

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://www.saujs.sakarya.edu.tr">http://www.saujs.sakarya.edu.tr</a></b>		
	<u>Gelis/Received</u> 14.06.2017 <u>Kabul/Accepted</u> 13.11.2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.321585	

## Hidrotermal sentez ve sol-jel yöntemleri ile farklı morfolojilerde CdS partikül üretimi ve atık su uygulamalarında kullanımları

Cansel Tuncer\*<sup>1</sup>

### ÖZ

Bu çalışmada, iki farklı metot kullanılarak CdS nanopartikülleri farklı boyutlarda ve morfolojilerde sentezlenmiştir. İlk olarak, hidrotermal sentez yöntemi ile hem karnabahar tipi CdS mikrokürelerin hem de CdS nanoçiçek türü mikroyapıların sentezleri teflon hazneli çelik reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Karnabahar tipi CdS mikrokürelerin sentezinde polietilen glikol ve tiyoasetamid kullanılırken, nanoçiçek CdS mikroyapıların sentezlerinde sülfür kaynağı olarak tiyoüre kullanılmıştır. Diğer bir yöntem olan sol-jel metodu ile de çapları yaklaşık 200 nm olan küresel CdS ve Ag/CdS nanopartiküller hazırlanmıştır. Bu metotta, polietilen glikol su içerisindeki çözünürlüğü ve yüksek viskozitesi sayesinde nanokristallerin büyümelerinin kontrollerini sağlayarak stabilizör olarak kullanılmıştır. Her iki metot ile de başarılı bir şekilde farklı boyutlarda ve şekillerde CdS mikro- ve nanoyapılar hazırlanmıştır. Bu partiküller, metil oranj (MO) boyasının fotodegradasyonunda kullanılmıştır. Ortaya çıkan sonuçlar, sentezlenen CdS partiküllerinin MO boyasının fotodegradasyona uğratarak atık su uygulamalarında potansiyel kullanımları olabileceğini göstermektedir. Floresans spektroskopisi ölçümleri ile CdS yapılarının enerji band aralıkları belirlenmiştir. X-ışını kırınım yöntemi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazları yapıların karakterizasyonunda kullanılmıştır. Ayrıca MO boyasının atık sulardan giderim çalışmalarında UV-vis spektrofotometresi kullanılmış olup, CdS partiküllerinin boya degradasyon yüzdesi değerleri hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** CdS partiküller, hidrotermal sentez, sol-jel metodu, fotodegradasyon

## Hydrothermal synthesis and sol-gel methods for CdS particle production in different morphologies and their use in wastewater applications

### ABSTRACT

In this study, CdS nanoparticles were synthesized in different sizes and morphologies using two different methods. First, the synthesis of both cauliflower-type CdS microspheres and CdS nanoflower-type microstructures by hydrothermal synthesis was carried out in a steel reactors with teflon chamber. While polyethylene glycol and thioacetamide were used in the synthesis of cauliflower-type CdS microspheres,

\* Corresponding Author

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Arts and Science, Eskişehir Osmangazi University, Eskişehir, Turkey, ctasagir@ogu.edu.tr

thiourea was used as a sulfur source in the synthesis of nanoflower CdS microstructures. Spherical CdS and Ag/CdS nanoparticles having a diameter of about 200 nm were prepared by the sol-gel method. In this method, polyethylene glycol is used as a stabilizer by providing the control of the growth of nanocrystals due to its high solubility in water and high viscosity. Using both methods, CdS micro- and nanostructures were successfully prepared in different sizes and shapes. These particles were used for photodegradation of methyl orange (MO) dye. The results show that the CdS particles synthesized may have potential uses in waste water applications by photodegrading the MO dye. Energy band gaps of CdS structures were determined by fluorescence spectroscopy measurements. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) devices have been used to characterize structures. In addition, UV-vis spectrophotometer was used for removal of MO dye from waste water and the percentage of dye degradation of CdS particles were calculated.

**Keywords:** CdS particles, hydrothermal synthesis, sol-gel method, photodegradation

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yarı iletkenler ve metal nanopartiküller, son yıllarda bilimsel araştırmaların odak noktaları arasındadır. Bu materyallerin özelliklerinin belirlenmesinde partikül boyutlarının oldukça önemli olduğu belirlenmiştir [1]. Eşsiz elektronik doğalarındaki ayrıcalıkları nedeniyle; enerji dönüşüm sistemleri [2], biyolojik etiketler [3], elektrolüminesans cihazlar [4], kuantum-nokta lazerler [5] ve güneş pilleri [6] gibi birçok potansiyel uygulama alanları vardır. TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS ve CdSe/ZnS gibi çeşitli yarı iletken malzemelerin üretimleri farklı morfolojilerde yapılabilmektedir [7-10]. II-VI yarı iletken grubundan olan CdS nanopartiküller, oda sıcaklığında 2,42 ev bant aralığına sahiptir [11, 12]. CdS nanoyapılar, biyolojik etiketleme [13], elektronik anahtarlar için transistörler [14], foto iletken sensörler [15] gibi farklı optoelektronik ve fotovoltajik cihazlarda uygulama için en umut verici malzemelerden birisidir. CdS nanokristallerin üretimlerinde hidrotermal [16-18] ve sol-jel [19-23] metotları farklı morfolojilerde malzemelerin üretiminde sıklıkla kullanılır. Sol-jel metodu özellikle nanokompozitlerin üretiminde yer almaktadır. Çünkü sol-jel yöntemi geleneksel yöntemlerle hazırlananlara kıyasla daha yüksek spesifik yüzey alanı, üstün homojenlik ve saflık, metalik parçacıklar için daha iyi mikroyapı kontrolü, dar gözenek boyutu ve düzgün parçacık dağılımı sağlar. Sol-jel yönteminin temel avantajı basitliği, düşük maliyeti, tekrarlanabilirliği ve iyi yapışan tek formda filmler elde etme kabiliyetidir [24]. Bu yöntemle üretilmiş, CdS nanoparçacıklar, nanofilmler ve kompozitler üzerine birçok çalışma vardır [20, 25-28]. Günümüzde popüler olan diğer bir yöntem ise hidrotermal sentez yöntemidir.

Hidrotermal yöntem, reaksiyon sıcaklığının 200 °C'nin altında olması nedeniyle mükemmel kristal kalitesine sahip partiküllerin sentezlenmesine olanak sağladığı için oldukça önemlidir. Ayrıca, çözelti içerisinde yapılan bu doğrudan sentez yöntemi, safsızlıklar olmadan yüksek kaliteli ince film oluşumunu sağlar [29]. Sentez, çevresel dış etkiler olmadan kapalı bir kap içerisinde gerçekleştirilir. CdS'in hidrotermal sentezi, çözeltide bulunan kadmiyum ve sülfür iyonlarının kimyasal olarak çökmesiyle gerçekleşir. Bu yöntemin tek dezavantajı pahalı otoklav sistemine ihtiyaç duyulmasıdır [30]. Hidrotermal sentez yöntemi birçok nanopartikülün üretimine olanak sağlamıştır [30-35].

Su ortamına ve çevreye bırakılan, toksik ve organik kirleticiler insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Endüstriyel boyalar ve sentetik tekstil boyaları bu kirleticilerin en önemli kimyasal kısmını oluşturmaktadır. Oldukça toksik ve kanserojen olan bu malzemelerin bozunması ve zararsız inorganik bileşiklere dönüştürülmesi büyük önem taşımaktadır [36]. CdS, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SrO<sub>2</sub> ve ZnS gibi katalizörlerin kullanılmasıyla fotokatalitik oksidasyon işlemi sayesinde bu tarz kirleticiler ortamdaki uzaklaştırılabilir [37, 38].

Bu çalışmada, CdS partiküller hidrotermal ve sol-jel metotları ile sentezlenmiştir. Sentezlenen partiküllerin farklı boyutlara ve morfolojilere sahip oldukları görülmüştür. Hidrotermal yöntem ile hem polietilen glikol (PEG) eşliğinde monodispers karnabahar tipi CdS (K-CdS) mikroküreler üretilirken hem de CdS nanoçiçek (CdS-NÇ) mikroyapılar sentezlenmiştir. CdS partiküller, diğer birçok yarı iletken fotokatalizör materyaller ile karşılaştırıldıklarında zayıf fotokatalitik özellik göstermektedir. Buna rağmen bu çalışmada, CdS partiküller

sentezlenmelerindeki kolaylıkları, yarı iletken malzeme özelliği göstermeleri nedeniyle birçok uygulama alanında kullanabilmeleri nedeniyle tercih edilmişlerdir. Aynı zamanda CdS partiküllerinin fotokatalitik performansını geliştirmek amacıyla Ag ile katkılandırma işlemi de denemiş ve performansında artış gözlenmiştir. Bu bağlamda sol-jel yöntemi kullanılarak PEG stabilizörlüğünde hem CdS hem de Ag/CdS küresel nanopartiküller sentezlenmiştir. Üretilen bu partiküller atık sulardan boya giderimi amacı ile metil oranj (MO) boyasının fotodegradasyonunda kullanılmıştır. Partiküller X-ışını kırınım yöntemi (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) gibi çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir.

## 2. DENEYSEL BÖLÜM (EXPERIMENTAL PART)

### 2.1 Hidrotermal yöntem ile karnabahar tipi CdS mikropartikül sentezi (Synthesis of cauliflower type CdS microparticles by hydrothermal method)

CdS mikroküreler, kadmiyum nitrat tetrahidrat ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar), tiyoasetamid ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ , Sigma-Aldrich) ve poli(etilen glikol) ( $\text{MPEG}_{2000}\text{-OH}$ , Aldrich) kullanılarak hazırlanmıştır. Bu sentez sırasında, ilk olarak 3,24 mmol (1 g)  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  20mL su içerisinde çözünerek, 0,6 g 20 mL su içerisinde çözülmüş olan  $\text{MPEG}_{2000}\text{-OH}$  çözeltisine eklenmiştir. Sonrasında 10 mL su içerisinde çözülmüş olan 5,32 mmol (0,4 g) tiyoasetamid (TAA) çözeltisi de ilk hazırlanan çözeltiye yavaş yavaş eklenmiş ve berrak bir çözelti elde edilmiştir. 30 dakika oda sıcaklığında karıştırılan çözelti açık sarı bir renk almıştır. Hazırlanan bu çözelti teflon hazneli çelik reaktöre konularak otoklavda 10 saat boyunca 180 °C sıcaklıkta bekletilmiştir. Bu sürenin ardından oda sıcaklığına gelmesi için beklenmiş, elde edilen turuncu çökelek ortamda katyon veya anyonların kalma ihtimaline karşın iki kere saf su ve iki kere de etanol ile 20000 rpm de 15 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Çökelek 60 °C sıcaklıktaki etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Son olarak ürün, 5 saat boyunca 250 °C sıcaklıkta kalsine edilerek karakterizasyona hazır hale getirilmiştir.

### 2.2. Hidrotermal yöntem ile CdS nanoçiçek yapılarının sentezi (Synthesis of CdS nanoflower structures by hydrothermal method)

0,2 M (0,76 g) tiyoüre ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , ABCR) 50 mL saf su içerisinde çözünerek 10 dakika boyunca 300 rpm hızda karıştırılmıştır. 2,46 mmol (0,76 g)  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  hazırlanan çözeltiye eklenerek 30 dakika boyunca karıştırılmış ve elde edilen çözelti teflon kaplara konularak 180 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca otoklavda bekletilmiştir. Çökelek santrifüj edilerek su ile yıkanmış ve turuncu renkli ürün elde edilmiştir.

### 2.3. Sol-jel yöntem ile CdS ve Ag/CdS nanopartiküllerinin sentezi (Synthesis of CdS and Ag/CdS nanoparticles by sol-gel method)

Polietilen glikol 6000 ( $\text{PEG}_{6000}$ , Aldrich) sulu çözeltisi (8 mL, derişim: %15) hazırlanmış ve 25 mL etanol içerisine eklenerek karıştırılmıştır. Ardından 2,5 mL akrilik asit (AA, Aldrich) damla damla ilave edilerek karıştırılmaya devam edilmiştir. 2,8 g  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  20 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözülmüş ve elde edilen çözelti ilk hazırlanan çözeltiye damla damla ilave edilmiştir. Son olarak, 20 mL etanol içerisinde 0,69 g tiyoüre çözeltisi ısıtılarak hazırlanmış ve hazırlanan bu karışımda diğer karışım üzerine damla damla ilave edilmiştir. Bu çözelti karışımı 24 saat boyunca oda sıcaklığında 500 rpm hızında karıştırılmıştır. Ardından ultrasonik banyoda (Bandelin-Sonorex Digital 10P, 20 kHz) 90 dakika boyunca bekletilmiştir. Çözelti 90 °C sıcaklıkta ısıtılarak etanolün uçması sağlanmış ve geriye şeffaf renkli sol-jel formunda malzeme kalmıştır. Oluşan jel 150 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca vakum etüvünde bekletilmiş, sonrasında 200 °C sıcaklıkta etüvde bekletilerek ve turuncu-kahve katı partiküller oluşmuştur.

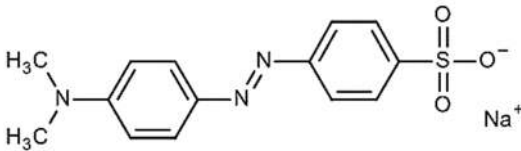
Ag/CdS nanopartiküllerinin sentezinde ise CdS nanopartikülünün sentezi için hazırlanan çözeltiye 0,25 g  $\text{AgNO}_3$  (Sigma), 0,2 g aminoetanol (Aldrich) ve 15 mL etanol ile hazırlanan çözelti, damla damla ilave edilmiştir. Sonrasında, çözelti 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmış ve çözeltiye CdS nanopartikülü hazırlamak için kullanılan yöntem aynen uygulanmıştır. Sonuçta kahverengi-siyah katı partiküller elde edilmiştir.

## 2.4. MO boyasının fotokatalitik degradasyon çalışmaları (Photocatalytic degradation studies of MO dye)

Hazırlanan partiküller katalizör olarak kullanılmış ve metil oranj (MO, Carlo Erba) boya çözeltisinin fotokatalitik degradasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. MO boyasının kimyasal formülü Şekil 1'de verilmiştir. Fotodegradasyon çalışmalarında ışık kaynağı olarak 300-600 nm dalga boyu aralığında UV ve görünür bölgede ışık yayan Osram® ultra-vitalux lamba (300 W) kullanılmıştır [39]. Hazırlanan partiküllerden 0,05 g ayrı ayrı şişelere tartılarak üzerlerine 80 mL MO boya çözeltisi (5 ppm) ilave edilmiştir. Numuneler, 4 saat boyunca UV ve görünür bölgede ışığa maruz bırakılmış, sonrasında örnek 10 dakika boyunca 10000 rpm de santrifüj edilmiş ve üst faz UV-vis spektrofotometresi ile 464 nm dalga boyunda analiz edilmiştir. Elde edilen absorbans değerleri ile Eşitlik 1 kullanılarak katalizörlerin MO boyasını degradasyon yüzdeleri hesaplanmıştır:

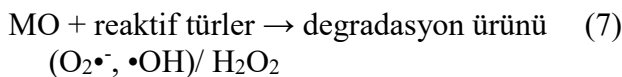
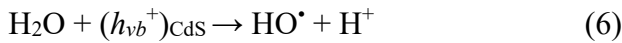
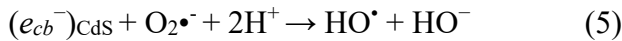
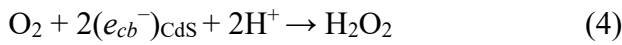
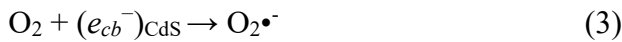
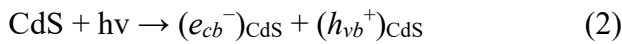
$$\% \text{ Degradasyon} = \frac{(A_0 - A_s)}{A_0} \times \% 100 \quad (1)$$

Burada,  $A_0$ ; MO boya çözeltisinin başlangıç absorbansı,  $A_s$ ; ise boya çözeltisinin ölçülen son absorbans değeridir.



Şekil 1. MO boyasının kimyasal formülü (Chemical formula of MO dye)

CdS partiküllerinin varlığında ışık ile birlikte boyanın degradasyon mekanizması Kaur ve Nagaraja tarafından aşağıdaki şekilde önerilmiştir [40]:



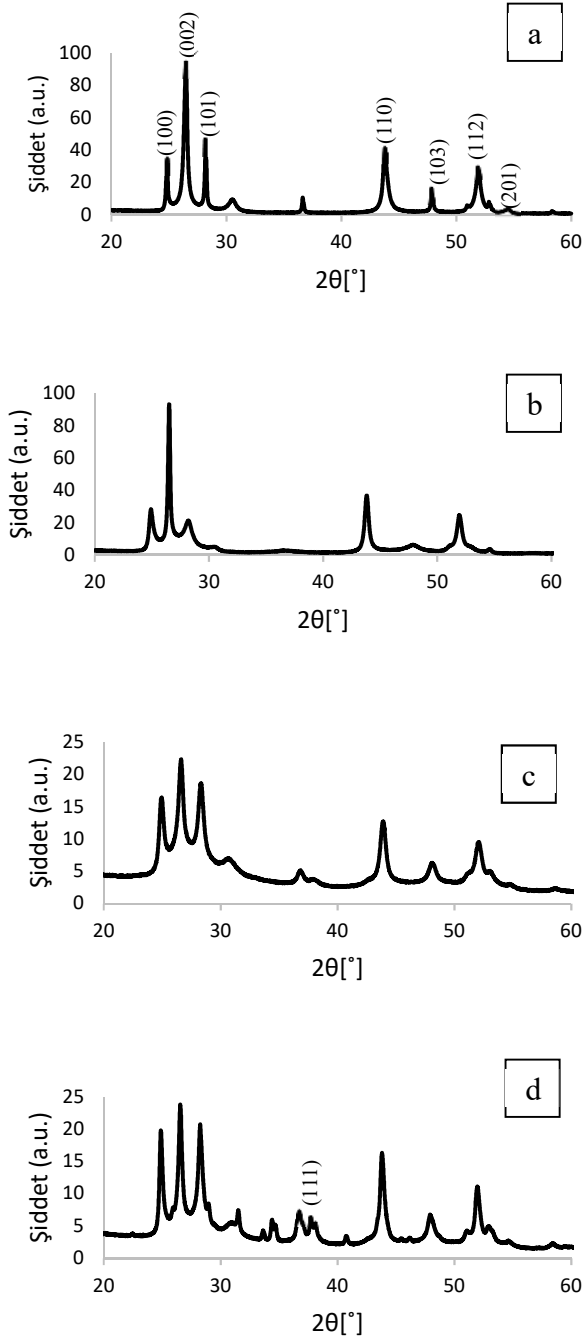
$\text{HO}^{\bullet}$  ve süperoksitler gibi aktif oksijen türleri fotokatalitik degradasyonda anahtar aktif ara maddelerdir. İlk olarak, partiküllerin bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip fotonlar partiküllerin yüzeyi üzerinde emilir. Bu sırada, valans bandından (vb) iletim bandına (cb) elektronları yükseltip, valans band kenarında pozitif boşluk ( $h_{vb}^+$ )<sub>CdS</sub> oluşturur ve partiküllerin iletim bandındaki elektronu ( $e_{cb}^-$ )<sub>CdS</sub> üretir (Eşitlik 2). Bu şekilde elektron-boşluk çifti oluşur. Sonra, ışık ile oluşturulan elektron-boşluk çifti, katalizöre (CdS) göç eder ve yüzeyde bulunan türlerle reaksiyona girer (Eşitlik 3-6). Böylece, 3-6 numaralı eşitliklerde gösterildiği gibi üretilen reaktif türler ( $\text{O}_2^{\bullet -}$ ,  $\text{HO}^{\bullet}$ ), parçalanma ürünlerini oluşturmak üzere MO ile reaksiyona girer ve degradasyon gerçekleşir (Eşitlik 7). Fotokataliz süreci sonunda parçalanmış boya,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ve mineral asitlere dönüşmektedir.

## 3. SONUÇ VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

### 3.1. Kristal Yapı Karakterizasyonu (Crystal Structure Characterization)

Toz XRD ölçümleri CdS yapılarının aydınlatılmasında kullanılmıştır. Şekil 2a'da hidrotermal yöntem ile sentezlenen karnabahar tipi CdS mikroküresinin XRD deseni verilmiştir. CdS numunesinin XRD desenlerinde  $2\theta=24,82^\circ$ ,  $26,47^\circ$ ,  $28,17^\circ$ ,  $43,89^\circ$ ,  $47,73^\circ$ ,  $52,08^\circ$  ve  $55,12^\circ$  tepe konumları sırasıyla (100), (002), (101), (110), (103), (112) ve (201) düzlemlerine karşılık gelmekte ve CdS mikrokürelerinin hekzagonal yapıda olduğu belirlenmektedir [41].

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen CdS nanoçiçek yapılarının toz X-ışını kırınımı ölçümleri benzer şekilde incelendiğinde, desenlerin hekzagonal CdS yapısında olduğu ortaya konmaktadır (Bakınız Şekil 2b). Sol-jel yöntemi ile sentezlenen CdS nanopartiküllerinin XRD kırınım desenleri de diğerleri ile benzerlik göstermektedir (Şekil 2c). Ancak sol-jel yöntemi ile sentezlenen diğer bir partikül olan Ag/CdS nanopartiküllerinin XRD kırınım deseninde ise diğer desenlerden farklı olarak Ag partiküllerine ait  $2\theta=38,18^\circ$  tepe konumunda (111) düzlemine karşılık gelen bir pik göze çarpmaktadır (Şekil 2d). Yapılan değerlendirmelerde kristal yapıların hekzagonal olduğu görülmüştür.



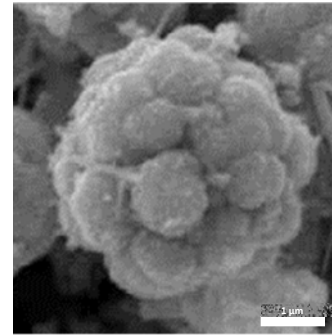
Şekil 2. a) K-CdS, b) CdS-NÇ, c) CdS ve d) Ag/CdS yapılarının XRD veri sonuçları (XRD data results of a) K-CdS, b) CdS-NÇ, c) CdS and d) Ag/CdS structures)

### 3.2. Morfoloji çalışmaları (Morphology studies)

#### 3.2.1. CdS yapılarının SEM analizleri (SEM analyzes of CdS structures)

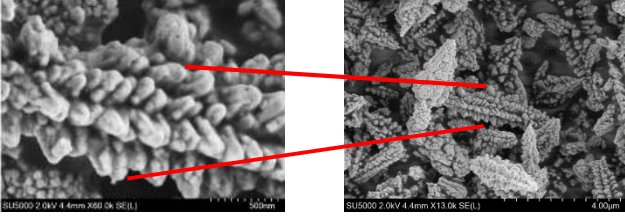
CdS yapılarının morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskop cihazı (SEM) ile yapılmıştır. Şekil 3'te, TAA,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve PEG'in hidrotermal reaksiyonu ile 10 saat  $180^\circ\text{C}$  hazırlanmış CdS örneğinin SEM görüntüsüdür. CdS örneğinin karnabahar benzeri morfolojide

olduğu ve yaklaşık  $4\ \mu\text{m}$  boyutunda olduğu açıkça görülmektedir. Aslında her bir mikroküre binlerce nanokristalin birleşmesinden oluşmaktadır. CdS mikrokürelerinin karnabahar benzeri morfolojide oluşma mekanizması şu şekilde olduğu düşünülmektedir. PEG çözeltisi,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  çözeltisine eklendiğinde metal iyonları iyonik olmayan PEG sürfaktant yüzeyine kolayca adsorbe olabilmektedir. Bunun nedeni, PEG'in moleküler zincirlerindeki aktive olmuş oksijenler ile metal iyonları arasında kuvvetli etkileşim olmasıdır. PEG'lerin uzun zincirli ve esnek yapıda olmaları nedeniyle, su içerisinde hidrojen bağı etkisiyle  $\text{Cd}^{2+}$ -PEG kompleksi, polimer- $\text{Cd}^{2+}$  kompleks küresel agregatlarının ağ yapısını oluşturabilirler. Küresel agregatların  $\text{Cd}^{2+}$ -kaplanmış kompleksleri oluşur ve CdS nanokristallerinin oluşması için çekirdeklenme merkezi olarak görev alır. Çözelti içerisinde tiyoasetamid konsantrasyonu yeteri kadar yüksek olduğunda, tiyoasetamitten daha fazla  $\text{H}_2\text{S}$  bozunabilecek ve fazla miktarda  $\text{S}^{2-}$  iyonları salınacaktır. CdS nanokristalleri çekirdek oluşturur ve  $\text{Cd}^{2+}$ -kaplanmış komplekslerinin yüzeyine mineralize olurlar. Sonuç olarak CdS nanokristallerinden mikrokürelerinin oluşmasıyla karnabahar tipi yapılar oluşur [17].



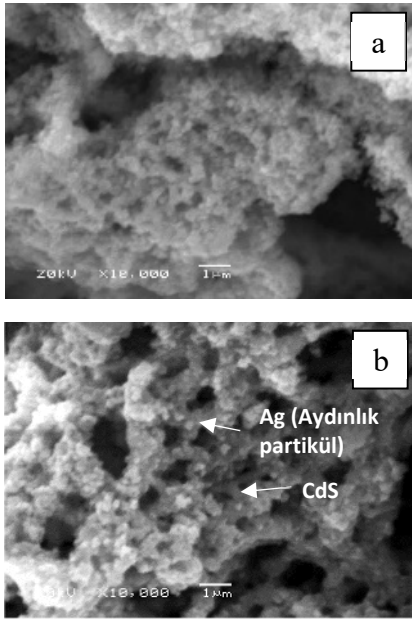
Şekil 3. Hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmış K-CdS mikrokürelerinin SEM görüntüsü (SEM image of K-CdS microspheres prepared by hydrothermal synthesis)

Şekil 4'de hidrotermal yöntem ile sentezlenen CdS nanoçiçek yapılarının SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüde, elde edilen CdS-NÇ yapısının nanoçiçek formunda olduğu açıkça görülmektedir. Oluşan her bir yapının yaklaşık  $4\ \mu\text{m}$  uzunluğunda olduğu ve her bir parçanın üzerinde kristal yapıların olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmış CdS-NC mikroyapının SEM görüntüsü (SEM image of CdS-NC microstructure prepared by hydrothermal synthesis)

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen CdS ve Ag/CdS partiküllerinin yüzey morfolojileri SEM analizleri ile incelenmiştir (Şekil 5a ve 5b). Analizlerde her iki partikülünde yaklaşık 200 nm çapında küresel oldukları görülmüştür. Şekil 5a'da görülen CdS nanopartiküller, Şekil 5b ile karşılaştırıldığında, aydınlık spotlar CdS üzerine Ag'nin iyi bir şekilde katkılındığını göstermektedir [42]. Bu aydınlık spotlar, sadece CdS partiküllerini içeren Şekil 5a'de görülmemektedir. Partiküller küresel ve düzgün bir şekilde eşit olarak dağılmıştır. Makro düzeyde yüzey düzgünlüğü gözlemlenmiştir. Görsel olarak incelendiğinde CdS yüzeyinin büyük bir kısmı gümüş ile kaplanmıştır.



Şekil 5. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış a) CdS ve b) Ag/CdS nanopartiküllerinin SEM görüntüleri (SEM images of CdS and Ag/CdS nanoparticles prepared by sol-gel method)

### 3.2.2. EDX analizleri (EDX analyzes)

CdS örneklerinin elemental analizleri, EDX ile yapılmış ve CdS partiküllerinin tipik spektrumları Şekil 6 a-d'de verilmiştir. Sadece CdS partiküllerini içeren numuneler için kaydedilen EDX spektrumları benzerdir, bu da tüm

numunelerin aynı kompozisyona sahip olduğunu gösterir (Şekil 6 a-c). Analiz, numunede bulunan Cd ve S'den başka element bulunmadığını doğrulamıştır. Tipik EDX spektrumlarında, kadmiyum  $L_{\alpha 1}$  (3,16 keV),  $L_{\beta 1}$  (3,37 keV) ve  $L_{\beta 2}$  (3,56 keV)'ye karşılık gelen 3 ila 4 keV arasındaki üç yoğun pik görüntülenmiştir. Buna ek olarak 2,3 keV'de bir kükürt  $K_{\alpha 1}$  piki, CdS mikrokürelerinin temel bileşenlerine karşılık gelir [17]. Şekil 6d'de sentezlenen Ag/CdS nanopartiküllerin yüzey analizi elemental analizi ve değerlendirilmesi için de EDX analizi kullanılmıştır. Cd, S ve Ag elementlerinin ağırlık yüzdeleri sırasıyla % 79,39, % 13,35 ve % 7,26 olarak bulunmuştur. Analiz, kadmiyum ve sülfürün yanı sıra gümüşün varlığını da ortaya koymaktadır (Şekil 6d).

Floresans ölçümleri ile de CdS numunelerinin enerji bant aralıkları (Eg) belirlenmiştir. Ölçümler sonucunda, K-CdS'nin maksimum floresan absorpsiyonu 507 nm'de, 2,32 eV'lik bir optik bant aralığına karşılık geldiği görülmüştür. Bu değer CdS-NC numunesi için 2,54 eV (492 nm'de) olduğu belirlenmiştir.

CdS, diğer yarı iletken fotokatalizör materyaller ile karşılaştırıldığında zayıf bir fotokatalitik performans göstermektedir. Katalizör kapasitesini arttırmak için, CdS, Ag metali ile modifiye edilmiş ve Ag/CdS nanopartikülleri fotokatalitik performansı arttırmak için sentezlenmiştir. Ag metalinin eklenmesi, enerji bant aralığının azalmasına ve malzemenin fotokatalitik özelliğinin geliştirilmesini sağlayacaktır [42]. Floresans ölçümleri sırasında CdS ve Ag/CdS numunelerinin bant aralıkları sırasıyla 2,30 (480 nm'de) ve 2,24 ev (505 nm'de) olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, Ag eklenmesi ile enerji bant aralığının düştüğünü desteklemektedir.

### 3.3. MO boyasının fotokatalitik degradasyonu (Photocatalytic degradation of MO dye)

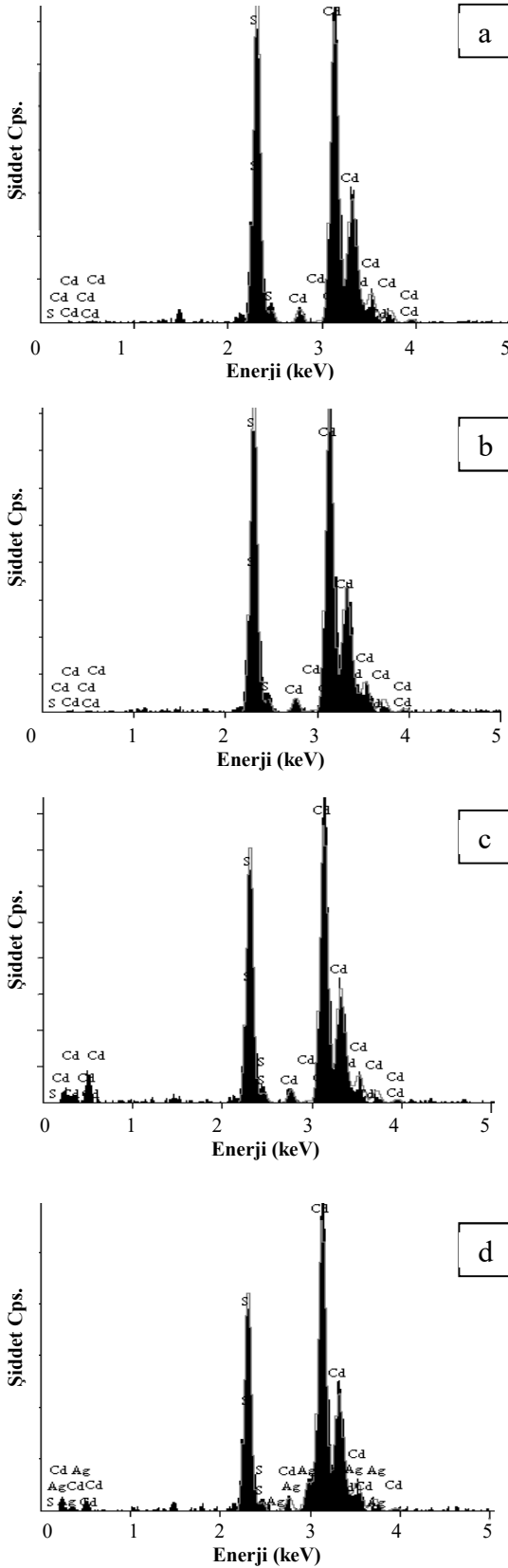
İlk olarak, 5 ppm derişimde MO boya çözeltisi hazırlanmıştır. 0,05 g K-CdS, CdS-NC, CdS ve Ag/CdS partiküller ayrı ayrı tartılarak 80 mL MO boya çözeltisi içeren şişelere eklenmiştir. Partiküller 4 saat boyunca karanlık bir ortamda UV ve görünür bölgede ışık kaynağına maruz bırakılmıştır. Bu periyodun sonunda partiküller MO boyasının fotokatalitik olarak degradasyona uğramasını sağlamıştır. UV-vis spektrofotometresi kullanarak fotokatalitik parçalanma sonrasında MO boyası için spesifik olan maksimum absorpsiyon yaptığı 464 nm dalga



boyunda çözeltilerin absorpsanları ölçülmüştür. Eşitlik 1 kullanılarak ölçülen absorpsan değerleri yardımıyla katalizörlerin % degradasyon değerleri hesaplanarak Tablo 1’de verilmiştir.

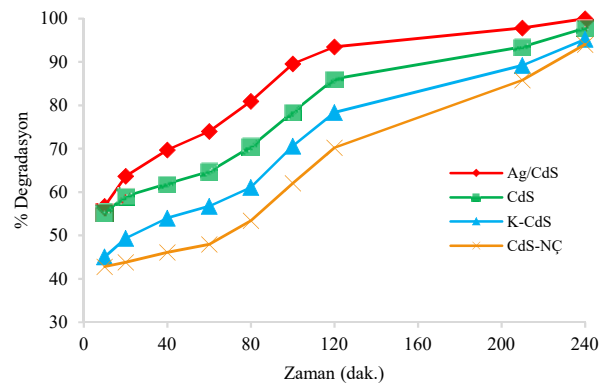
Tablo 1. CdS yapılarının fotokatalitik degradasyon çalışmalarından kullanılmasından sonra hesaplanan % degradasyon değerleri (% degradation values calculated after using CdS structures in photocatalytic degradation studies)

Partikül Kodu	% Degradasyon
K-CdS mikroküre	95,13
CdS-NÇ mikroyapı	94,29
CdS nanopartikül	98,40
Ag/CdS nanopartikül	100,00



Şekil 6. a) K-CdS, b) CdS-NÇ, c) CdS ve d) Ag/CdS yapılarının EDX analiz sonuçları (EDX analysis results of a) K-CdS, b) CdS-NÇ, c) CdS and d) Ag/CdS structures)

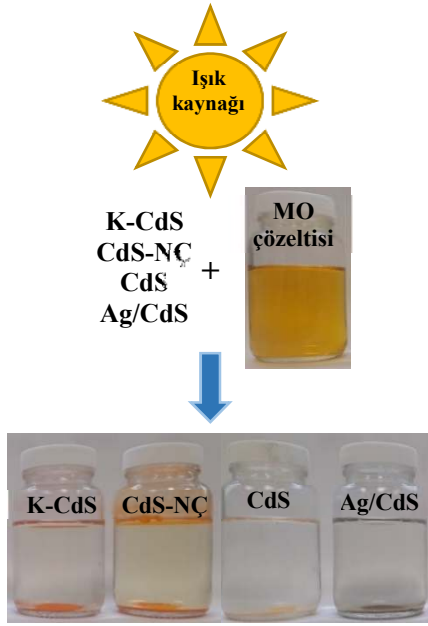
K-CdS, CdS-NÇ, CdS ve Ag/CdS partiküllerinin MO boyasını fotokatalitik degradasyonu çalışılırken, ortamdan çeşitli zaman aralıklarında numune alınarak UV-vis spektrofotometresi ile analiz edilmiş ve analiz sonuçları kullanılarak % degradasyon değerleri hesaplanmıştır (Eşitlik 1). Hesaplanan değerler yardımıyla her partikül için zamana karşı degradasyon yüzdesi grafikleri çizilmiştir. Şekil 7’de verilen grafiğe bakıldığında 4 saat sonunda en iyi sonucun Ag katkılanmış CdS partikülüne ait olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra diğer üç partikülde boyanın fotokatalitik olarak parçalanmasında oldukça iyi sonuçlar ortaya koymuştur. Bütün partiküller MO boyasını zaman arttıkça hızlı bir şekilde de parçaladığı grafikte açıkça görülmektedir.



Şekil 7. Metil oranj boyasının fotokatalitik degradasyonuna ait zamana karşı degradasyon yüzdesi grafiği (Percent degradation versus time graph for photocatalytic degradation of MO dye)

Şekil 8’de bu süreç şematize edilerek özetlenmiştir. Çözeltilere bakıldığında boyanın fotokatalitik olarak parçalandığı ve renk gideriminin oldukça iyi olduğu gözlenmiştir. Yapılan hesaplamalarda bunu destekler niteliktedir. Partikül boyutu küçüldükçe ve enerji band aralığı azaldıkça boya degradasyon yüzdeleri

de artmıştır (Tablo 1). CdS nanopartikülü boyayı % 98,40 oranında degradasyona uğrattırken aynı şartlar altında Ag katkılanmış olan Ag/CdS nanopartikülü boyayı % 100 oranında degradasyona uğratmıştır. Bu sonuca göre Ag ile katkılanma işlemi sonrasında CdS' in fotokatalitik performansı artmıştır. Elde edilen sonuçlar sentezlenen bu partiküllerin atık su uygulamalarında potansiyel kullanımları olabileceğini göstermektedir.



Şekil 8. MO boyasının CdS yapıları ile fotokatalitik parçalanma sürecinin şematik gösterimi (Schematic representation of the photocatalytic degradation process of MO dye by CdS structures)

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

CdS içeren dört farklı yapı, hidrotermal sentez yöntemi ve sol-jel yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Bu yapıların farklı boyutlarda ve morfolojilerde olduğu belirlenmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen nanoyapıların (K-CdS ve CdS-NÇ) karnabahar benzeri ve nanoçiçek yapılarında olduğu görülmüştür. CdS ve Ag/CdS yapıları ise çapları yaklaşık 200 nm olan küresel nanopartiküller olduğu belirlenmiştir. XRD sonuçları bu partiküllerin hegzagonal kristal yapısında olduğunu ortaya koymuştur. Enerji band aralıkları belirlenen bu partiküller MO boyasının fotodegradasyonunda kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. UV-vis spektrofotometresi, CdS partiküllerinin boya degradasyon yüzdesi değerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. En iyi sonuç Ag katkılanmış CdS numunesinde elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar

bu partiküllerin başka boyaların fotodegradasyonunda da kullanılabileceğini ve atık su uygulamalarında potansiyel kullanımları olabileceğini göstermektedir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi tarafından desteklenen ESOGÜ BAP-2016/19D18 nolu proje kapsamında yapılmıştır. Finansal desteğinden dolayı Eskişehir Osmangazi Üniversitesine, ayrıca değerli görüş ve bilgilerinden yararlandığım Prof. Dr. Vural Bütün'e teşekkür ederim.

#### KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] G. Schmid, "Nanoparticles: From Theory to Application," *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Wiley-VCH, 2004.
- [2] J. D. Olson, G. P. Gray, and S. A. Carter, "Optimizing hybrid photovoltaics through annealing and ligand choice," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 519-523, 2009.
- [3] J. K. Jaiswal, *et al.*, "Use of quantum dots for live cell imaging," *Nat Meth*, vol. 1, no. 1, pp. 73-78, 2004.
- [4] W. K. Bae, *et al.*, "Deep blue light-emitting diodes based on Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S@ZnS quantum dots," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 7, pp. 1-4 2009.
- [5] M. Achermann, *et al.*, "Energy-transfer pumping of semiconductor nanocrystals using an epitaxial quantum well," *Nature*, vol. 429, no. 6992, pp. 642-646, 2004.
- [6] I. Gur, *et al.*, "Air-Stable All-Inorganic Nanocrystal Solar Cells Processed from Solution," *Science*, vol. 310, no. 5747, pp. 462-465, 2005.
- [7] B. Rostirolla, *et al.*, "Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the optical and structural properties of PPV thin films converted at low temperatures," *Express Polymer Letters*, vol. 7, no. 8, pp. 716-721, 2013.
- [8] S. Sonawane, *et al.*, "Ultrasound-Assisted Preparation of Semiconductor/Polymer Photoanodes and Their Photoelectrochemical Properties," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 11, pp. 5148-5153, 2010.
- [9] Y. Y. Huang, *et al.*, "Photochemical preparation of CdS hollow microspheres at room temperature and their use in visible-light photocatalysis," *Journal of Solid State*



- Chemistry*, vol. 184, no. 3, pp. 644-648, 2011.
- [10] M. Zubair, *et al.*, "Fabrication of CdSe/ZnS quantum dots thin film by electrohydrodynamics atomization technique for solution based flexible hybrid OLED applicatio," *Chemical Engineering Journal*, vol. 253, pp. 325-331, 2014.
- [11] S. H. Mousavi, *et al.*, "Formation and properties of cadmium sulfide buffer layer for CIGS solar cells grown using hot plate bath deposition," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, no. 6, pp. 2786-2794, 2014.
- [12] G. Shen, *et al.*, "Synthesis of Single-Crystal CdS Microbelts Using a Modified Thermal Evaporation Method and Their Photoluminescence," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 19, pp. 9294-9298, 2005.
- [13] C. M. Yan, *et al.*, "Synthesis of Aqueous CdTe/CdS/ZnS Core/shell/shell Quantum Dots by a Chemical Aerosol Flow Method," *Nanoscale Research Letters*, vol. 5, no. 1, pp. 189-194, 2010.
- [14] Y. J. Chang, *et al.*, "Growth, characterization and application of CdS thin films deposited by chemical bath deposition," *Surface and Interface Analysis*, vol. 37, no. 4, pp. 398-405, 2005.
- [15] A. Ingale, and K.C. Rustagi, "Raman spectra of semiconductor nanoparticles: Disorder-activated phonons," *Physical Review B*, vol. 58, no. 11, pp. 7197-7204, 1998.
- [16] E. Repo, *et al.*, "Photocatalytic degradation of dyes by CdS microspheres under near UV and blue LED radiation," *Separation and Purification Technology*, vol. 120, pp. 206-214, 2013.
- [17] S. Rengaraj, *et al.*, "Cauliflower-like CdS Microspheres Composed of Nanocrystals and Their Physicochemical Properties," *Langmuir*, vol. 27, no. 1, pp. 352-358, 2011.
- [18] S. Singh, and N. Khare, "Reduced graphene oxide coupled CdS/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ternary nanohybrid with enhanced photocatalytic activity and stability: a potential role of reduced graphene oxide as a visible light responsive photosensitizer," *Rsc Advances*, vol. 5, no. 117, pp. 96562-96572, 2015.
- [19] L. F. F. F. Goncalves, *et al.*, "Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid materials prepared by sol-gel and containing CdS nanoparticles prepared by a colloidal method using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 71, no. 1, pp. 69-78, 2014.
- [20] M. Sharma, and S.K. Tripathi, "Optical and electrical properties of polyvinyl alcohol doped CdS nanoparticles prepared by sol-gel method," *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, vol. 26, no. 5, pp. 2760-2768, 2015.
- [21] L. F. F. F. Goncalves, *et al.*, "One-pot synthesis of CdS nanoparticles exhibiting quantum size effect prepared within a sol-gel derived ureasilicate matrix," *Optical Materials*, vol. 36, no. 2, pp. 186-190, 2013.
- [22] M. K. Son, *et al.*, "Improved performance of CdS and dye co-sensitized solar cell using a TiO<sub>2</sub> sol-gel solution," *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, vol. 211, no. 8, pp. 1726-1731, 2014.
- [23] Munirah, *et al.*, "Spectroscopic studies of sol-gel grown CdS nanocrystalline thin films for optoelectronic devices," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 16, no. 6, pp. 1894-1898, 2013.
- [24] M. Thambidurai, *et al.*, "Development of Mathematical Model for Prediction and Optimization of Particle Size in Nanocrystalline CdS Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating Method," *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, vol. 41, no. 6, pp. 1338-1345, 2010.
- [25] L. M. L. Ruhana, *et al.*, "Studies on Optical Properties of CdS/ZnO Quantum Dots Prepared by Sol-Gel Method, in Nanomaterials: Synthesis and Characterization," *Advanced Materials Research*, vol. 5, pp. 129-133, 2012.
- [26] N. V. Bondar, *et al.*, "Exciton photoluminescence of ZnSe and CdS quantum dots in borosilicate glasses prepared by the sol-gel method," *Optics and Spectroscopy*, vol. 97, no. 4, pp. 572-579, 2004.
- [27] N. V. Hullavarad, and S.S. Hullavarad, "Synthesis and characterization of monodispersed CdS nanoparticles in SiO<sub>2</sub> fibers by sol-gel method," *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, vol. 5, no. 4, pp. 156-163, 2007.
- [28] T. Fujii, *et al.*, "Influence of the naphthalene derivative on the luminescence properties of

- CdS particles prepared by the sol-gel method,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 73, no. 4, pp. 809-813, 2000.
- [29] T. Morita, “Piezoelectric Materials Synthesized by the Hydrothermal Method and Their Applications,” *Materials*, vol. 3, no. 12, pp. 5236-5245, 2010.
- [30] M. A. Farrukh, H.B. Teck, and R. Adnan, “Surfactant-controlled aqueous synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods,” *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 34, no. 4, pp. 537-550, 2010.
- [31] T. Morita, *et al.*, “Single process to deposit lead zirconate titanate (PZT) thin film by a hydrothermal method,” *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, vol. 36, no. 5b, pp. 2998-2999, 1997.
- [32] A. T. Chien, J. S. Speck, and F. F. Lange, “Hydrothermal synthesis of heteroepitaxial Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> thin films at 90-150 degrees C,” *Journal of Materials Research*, vol. 12, no. 5, pp. 1176-1178, 1997.
- [33] K. Kajiyoshi, Y. Sakabe, and M. Yoshimura, “Electrical properties of BaTiO<sub>3</sub> thin film grown by the hydrothermal-electrochemical method,” *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, vol. 36, no. 3a, pp. 1209-1215, 1997.
- [34] X. Yan, *et al.*, “Hydrothermal synthesis of CdS/CoWO<sub>4</sub> heterojunctions with enhanced visible light properties toward organic pollutants degradation,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 7, pp. 5388-5395, 2017.
- [35] H. L. Hu, *et al.*, “Preparation of p-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/n-CdS by Hydrothermal Method and Its Photocatalytic Hydrogen Production Activity,” *Acta Physico-Chimica Sinica*, vol. 33, no. 3, pp. 590-601, 2017.
- [36] N. E. Fard, and R. Fazaeli, “A Novel Kinetic Approach for Photocatalytic Degradation of Azo Dye with CdS and Ag/CdS Nanoparticles Fixed on a Cement Bed in a Continuous-Flow Photoreactor,” *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 48, no. 11, pp. 691-701, 2016.
- [37] M. A. Behnajady, *et al.*, “Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO<sub>2</sub> on glass plates,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 127, no. 1-3, pp. 167-176, 2007.
- [38] C. Yu, *et al.*, “Design and fabrication of microsphere photocatalysts for environmental purification and energy conversion,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 287, pp. 117-129, 2016.
- [39] Y. Xu, *et al.*, “Simple synthesis of ZnO nanoflowers and its photocatalytic performances toward the photodegradation of metamitron,” *Materials Research Bulletin*, vol. 76, pp. 235-239, 2016.
- [40] M. Kaur, and C. M. Nagaraja, “Template-free syntheses of CdS microspheres composed of ultrasmall nanocrystals and their photocatalytic study,” *RSC Advances*, vol. 4, pp.18257-18263, 2014.
- [41] S. Sharma, S. Singh, and N. Khare, “Synthesis of polyaniline/CdS (nanoflowers and nanorods) nanocomposites: a comparative study towards enhanced photocatalytic activity for degradation of organic dye,” *Colloid and Polymer Science*, vol. 294, no. 5, pp. 917-926, 2016.
- [42] N. E. Fard, R. Fazaeli, and R. Ghiasi, “Band Gap Energies and Photocatalytic Properties of CdS and Ag/CdS Nanoparticles for Azo Dye Degradation,” *Chemical Engineering & Technology*, vol. 39, no. 1, pp. 149-157, 2016.