 1984).

Eksiton yapısı bir yarıiletken kuantum nokta yapılı kristalin enerji bandı aralığı için partikül boyutuna bağlı çalışmaların gelişiminde öncülük yapar. Bir eksiton, küçük boyutlu bir kristalde daha dar bir bölgede oluşacağı için eksitonu sınırlamak için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyar ve böylece kuantum nokta yapılı nanokristalin enerji bant aralığı artar. Elektron-boşluk çiftinin enerji kaybından dolayı ışık daha yüksek enerjili olan daha kısa dalga boyunda oluşur. Böylece maviye kayma meydana gelir. Bu da gösterir ki kuantum nokta yapılı nanokristalin boyutu azaldıkça absorpsiyon ve emisyon maviye kayar. Yığın halindeki bir yarıiletken kristalin boyutu azaldığında yüzey alanı/hacim oranı artar ve yüzey yapısındaki bu değişiklik optik ve elektronik özellikleri güçlü bir şekilde etkiler. Bir noktadan sonra boyutun yeterince azalmasıyla kristalin elektronik özellikleri yığın bir yapı gibi davranmayı keser. Bu davranış, uzaysal sınırlamalardan dolayı bir partikül içindeki elektronların davranışı olan kuantum sınırlaması etkisinin (Quantum Confinement Effect) bir sonucudur (Murray ve ark., 2000; Ünlü, 2008).



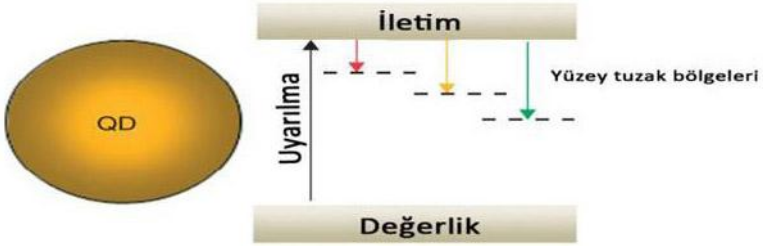
Şekil 1.6. Boyutlarına bağlı olarak nanopartiküllerin optik özelliklerinin değişiminin şematik gösterimi (Mansur, 2010)

Şekil 1.6'da görüldüğü gibi kuantum nokta yapılı nanokristaller mor ötesi ışınlar altında kuantum sınırlama etkisinden dolayı boyutlarına bağlı olarak farklı renkte ışıma yaparlar. Boyut büyüdükçe kırmızıya kayma olduğu gözlenir.



Şekil 1.7. Nanokristal boyutunun değişmesi üzerine kuantum sınırlama etkisi (Mansur, 2010)

Kuantum nokta yapılı nanokristallerin boyutlarına bağlı olarak değerlik ve iletim bandı arasındaki geçiş enerjisinin değişmesi Şekil 1.7'de görülmektedir. Ancak bant yapıları, yüzeydeki kusurlar ve gevşeyen bağlar sonucu çok büyük yüzey/hacim oranına sahip olan yapıdaki gerçek kuantum nokta yapılı nanokristal sistemlerinde bu şekilde değildir. Yüzeydeki atom boşluklarından kaynaklı yüzey tuzak bölgeleri, kuantum nokta yapılı nanokristal bant aralığında yer alan elektronik enerji seviyelerinin görülmesine neden olur (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. QD'lerin bant aralıkları içinde yer alan enerji durumlarını gösteren yüzey tuzak bölgeleri (Mansur, 2010)

Yüzeydeki tuzak yapıların fazlalığı, kuantum noktaları içeren aygıtların performansını; düşük floresans kuantum verimi, dar floresans aralığı ve yüklerin yeniden birleşmesi sırasında yanıp sönme gibi durumlarla azaltır. Kolloidal kuantum nokta yapıların bu tuzak durumunun yapısı ilk olarak 1997 yılında Efros ve Rosen tarafından önerilmiştir. Corrillo-Corrion ve ark. 2009'da yayınladıkları kapsamlı

çalışmada ise kuantum nokta yapılı nanokristallerin lüminesans ve fotoaktivasyonunu etkileyen parametreleri incelediklerinde yüzeydeki bu kusurlu yapıların emisyon sırasında ışımasız bir dönüşüme yol açarak kuantum verimini azalttığını bulmuşlardır ve yüzeyin kusurlu olmasından kaynaklı bu kararsızlığı minimize etmek veya ortadan kaldırmak için iki veya daha fazla yarıiletkenden oluşan heteroeklemli yapıların kullanıldığını açıklamışlardır.

1.2.1. Kadmiyum selenür

Kadmiyum selenür yarıiletkeninin yapısını oluşturan, atom numarası 48 olan kadmiyum ve atom numarası 34 olan selenyum elementlerinin elektron dizilişleri aşağıdaki gibidir:

Cd: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2$
Se: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^4$

Kadmiyum atomu +2 (Cd^{+2}), selenyum atomu ise -2 (Se^{-2}) değerliklidir. Cd ile Se reaksiyona girerse Se atomu, Cd atomundan 2 elektron kazanır ve iyonik yapılı bileşik olan kadmiyum selenür bileşiği oluşur (Cobb, 2007).

Moleküler ağırlığı 191,37 g olan kadmiyum selenürün bilinen üç allotropu vardır. Foto korozyona karşı yüksek dayanıklılık gösteren hekzagonal CdSe, bunlardan ilkidir. Hekzagonal CdSe, 300 K'de a=0,42977±0,00010 nm ve c=0,7002±0,00010 nm örgü parametreli hekzagonal bir kristal yapıya sahiptir. Yarı kararlı yapıda olan ve bir tavlama işlemi ile hekzagonal yapıya dönüştürülebilen kübik CdSe ise ikinci allotroptur. Kübik CdSe, 300 K'de 0,64805±0,00006 nm örgü sabitine sahiptir. Üçüncü CdSe allotropu ise örgü parametresi 0,554 nm olan kaya tuzu yapılı bir yüksek basınç fazıdır (Athanassopoulou ve ark., 2010; Berger, 1997)

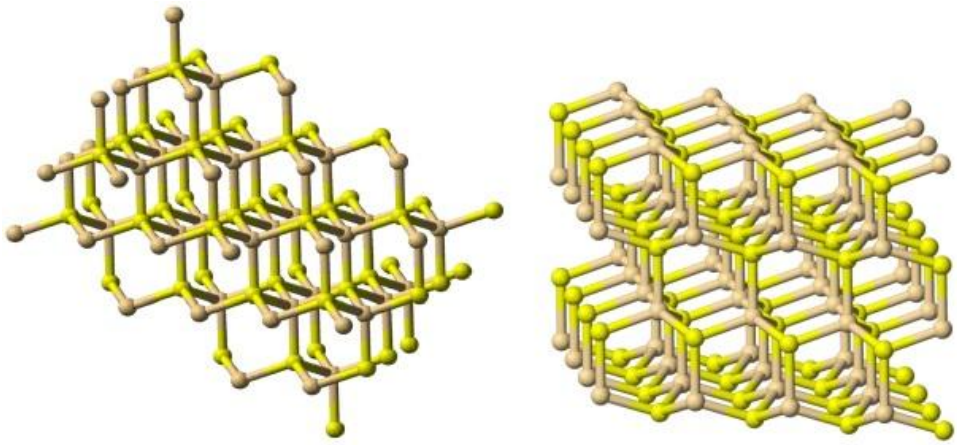
Kadmiyum selenürün 41 kPa basınç altında kaynama noktası 1512 K'dir. Hekzagonal CdSe'nin 300 K'de yoğunluğu, 5,6738±0,0028 g/cm^3'tür (Berger, 1997).

1.2.2. Kadmiyum sülfür

Kadmiyum sülfür yarıiletkeninin yapısını oluşturan, atom numarası 48 olan kadmiyum ve atom numarası 16 olan kükürt elementlerinin elektron dizilişleri aşağıdaki gibidir:

Cd: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2$
S: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$

Kadmiyum atomu +2 (Cd^{+2}), kükürt atomu ise -2 (S^{-2}) değerliklidir. Cd ile S reaksiyona girerse S atomu, Cd atomundan 2 elektron kazanır ve iyonik yapılı bileşik olan kadmiyum sülfür bileşiği oluşur (Cobb, 2007).
Moleküler ağırlığı 144,47 g olan CdS, hekzatetrahedral ve hekzagonal yapının her ikisine de sahip olabilir. Her iki allotropta doğada mineral olarak bulunur. Birinci allotrop, oda sıcaklığında örgü parametresi, 0,5833±0,0002 nm ve X-ray yoğunluğu, 4,835±0,005 g/cm^3 olan hekzatetrahedral yapıdır. İkinci allotrop ise örgü parametreleri a=0,41354±0,00010 nm, c=0,67120±0,0001 nm ve yoğunluğu 4,8261±0,024 g/cm^3 olan hekzagonal kristal yapıdır (Şekil 1.9) (Berger, 1997).



Şekil 1.9. CdSe allotropları: hekzatetraherdal ve hekzagonal kristal yapı

1.2.3. Yarıiletken nanokristaller

Yarıiletken malzemeler, 0,5-3 eV arasında değişen bant aralıklarıyla karakterize edilirler. Bu özellikleri onları, birçok elektronik ve optik uygulamalar için ideal

malzemeler haline getirir. Yarıiletkenler, ışık dedektörleri, ışık yayan ve fotovoltaik aygıtlar gibi optoelektronik aygıtlarda ve mikroelektronik devrelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yığın yarıiletkenlerin bant aralıkları kolaylıkla değiştirilememesine rağmen, boyutları 1-100 nm aralığında olan yarıiletken nanokristallerin bant aralıkları, kuantum hapsi olarak bilinen bir mekanizma esas alınarak çok çeşitli aralıklara ayarlanabilir (Kortshagen ve ark., 2009).

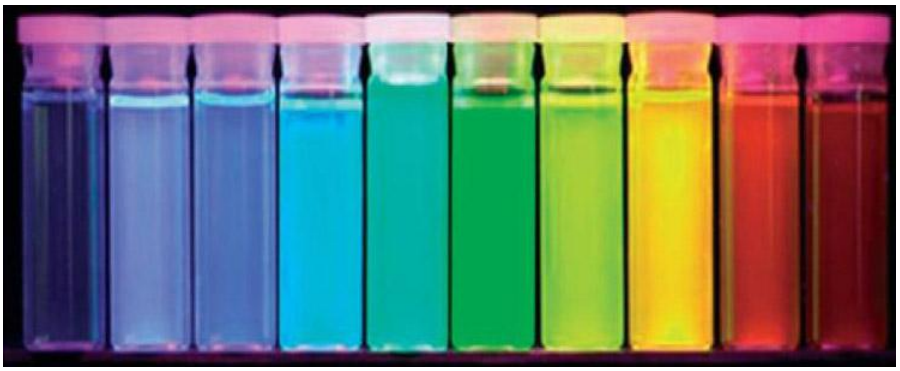
Yığın yarıiletkenler, bir elektronu valans banttan iletkenlik bandına uyarabilmek için gerekli, yasak enerji bant aralığı denilen minimum enerji değeri ile karakterize edilirler. Yasak enerji aralığından daha büyük enerjiye sahip olan bir fotonun soğurulması ile valans banttaki bir elektron iletkenlik bandına uyarılarak valans bantta bir boşluk bırakır. Elektrostatiksel olarak birbirine bağlı olan bu negatif yüklü elekron ve pozitif yüklü boşluk çiftine "eksiton" denir. Uyarılmış elektronun bir foton salınımı ile valans banda geri dönmesiyle eksiton yok olur. Eksiton, kristal içerisinde malzemeye bağlı olarak 1 nm'den 100 nm'ye kadar değişebilen "eksiton bohr yarıçapı" olarak tanımlanan (a_{ex}) sınırlı bir boyuta sahiptir (Smith ve Nie, 2010). Eksiton Bohr yarıçapı, iletkenlik bandındaki elektron ile elektronun iletkenlik bandına çıktıktan sonra valans bandında geride bıraktığı hole arasındaki uzaklıktır. Eksiton bohr yarıçapı şu şekilde ifade edilir:

$$\mathbf{a_{ex}} = \frac{\kappa \mathbf{h}^2}{\mathbf{m_{ex}} \mathbf{e}^2} \tag{1.7}$$

κ : yarıiletken dielektrik sabiti,
m_{ex}: eksiton kütlesi ve
e: elektron yüküdür.

Eğer bir nanokristalin boyutu eksiton boyutundan daha küçükse; yük taşıyıcıları boyutsal olarak hapsedilmiş olurlar. Kuantum hapis etkisi dediğimiz bu durumda yarıiletken malzemeler, yığın halde sahip oldukları özelliklerden farklı özellikler sergilemeye başlarlar (Smith ve Nie, 2010). Makroskobik boyutlarda sürekliymiş gibi görünen elektronik enerji spektrumları, nanoboyutlarda kuantumlaşmanın belirgin hale gelmesiyle ayrık enerji spektrumu gösterirler.

Kuantum hapis etkisinin en önemli sonucu, yarıiletken nanokristallerin bant aralığının boyuta bağlı olarak değişebilir hale gelmesidir. Bant aralığı değiştirilerek aynı malzemenin farklı optik ve elektronik özelliklere sahip oluşumları elde edilebilir. Şekil 1.10'da değişik boyutlarda sentezlenmiş CdSe yarıiletken nanokristal çözeltileri gösterilmektedir. Çözeltilerin hepsi CdSe nanokristal çözeltileri olmasına rağmen, morötesi ışığa tutulduklarında farklı renklerde ışıma yapmışlardır (Dağ, 2006).

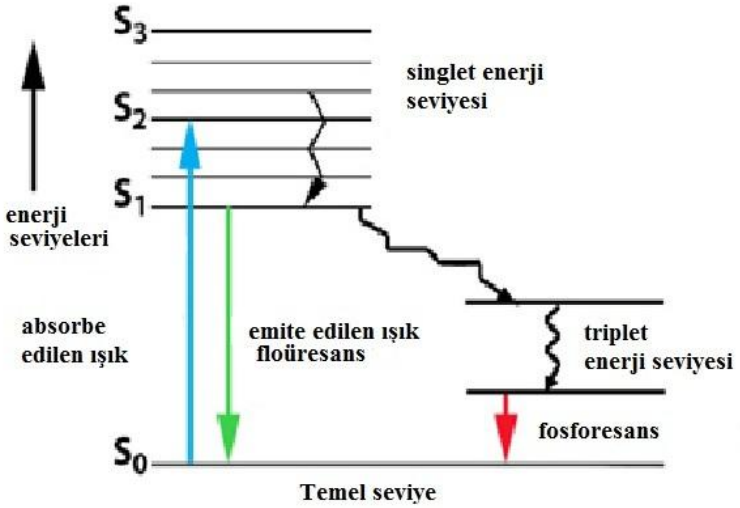


Şekil 1.10. Morötesi ışığa tabi tutulmuş farklı boyutlardaki (1,7-4,0 nm) CdSe kuantum noktalarından kaynaklanan füoresan ışıma (Mansur, 2010)

1.2.4. Kuantum nanokristallerin floresans özellikleri

Kuantum nanokristaller sahip oldukları flüoresans özellikler sayesinde birçok alandaki uygulamalarda kullanılırlar. Bu kısımda flüoresans olayını açıklamak gerekirse;

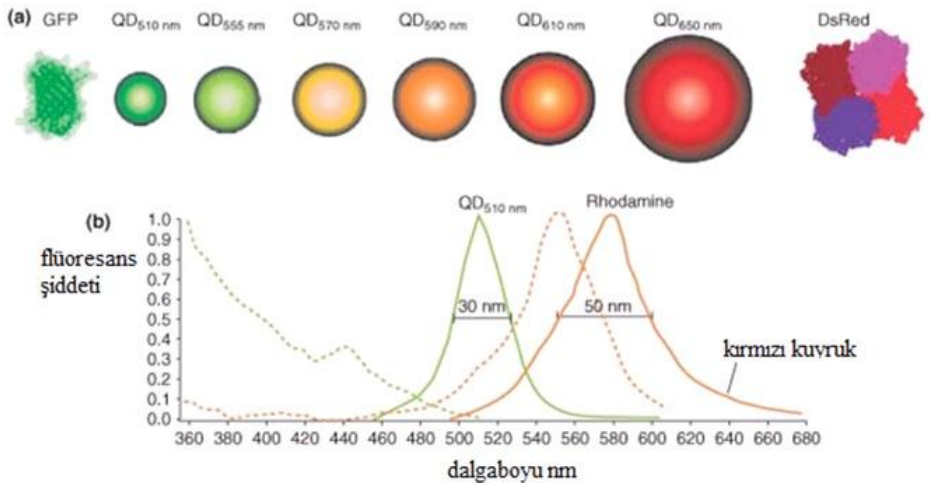
Bir ışığın absorpsiyonu sonucu bir elektron, temel halden uyarılmış hal seviyelerinden birine çıkar ve bir süre burada kaldıktan sonra bir iç dönüşümle uyarılmış hal seviyelerinin en alt tabakasına iner. Buradan temel enerji düzeyine dönerken ışıma yaparak dönmesi olayına flüoresans denir. Öte yandan ise ışınımsız bir dönüşümle ısı yayarak geri döner. Şekil 1.11'de absorpsiyon ve flüoresans olayları gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Absorpsiyon ve flüoresansın şematik gösterimi (Tilki, 2012)

Absorplanan her foton temel hale ışın olarak dönmeyebilir. Bunun ölçüsü kuantum verimi ile ifade edilir. Eğer her absorplanan foton ışınım olarak veriliyorsa kuantum verimi %100 yani 1'dir. Söz konusu kuantum verimi kuantum nanokristallerde çok yüksektir ve bu da onlara çok büyük avantaj sağlar.

Bir organik boyar madde olan rhodamine ile bir kuantum nanoparçacığın flüoresans spektrumları karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda kuantum nanoparçacığın yarı dalga genişliğinin çok daha dar ve keskin bir pik verdiği görülmektedir. Bu dar ve keskin pikler sayesinde yapılan farklı dalga boylarındaki ışımalar farklı renklerde net bir şekilde görülmektedir. Rhodamine de ise flüoresans pikleri geniş bir alana yayıldığından farklı dalga boylarındaki ışımalar aynı renkmiş gibi görülür. Yani kuantum nanokristallerde her dalga boyuna ayrı bir renk geldiği söylenebilirken aynı spektrum hassasiyeti boyar maddede gözlenmemektedir (Tilki, 2012).



Şekil 1.12. a)Bir kuantum nanoparçacığın Kristal çapının proteinlerle kıyaslanması b) flüoresansının rhodamine ile kıyaslanması (Santra ve Malhotra. 2011)

1.2.5. Kuantum nanokristallerin sentezi

Anorganik kristal malzemeler genel olarak yalıtkanlar, iletkenler ve yarı iletkenler olmak üzere üç ayrı sınıfta incelenmektedir. İletken sınıfına giren kristal malzemelerin iletkenlik bandında elektronlar bulunmasına karşın, yarı iletken sınıfına giren malzemelerde elektronlar değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında bulunurlar. Yalıtkanlarda ise elektronlar değerlik bandının olduğu bölgede yer almaktadırlar. Bu tanımlamaları değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan ve bant boşluğu olarak adlandırılan bir terim ile açıklamak gerekirse; İletkenlerde bant boşluğu yaklaşık 0.1 eV civarında iken, yarı iletkenlerde 0.5-3.5 eV ve yalıtkanlarda 4 eV'dan daha büyük değerlerdedir.

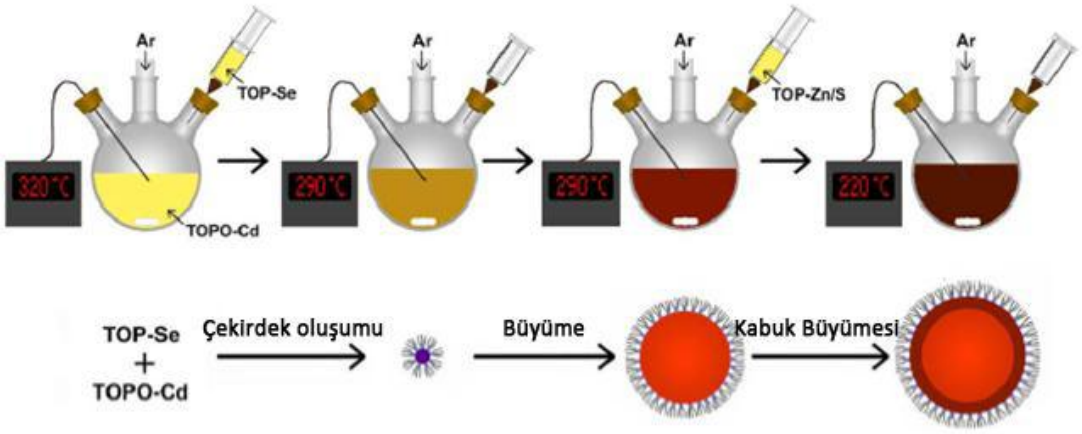
Yarı iletken malzemelerin ışık veya ısı ile uyarılması sonucu iletken hale geldikleri bilinmektedir. Yarı iletken anorganik kristallerde parçacık büyüklüğü 10 nm ye kadar olan malzemeler kuantum nanoparçacıklar (quantum dots) olarak bilinirler. Özellikle II-VI grubu yarıiletkenler, parçacık boyutuna bağlı olarak çok farklı optik ve enerjitik özellikler gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı nanoteknoloji alanında kuantum bilgisayarlar (Kumar ve ark. 2006; Kroutvar ve ark. 2004; Loss ve ark.1998), ışık veren diyotlar (Dabbousi ve ark. 1995; Tessler ve ark. 2002), güneş pilleri (Kumar ve ark. 2004; Huynh ve ark. 2002), lazer sistemleri (Sunder ve ark. 2004; Chan ve ark. 2005) ve biyotıp (Kim ve ark. 2004; Gao ve ark. 2004) gibi uygulama alanlarında, yeni nano boyutta optik ve elektronik devrelerde kullanımları hızla artmaktadır. Bu tip nano parçacıkların kullanılacağı yere göre parçacık şekli değişmektedir. Örneğin hetero

eklemli güneş pillerinde çubuksu yapıdaki nanoparçacıkların küresel yapıdakilere oranla daha iyi sonuçlar verdiği ortaya çıkmıştır (Huynh ve ark. 2002). Öte yandan ışık veren organik inorganik hibrit diyodlar ve biyotıp gibi uygulama alanlarında daha çok küresel yapıdaki nanoparçacıklar tercih edilmektedir (Hinds ve ark. 2006; Mamedova ve ark. 2001).

Uygulama alanları da göz önüne alındığında nanoparcaçıkların sentezi sırasında şekil ve büyüklük kontrolü büyük önem kazanmaktadır. Genel olarak bakıldığında sentez yöntemleri iki kısımda incelenebilir. Birincisi, 1 ile 10 nm büyüklüğündeki parçacıkların bir yarıiletken yüzeyinden elektrokimyasal veya litografik yöntemlerle elde edilmesidir. Bu yöntem, çok özel sistemler gerektirdiğinden dolayı maliyeti çok yüksektir. Özel laboratuar altyapısı gerektirmektedir. Öte yandan ikinci sentez yöntemi ise, iyonik bir başlatıcı ile nanoparçacıkların bir çözelti içerisinde kolloidal oluşumunu sağlamak ve büyümesini kontrol etmek esasına dayanır. Teknik olarak birinci yönteme oranla çok daha düşük maliyetlidir. Çok özel sistemler gerektirmez. Dolayısıyla nanoparçacık sentezinde çalışmalar bu yönde yoğunlaşmış ve birçok sentetik yöntem literatüre kazandırılmıştır. İyonik başlatıcıları kapsayan sentetik yöntemlere dair bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.2.5.1. Yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile sentez

Yüksek sıcaklıktaki çözelti ortamına organometalik başlatıcının enjeksiyon ile ilave edilmesine dayanan sentez yöntemidir. Bu yöntemde, havasız ortam ve yüksek sıcaklık en önemli şartlardır. Cd kaynağı ve Se, Te veya S kaynağı N_2 veya Ar atmosferinde, çok yüksek sıcaklıkta Trioktilfosfin (TOP), Trioktilfosfinoksit (TOPO) yüzey aktif maddelerinde çözülmektedir. Şekil 1.13'te görüldüğü gibi yüksek sıcaklıkta (320 ˚C civarı) çekirdekleşmenin başladığı, 290 ˚C gibi daha düşük bir sıcaklıkta nanokristallerin makroskobik nitelikte kontrollü bir şekilde büyümesinin gerçekleştiği bu sentez metodu çok etkili olup, günümüzde hala kullanılmaktadır (Murray ve ark., 1993; Peng ve ark., 2000). Bununla birlikte Cd kaynağı olarak kullanılan dimetilkadmiyumun toksisitesi ve sıcaklık kontrolünün zorluğu araştırmacıları farklı sentez metotları bulmaya yöneltmiştir (Mekis ve ark., 2003).



Şekil 1.13. Yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile sentez prosedürü (Bailey ve ark., 2003)

1.2.5.2. Misel metodu ile nanokristal sentezi

Nanoparçacık sentez yöntemleri arasında önemli yer tutan yöntemlerden biridir (Quinlan ve ark. 2000). Misel yönteminin avantajı, kristal yüzeyinin ikincil bir reaksiyon ile miseller oluşturularak yüzeyin pasifleştirilmesi bunun sonucunda da büyümenin şeklinin ve hızının kontrol edilmesidir (Pileni ve ark. 1993; Pinna ve ark. 2001). Simmons ve ark. (2002) iki çeşit yüzey aktif madde karışımı kullanarak büyümenin yönünü kontrol edebilmişlerdir. Kullandıkları yüzey aktif maddeler anyonik bir tür olan bis(2-etil hegzil) sülfosüksinat (AOT) ve zwitter iyon türünde lesitin'dir. Karışım halindeki yüzey aktif maddelerden AOT'nin sivri uçlara yönelme eğiliminde olduğu böylelikle küresel yapıdan çok çubuksu yapının oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. Ancak bu yöntemin en büyük olumsuzluğu elde edilen nanoparçacıkların kristal yapılarında bozuklukların fazlaca görülmesi ve flüoresans verimlerinin düşük olmasıdır.

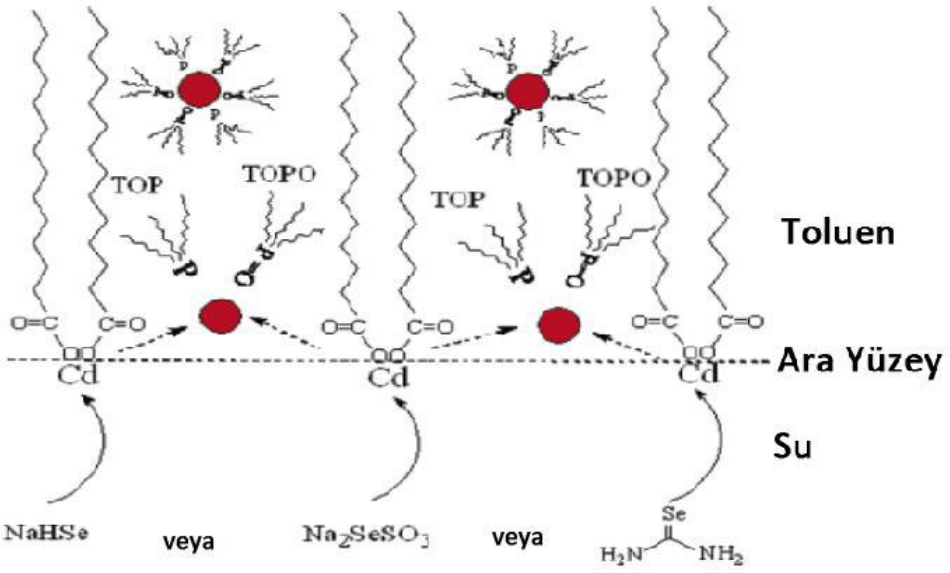
1.2.5.3. Solvatermal metot ile sentez

Bu metot, yüksek basınç altında ve kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklık uygulanan bir çözücü içinde nanoparçacıkların eldesine dayanır. Yüksek basınç normal ortamda çözücü içinde tam çözünemeyen katı çıkış maddelerinin çözünmesini ve reaksiyona girmesini hızlandırır. Parçacık büyüklüğü, kullanılan çıkış maddelerinin çözücü ile oranının değiştirilmesi ile kontrol edilebilir. Bu metodun kullanılması ile

birçok değişik morfolojiye sahip nanoparçacıklar sentezlenmiştir (Li ve ark. 1999; Tang ve ark., 2003). Bu metodun en büyük avantajı yüksek basınç ve sıcaklıkta çözünürlüğü sağlayabilmesidir. Ancak bu sentezler otoklavlar içinde yapıldığından aynı reaksiyon ortamı için sistematik çalışma yapılamamaktadır.

1.2.5.4. İki fazlı reaksiyon ortamında sentez

Bu reaksiyonlar birbiri ile karışmayan iki sıvı yüzeyi arasında nanoparçacık oluşumu temeline dayanır (Şekil 1.14). Fazın biri genelde su diğeri ise toluen, hegzan vb. organik çözücülerdir. Reaktiflerden bir tanesi suda diğeri organik fazda çözülerek sıcaklığa bağlı olarak parçacık büyümesi ara faz yüzeyinde gerçekleşmektedir. Su fazından ara yüzeye gelen çıkış maddesi, ara yüzeyde organik fazdaki reaktif ile parçacığı oluşturmakta ve yüzey aktif maddenin etkisi ile organik faza geçmektedir. S, Se, Te gibi anyonik türler su fazında, metal atomları ise önceden organik yüzey aktif bir madde ile çözünebilir hale getirildiğinden organik fazda yer alır. Bu yöntem düşük sıcaklıkta uygulanabildiği gibi otoklav içinde de rahatlıkla uygulanabildiğinden ve yüksek kalitede nanokristal oluşumu sağladığından diğer tekniklere oranla çok daha revaçtadır (Qiang ve ark., 2005; Pan ve ark., 2005).



Şekil 1.14. Toluen-su ara yüzeyinde CdSe nanokristallerinin oluşma mekanizması (Pan ve ark., 2007)

1.3. Hidrojen Enerjisi

1.3.1. Hidrojen

Hidrojen, yunanca “su” anlamına gelen “hydro” kelimesi ile oluşturan anlamına gelen “genes” kelimelerinden oluşur. İlk kez Henry Cavendish tarafından elde edilmiştir. 1784 yılında Antoine Laurent de Lavoiser tarafından ismi hidrojen olarak verilen Hidrojen kızdırılmış metal üzerinden su buharı geçirilerek elde edilmiştir. Hidrojen kainattaki tüm elementlerin anası olarak bilinir ve tüm elementler yüksek sıcaklıklarda farklı hidrojen konfigürasyonları şeklinde kendi bilinirlikleri ile var olurlar, bilinen ve yeni bulunan tüm elementlerin kaynağı ve temel taşı bir atom ve kütle numarasına sahip hidrojen atomudur.

Hidrojen 1,00794 g/mol atom ağırlığı ile normal koşullarda renksiz kokusuz ve havadan 14 kat daha hafif bir gazdır. En hafif gaz olması sebebi ile atmosferdeki tüm moleküler çarpışma ve hafiflik etkileri ile atmosferin en dış tabakasına yükselir ve egzosfer olarak tanımlanan bu tabaka içerisinde cm^3'te birkaç yüz atom kadar seyrek olarak bulunur. Serbest Hidrojenin toplam atmosferdeki varlık oranı ise 1 ppm'den daha azdır.

Hidrojen Jüpiter ve diğer dev gaz gezegenlerinin de ana unsurudur, bu büyük gezegenin çekirdeğine doğru yüksek basınç ile hidrojenin metalik katı formda bulunduğu tahmin edilmektedir. Hidrojenin metalik formunun süper iletkenlik özellikleri gösterebileceği öngörülerek 1973 yılında bir grup Rus bilim adamı tarafından 2,8 Mbar basınç altında metalik forma ulaşılmıştır. Hidrojenin ergime noktası -253°C olduğu için sıvı hidrojen düşük sıcaklık malzemeleri olan kriyojeniklerde de süper iletken araştırmalarında kullanılmaktadır.

Enerji kaynağı veya taşıyıcısı anlayışının oluşması 1839 yılında William Grove’un “yakıt hücresi” ismini verdiği ve hidrojen üreten sistemleri keşfetmesi ile başlamıştır. Ancak bu yöndeki çalışmalar, 1876 yılında petrol ile çalışan içten yanmalı motorların icadı ile fosil yakıtların kullanımı ile ilgili teknolojilerin gelişmesine hidrojen ile ilgili çalışmaların zayıflamasına neden olmuştur.

Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak elektriğin transferindeki gibi yüksek kayıp içermemesi, temiz ve sınırsız enerji için çalışmalar anlam kazandıkça araştırmaları sürmüş ve yakıt hücresi geliştirme çalışmaları hidrojen ile çalışan içten yanmalı motorların yapılması Rudolf Eren tarafından 1930 yılında yapılmıştır. 1960 yılında ise

Almanya'da hidrojen ile çalışan ilk aracın üretilmesiyle sürmüştür. Günümüzde hidrojen üretim maliyetleri itibariyle petrol ürünleri ile rekabet edecek seviyede karlı olmadığı için, çalışmalar üretim depolama ve taşıma maliyetleri ve teknolojileri arasında gelişme sürecindedir (Nuralın, 2008).

1.3.2. Yakıt olarak hidrojen

Hidrojen günümüzde önemli bir enerji kaynağıdır ve enerji ihtiyaçlarının karşılanması amacıyla "Amerikan ulusal hidrojen programı" adı altında ciddi çalışmalar yapılmakta ve 2025 hedefi olarak tüm enerji piyasası içerisinde % 8'lik dilimi hidrojene dayalı hale getirmek bulunmaktadır. Hidrojenin yanıcı bir yakıt olarak sıvı veya gaz halinde depolanabilmesi ve boru hatlarıyla taşınabilmesi gibi özellikleri ile uzun dönemde doğal gazın yerini alabileceği düşünülmektedir. Farklı endüstriyel ve laboratuar ölçekli üretim metotları mevcut olup termokimyasal hidrojen üretim metotları da son zamanlarda önem kazanmıştır (Coffey, 2003).

1.3.3. Hidrojen'in kullanım alanları

Hidrojen, rafineriler, kimyasal üretim prosesleri, elektrik üretimi, yakıt ve yiyecek endüstrilerinde kullanılmaktadır. Rafinerilerde desülfirizasyon işlemlerinde, kimyasal üretim proseslerinde toluen, diamin, hidrojen peroksit, amonyak, sentez gazı elde üretiminde kullanılmaktadır ayrıca çelik endüstrisinde, cihaz üretiminde ve yiyecek endüstrisinde özellikle sıvı yağların hidrojenasyonunda kullanılmaktadır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılması sonucunda hiçbir şekilde CO_2 gazı açığa çıkmaması ve yalnız su oluşturması hidrojeni tam anlamıyla çevreci bir yakıt kılmaktadır. Hidrojenin gelişmekte olan yakıt pillerinde elektrik enerjisi üretimi için kullanılması bu teknolojiyi taşımaya başlayan enerji santrallerinin ve otomobillerin de çevreci hale gelmeleri anlamını taşımaktadır (Yıldız, 2004).

1.3.4. Hidrojen üretimi

Hidrojen üretiminde kullanılan çeşitli kaynaklar ve teknolojiler vardır; doğal gaz, kömür, benzin, metanol veya biyokütleden ısıyla; bakteriler ve alglerden fotosentezle; elektrik veya güneş ışığıyla suyu parçalayarak hidrojen üretilebilir.

Bugün hidrojen üretiminin çoğu fosil hammaddelerden yapılır. Dünya hidrojen üretiminin %48 i doğal gazdan (%90 dan fazlası metandır), %30'u rafineri ürünlerinden, %18 i kömürden ve kalan %4 ü de suyun elektroliziyle elde edilmektedir. Bunların dışında geliştirilmiş ve geliştirilmekte olan yeni hidrojen üretim prosesleri vardır.

Hidrojen üretim metotları hammaddeye, elde edilmek istenen hidrojen miktarına ve saflık derecesine göre değişir. Yeni geliştirilmekte olan yöntemler de dikkate alındığında hidrojen üretim teknolojileri üç grup altında toplanabilir,

- Fosil Hammaddelerden: Kömürün Gazlaştırılması, Buhar Reformingi, Ototermal Reforming, Termal Disosiyasyon.
- Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından: Suyun Elektrolizi, Fotoelektroliz, Suyun Termal Parçalanması, Biyokütle Gazlaşması
- Atık Gaz Akımlarından Hidrojen Kazanma: Rafineriler (buhar veya metanol reforming fabrikaları proses gazı gibi) ve kimyasal madde fabrikaları (amonyak veya metanol sentezi gibi) gibi işletmelerde hidrojence zengin atık gazlardaki hidrojeni arıtma.

Çok basitleşmiş olarak tanımlandığında fosil hammaddelerden hidrojen üretimi proseslerinde hidrokarbonlar, buhar ve bazı hallerde hava veya oksijen ısıtılır, sonra bir reaktörde birleştirilir. Hidrojen hem sudan ve hem de hidrokarbondan kazanılır; su molekülü ve hammadde parçalanarak H_2, CO ve CO_2 oluşur. Diğer bir metot hidrokarbonların, buhar veya hava olmaksızın ısıtılarak hidrojen ve karbona parçalanmasıdır.

Rafineri gaz akımlarından hidrojen elde etmede çeşitli prosesler uygulanabilir; bunlar arasında kriyojenik distilasyon (enerji intensiv), absorbsiyon (yüksek saflık elde edilemez), adsorbsiyon ve membran ayırma sayılabilir (Beşergil, 2009).

Biz bu tez çalışmasında fotoelektrokimyasal metot kullandık. Fotoelektrokimyasal proses hidrojeni bir adımda, su içine daldırılan yarıiletkenin güneş enerjisi ile aydınlatılarak suyun parçalanması ile üretir. Güneş ışığı fotosentetif yarıiletken ve katalizör ile doldurulmuş elektrolitik çözeltiye çarpar. Güneş enerjisi katalizör tarafından absorbe edilir. Oluşturulan yerel elektriksel alanlar suyun, hidrojen ve oksijene elektrolitik parçalanmasını tetikler (Cannon, 1997).

1.4. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Fotokatalitik prosesle hidrojen, fotokatalizör varlığında güneş ışığından faydalanılarak suyun bileşenlerine ayrılması sonucu üretilir. Fotokatalizör olarak yarıiletken malzemeler kullanılmaktadır. Suyun fotokatalitik olarak ayrışabilmesi için fotokatalizörün yüzeyinde, gelen fotonun absorplanması gerekmektedir. Absorpsiyon olayının gerçekleşebilmesi için fotonun enerji seviyesi yarıiletken maddenin bant aralığıyla uyumlu olmalıdır. Foton, katalizörün değerlik (valans) bandındaki elektronları uyarır. Uyarılmış elektronlar iletkenlik bandına doğru geçer. Uyarılmış elektronlar hidrojen gazını üretirken değerlik bandında geride bıraktıkları boşlukları da oksijen gazı üretimi sonucu oluşan elektronlar doldurur.

Son yıllarda hidrojen üretim teknikleri içinde kolay bir sistem olması açısından gelecek vaat eden verimli bir yöntemdir ve bu konuda günümüze kadar pek çok çalışma yapılmıştır. Çalışmalar daha çok güneş ışığında aktif fotokatalizörler geliştirmek ve optimum reaksiyon şartlarını saptamak üzerinedir (Selçuk, 2011).

1.4.1. Fotokatalitik hidrojen üretim mekanizması

Sudan hidrojen ve oksijen üretilebilmesi için şu reaksiyonların gerçekleşmesi gerekmektedir:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad E^\circ\left({}^{H_2}/_{H_2O}\right) = -0{,}41\,V \tag{1.8}$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad E^\circ\left({}^{H_2O}/_{O_2}\right) = +0{,}82\,V \tag{1.9}$$

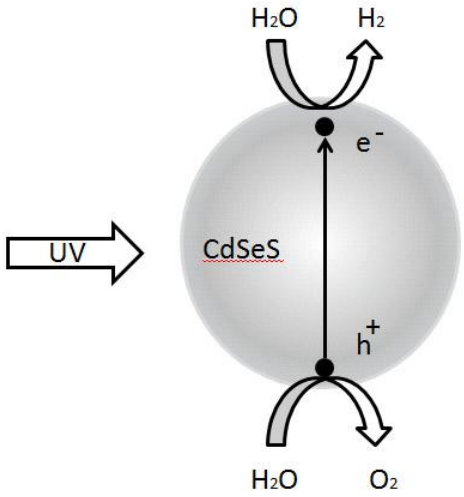
$$E^\circ_{overall} = E^\circ\left({}^{H_2O}/_{O_2}\right) - E^\circ\left({}^{H_2}/_{H_2O}\right) = 1{,}23\,V \tag{1.10}$$

$$H_2O \rightarrow H_2 + {}^{1}/_{2}\,O_2 \tag{1.11}$$

Bu reaksiyon endotermik bir reaksiyon olup gerekli olan Gibbs serbest enerji değişimi ΔG°= 2,46 eV veya 237,2 kJ/mol'dür. Toplam redoks reaksiyonunda 2 elektron transferi olmaktadır. Her bir elektron transferi için 1,23 eV enerji gereksinimi olmaktadır. Bu enerji de 1008 nm gibi infrared bölgesindeki ışınlara tekabül etmektedir. Su, güneş spektrumunun en düşük enerjili bölgesi olan infrared ışınlarını absorplayabilir. Fakat bu bölgenin enerjisi suyu fotokimyasal olarak ayırabilmek için

çok düşüktür. Bu yüzden suyun fotokimyasal olarak ayrışabilme prosesinin gerçekleşebilmesi için ışığı absorplayabilecek bir yarıiletken maddeye gereksinim duyulur. Yarıiletken madde, ışığın sağladığı enerji varlığında değerlik ve iletkenlik bant seviyelerinin suyun redoks potansiyellerine uyması halinde suyu oksijen ve hidrojenine ayırabilir. Fakat bu reaksiyonun gerçekleşmesi için fotokatalizörün değerlik bandı seviyesinin suyun oksidasyon seviyesinden $E°(H_2O/O_2)$ daha pozitif, iletkenlik bandı seviyesinin ise suyun indirgenme potansiyelinden $E°(H_2/H_2O)$ daha negatif olması gerekmektedir (Grimes ve ark., 2008).

Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken heterojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Sayılkan, 2007). Dolayısıyla heterojen fotokataliz reaksiyonlarında önem teşkil eden diğer bir nokta fotokatalizör yüzeyinde suyun adsorpsiyon mekanizmasıdır.



Şekil 1.15. CdSeS'in foton ile uyarılması

CdSeS'in en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ($h\gamma$) ile uyarılması sonucu değerlik bandındaki elektron iletkenlik bandına geçer. Böylece değerlik bandından ayrılan elektronun yerinde h^+ ile gösterilen pozitif bir elektron boşluğu oluşur.

$$CdSeS + h\gamma \rightarrow e^-(CdSeS) + h^+(CdSeS) \quad (1.12)$$

Oluşan boşluklar da elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir ve redoks reaksiyonlarının oluşmasını sağlar. Suyun ayrışma reaksiyonları şu şekildedir: (Grimes ve ark., 2008).

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \quad (1.13)$$

$$2e^-(CdSeS) + 2H^+ \rightarrow H^+ + H^+ \rightarrow H_2 \quad (1.14)$$

$$2h^+(CdSeS) + H_2O \rightarrow H_2O^+ \rightarrow H^+ + OH^* \quad (1.15)$$

$$OH^* + OH^* \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 \quad (1.16)$$

Son iki denklemin toplam reaksiyonu:

$$2h^+(CdSeS) + 2OH^- \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 \quad (1.17)$$

1.4.2. Fotokatalitik hidrojen üretimine etki eden faktörler

Suyun fotokatalitik ayrışmasıyla hidrojen üretim verimi fotokatalizör etkinliğine bağlı olduğu gibi birçok fiziksel dış faktöre de bağlıdır. Bu fiziksel faktörler; başlangıç çözeltisinin pH'sı, fotokatalizör miktarı (konsantrasyonu), fotokatalizörün partikül büyüklüğü, reaksiyondaki ışık şiddeti ve süresi olarak sayılabilir.

Fotokatalitik reaksiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri başlangıçtaki ortam pH'sıdır. Çünkü ortam pH'sı yüzeyde gerçekleşen reaksiyonları etkiler. Fotokatalizör yüzeyi ile su arasındaki elektrostatik etkileşimler ortam pH'sına bağlı olarak değişir (Sreethawong ve ark., 2007).

Başlangıç pH'sının hidrojen üretim verimine etkisi oldukça karmaşık bir prosestir. pH fotokatalizör yüzeyindeki türlerin iyonlaşma hallerini etkiler. pH değişimi ile bu türlerin CdSeS yüzeyindeki adsorpsiyonu değişir. Asidik pH'da CdSeS yüzeyi pozitif yüklenirken bazik pH'da negatif yüklenir. Asidik pH'da pozitif yüklü yüzey ile hidronyum katyonu birbirini iterek yüzeyde hidrojene indirgenecek hidronyum katyonunun yüzeye adsorpsiyonunu engeller. Bu durum hidrojen veriminin düşmesine neden olur. Ayrıca asidik koşullarda katalizör partikülleri birleşerek agnomere

olduklarından yüzey alanı azalır. Bu durum da fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olur.

Bazik pH'da ise negatif yüklü fotokatalizör yüzeyi ile elektron donörün fotokatalizör yüzeyindeki adsorpsiyonu engellenir. Ayrıca fotokatalizörün valans bandından uyarılan elektronlar yüzeydeki negatif yükten dolayı yüzeye kolayca transfer olamazlar. Dolayısıyla elektron ve boşluklar tekrardan birleşerek hidrojen üretim verimini düşürür.

Sonuç olarak başlangıç pH'sı hem reaktan türlerinin karakteristiğinde hem de reaksiyon mekanizmasında önemli rol oynamaktadır. Hidrojen aktivitesi için en uygun pH 6 civarındadır.

Fotokatalitik reaksiyonu etkileyen diğer bir faktör fotokatalizör miktarıdır. Fotokatalizör konsantrasyonu yüksek ise sıvının yoğunluğu ışığın moleküllere yeterince nüfuz etmesini engeller. Dış kısımda fotokatalizörün ışığı absorplama gücü artarken merkezdeki partiküller ışık yoğunluk tarafından engellendiği için yeterince uyarılamaz. Yani yüksek fotokatalizör konsantrasyonu fotokatalitik aktiviteyi düşürür. Ayrıca fazla miktarda katalizör kullanıldığında sedimantasyon, agnomerasyon gibi istenmeyen durumlar söz konusu olur. Optimum fotokatalizör miktarı deneyler sonucu bulunur. Zira fotoreaktör geometrisine, karıştırma derecesine, lamba gücüne bağlı olarak değişir.

Fotokatalizörün partikül büyüklüğü de fotokatalitik reaksiyon veriminde önem teşkil etmektedir. Partikül büyüklüğünün küçük olması yüzey/hacim oranının artması demektir. Reaktanın katalizör yüzeyinde ulaştığı alan ne kadar büyük olursa birim zamanda ürüne dönüşen reaktan miktarı o kadar fazla olacaktır. Yani yüksek yüzey/hacim oranı fotokatalitik hidrojen üretimini arttırır. Dolayısıyla nanoboyutlu, yüksek yüzey/hacim oranına sahip katalizörlerin fotokatalitik aktivitesi daha yüksektir (Sreethawong ve ark., 2007).

Fotokatalitik reaksiyon verimi ışık şiddetine ve ışık görme süresine doğrudan bağlıdır. Düşük ışık yoğunluğu söz konusu ise ışık şiddeti arttıkça doğrusal olarak hidrojen üretimi de artar. Orta yoğunluktaki ışık şiddeti için hidrojen üretimi ışık şiddetinin karesiyle doğru orantılı artarken yüksek yoğunluktaki ışık şiddetinden bağımsızdır (Tek, 2008).

Tüm bu parametrelere ek olarak fotokatalizörün çeşidine, yüzey morfolojisine, kristal yapısına, ortama elektron donör olarak katılan yardımcı kimyasalın çeşidine ve konsantrasyonuna bağlı olarak fotokatalitik aktivite değişir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

CdS, CdSe, CdSeS nanokristallerinin sentezinde kullanılan kadmiyum oksit ve toluen Merck (Almanya); toz selenyum (100 mesh %99.5), sodyum borhidrit ($NaBH_4$), oleik asit (%90), tiyoüre (>%99), çinko asetat (>%99), etanol, propanol ve aseton Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir.

Fotokatalitik hidrojen üretiminde elektron donör olarak kullanılan sodyum sülfür Aldrich (Almanya), sodyum sülfit ise VWR (ABD) firmasından temin edilmiştir.

2.2. Cihazlar

CdS, CdSe ve CdSeS nanokristalleri toluende çözülerek absorpsion spektrumları Libra S22 UV/Vis Spektrofotometresinde belirlenmiştir. Floresans ölçümleri Hitachi F-7000 Floresans Spektrofotometresinde yapılmıştır. Tüm optik ölçümler oda sıcaklığında alınmıştır. Nanokristallerin yapısal özellikleri kuru halde XRD tekniği ile Bruker D8 Advance X-ray difraktometresi (Cu ışınım kaynağı 1.5406 A°) ile tayin edilmiştir. CV (Cyclic voltammograms) ölçümleri üç elektrotlu BAS Controlled Growth Mercury Electrode (BioAnalytical Systems, Inc) ile kaydedilmiştir.

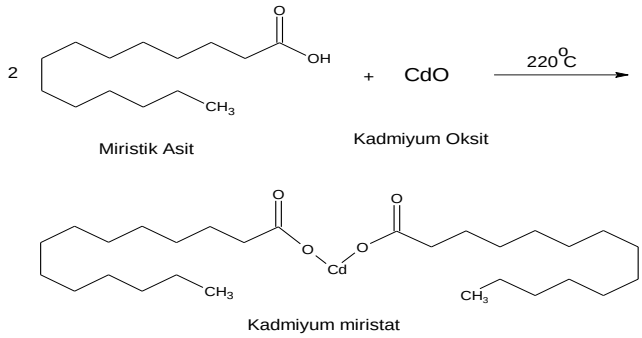
Hidrojen üretiminde Solar Light XPS-300™ solar simülatör kullanılmıştır. Üretilen hidrojen miktarı Shimadzu GC-2010 Plus gaz kromatografisi ile belirlenmiştir.

2.3. Kuantum Nanokristal Sentezi

2.3.1. Kadmiyum miristat sentezi

Nanokristal sentezinde kadmiyum kaynağı olarak kadmiyum miristat kullanılmıştır. Kadmiyum miristatın sentezi şu şekilde yapılmaktadır: 1 eşdeğer mol kadmiyum oksit (CdO) 2 eşdeğer mol miristik asit ile bir beher içerisinde 220°C'ye ısıtılması ile kadmiyum oksitin tamamen kadmiyum miristata dönüşmesi sağlanmıştır. Daha sonra elde edilen katı ürün kadmiyum miristat olup herhangi bir saflaştırma işlemine gereksinim duyulmaksızın direk sentezlerde kullanılır. Oleik asit yüzey aktif maddesi ile yapılacak sentezlerde kullanılacak Kadmiyum mirirstatın sentezinde

kadmiyum oksidin tamamen reaksiyona girmesi için miristik asitin fazlası alınabilir. Yapısal olarak miristik asit ve oleik asit birbirine benzer özellik gösterdiğinden bir miktar miristik asitin fazlasının ortama karışması nanoparçacıkların şeklini etkilemez. Ancak doğal yapısı miristik asitten farklı TOPO, trioktilfosfin (TOP) vb. gibi yüzey aktif maddelerin kullanılacağı sentezlerde miristik asit ve kadmiyum oksit miktarı prosedürde belirtilen oranlarda alınmalı ve sentez sonrası hegzan veya toluen ile çözülerek fazla kadmiyum oksitlerden temizlenmelidir (Tilki, 2012).



Şekil 2.1. Kadmiyum miristat sentezi (Tilki, 2012)

2.3.2. NaHSe sentezi

Selenyum kaynağı olarak NaHSe kullanılmıştır. NaHSe sentezi ise şu şekildedir: 0.4 mmol toz Se (10 mg) ve 1 mmol $NaBH_4$ (12 mg) bir tüpe konulup N_2 atmosferi altında tutulur. Tüpe bir gaz çıkışı verilir. Azot altında şeffaflaşması beklendikten sonra ortama 4 ml saf su ilave edilir. Gaz çıkışı sona erdiğinde reaksiyon tamamlanmış olur ve hedeflenen NaHSe elde edilmiş olur. Daha sonra bu çözeltinin 1 mililitresi alınıp oksijene maruz kalmadan ana reaksiyon kabına aktarılır. Reaksiyonun aşağıdaki gibi gerçekleştiği düşünülür (Yenel, 2012):

$$4NaBH_4(aq) + 2Se(s) + 7H_2O \rightarrow 2NaHSe(aq) + Na_2B_4O_7(s) + 14H_2(g) \quad (2.1)$$

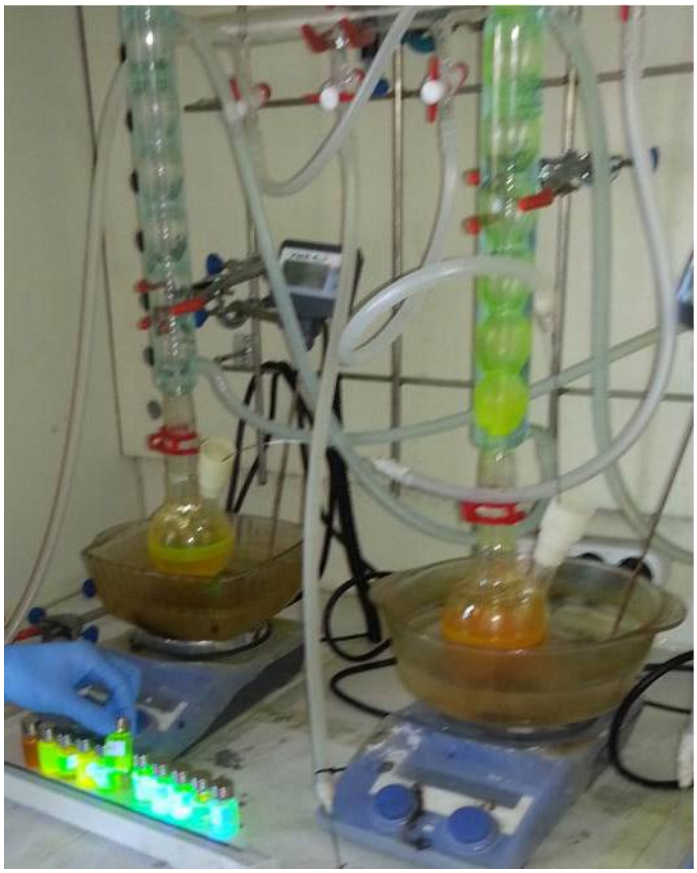
2.3.3. CdS kuantum nanokristal sentezi

CdS nanokristal sentezi, çift faz yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem hem yüksek sıcaklık ve yüksek basınç şartlarında hem de düşük sıcaklık ve atmosferik basınç şartları altında gerçekleştirilir. CdS sentezi diğer nanokristal sentezlerine benzer

şekilde sentezlenir. Diğer sentezlerden farkı reaksiyon ortamında Se kaynağının bulunmamasıdır.

Diğer sentezlerde de bahsedileceği gibi öncelikle 0.4 g kadmiyum miristat ve yüzey aktif madde olarak kullanılacak olan 2 g oleik asit, bir erlen içinde 80°C'da 80 ml toluende çözülür ve diğer adım için bir kenarda tutulur.

Diğer yanda ise bir balon içerisinde 80 ml saf su azot gazı altında 100°C ye kadar ısıtılır ve reaksiyon ortamına sülfür kaynağı olarak 60 mg tiyoüre eklenir. Azota doyurulduktan ve sıcaklık 100°C'da sabitlendikten sonra toluen fazındaki çözelti su fazına karıştırıcı eşliğinde eklenir. Yarım saat içerisinde arayüzeyde CdS nanokristalleri oluşumu başlamaktadır.



Şekil 2.2. Çift fazlı reaksiyon düzeneği

Belirli saat aralıklarında toluen fazından bir enjektör yardımıyla 1 ml çekilerek optik analizler yapılır. Böylece nanokristal çapının büyümesi kontrol edilir (Tilki, 2012).

2.3.4. CdSe kuantum nanokristal sentezi

CdSe nanokristalleri çift faz metodu ile sentezlenir. Öncelikle kadmiyum kaynağı olarak kullanılacak olan 0.4 g kadmiyum miristat ve yüzey aktif madde olarak kullanılacak olan 2 g oleik asit, TOPO, piridin veya tiyofen 80°C'da 80 ml toluende çözülür ve diğer adım için bir kenarda tutulur.

Diğer yanda ise 80 ml saf su azot altında 100°C'a kadar ısıtılır ve daha önceden elde edilen NaHSe'nin 1 mililitresi reaksiyon balonuna enjekte edilir. Azota doyurulduktan ve sıcaklık 100 °C'a sabitlendikten sonra toluen fazındaki çözelti su fazına karıştırıcı eşliğinde eklenir. Yarım saat içerisinde arayüzeyde CdSe kuantum nanokristalleri oluşmaya başlar.

Optik özellikleri incelenmek üzere farklı zamanlarda çözeltiden alınan numuneler uv-vis kullanılarak analiz edilir.

Analiz sonuçlarına göre istenen boyuta ulaşıldığı düşünüldüğü zaman sıcaklık kapatılıp reaksiyon durdurulur. Daha sonra ana reaksiyon balonundaki çift fazlı karışım ayırma hunisinde ayrılır ve oluşan nanokristalleri içeren organik faz üzerine eklenen 1:1 oranında eklenen etanol veya propanol ile çöktürülür. Daha sonra bu çökelti santrifüjlenip ya da süzgeç kağıdından geçirilip aseton ile yıkanarak kurumaya bırakılır (Tilki, 2012).

2.3.5. CdSeS alaşım kuantum nanokristal sentezi

CdSe (çekirdek) sentezindeki gibi benzer işlemler uygulanarak alaşım sentezlenir. Organik fazda kadmiyum kaynağı olarak kadmiyum miristat ve istenen yüzey aktif maddeleri kullanılarak ayrı bir yerde 80°C ye gelmesi beklenir. Su fazında ise önceden hazırlanan ve Se kaynağı olarak kullanılacak olan NaHSe'nin 1ml'si ve S kaynağı olarak kullanılacak 2-3 ml suda çözülmüş olan 60 mg tiyoüre sıcaklık 100°C'da sabitlenince ardı ardına hızlı bir şekilde eklenir. İyice karıştıktan sonra yeterli süre azot gazı geçirilen organik faz eklenir ve reaksiyon başlatılır. Reaksiyon benzer şekilde ilerletilir. Belirli aralıklarla absorpsiyon ve floresans ölçünleri yapılarak nanokristallerin büyümesi kontrol edilir. Reaksiyon kapatıldıktan sonra toluen fazı alkol eklenerek çöktürülür ve santrifüjlenerek kurumaya bırakılır (Tilki, 2012).

2.3.6. CdZnSeS alaşım kuantum nanokristal sentezi

Kadmiyum miristat sentezinde olduğu gibi 1 eşdeğer mol çinko asetat ile 2 eşdeğer mol miristik asit bir beher içinde 220°C'a ısıtılıp karıştırılmasıyla çinko miristat elde edilir.

Organik fazda kadmiyum kaynağı olarak kadmiyum miristat, çinko kaynağı olarak çinko miristat ve yüzey aktif madde toluen içerisinde 80°C ye ısıtılarak çözülür. Su fazında ise Se kaynağı olarak kullanılan NaHSe ve S kaynağı olarak kullanılacak tiyoüre suyun sıcaklığı 100°C'da sabitlenince hızlı şekilde eklenir. iyice karıştıktan sonra yeterli süre azot gazı geçirilen organik faz eklenir ve reaksiyon başlatılır. Reaksiyon benzer şekilde ilerletilir. Belirli aralıklarla absorpsiyon ve floresans ölçünleri yapılarak nanokristallerin büyümesi kontrol edilir. Reaksiyon kapatıldıktan sonra toluen fazı alkol eklenerek çöktürülür ve santrifüjlenerek kurumaya bırakılır (Yang ve ark., 2012).

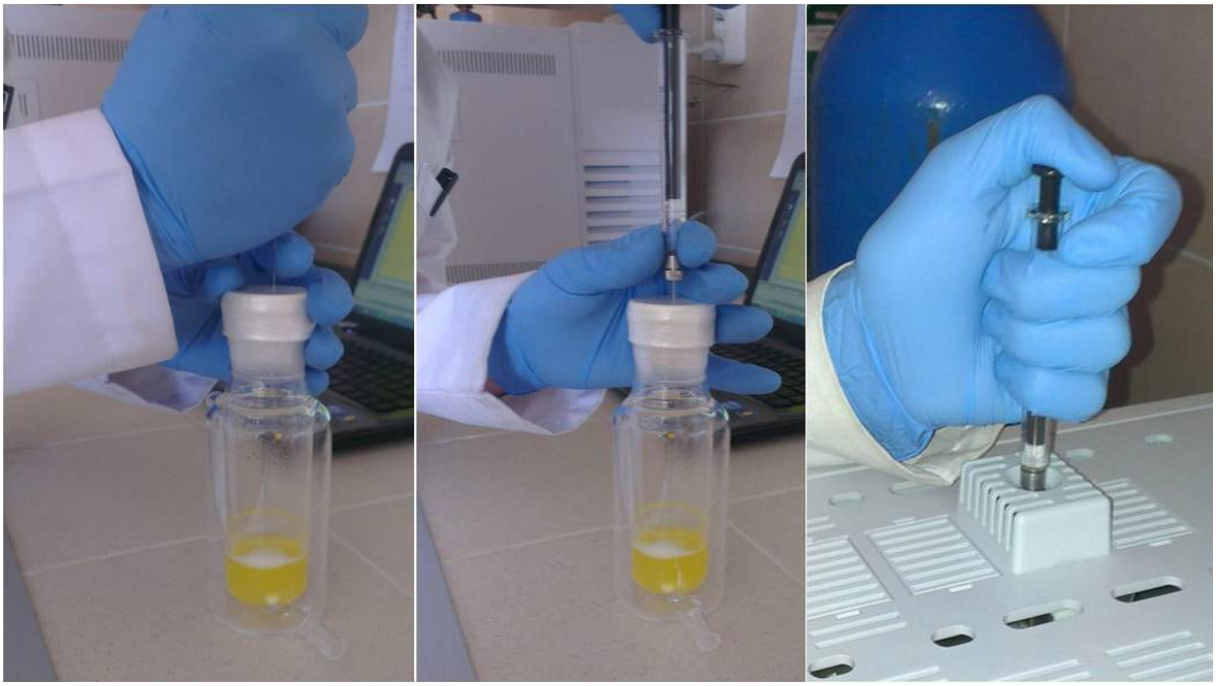
2.4. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Bu sistemin uygulanışı için öncelikle elektron verici malzemeler hazırlanır. Elektron donör olarak kullanılan sodyum sülfür (Na_2S) ve sodyum sülfitin (Na_2SO_3) 0,25 molarlık çözeltileri hazırlanır. Elektron verici çözelti azot gazı ile oksijeni uzaklaştırılarak kullanılır. Fotokatalizör olarak kullanılacak olan yarıiletken nanoparçacık malzeme tartılarak bir kuvars reaksiyon kabına konulur. Oksijenden arındırılmış bir ortamda Na_2S/Na_2SO_3 çözeltisi, katalizörün bulunduğu reaksiyon kabına eklenir. Reaksiyon kabına manyetik karıştırıcı konularak ağzı iyice kapatılır. Güneş ışığını simüle edebilen solar simülatör karşısında, elektron donör - fotokatalizör sistemi karıştırılarak reaksiyon başlatılmış olur. Bu şekilde hidrojen üretimi gerçekleştirilerek reaksiyon kabında birikmesi sağlanmış olur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Reaksiyon kabını solar simülatörün karşısına alarak H_2 üretiminin başlatılması

Son olarak reaksiyon ortamından gaz çekilir. Çekilen numune gaz kromatografisine enjekte edilir ve bu şekilde üretilen hidrojen miktarı hesaplanır.



Şekil 2.4. Üretilen hidrojenin enjektör ile ortamdan çekilip gaz kromatografisi ile analiz edilmesi

2.5. Analiz Yöntemleri

2.5.1. UV Vis optik absorpsiyon analizi

Reaksiyonlar devam ederken sürekli kullanılan analiz yöntemidir. Parçacığın büyümesi ile absorpsiyon bantları kırmızıya kayacağından bu teknik ile parçacık oluşumu ve büyümesi kontrol edilir. Bununla beraber nanokristallerin hava, ışık ve nem

hassasiyetlerinin tayininde de bu teknik kullanılır. Bu teknik temel olarak parçacığın şekli veya kristal yapısındaki bozukluklar hakkında kesin bilgi vermemekle beraber büyüme hızının kontrolü açısından kullanılması zorunludur. Kısaca nanokristallerin optik özellikleri, kristallerin büyüme hızlarının kontrolü işlemlerinde kullanılır.

2.5.2. Floresans analizi

UV-Vis tekniğinden olduğu gibi burada da flüoresans olan nanoparçacıkların büyüme hızı kontrol edilebilir. Ancak flüoresans tekniğinde UV-Vis'dan farklı olarak kristal yüzeyinde bozukluk olup olmadığı hakkında bilgi verir. Ana flüoresans bandı yanında gelecek geniş ve şiddeti düşük bandlar kristal yüzeyinde bozukluk olduğunun bir göstergesidir. Flüoresans tekniği flüoresans kuantum verimleri hesaplanacaktır. Bu hesaplama elde ettiğimiz nanokristallerin ne kadar yüksek kalitede olduğu hakkında bilgi verir.

2.5.3. X ışını kırınımı (XRD) analizi

X ışınları tekniği ile maddenin kristal şekli belirlenmektedir. Bu tip çalışmalarda temel analiz yöntemlerinden biridir. Elde edilen alaşım yapıların çekirdek veya çekirdek/kabuk yapısı ile karşılaştırması yapılarak yapısal analizlerinin yapılabileceği en iyi tekniklerden biridir. Alaşım içindeki kompozisyon değişimi piklerdeki kaymalardan rahatlıkla takip edilebilir.

2.5.4. Gaz kromatografisi (GC) tekniği

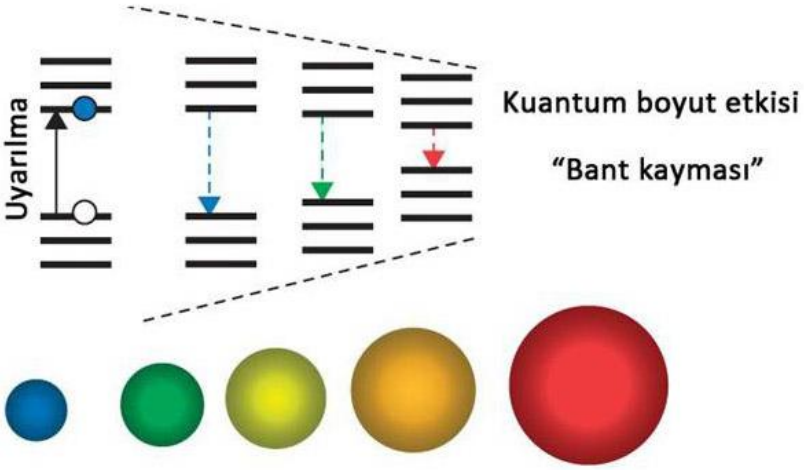
Belirli zaman dilimleri aralığında üretilen hidrojen miktarının belirlenmesinde kullanılan tekniktir. Enjektör ile reaksiyon ortamından çekilen gaz karışımının nicel ve nitel analizinin yapılması sağlanır.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

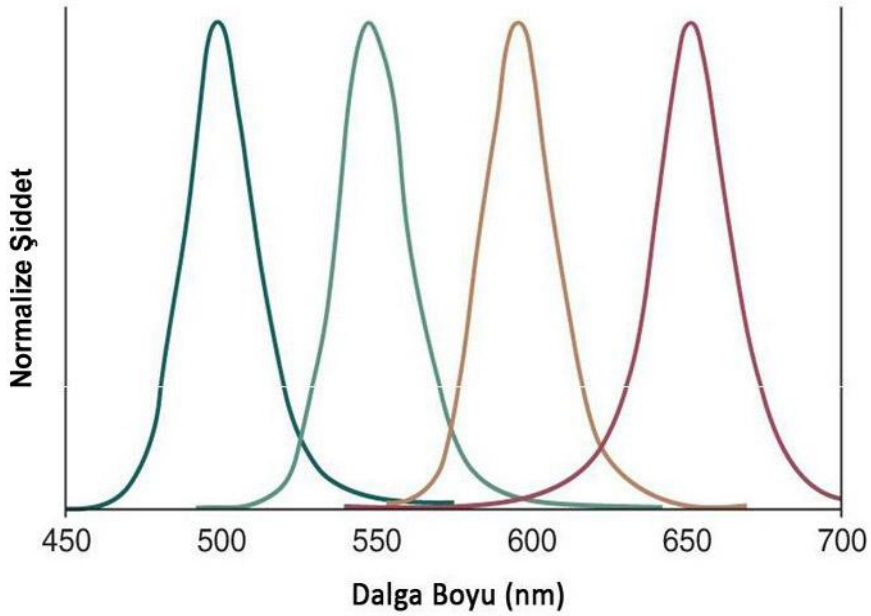
3.1. Kuantum Nanokristallerin Karakterizasyonu

3.1.1. UV Vis ve floresans analizleri

Kuantum nanokristal yapıların kolloidal sentezleri sırasında kristallerin büyümesini kontrol etmek için en kolay yöntem optik absorpsiyon ve floresans spektrumlarının takibidir. Nanokristaller boyutlarına göre farklı dalga boylarında absorpsiyon yaparlar. Kristal yapısı büyüdükçe optik bant aralığı küçüleceğinden absorpsiyon ve floresans spektrumları kırmızıya kayar.



a)



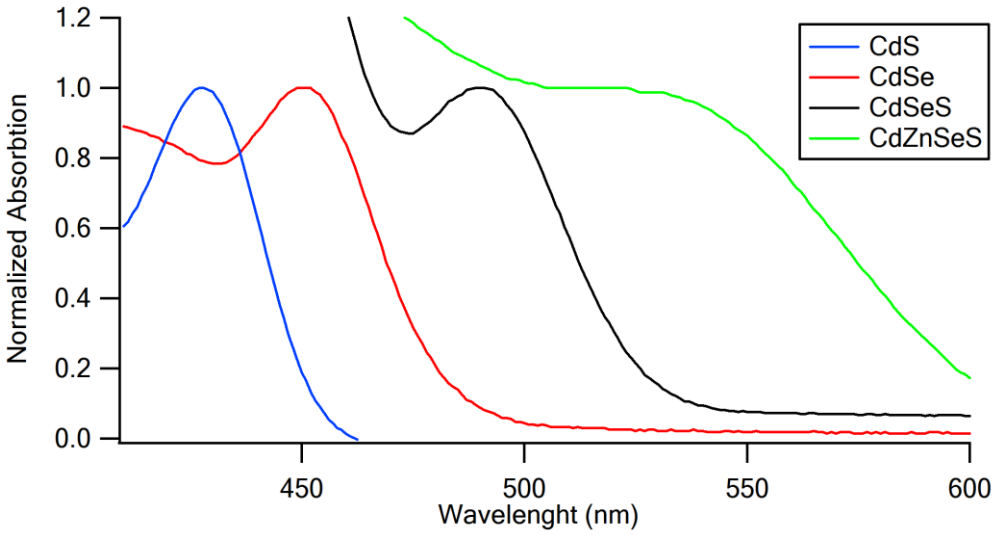
b)

Şekil 3.1. Kristal yapısının büyümesiyle (a) bant aralığının ve (b) floresansın değişimi (Mansur, 2010)

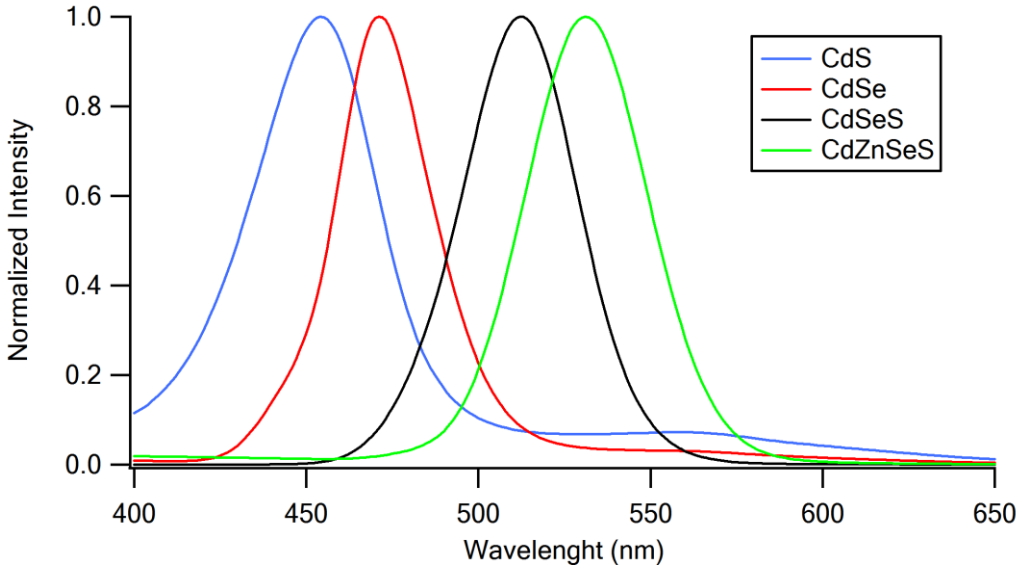
Tilki (2012), yaptığı çalışmalarda zamana bağlı nanokristal yapıların incelenmesinin yanı sıra alaşım yapı içerisindeki Se:S oranının değişiminin optik özellikler üzerine etkilerini de incelemiştir. Absorpsiyon ve floresans spektrumlarının incelenmesinden de anlaşılacağı gibi Se/S oranı arttıkça pikler maviye doğru kayma eğilimi göstermiştir. Her ne kadar Se oranının artması flüoresans piklerinde kırmızıya kaymaya neden olacak gibi görünse de gerçek bunun tam tersi olup literatürde de belirtildiği üzere belli oranlardan sonra maviye kayma gözlemlenmektedir (Bailey ve ark., 2003; Sathyamoorthy ve ark., 2010).

Bu veriler ışığında çalışmalarımızı 0,08 Se/S oranına sahip nanokristaller etrafında yoğunlaştırdık. Buna göre CdS, CdSe ve CdSeS nanokristal sentezlerinde sülfür kaynağı olarak kullanılan tiyoüreden 30 mg, toz selenyumdan ise 10 mg kullanarak bunun dörtte birini reaksiyon ortamına ekledik.

Aynı şartlar altında 24 saat süreyle sentezlenen nanokristallerin görünür bölge absorpsiyon ve floresans spektrumları Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.2. CdS, CdSe, CdSeS ve CdZnSeS'in 24 saatlik absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.3. CdS, CdSe ve CdSeS'in 24 saatlik floresans spektrumu

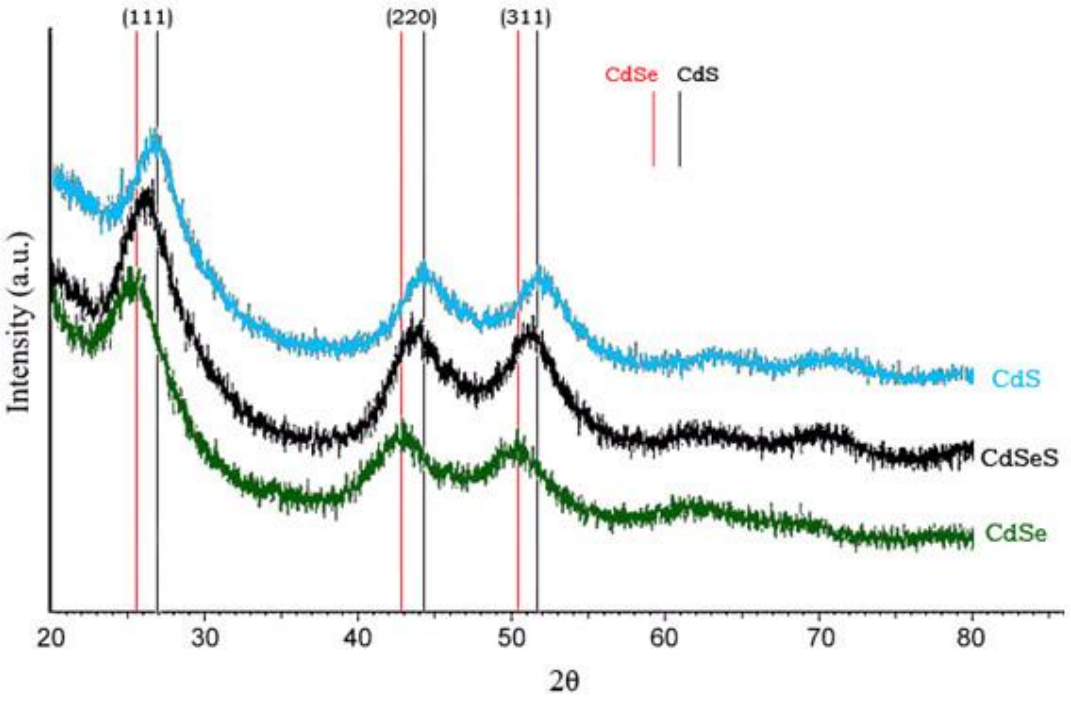
Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te de net bir şekilde görüldüğü gibi CdS ve CdSe çekirdek yapıları mavi bölgede kalırken, CdSeS ve CdZnSeS alaşım nanokristalin 24 saatlik sentezin sonunda yeşil bölgeye kaymıştır. Alaşım yapının çekirdek kristallere kıyasla daha fazla büyüdüğü, bunun en temel sebebinin ise daha fazla atomun reaksiyon ortamında birleşmesi söylenebilir.

Kristallerde yüzey bozukluklarına dair uzun dalga boyunda geniş bir bant çıkmıştır. Bu durum CdSeS, CdZnSeS ve CdSe'de çok az olmakla beraber CdS'de çok belirgindir. Kristallerdeki yüzey bozuklukları kristallerin büyümesiyle giderilmektedir.

Daha büyük kristal çapına sahip olan CdSeS ve CdZnSeS'in daha düzgün bir yüzeye sahip olmasının temel nedeni budur.

3.1.2. XRD analizi

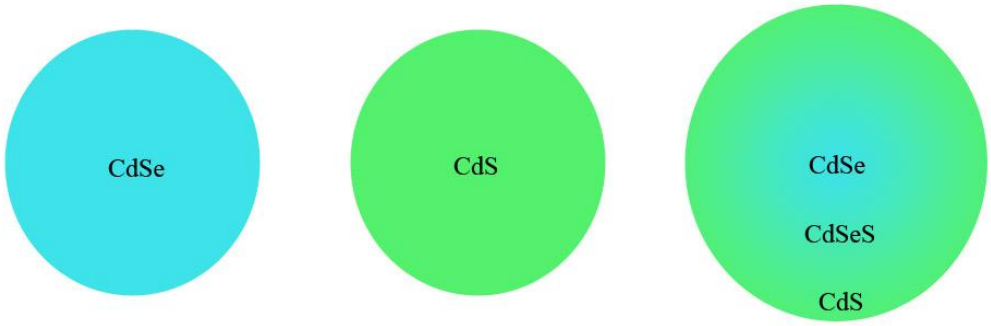
CdS ve CdSe çekirdek yapıları ile CdSeS alaşım nanokristalin X ışınları saçılımları incelenerek karşılaştırılmış ve yapının alaşım olduğu net bir şekilde gözlemlenmiştir. Şekil 3.4'te CdSe, CdSeS ve CdS nanokristallerinin X ışınları saçılmalarına ait dağılım grafiği verilmiştir. Kırmızı ve siyah dikey çizgiler literatürde bilinen saf CdSe ve CdS nanokristallerinin saçılma açılarını vermektedir.



Şekil 3.4. CdS, CdSeS ve CdSe nanokristallerinin XRD spektrumu

Tarafımızdan sentezlenen CdS (Mavi) ve CdSe (Yeşil) çekirdek yapıları literatürde Pan ve ark. (2007) tarafından da rapor edilen saçılma açılarını vermekte iken alaşım yapı (Siyah) iki çekirdek yapının ortasında saçılma vermektedir. Kristal içinde S oranı selenyuma oranla daha yüksek oluğu için CdSeS alaşımın piki CdS referans pikine doğru kayma göstermiştir.

Bu gözlem alaşım yapının dereceli yani selenyumca zengin çekirdek, kükürtçe zengin kabuk şeklinde olduğunu göstermiştir. Şekil 3.5.'te homojen ve dereceli alaşım yapılara örnek şematik bir gösterim verilmiştir.



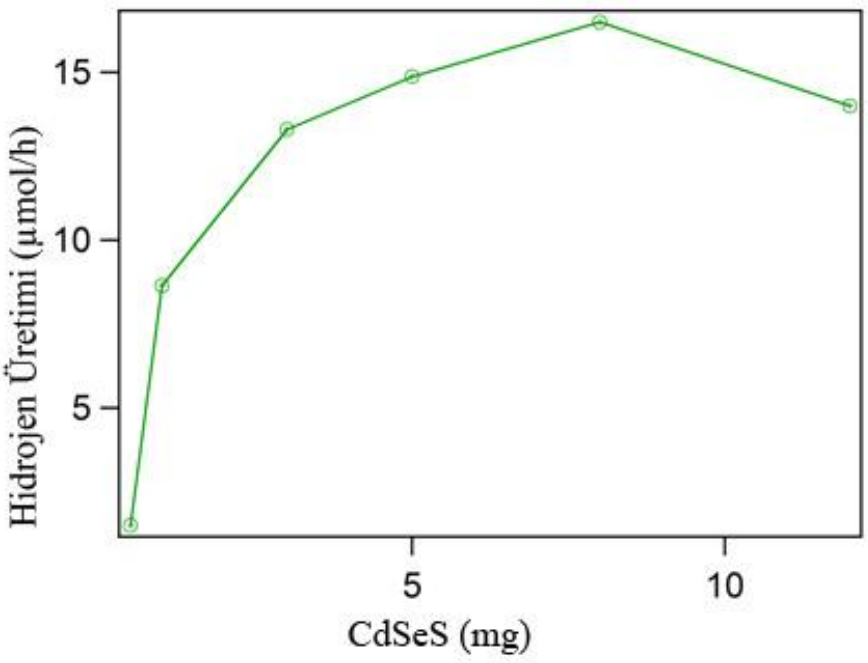
Şekil 3.5. Çekirdek, Çekirdek/kabuk, ve dereceli alaşım nanokristal yapılar

3.2. Hidrojen Üretim Sonuçları

Optimum katalizör miktarını tayin etmek için, farklı miktarlarda CdSeS kullanılarak hidrojen miktarı ölçüldü. Bunların sonucunda en uygun miktarın 8 mg CdSeS olacağı belirlendi.

Çizelge 3.1. Kullanılan katalizör miktarının üretilen hidrojen miktarına etkisi

CdSeS Miktarı	Hidrojen Miktarı
0,5 mg	1,5 µmol/sa
1 mg	8,65 µmol/sa
3 mg	13,3 µmol/sa
5 mg	14,9 µmol/sa
8 mg	16,5 µmol/sa
12 mg	14 µmol/sa



Şekil 3.7. CdSeS miktarının Hidrojen üretimine etkisi

Farklı sürelerde sentezlenmiş CdSeS kullanılarak yapılan denemelerde ise sonuçlar şöyledir:

Çizelge 3.2. Sentez süresinin üretilen Hidrojen miktarına etkisi

Sentez Süresi	Hidrojen Miktarı
1 gün	16,5 µmol/sa
2 gün	7,74 µmol/sa
3 gün	6,98 µmol/sa
4 gün	8,27 µmol/sa

Sentez süresi arttıkça nanokristalin boyutunun artması beklenir ve boyut arttıkça da yarıiletken özelliğindeki nanokristallerin band genişliğinin azalması beklenir (Santra ve ark., 2011). Fakat farklı sürelerde sentezlenen nanokristallerde 1 günden sonra artan sürelerdeki nanokristallerde hidrojen veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. Buradan sentez süresi arttıkça sentezlenen nanokristalin yarı iletken özelliğini kaybettiği düşünülmektedir. Bu sonuçlardan sonra 1 günlük sentezlerden devam edilmiştir.

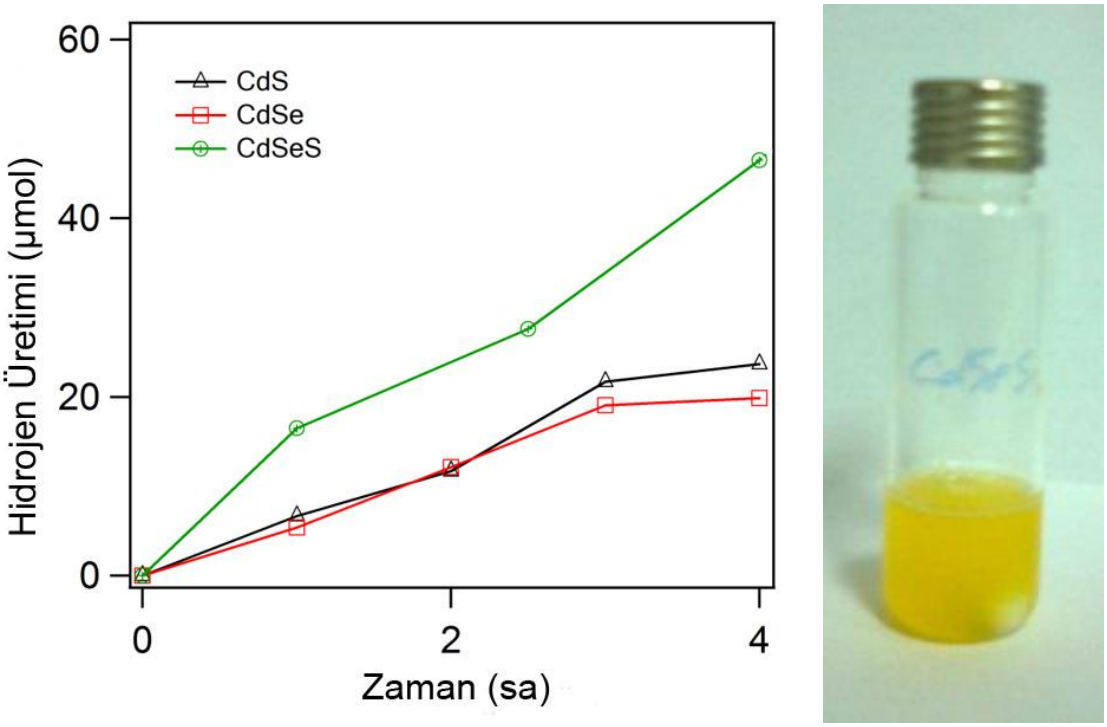
Elektron donör olarak Na_2S/Na_2SO_3 ortamında oleik asit kaplı CdS, CdSe çekirdek ve CdSeS alaşım yapılarının güneş ışığı karşısında fotokatalizör olarak

kullanıldığında zamana bağlı olarak hidrojen üretim miktarları Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

Grafikte net bir şekilde görülmektedir ki alaşım yapı çekirdek yapılara oranla çok daha verimli bir şekilde hidrojen üretimi sağlamıştır.

Alaşım nanokristal yapı katalizörlüğünde 4 saatte 45 µmol'e kadar hidrojen üretimi gerçekleştirilirken CdS ve CdSe çekirdek kristallerinde üretim 20 µmol dolaylarında kalmıştır.

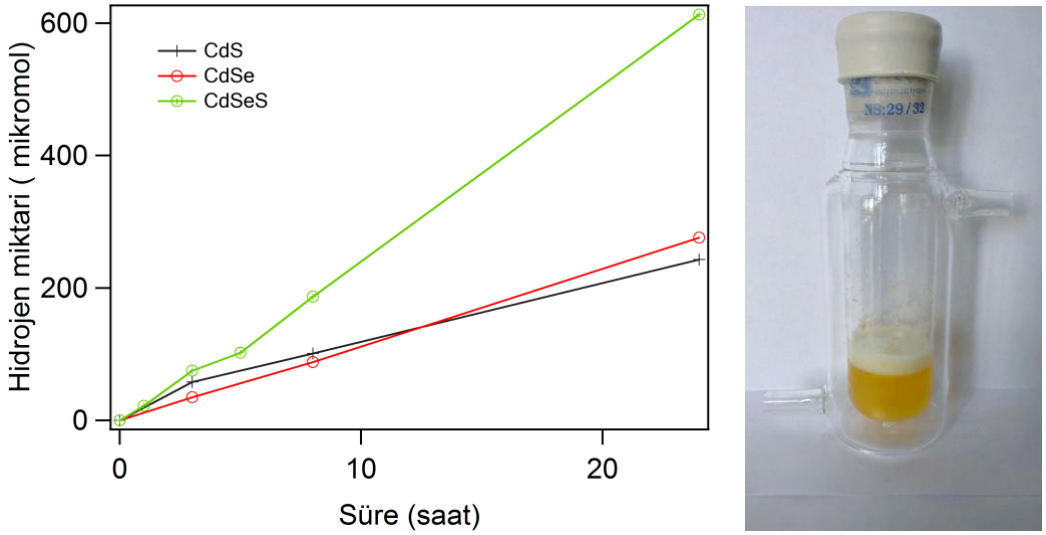
CdS ve CdSe çekirdek nanokristallerinin hidrojen üretim aktivitesinin zamanla azaldığı, CdSeS alaşım yapının ise düzgün bir şekilde hidrojen üretimine devam ettiği görülmüştür.



Şekil 3.8. CdS, CdSe ve CdSeS nanokristal fotokatalizörlüğünde üretilen hidrojen miktarı

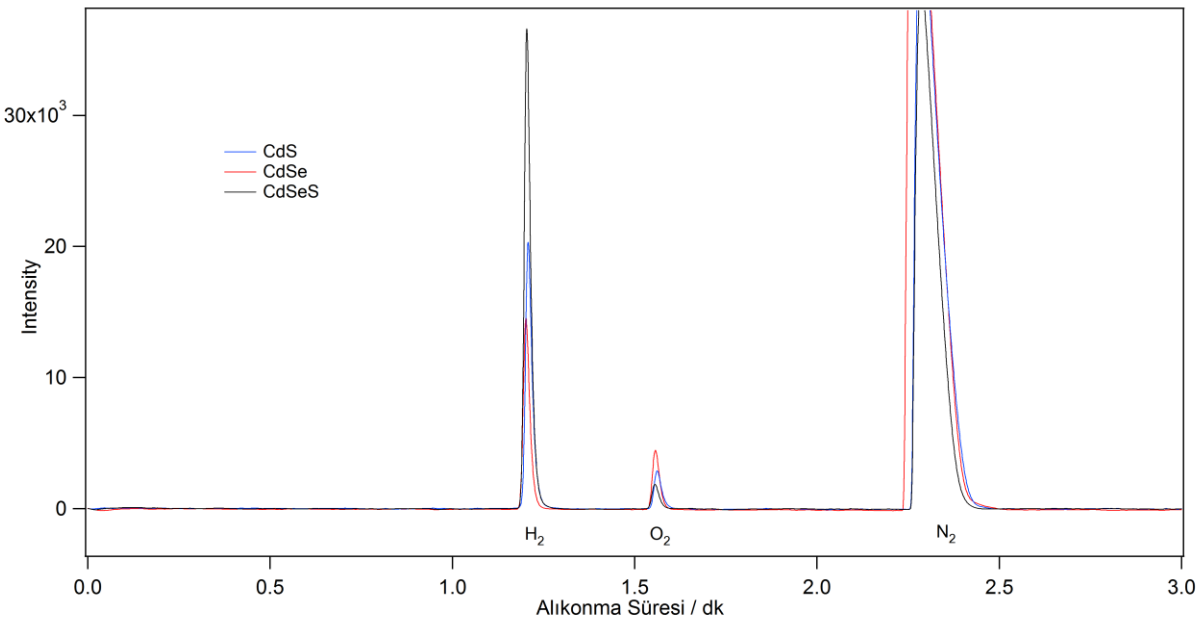
Bu çalışmalardan sonra deney şartlarını daha da iyileştirebilmek için 125 ml'lik kaplarda denemeler yapıldı. Bu kap Şekil 3.9'da da görüldüğü gibi özel olarak tasarlanmıştır. Burada elde edilen sonuçlara göre CdS aktivitesi azalarak hidrojen üretimi devam ediyor, bu olay literatüre göre fotokorozyon olarak yorumlanmıştır (Darwent, 1981). Bu olay, ışığın etkisiyle CdS'deki S^{-2} iyonları S^0 olarak elementel hale geçerek katalizörün aktivitesini kaybetmesidir. CdSe ise aktivitesini kaybetmeden hidrojen üretimine devam etmektedir fakat hidrojen verimi 10-11 mikromol/saat

düzeyinde kalmıştır, bu değerde literatürle örtüşmektedir (Frame ve ark., 2010). CdSeS ise ışık karşısında etkinliğini uzun süre koruyarak kararlı bir şekilde saatte 25-27 mikromol olmak üzere hidrojen üretimine devam etmiştir. CdSeS 24 saat sonunda 613 mikromol hidrojen vererek hâlâ aktivitesini koruduğu ve hidrojen üretimine devam ettiği Şekil 3.9'dan da görülmektedir.



Şekil 3.9. 125 ml'lik deney kabı kullanılarak yapılan denemelerin sonuçları ve deneyden sonra reaksiyon kabının fotoğrafı

Reaksiyon kabı değiştiğinde her kabın çapından kaynaklı aldığı ışık miktarı değiştiğinden hidrojen verimleri de değişmiştir. Reaksiyon kapları değiştirildiğinde hidrojen verimi yaklaşık olarak 2 kat artmıştır ve bundan sonra denemelere büyük kapta devam edilmiştir.



Şekil 3.10. CdS, CdSe ve CdSeS nanokristallerinin hidrojen üretimlerinin gaz kromatogramı üzerinde karşılaştırılması

CdZnSeS ile CdSeS alaşım nanokristallerin hidrojen üretimlerinin karşılaştırılması

Elektron donör olarak Na_2S(0,25M)/Na_2SO_3(0,35M) çözeltisi kullanılmıştır. Elektron donör çözelti içerisinden azot gazı geçirilerek çözelti içerisinde çözünmüş oksijen varsa bu metotla uzaklaştırılır. Daha sonra glove-box içerisinde katalizör ve elektron donör çözelti bir araya getirilir. Bundan sonra sonikasyon işlemiyle katalizörün elektron donör içerisinde dağılması sağlanır. Son aşama olarak bu karışım ışık karşısında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilir. Reaksiyon sonunda reaksiyonun gerçekleştiği kabın üzerindeki gaz boşluğundan 1 ml numune alınır ve gaz kromatografisine enjekte edilerek elde edilen hidrojen gazı miktarı hesaplanır.

Öncelikle maksimum hidrojen üretimi için %5, %10 ve %20 Zn katkılanarak denemeler yapılmıştır. En uygun ve sonuçları en tekrarlanabilir olan oranın %10 olduğu görülmüştür. Zn oranı %5 olan nanoparçacık ile yapılan hidrojen üretim çalışmaları katkısız CdSeS'den düşük oranlarda olduğu için denemeler bırakılmıştır, Zn oranı %20 olan nanoparçacık ise zamanla doğrusal olmayan sonuçlar verdiği için çalışmalar durdurulmuştur. Düşük sürelerde yapılan çalışmaların sonuçları şu şekildedir:

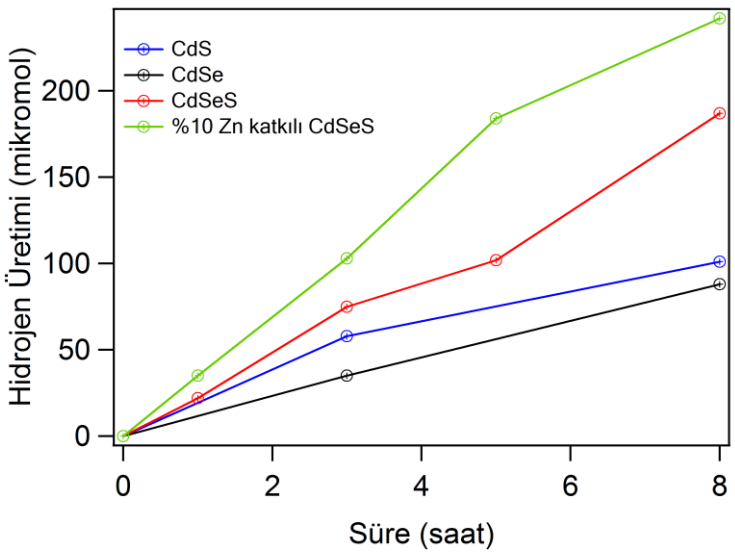
Çizelge 3.3. CdSeS ile Zn katkılı CdSeS hidrojen üretimlerinin karşılaştırılması

Süre	CdSeS	%5 Zn-CdSeS	%10 Zn-CdSeS	%20 Zn-CdSeS
1 saat	22 µmol	16 µmol	35 µmol	30 µmol
3 saat	75 µmol	54 µmol	103 µmol	120 µmol
5 saat	102 µmol		184 µmol	138 µmol

Daha sonra içerisinde %10 Zn bulunan CdSeS ile süre denemelerine geçilmiş ve kısa süre içerisinde CdSeS'den daha verimli olduğu bulunmuştur. Fakat uzun süreli hidrojen üretim çalışmalarında verimin giderek azaldığı görülmüştür. Zamana karşı yapılan hidrojen üretim sonuçları şu şekildedir:

Çizelge 3.4. CdSeS ile %10 Zn katkılı CdSeS hidrojen üretimlerinin karşılaştırılması

Süre	CdSeS	%10 Zn-CdSeS
1 saat	22 mikro mol	35 mikro mol
3 saat	75 mikro mol	103 mikro mol
5 saat	102 mikro mol	184 mikro mol
8 saat	187 mikro mol	242 mikro mol



Şekil 3.11. CdS, CdSe, CdSeS, CdZnSeS ile hidrojen üretiminin karşılaştırmalı grafiği

CdS ve CdSe çekirdek yapılarında sentez esnasında meydana gelen atom boşlukları nanokristalin optik özelliklerini direkt olarak etkilemektedir. CdSeS ve CdZnSeS alaşım kristalinin oluşumunda farklı boyutlardaki atomlar bir araya geldiğinden çekirdek yapıya kıyasla daha az boşluk meydana gelir. Böylece daha iyi optik özellik gösterir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar

Bu çalışmada kuantum nanokristaller olarak bilinen ve birçok alanda uygulama imkânı bulunan CdS, CdSe çekirdek, CdSeS ve CdZnSeS alaşım yarıiletkenleri çift faz metoduyla düşük sıcaklık (100^oC) ve normal atmosfer basıncı şartlarında sentezlenmiştir. Sentezlenen nanokristallerin, reaksiyon boyunca farklı zaman aralıklarında reaksiyon ortamından numuneleri alınıp UV-Visın bölge absorpsiyonu ve flüoresans spektrumları incelenmiştir. Absorpsiyon ve flüoresans spektrumlarına dayanarak kuantum nanokristallerin kristal çaplarında reaksiyon süresine bağlı olarak kırmızıya kayma gözlenmiştir. Bu sonuç kristal yapıların zamanla büyüdüğünün göstergesidir. Aynı şartlar altında 24 saat süreyle sentezlenen nanokristallerin görünür bölge absorpsiyon ve floresans spektrumları göstermektedir ki CdS ve CdSe çekirdek yapıları mavi bölgede kalırken, CdSeS ve CdZnSeS alaşım nanokristalleri yeşil bölgeye kaymıştır. Yani alaşım nanokristali diğerlerine göre daha çok büyümüştür. Bunun temel sebebi reaksiyon ortamına katılan bileşen miktarının daha fazla olmasıdır. Floresans spektrumlarına bakıldığında özellikle CdS nanokristalinde uzun dalga boyunda geniş bir bant çıkmıştır. CdSe, CdSeS ve CdZnSeS'de bu durum çok az olmakla birlikte CdS'ün kristal çapının küçük olması böyle bir sonuç doğurmuştur. Kristaldeki yüzey bozuklukları kristallerin büyümesiyle giderilebilmektedir.

Sentezlenen nanoparçacıkların yapısal özelliklerini tayin edebilmek için X ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri yapılmıştır. Nanokristallerin XRD pikleri incelenirken özellikle alaşım ve çekirdek yapıların karşılaştırması yapılmıştır. Reaksiyon ortamındaki Se:S oranına bağlı olarak X ışınları saçılma açısı çekirdek yapılı CdS ve CdSe nanokristalleri ile karşılaştırılmış ve yapının alaşım olduğu net bir şekilde gözlemlenmiştir. Kristal içinde zamanla sülfür oranı arttıkça pikler CdS referans pikine doğru kayma göstermiştir. Bu gözlem alaşım yapının dereceli yani selenyumca zengin çekirdek sülfürce zengin kabuk şeklinde olduğunu göstermiştir.

Elektron donör olarak Na_2S/Na_2SO_3 ortamında oleik asit kaplı CdS, CdSe çekirdek ve CdSeS, CdZnSeS alaşım yapılarının güneş ışığı karşısında fotokatalizör olarak kullanılmış ve bu yöntem ile hidrojen üretilmiştir. Üretilen hidrojen gaz kromatografisi ile analiz edilmiş ve karşılaştırmalı olarak grafiğe kaydedilmiştir. CdSeS alaşım yapının çekirdek yapılara oranla çok daha verimli bir şekilde hidrojen üretimi

yaptığı görülmüştür. Alaşım nanokristal yapı katalizörlüğünde 4 saatte 45 μmol'e kadar hidrojen üretimi gerçekleştirilirken CdS ve CdSe çekirdek kristallerinde üretim 20 μmol dolaylarında kalmıştır. CdS ve CdSe çekirdek nanokristallerinin hidrojen üretim aktivitesinin zamanla azaldığı, CdSeS alaşım yapının ise düzgün bir şekilde hidrojen üretimine devam ettiği görülmüştür. Bunun en temel sebebi çekirdek yapılarda sentez esnasında meydana gelen atom boşluklarıdır. Bu boşluklar nanokristalin optik özelliğini direkt olarak etkilemektedir. CdSeS alaşım yapının oluşumunda ise farklı boyutlardaki atomlar bir araya geldiğinden çekirdek yapıya kıyasla daha az boşluk meydana gelmektedir. Bu sayede alaşım yapı daha iyi optik özellik göstermektedir. Ayıca CdS ışığın etkisiyle bozulmakta (fotokorozyon) ve zamanla etkinliğini kaybetmektedir. CdSe'nin ise bant aralığı fotokatalitik aktivitesi için bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Zn katkılı alaşım nanokristaller ile katkısız CdSeS'in hidrojen üretim değerleri karşılaştırılmıştır. Zn oranı %5 olan nanoparçacık ile yapılan çalışmalarda üretilen hidrojen miktarı CdSeS'le üretileni geçemediği için denemeler bırakılmıştır. Zn oranı %20 olan nanoparçacık ise zamanla doğrusal olmayan sonuçlar verdiği için çalışmalar durdurulmuştur. %10 Zn içeren CdSeS ise verdiği iyi sonuçlar üzerine farklı süreli sentezlerde kullanılmış ve kısa sürelerde CdSeS'den daha verimli olduğu bulunmuştur. Ancak uzun süreli hidrojen üretimi çalışmalarında verimin giderek azaldığı görülmüştür.

Tüm bunlar CdSeS alaşım yapının fotokatalitik hidrojen üretimi için en uygun fotokatalizör olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmalar CdS ve CdSe çekirdek yapıları yerine daha iyi optik özelliklere sahip, düşük sıcaklıklarda sentezlenebilen CdSeS alaşım yapının fotokatalitik hidrojen üretimi için en uygun fotokatalizör olduğunu göstermektedir. Bu alaşım yapılar yakın gelecekteki çalışmalar için büyük umut vadetmektedir.

4.2. Öneriler

Fotokatalitik hidrojen üretimi henüz çok yaygın olmamakla beraber fosil yakıtların kullanımının azaltılması noktasında önemli bir rol üstlenmektedir. Yaptığımız bu çalışma bu konuda yürütülecek olan çalışmalara bir kapı açmıştır.

Üretimde kullanılan fotokatalizörlerin etkinliğini artırmak için optimum fotokatalizör miktarını, partikül büyüklüğünü, ortam pH'sını ve ışık şiddetini bulmaya

yönelik çalışmalar yapılabilir. Elektron donör çeşidi ve konsantrasyonu değiştirilerek etkinliği artırmak için yollar aranabilir.

Bunlardan başka fotokatalizörün sentezinde farklı yüzey aktif maddelerle çalışılabilinir. Sentezlenme süresi değiştirilerek kristal büyüklüğünün üretime etkisi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

Arai, H., Yamada, T., Eguchi, K., Seiyama, T., 1986, Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides, *Applied Catalysis*, 26, 265.

Athanassopoulou, M.D., Argyropoulos, T., Mergos, J.A., Novakovic, J., Dervos, C.T, 2010, Formation and characterization of CdSe thin films on Ni subtrate, *IEEE*, 374-377.

Atılgan İ., 2000, Türkiye'nin enerji potansiyeline bakış, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 15(1), 31-47.

Bailey, R.E., Nie, S., 2003, Alloyed semiconductor quantum dots: tuning the optical properties without changing the particle size, *J Am Chem Soc*, 125, 7100–7106.

Berger, L.I., 1997, Semiconductor materials, *CRC Press*, 1. Title, USA, 198-203.

Beşergil B., 2009, Yakıtlar yağlar, *Gazi Kitabevi*, İzmir - Bornova, 199-209.

Brus, L.E., 1984, Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state, *J Chem Phys*, 80, 4403–4409.

Can S., 2011, Alternatif enerji kaynakları potansiyelinin yönetilmesi: Çanakkale ili örneği, Yüksek Lisans Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü*, Çanakkale, 13.

Cannon, J., 1997. Clean hydrogen transportation: a market opportunity for renewable energy. *REPP Issue Brief*, No. 7, 20.

Chan, Y., Steckel, J. S., Snee, P. T., Caruge, J. M., Hodgkiss, J. M., Nocera, D. G., Bawendi, M. G.,2005, Blue semiconductor nanocrystal laser, *Appl. Phys. Lett*., 86, 73102.

Cobb, A.B., 2007, The elements cadmium, *Marshall Cavendish Benchmark*, 1.Title, New York, 5, 15,16.

Coffey, T.,2003, Hydrogen as a fuel for department of defense, *Defense Horizons*, 36, 3-4.

Corrillo-Corrion, C., Cardenas, S., Simonet, B.M., Valcarcel, M., 2009, Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light, *Chem Commun*, 21, 5214–5226.

Çolak İ., Bayındır R., Demirtaş M., 2008, Türkiye'nin enerji geleceği, *Tübav Bilim Dergisi*, 1, 2, 36.

Dabbousi, B. O., Bawendi, M. G., Onitsuka, O. M., Rubner, F.,1995, Electroluminescence from CdSe quantum dot/polymer composites, *Appl. Phys. Lett*.,b66, 1316–1318.

Dağ, Ö., 2006, Çok fonksiyonlu nanomalzemeler nano tabanlı tekstiller, *Bilim ve Teknik*, Aralık, 36-39.

Darwent J. R., 1981a, H_2 Production Photosensitized by Aqueous Semiconductor Dispersions, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 77, 1703-1709; Darwent J. R., Porter G., 1981b, Photochemical Hydrogen Production Using Cadmium Sulphide Suspensions in Aerated Water, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 4, 145-146

Efros, A.L., Rosen, M., 1997, Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot, *Phys Rev Lett*, 78, 1110–1113.

Fox, M. A., and Dulay, M. T., 1993, Heterogeneous photocatalysis, *Chemical Reviews*, 93, 341-357.

Frame F. A., Osterloh F.E., 2010, CdSe-MoS_2: A Quantum Size-Confined Photocatalyst for Hydrogen Evolution from Water under Visible Light, The Journal of Physical Chemistry C, 114, 10628-10633

Gao, X., Cui, Y., Levenson, R. M., Chung, L. W. K., Nie, S.,2004, In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots, *Nat. Biotechnol*., 22, 969-976.

Gerhartz, W., Yamamoto, Y.S., Campbell, F.T., Pfefferkorn, R. and Rounsaville, J.F., 1988, Catalysis and catalysts, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Volume A5, 313-362.

Grimes, C. A., Varghese, O. K., Ranjan, S., 2008, Light, water, hydrogen the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis, *Springer Science + Business Media, LLC*, New York, 978-0-387-33198-0.

Herrmann, J. M., 1999, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53:1, 115-129.

Hinds, S., Taft, B. J., Levina, L.,Sukhovatkin, V., Dooley, C., Roy, M. D., MacNeil, D. D.,Sargent, E. H., Kelley, S. O., 2006, Nucleotide-Drected growth of semiconductor nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc*., 128, 64-65.

Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. and Bahnemann D.W., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev*., 95, 69-96.

Huynh, W. U. J., Dittmer, J., Alivisatos, A. P., 2002, Hybrid nanorod-polymer solar cells, *Science* , 295, 2425–2427.

Jamieson, T., Bakhshi, R., Petrova, D., Pocock, R., Imani, M., Seifalian, A.M., 2007, Biological applications of quantum dots, *Biomateryals*, 28, 4717-4732.

Karunakaran, C., Senthilvelan, 2005, Photocatalysis with ZrO2: oxidation of aniline, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 233, 1-8

Kato, H. ve Kudo, A., 2002, VISible-Light-response and photocatalytic activities of TiO2 and SrTiO3 photocatalysts co-doped with antimony and chromium, *Journal of Physical Chemistry*: B, 106, 5029-5034.

Kim, S., Lim, Y. T., Soltesz, E. G., De Grand, A. M., Lee, J., Nakayama, A., Parker, J. A., Mihaljevic, T., Laurence, R. G., Dor, D. M., Cohn, L. H., Bawendi, M. G., Frangioni, J. V.,2004 , Near-infrared fluorescent type II quantum dots for sentinel lymph node mapping, *Nat. Biotechnol*., 22, 93-97.

Kortshagen, U., 2009, Nonthermal plasma synthesis of semiconductor nanocrystals, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42: 1-22.

Kroutvar, M,. Ducommun, Y., Heiss, D., Bichler, M., Schuh, D., Abstreiter,G. J. ,Finley, J., 2004, Optically programmable electron spin memory using semiconductor quantum dots, *Nature* , 432, 81–84.

Kudo, A., Miseki, Y., 2009, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chemical Society Reviews*, 38, 253-278.

Kumar, S., Nann, T. J., 2004, First solar cells based on CdTe nanoparticle/MEH-PPV composites, *Mater. Res*., 19, 1990–1994.

Kumar, S., Nann, T., 2006, Shape control of II-VI semiconductor nanomaterials, *Small*, 2,3, 316-329.

Lennikov, V.V., Pedra, J.M., Gómez, J.J., G.F. de la Fuente, Carda, J.B., 2007, In situ synthesis of composite $MTiO_3$–Al_2O_3 coatings via laser zone melting, *Solid State Sciences*, 9, 404-409.

Li, Y. D., Liao, H.W., Ding,Y., Fan, Y., Zhang, Y., Qian, Y. T., 1999, Solvothermal elemental direct reaction to CdE (E= S, Se,Te) semiconductor nanorod, *Inorg. Chem*., 38, 1382–1387.

Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T., 1995, Photocatalysis on TiO2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chemical Reviews*, 95, 735-758.

Loss, D., Divincenzo, D. P., 1998, Quantum computation with quantum dots, *Phys. Rev.*, 57, 120–126.

Lubkin, G. B., 1996, Power applications of high temperature superconductors, *Physics Today*, 49, 48.

Mamedova, N. N., Kotov, N. A., Rogach, A. L., Studer, J., 2001,Albumin-CdTe nanoparticle bioconjugates: preparation, structure, and interunit energy transfer with antenna effect, *Nano Lett*.,1, 281-286.

Mansur, H.S., 2010, Quantum dots and nanocomposites, *John Wiley & Sons, Inc*., 2, 113-129.

Mekis, I., Talapin, D.V., Kornowski, A., Haase, M. and Weller, H., 2003, One-pot synthesis of highly luminescent CdSe/CdS core-shell nanocrystals via organometallic and "greener" chemical approaches, *Journal Physical Chemistry*, 107, 7454-7462.

MMO, 2008, Oda Raporu, *Yayın No: 479,* s.64.

Mo, S. D., Ching, W. Y., 1995, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Physical Review B*, 51(9) 13023.

Murray, C.B., Kagan, C.R. and Bawendi, M.G., 2000, Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close packed nanocrystal assemblies, *Annual Review of Materials Science*, 30, 545–610.

Murray, C.B., Norris, D.J., Bawendi, M.G., 1993, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *J Am Chem Soc*, 115, 8706–8715.

Mylonas, A., Papaconstantinou, E., 1994, Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO2 and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution, *Journal of Molecular Catalysis*, 92, 261-267.

Nuralın L., 2008, Kontrollü hidrojen üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-9.

Öner, B., 2007, Türkiye'nin alternatif enerji kaynakları ve bor madeninin endüstride kullanım alanlarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1.

Öz, P. H., 2010, Sodyum borhidrürden hidrojen üretimi için katalizör geliştirilmesi ve reaksiyon kinetiğinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 15-17.

Pan, D., Wang, Q., Jiang, S., Ji, X., An, L., 2005, Synthesis of extremely small CdSe and Highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals via a novel two-phase thermal Approach, *Adv. Mat*., 17, 2, 176-179.

Pan, D. ve ark., 2007, Low-temperature synthesis of oil-soluble CdSe, CdS, and CdSe/CdS core/shell nanocrystals by using various water-soluble anion precursors, *J. Phys. Chem. C*, 111, 5661-5666.

Peng, X., Manna, L., Yang, W., Wickham, J., E Scher, Kadavanich,A.,2000, Shape control of CdSe nanocrystals, *Nature*, 404, 59–61.

Pileni, M. P., 1993, Reverse micelles as microreactors, *J. Phys. Chem*., 97, (27) 6961–6973.

Pinna, N., Weiss, K,. Kongehl, H., Vogel,S. W., Urban, J., Pileni, M. P., 2001, Triangular CdS nanocrystals: synthesis, characterization, and stability, *Langmuir*, 17, 7982–7987.

Qiang, W., Daocheng, P., Shichun, J., Xiangling, J., Lijia, A., Bingzheng, J.,2005, A new two-phase route to high-Quality CdS Nanokristals, *Chem. Eur. J*., 11,13, 3843 – 3848.

Quinlan, F. T., Koether, J,. Tremel, W., Knoll, W,. Rishbud, S., Stroeve, P., 2000, Reverse micelle synthesis and characterization of ZnSe nanoparticles, *Langmuir*, 16, 4049–4051.

Santra, S., Malhotra, A., 2011, Fluorescent nanoparticle probes for imaging of cancer, *Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 3.5.

Sathyamoorthy, R., Sudhagar, S., SaravanaKumar, R., Matheswaran, P., Nair, G. R., 2010, facile synthesis of thiol- stabilized $CdSe_xTe_{1-x}$ nanocrystals, *Physica B*, 406, 715-719.

Saygı, B., 2010, TiO_2 fotokatalizörünün fotokatalitik aktivitesi üzerine ultrases enerjisinin etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 13-17.

Sayılkan F., 2007, Nano-TiO_2 fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi, Doktora Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, 7-14.

Selçuk, M.,Z., 2011, Modifiye fotokatalizörlerin sentezi, tanımlanması ve fotokatalitik hidrojen üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 8-32.

Simmons, B. A., Li, S., John, V. T,. Mcpherson, G., Bose ,L. A,. Zhou, W., He, J.,2002, Morphology of CdS nanocrystals synthesized in a mixed surfactant system, *Nano Lett*., 2, 263–268.

Smith, A.M., Nie, S., 2010, "Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and bandgap engineering", *Accounts of Chemical Research*, 13(2): 190-200.

Sreethawong, T., Puangpetch, T., Chavadej, S., Yoshikawa, S., 2007, Quantifying influence of operational parameters on photocatalytic H_2 evolution over Pt-loaded nanocrystalline mesoporous TiO_2 prepared by single-step sol–gel process with surfactant template, *Journal of Power Sources*, 165, 2, 861-869.

Sunder, V. C., Eisler, H., Deng, J., Chan, T. Y., Thomas, E. L., Bawendi, M. G., 2004, Soft-lithographically embossed, multilayered distributed feedback nanocrystal lasers, *Adv. Mater*., 16, 24, 2137–2141.

Şahin, D., 2010, Au-TiO_2 katalizörlüğünde etanolden fotokatalizle hidrojen üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3-4.

Şen, Z. 2002, Temiz enerji ve kaynakları, *Su Vakfı Yayınları*, İstanbul.

Tek, S., 2008, Photocatalytic nanocomposites for increased optical activity, Master of Science, *The Department Of Physics and The Institute of Engineering and Sciences of Bilkent University*, Ankara, 18-24.

Tessler, N., Medvedev, V., Kazes, M., Kan, S., Banin, H. U., 2002, Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes, *Science*, 295, 1506–1508.

Tilki S., 2012, Flüoresans nanokrsital yapıların sentezi, kristal yapılarının incelenmesi ve polimer hibrid ışık veren diyodlarda uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 6-33.

Ültanır, M.Ö., 1996, Güneş Enerjisi, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 340, 50-56.

Ünlü, C., 2008, Development of semiconductor nanocrystals for biotechnological applications, Doktora Tezi, *İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, İzmir, 1-3.

Ünsal İ., 2004, Enerji gündemi ve sorunlarımız, TMMOB, *EMO Yayını*, Ankara, s. 27.

Varınca K.B., Varank G., 2005, Güneş kaynaklı farklı enerji üretim sistemlerinde çevresel etkilerin kıyaslanması ve çözüm önerileri, *Güneş Enerjisi Sistemleri Sempozyumu ve Sergisi*, Haziran, 24-25.

Yang P., Wang S. and Murase N., 2012, Near-infrared emitting CdTe0.5Se0.5/Cd0.5Zn0.5S quantum dots: synthesis and bright luminescence, *Nanoscale Research Letters*, 7, 615.

Yenel E., 2012, Kuantum noktacık temelli hibrit güneş pillerine yönelik kuantum nokta yapılarının eldesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*, 3-11.

Yıldız, İ.,E., 2004, Buji ateşlemeli motorda lpg ve hidrojen kullanımının performans ve emisyonlara etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3-14.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Osman Okan BİRİNCİ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Kütahya 1989
Telefon : 05355798926
e-mail : okanbirinci@gmail.com
Adı Soyadı : Osman Okan BİRİNCİ

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Kılıçarslan Anadolu Lisesi, Merkez, Kütahya	2007
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2012

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2010	Yıldız Entegre Ağaç sanayi ve Tic. A.Ş.	Stajyer
2011	Yıldız Entegre Ağaç sanayi ve Tic. A.Ş.	Stajyer

YABANCI DİLLER

İngilizce (Upper Intermediate)

YAYINLAR

Emre Aslan, Okan Birinci, Abdalaziz Aljabour, Faruk Özel, Ilker Akın, Imren Hatay Patir, Mahmut Kus, Mustafa Ersoz, "Photocatalytic Hydrogen Evolution by Oleic Acid-Capped CdS, CdSe and $CdS_{0.75}Se_{0.25}$ Alloy Nanocrystals", *ChemPhysChem*, 2014, 15(13), 2668–2671.

ULUSLARARASI KONFERANS BİLDİRİLER

Imren Hatay Patir, Emre Aslan, Canan Baslak, Okan Birinci, Mahmut Kus, Mustafa Ersoz, "Photocatalytic hydrogen evolution under visible light over CdSeS", 1. Workshop "Smart and Green Interfaces 2013 (Prague), p. 97, 21-22.03.2013, Prague, Czech Republic

Emre Aslan, Osman Okan Birinci, Imren Hatay Patir, Mahmut Kus, Mustafa Ersoz, "Solar Hydrogen Production based on Alloyed CdSeS Nanocrystals", Solar Energy for World Peace, p. 283, 17-19, August, 2013, Istanbul, Turkey

Emre Aslan, Okan Birinci, Imren Hatay Patir, Abdul Rauf Khaskheli, Mahmut Kus, Mustafa Ersoz, "CdSeS Alloys: As An Alternative Photocatalyst CdSe/CdS core/shell for Hydrogen Evolution", 10th Internatıonal Electrochemistry Meeting 4-8 September 2013 Konya, Turkey

Emre Aslan, Okan Birinci, Imren Hatay Patir, Mahmut Kus, Mustafa Ersöz, “Hydrogen evolution from water using CdZnSeS alloy quantum dots”, COST MP1106 Annual Workshop, 22-24th April 2014, Marseilles, France