

# *Işık Enerjisiyle Linyitlerin Gazlaştırılması*

(Ugnfte Gasification Under Ultraviolet Light)

Mustafa TEFEK(\*)

## Ö Z E T

Bu çalışmada, mor ötesi ışık altında su buharının, platinize TiO<sup>\*</sup> (rutil) yüzeyindeki fotokatalitik reaksiyonuna linyitin etkisi incelendi. Oda sıcaklığında yapılan deneylerde, platinize TiO<sub>2</sub>'nin su buharının fotokatalitik reaksiyonu için etkili bir katalizör olduğu saptanmıştır. Fotokatalitik reaksiyon sonucunda elde edilen gaz fazının H<sup>\*</sup> ve CO<sub>2</sub>'ten oluşması, linyitin gazlaştığını göstermiştir. Gaz fazındaki H<sup>\*</sup> ve CO<sub>2</sub>'nin miktarları, zamana bağlı olarak artmıştır.

Fotokatalitik reaksiyon sonucu linyitin gazlaşması, güneş enerjisinin doğrudan olarak kimyasal enerjiye dönüştürülmesi açısından önemlidir. Bu yöntem ile, güneş enerjisinden yararlanarak, geniş rezervli linyit yataklarının gazlaştırılması olası görülmektedir.

## ABSTRACT

In this work, the effect of lignite on the photocatalytic reaction of the water vapor on the surface of the platinized TiO<sub>2</sub> (rutile) has been investigated under the ultra-violet light. Based on the experiments at the room temperature, the platinized TiO<sub>2</sub> was found to be an effective catalyzer for the photocatalytic reaction of the water vapor. The gas phase obtained as a result of the photocatalytic reaction consists of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, which indicates the gasification of lignites. The quantities of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> increased depending on time.

The gasification of lignite as a result of photocatalytic reaction is of importance in view of the direct converting the solar energy into the chemical energy. By this method, the gasification of large lignite reserves seems to be possible using the solar energy.

(\*) Dr. Maden Yük. Mühendisi Anadolu Üniversitesi, Müh. ve Mim. Fakültesi, Maden Bölümü, ESKİŞEHİR.

## 1. GİRİŞ

Dünyamızda enerji sorununun büyük boyutlara ulaştığı bugünlerde, güneş enerjisinden yararlanma konusu güncelliğini korumaktadır. Özellikle, ışık enerjisinden doğrudan elektrik enerjisi elde etmenin yanı sıra, ışık enerjisinin doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürülmesi ve ışık enerjisinin depolanması konusunda da yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Suyun fotokatalitik (photocatalytic) ayrışması bu amaca en uygun sistem olmuş ve fotoelektrokimyasal (PEC) hücrelerde, H<sub>2</sub> üretimi gerçekleştirilmiştir (1). Bununla birlikte, bu hücrelerde güneş enerjisi dönüşüm verimliliği %1'i aşmamaktadır. Ayrıca bu hücrelerde suyun fotokatalitik ayrışması için katalizör olarak çok geniş band aralığı içeren dengeli yarı iletkenlerin kullanımı gerekmektedir. Görünür ya da kızıl ötesi (Infra-red) ışığın absorpsiyonuna uygun band aralığına sahip yarı iletkenler dengeli değildir. Çünkü, elektrot olarak kullanılan bu yarı iletkenler, su oksidasyonu yerine elektrot oksidasyonuna neden olurlar.

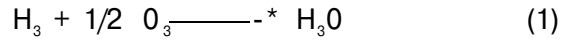
PEC hücrelerinde, genellikle bazik bir çözelti içine yerleştirilen n-tfpl yarı iletken (TiO<sub>2</sub>, ZnO gibi) anot ve asidik bir çözelti içine yerleştirilen platinyum (Pt) ise katot olarak kullanılır. Her iki çözeltinin bağlantısı, tuz köprüsü ile sağlanır (2).

Katodun (Pt), yarıiletken (anot) üzerine yerleştirilmesiyle oluşturulan heterojen katalizörler de aynı amaçla suyun fotokatalitik ayrışmasını (fotolizini) sağlayabilir. Bu görüşe dayanarak, birçok araştırmacılar heterojen katalizörler kullanarak suyun ayrışmasını (fotolizini) gerçekleştirmek için çalışmalar yapmışlardır. Bulatov ve Khidekel, 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içindeki platinize TiO<sub>2</sub> (n-tipi oksit) süspansiyonunun mor ötesi ışık altında, suyu ayrıştırdığını rapor etmişlerdir (3). Schrauzerve Guth'un çalışmalarında, TiO<sub>2</sub> yüzeyine adsorbsiyon olan suyun ışıkla ayrıştığını belirtmişlerdir (4). Fakat, Van Damme ve Hail, bu ça-

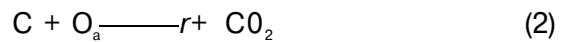
lışmada belirtilen H<sub>2</sub> oluşumunun, suyun ışıkla ayrışmasına bağlı olmadığını belirtmişler ve TiO<sub>2</sub> yüzeyinde bulunan OH gruplarının ışıkla ayrışması sonucu H<sub>2</sub> oluşumuna neden olduklarını ileri sürmüşlerdir (5). TiO<sub>2</sub>'nin yalnız başına sıvı ya da buhar durumundaki suyun fotolizi için hiçbir aktivite göstermediği, ancak platinize olduktan sonra etkili olduğu Sato ve White tarafından da kanıtlanmıştır (6).

Hernminger, çalışmalarında platinize SrTiO<sub>3</sub> kullanmış ve mor ötesi ışık altında su buharının, CO<sub>2</sub>'i CH<sub>4</sub>'a indirgediğini bulmuştur (7). Tefek, ZnO(n-tipi oksit) süspansiyonunun, mor ötesi ışık altında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşumunu sağlamakla birlikte suyun fotolizi için aktif olmadığını, fakat ZnO'nun Pt ile teması sağlandıktan sonra etkili duruma geldiğini göstermiştir (8,9).

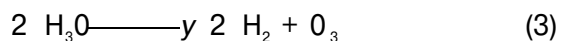
PEC hücreleri ile kıyaslandığında, neterojen katalizörlerin dezavantajlı olacağını açıkça göstermektedir. Çünkü bu katalizörlerin kullanımı ile sağlanan fotoliz sonucu oluşan H<sub>2</sub> ve Os'nin birbirlerinden ayrılması söz konusu değildir. Bu nedenle aşağıda verilen reaksiyonda olduğu gibi, H<sub>2</sub>'nin O<sub>2</sub> ile birleşmesi sonucu tekrar H<sub>2</sub>O oluşur ve buna bağlı olarak, H<sub>2</sub> konsantrasyonunda azalma görülür :



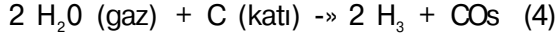
Bu reaksiyon önlenmediğinde, PEC hücrelerine göre ucuz olan heterojen katalizörler, avantajlı duruma geçeceklerdir. (1) reaksiyonunun önlenmesi amacıyla, sisteme yapılacak olan karbon (C) eki, heterojen katalizörlerin dezavantajını ortadan kaldıracaktır. Aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi sisteme eklenen (C), ayrışma sonucu oluşan O<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek CO<sub>2</sub>'e dönüşür ve (1) reaksiyonunun oluşma olasılığı azalır :



Suyun fotoliz tepkimesi büsit olarak;



şeklinde gösterildiğinde, (2) ve (3) reaksiyonları alt alta toplanırsa;



reaksiyonu elde edilir. Bu reaksiyonun serbest oluşum enerjisi,  $\Delta G^\circ = 7,5$  kkal/mol dur. Bu değer, suyun doğrudan ayrışımı için gerekli enerjiden (57 kkal/mol) çok daha küçüktür. (4) reaksiyonu aynı zamanda kömürlerin gazlaştırılmasında ele alınan temel reaksiyondur. Diğer bir ifade ile. heterojen katalizör - su sistemine kömür eki yapılmasıyla, kömürlerin gazlaştırılabilmesi olası görülmektedir. Bu durumun, büyük rezervli linyitlerin gazlaştırılması açısından önemli olması nedeniyle, bu çatışma başlatılmıştır.

Gerçekte bu çalışma, daha önce başlatılan ve TÜBİTAK'ın yurt dışı doktora sonrası araştırma bursu ile desteklenen «Mor Ötesi ışığın, yarıiletken - su arayüzeyi üzerindeki etkisi konulu çalışmanın bir parçası olup, halen sürmektedir.

## 2. DENEY YÖNTEMİ VE MALZEMELER

Çalışmada, heterojen katalizör olarak platinize edilmiş  $\text{TiO}_2$  (rutii) kullanıldı. Toz halindeki  $\text{TiO}_3$  numunesi, Kernick Şirketi (Cardiff, G. BRITAIN) aracılığıyla sağlandı,  $\text{TiO}_2$ , %2 Pt olmak üzere hexaçloroplatinic asitin foto - ayrıştırılmasıyla platinize edildi (10). Kömür numunesi olarak, Tünçbilek linyiti kullanıldı.  $105^\circ\text{C}$ 'de 4 saat kurutulduktan sonra, mikronize değirmende,  $-38$  mikron altına öğütülen linyitin kimyasal analizi Çizelge 1. de verilmiştir.

Çizelge 1. Tünçbilek Linyitinin Kimyasal Analizi. %

	C	Uçucu madde	Kül
Külsüz linyit	56,5	43,4	—
Küllü linyit	40,2	33,4	25,1

0,4 gram platinize  $\text{TiO}_3$  ve 0,1 gram linyit ( $-38$  mikron) iyice karıştırıldıktan sonra,

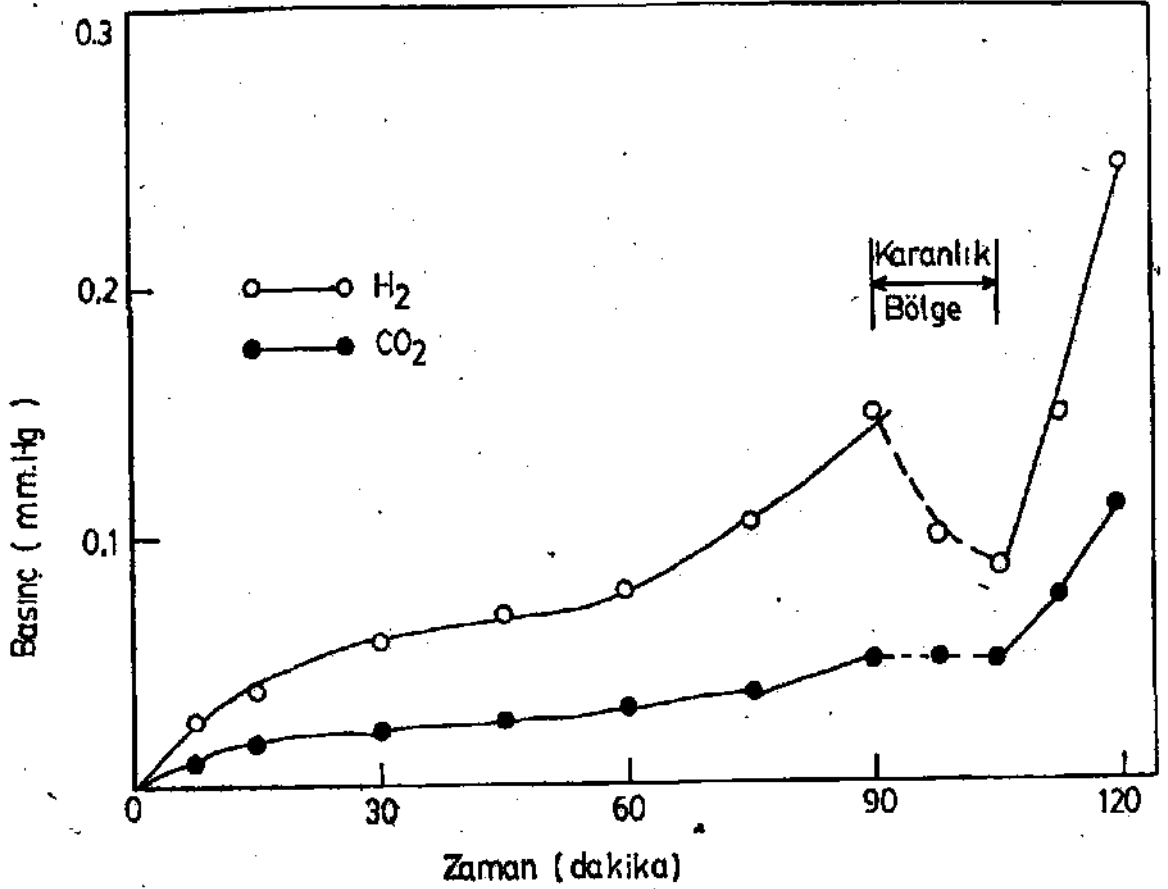
200 ml. İlk bir pyrex reaksiyon hücresinin tabanına (kuvars tabanlı) yayıldı. Hücre,  $150^\circ\text{C}$  de 3 saat vakum pompasına bağlanarak havası alındıktan sonra yine vakum altında bulunan ve su içeren bir tanktan hücreye su buharı verildi. Işık kaynağı olarak, 200 Watt'lık bir civa lambası kullanıldı. Hücre üzerine odaklanan lambanın ısısını engellemek amacıyla ışık yolu üzerine,  $\text{CuSO}_4$  çözeltisi içeren küçük bir hücre kondu. Reaksiyon hücresinde oluşan gaz, belirli aralıklarla alındı. Alınan gaz numunesi,  $-25^\circ\text{C}$ 'lik bir soğutucudan geçirilerek su buharından temizlendi. Temizlenen gaz numunesi, kütle spektrometresi ile analiz edildi.

Oda sıcaklığında ( $18^\circ\text{C}$ ) yapılan deneylerde, damıtık su kullanıldı.

## 3. SONUÇLAR

Mor ötesi ışık (dalga boyu  $3650 \text{ \AA}$ ) altında, reaksiyon hücresinde oluşan  $\text{H}_2$  ve  $\text{CO}_2$  basınçlarının zamana göre değişimleri Şekil 1'de görülmektedir. Önceleri yavaş olan su buharı ayrışımı, zaman artışıyla birlikte hızlanmaktadır. Şekil 1 den de izlenildiği gibi, 90 dakikalık bir süre sonunda  $\text{H}_2$  ve  $\text{CO}_2$  basınçları, 0,15 mm. Hg ve 0,05 mm. Hg değerlerine ulaşmaktadır. (2) reaksiyonuna göre, stokiyometrik  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  Mol oranının 2 olması gerekmektedir. Fakat, Şekil'den saptanıldığına elde edilen oran, 2 üzerinde olmaktadır (0,1 mm. Hg, yaklaşık  $10^{-3}$  Mol alınmıştır). Bu durum, oksitlenme reaksiyonlarının linyit yüzeyinde yoğunlaşması nedeniyle olabilir.

90 dakika sonunda aydınlatma durdurulduğunda (karanlık bölge),  $\text{K}_3$  basıncında önemli ölçüde düşme görülmektedir. Aydınlatmanın durdurulmasıyla,  $\text{H}_2$  basıncında görülen azalma.  $\text{TiO}_2$  ve linyit yüzeyine adsorbe olan oksijen bileşiklerinin  $\text{H}_2$  ile tepkimeye girmesi sonucu oluşabilir. Bununla birlikte  $\text{H}_2$ 'nin,  $\text{TiO}_2$  ve linyit parçacıklarının yüzeylerine adsorbe olması da söz konusu olabilir. Karanlık bölgede,  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  oranının 2 altına düşmesi bu gö-

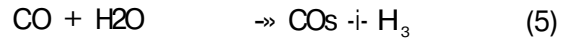


Şekil 1. Mor ötesi ışık altında, Tunçbilek linyitinin (ktilsüz) su buharının fotokatalitife ayrışmasına bağlı olarak gazlaşması sonucunda oluşan H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>'nin zamana göre basınç değişimleri, {katalizör : platinize TiO<sub>2</sub>}.

rüşleri doğrulamaktadır. 105 dakika sonunda tekrar aydınlatma başlatıldığında, H<sub>2</sub> basıncı tekrar yükselmekte ve 120 dakika sonunda 0,25 mm. Hg değeri elde edilmektedir.

Reaksiyon sırasında çok az miktarda (0,001 mm. Hg) oksijen oluşmuştur. Bu durum, sistemde yalnız su buharı fotolizinin hakim olduğunu göstermektedir. Aydınlatma durdurulduğu zaman, gaz fazında oksijen belirlenememiştir. Sistemde ayrıca, CH<sub>4</sub> oluşumu da yer almıştır. Birinci saat sonunda 0,1 mm. Hg'lık bir basınca ulaşan CH<sub>4</sub>, 2 saat sonra gaz oluşum durumuna düşmüştür. Fakat sistemde, dikkate değer miktarda CO belirlenememiştir, Buna rağmen, CO'nin sistemde oluşan

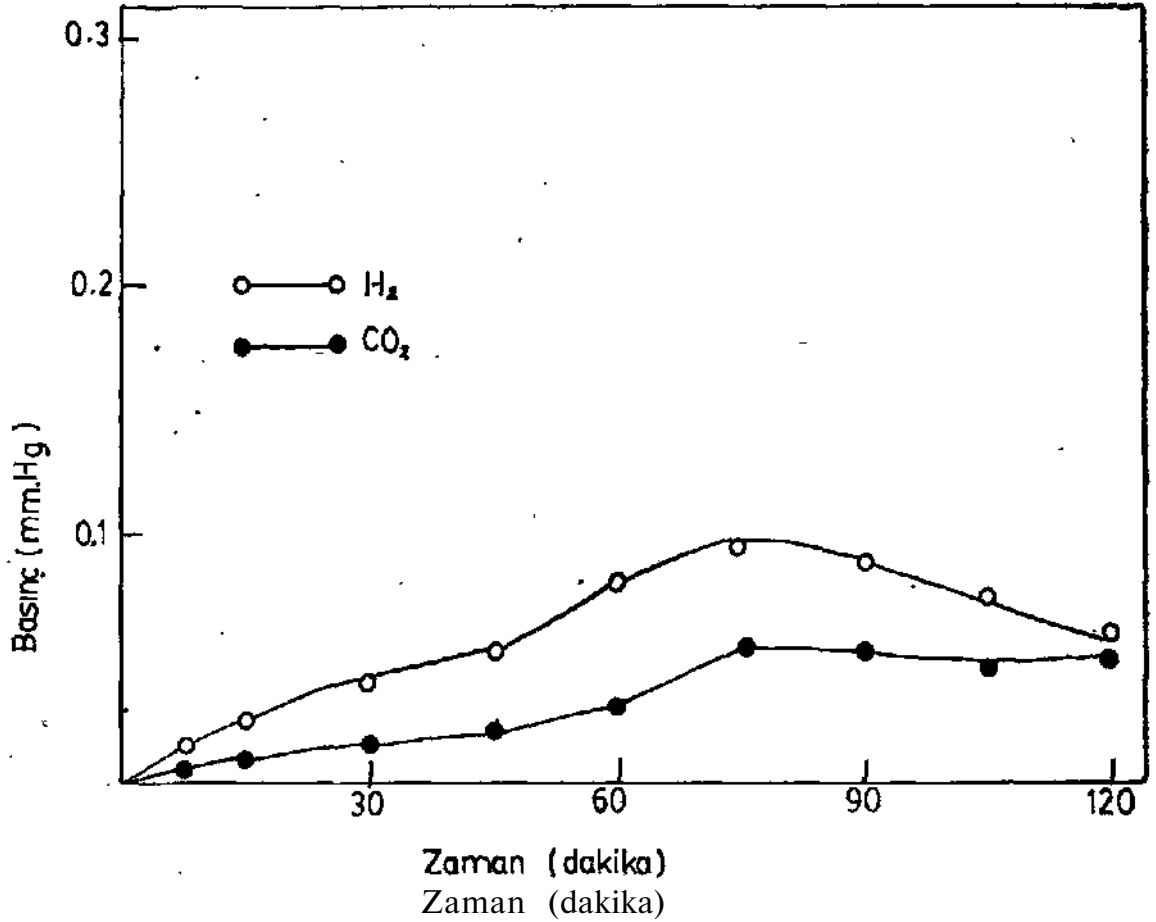
tepkimesinin başlangıcında yer aldığı ve aşağıda görüldüğü gibi H<sub>2</sub>O ile tepkimeye girmesiyle CO'ye dönüştüğü düşünülebilir:



Şekil 2, küllü Tunçbilek linyiti kullanıldığı zaman, tepkime hücrelerinde oluşan H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> basınçlarının zamana göre değişimlerini göstermektedir. Kolayca izlenildiği gibi, 75 dakika sonunda, H<sub>2</sub> basıncında azalma oluşmaktadır. Bu azalma, numunenin içerdiği küle bağlı olmalıdır. Tepkime hücrelerinde oluşan H<sub>2</sub>'nin küllü oluşturan inorganik maddelerce adsorbe edilmesi, H<sub>2</sub> basıncının azalmasına neden olabilir. H<sub>2</sub> basıncının azalması sırasında,

CO<sub>a</sub> basıncının önemli ölçüde bir değişme göstermemesi, bu görüşü doğrular niteliktedir. Eğer bu görüş doğru ise,

İnorganik maddelerin neden olduğu H<sub>a</sub> adsorpsiyonu sona erdiğinde, hücre içinde H<sub>a</sub> basıncı tekrar yükselecektir.



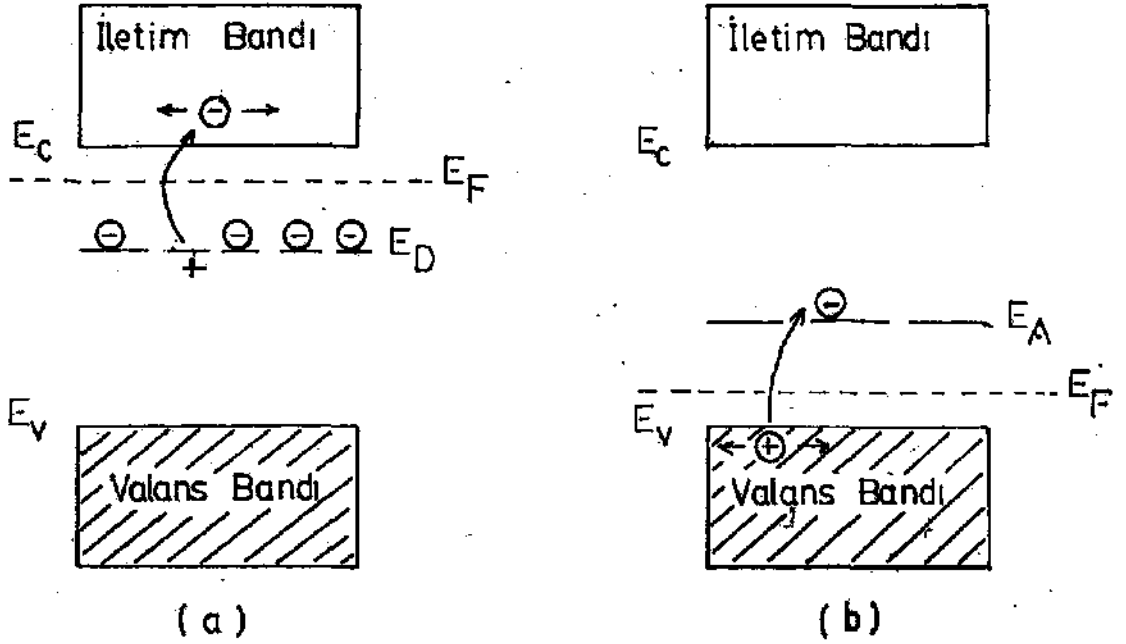
Şekil 2. Mor ötesi ışık altında, Tuncbilek linyitinin (küllü) su buharının fotokatalitik ayrışmasına bağlı olarak gazlaşması sonucunda oluşan H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> nin basınçlarına göre değişimleri (katalizör : platinize HO<sub>2</sub>).

#### 4. TARTIŞMA

Yarı iletkenlerin katalizör olarak bir kimyasal tepkimeyi hızlandırdığı bilinmektedir. Kataliz sırasında oluşan elektronik tepkimeler, yarı iletken teorisine dayanarak tanımlanabilir.

Yarı iletken teorisinde, yarı iletkenin elektronik davranışını açıklamak amacıyla band modeli geliştirilmiştir. Teoriye göre, yarı iletken birbirlerinden ayrı olarak oluşan, valans ve iletim (conduction) bandları ile

temsil edilir. Valans ve İletim bandları civarlarında elektronik değişim seviyeleri (electronic exchange level) yer alır. İletim bandı civarında, E<sub>D</sub> enerjisine sahip elektronik değişim seviyesi (donor level) ve Fermi potansiyeli E<sub>F</sub>. İletim bandındaki, serbest elektron konsantrasyonundan sorumludur (Şekil 3). Valans bandı civarında, E<sub>A</sub> enerjisine sahip elektronik değişim seviyesi (acceptor level) ve Fermi potansiyeli ise valans bandındaki, oyuk (hole) konsantrasyonundan sorumludur (11),



Şekil 3. Tan iletkenlerin band yapısı (a - Donor Level, b - Acceptor Level).

TiCVin CO ve hidrokarbonların oksidasyonu için kullanılan tipik bir katalizör olduğu bilinmektedir. Bu yarıiletken içinde yer alan ve band açıklığına bağlı ışıklandırma sonucu oluşan oyuklar ve elektronlar oksidasyondan sorumludurlar. Fakat, suyun fotolizinde,  $TiO_2$  tek başına katalitik aktivite göstermez.  $H_2$  üretimi amacı ile, su elektrolizinde  $TiO_2$  kullanılacağı zaman, dış elektrik potansiyele duyulan gereksinim bunu kanıtlamaktadır.

Suyun fotolizinde, suyun ya da  $OH^-$  iyonlarının oyuklar tarafından oksitlenmesi ve oluşan protonların ( $H^+$ ), elektronlarca indirgenmesi söz konusudur. Buna göre, suyun fotolizi için bir yarıiletkenin aşağıdaki özellikleri göstermesi gerekir :

a—Yarıiletken oksidasyon ve indirgeme yeteneklerine sahip olmalıdır.

b—Işık etkisine bağlı olarak gelişen oyuk - elektron çiftlerinin, yarıiletken yüzeyinde birbirlerinden ayrı olarak yer olması gerekir.

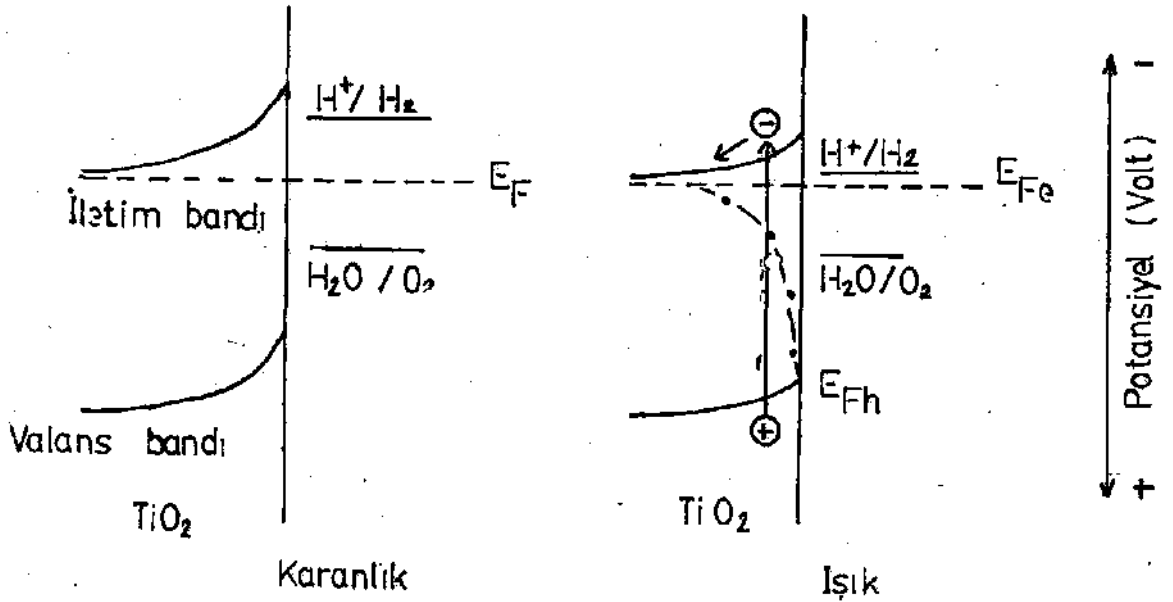
Platinyum (Pt) ile teması sağlandığında, yukarıda belirtilen özellikleri gösteren

$TiO_2$ , dış elektriki potansiyele gereksinim olmadan suyun fotolizini gerçekleştirmektedir.  $TiO_2$   $H^+$  temas durumunda katot görevi üstlenen Pt üzerinde  $H_2$  oluşur. Bununla birlikte, platinyum,  $TiO_2$  yüzeyinde yer alan iletim ve valans bandlarının eğilimini (bending), diğer bir deyişle çift tabaka (double layer) oluşumunu sağlar. Buna bağlı olarak, oyuk - elektron çiftlerinin iyi bir şekilde ayırımı gerçekleşir. Bu görüş, Nozik'in çalışmalarıyla da doğrulanmaktadır. Nozik, GaP ve n - CdS kristallerinin Pt levha ile teması sağlandığında, elde edilen GaP - Pt ve CdS - Pt sistemlerinin PEC hücreleri gibi çalıştığını göstermiştir (12).

Genellikle,  $TiO_2$ 'nin elektron Fermi seviyesi ( $-0,1$  volt),  $H^+/H_2$  redoks potansiyeli üzerinde rapor edilmiştir. Bu nedenle, ışık etkisiyle oluşan elektronlar,  $H^+/H_2$  seviyesine geçemezler (Şekil 4). Fakat bazı çalışmalarda, elektron Fermi seviyesinin,  $H^+/H_2$  redoks potansiyelinin altında yer aldığı belirtilmiştir (13, 14). Buna göre, bu çalışmada kullanılan  $TiO_2$ 'nin elektron Fermi seviyesinin,  $H^+/H_2$  potansiyeli altında

yer aldığı görüşü ileri sürülebilir. Gerçek-  
te, bu çalışmada kullanılan sistemde  $H_2$   
oluşumu için gerekli potansiyel, standart  
 $H^+/H_2$  potansiyelinin altında olmalıdır.

Çünkü tepkimeler, vakum altında oluşmuş-  
tur. Yukarıda belirtilen görüşler doğrultu-  
sunda, suyun fotolizi için aşağıda belirti-  
len kataliz mekanizması ileri sürülebilir :



Şekil 4. Işık etkisi altında ve karanlıkta,  $TiO_2/ti_3$  şematik olarak enerji - seviye diyagramları : ( $E_F$ ) Fenni seviyesi; ( $E_{Fh}$ ) Elektron feni seviyesi; ( $E_{Fv}$ ) Oyuk Feni seviyesi.

a — Işık etkisiyle oluşan oyuklar,  $Ti_3$  yüzeyinde su buharını oksitler.

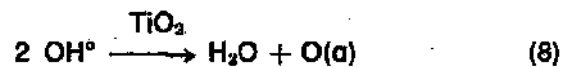
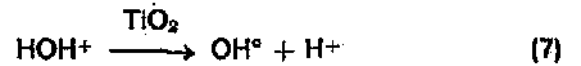
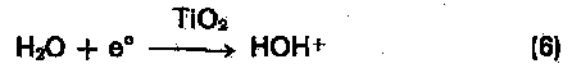
b — Bu sırada, elektronlar Pt'e geçerek  $Ti_3$  yüzeyinden göç eden protonları indirgerler.

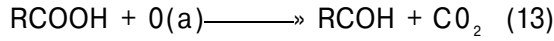
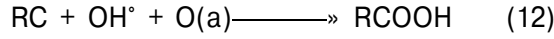
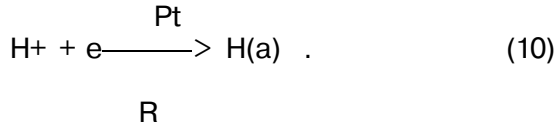
Linyitin oksitlenmesi,  $Pt/TiO_2$  - su buharı sisteminin yüksek oksidasyon gücüne sahip olduğunu göstermektedir. Oksidasyon gücünün yüksek ofuşu,  $TiO_2$ 'in oyuk Fermi seviyesinin,  $H_2O/O_2$  potansiyelinin çok üstünde yer aldığına işaret etmektedir.

Diğer yandan, sistemde atomik oksijen ( $O^\bullet$ ) oluşumu da düşünülebilir. Bilindiği gibi atomik oksijen, kuvvetli bir oksitleyicidir.

Linyitin oksitlenme mekanizmasını, bu aşamada bütünüyle açıklığa kavuşturmak

güçtür. Bununla birlikte, linyit yüzeyinde yer alan hidroksit, karbonil ve karboksil gurupları gibi yüzey bileşiklerinin oksitlenme tepkimesinde önemli rol oynayacağı ileri sürülebilir. Bu düşünce doğrultusunda, aşağıdaki tepkimeler çalışmada oluşturulan sistem mekanizmasını tanımlamada geçerli olabilir ;





Burada,  $\text{OH}^\circ =$  Nötr hidroksil,

$\text{R} =$  Alkil gurubu,

$e =$  Elektron,

$\text{O(a)} =$  Atomik oksijen,

$\text{H(a)} =$  Atomik hidrojen,

$\hat{e}^\circ =$  **Oyuk.**

**tur,**

Bu mekanizmaya göre, linyit yüzeyi C'un oksijenle oluşturduğu çeşitli bileşikler ve oksijen tarafından kaplanacaktır. Buna bağlı olarak,  $\text{H}_a/\text{CO}_a$  mol oranı stokiyo-metrik oran üzerinde olacaktır.

Bu çalışma, güneş enerjisinin doğrudan kimyasal enerjeye dönüştürülmesi açısından önemlidir. Elde edilen sonuçlara göre, ışık enerjisiyle Tunçbilek linyitinin gazlaştırılması gerçekleştirilmiştir. Şu anda ekonomik görülmeyen, düşük değerli linyitlerimizin, güneş enerji ile gazlaştırılarak ülke ekonomisine katkı sağlanabilmesi olası görülmektedir. Ayrıca, linyitlerin gaz yakıtı dönüştürülerek kullanılması, hava kirliliği ve taşıma sorunlarına da çözüm getirecektir.

Konu üzerinde ayrıntılı çalışmalar sürmektedir. Gazlaştırmaya etkin olabilecek bütün faktörler ele alındıktan sonra, yöntem yurdumuzdaki çeşitli linyit yataklarına uygulanacaktır.

## 5. SONUÇLAR

Linyitin ışık enerjisi ile gazlaştırmasını konu alan bu çalışmada, elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir

a — Platinize  $\text{TiO}_2$ , swyun fotoiizi için etkili bir katalizördür. Fotoliz sonucu oluşan H/nin konsantrasyonu, zamana bağlı olarak artar.

b — Platinize  $\text{TiO}_2$  su sistemi kuvvetli oksidasyon gücüne sahiptir.

c —Platinize  $\text{TiO}_2$  su sistemine linyit eki yapılmasıyla, linyitin gazlaştırılması olasıdır. Elde edilen  $\text{H}_2/\text{CO}_3$  mol oranı, stokiyo-metrik oran üzerindedir.

## KAYNAKLAR

1. A. Fujishima and K. Honda, *Ibid.*, 74, 355 (1971)
2. A. Fujishima, K. Kohayakawa, and K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 1041 (1975)
3. A.V. Bulatov and M.L. Khidekel, *Izd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1902 (1976)
4. G.N. Schrauzer and T.J.D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3508 (1977)
5. H. Van Damme and W.K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 101.4379 (1979).
6. S. Sato and J.M. White, *Chem. Phys. Lett.*, 72, 83 (1980)
7. J.C. Hemminger, R. Carr and G.A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.*, 57, 100 (1978)
8. M. Tefek, «Mor ötesi ışığın, yarıiletken - su arayüzeyi üzerindeki etkisi Fftk Kongresi, Hacettepe Üniversitesi, Eylül (1982), Ankara.
9. M. Tefek, «ZnO'nün fotokatslitik etkisi Yayınlanmamış çalışma.
10. B. Kraeutler and A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4317 (1978)
11. K. Hauffe, *Springer - Verlag*, 201 (1966), Berlin.
12. A.J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.*, 30, 587 (1977).
13. H.P. Maruska and A.K. Ghosh, *Sol. Energy*, 20, 443 (1978)
14. M. Tomkiewicz, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1505 (1979).