



T.C.  
KAHRAMANMARAŞ İSTİKLAL ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ KATKILI  $CEO_2$   
BİLEŞİKLERİNİN MULTİFONKSİYONEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FETTAH ELMAS

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. HANDAN ÖZLÜ TORUN

2023

T.C.  
KAHRAMANMARAŞ İSTİKLAL ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ KATKILI  $CEO_2$   
BİLEŞİKLERİNİN MULTİFONKSİYONEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FETTAH ELMAS

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

KAHRAMANMARAŞ 2023

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

FETTAH ELMAS

Bu çalışma Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi tarafından 2022/1-3 LTP Kodlu Proje ile desteklenmiştir.

Proje No: 2022/1-3 LTP

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

# NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ KATKILI CE02 BİLEŞİKLERİNİN MULTİFONKSİYONEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

FETTAH ELMAS

## ÖZET

Seryum dioksit ve katkıli bileşikleri fotokataliz, yakıt hücresi, elektrokimyasal ve antibakteriyel gibi tüm alanlarda iyi özellikler gösteren multifonksiyonel bileşik sınıfındadır. Son zamanlarda araştırmacılar, görünür ışığa tepki veren ve dar bir bant aralığına sahip olan fotokatalist malzemeler geliştirmeye yönelik araştırmaları dikkat çekmektedir. Fotokatalist bileşikler, sentetik boyar maddelerin sebep olduğu su kirliliğinin arıtımında çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada lantanit grubu elementlerinin CeO<sub>2</sub> bileşiğinin fotokimyasal özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, katkısız CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>:0.1Nd ve CeO<sub>2</sub>:0.05Nd0.05M (Dy, Sm, Tb) bileşikleri, yarı işlem oda sıcaklığı (SPRT) yöntemiyle sentezlenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında x-ışını toz difraktometresi (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Raman, ultraviyole-görünür spektroskopisi (UV-vis), ve empedans spektroskopisi (PL) kullanılmıştır. Kübik kristal yapı elde edilmiştir. İkinci faz, 0.05 Tb katkı ile gözlenmiş, diğer bileşiklerde kübik kristal yapı elde edilmiştir. En düşük optik bant aralığı olarak CeO<sub>2</sub>:0.1Nd bileşiğinde 2.60 eV hesaplanmıştır. Görünür ışık ışınması altında toksik organik kirleticiler olan metilen blue, malahit yeşili, rodamin-B boyar maddelerin fotokatalitik indirgenmesi için kullanılmıştır. Sentezlenen fotokatalizörler arasında, organik kirleticilerin moleküler boyutu artıka fotokatalitik etkinliğin düştüğü gözlenmiştir. En yüksek katalitik verim, metilen mavisi için CeO<sub>2</sub>:0.1Nd bileşiği için % 82 olarak hesaplanmıştır. Yapılan iletkenlik ölçümlerinde yalnızca CeO<sub>2</sub>:0.1Nd ölçülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Multifonksiyonel bileşikler, fotokatalitik, iletkenlik

Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Eylül/2023

Danışman: Doç. Dr. Handan ÖZLÜ TORUN  
Sayfa Sayısı: 69

**INVESTIGATION OF PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF CeO<sub>2</sub>:0.1Nd AND  
CeO<sub>2</sub>:0.05Nd0.05 M (M: Dy, Sm, Tb)**

**(M.Sc. THESIS)**

**FETTAH ELMAS**

**ABSTRACT**

Cerium oxide and its doped compounds are multifunctional compounds with good properties in all areas, such as photocatalysis, fuel cell, electrochemical and antibacterial. Recently, researchers have attracted attention to developing photocatalyst materials that respond to visible light and have a narrow band gap. Photocatalyst compounds are vital in treating water pollution caused by synthetic dyestuffs. This study investigated the photochemical and conductivity properties that change with the contribution of lanthanide group elements to the CeO<sub>2</sub> compound. For this purpose, unadulterated CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>:0.1Nd and CeO<sub>2</sub>:0.05Nd0.05 M(Dy, Sm, Tb) compounds were synthesized by the semi-process room temperature (SPRT) method. In characterization studies, X-ray powder diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman, ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), and impedance spectroscopy were used. A cubic crystal structure was obtained. The secondary phase was observed with an additive of 0.05 Tb. The cubic crystal structure was obtained in other compounds. The lowest optical band gap was calculated as 2.60 eV in the CeO<sub>2</sub>:0.1Nd compound. It was used for photocatalytic reduction of toxic organic pollutants methylene blue, malachite green, and rhodamine-B dyes under visible light irradiation. Among the synthesized photocatalysts, it was observed that the photocatalytic efficiency decreased as the molecular size of organic pollutants increased. The highest catalytic efficiency was 82% for the CeO<sub>2</sub>:0.1Nd compound for methylene blue. In the conductivity measurements, only CeO<sub>2</sub>:0.1Nd was known.

**Keywords:** Multifunctional compounds, photocatalytic, conductivity

Kahramanmaraş İstiklal University  
Graduate School of Education  
Department of Materials Science and Engineering, December/2023

Supervisor: Assist. Doç. Dr. Handan Özlü Torun  
Page Number: 69

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, yardımlarını esirgemeyen ve her zaman kendisinden ilham aldığım çok değerli hocam Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı öğretim üyesi Doç. Dr. Handan ÖZLÜ TORUN'a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarımda fikirlerinden faydalandığım çok değerli hocam Doç.Dr. Süleyman KERLİ'ye teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarımda her zaman yanımda olan Rabia KIRKGEÇİT'e teşekkürlerimi sunarım. Katılımlarından dolayı değerli jüri üyeleri Dr.Öğr. Üyesi Ayhan ZIBA ve Dr.Öğr. Üyesi Hakan YAYKAŞLI hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Çalışmanın iletkenlik ölçümlerinde yardımcı olan Niğde Ömer Halis Üniversitesi Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım. Yine çalışmaların pres ve yüksek sıcaklık işlemlerinde yardımcı olan Mersin Üniversitesi çalışanı Dr. Şenel ÇOBANER'e teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak yüksek lisans eğitimim boyunca bana değerli zamanlarını veren ve beni sabırla bekleyen çocuklarıma ve çocukluk hayalim olan mühendisliği okumam ve devamında da yüksek lisans yapmam konusunda her daim beni motive eden, bana inanan, her koşulda beni destekleyen ve koşulsuz seven sevgilim, eşim Fatma AVCIOĞLU ELMAS'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı maddi olarak destekleyen Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne de (Proje No: **2022/1-3 LTP**) ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Fettah ELMAS

# İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Fotokatalizörler: Çok İşlevli Uygulamalar için Işıktan Yararlanma	3
1.2. Çevresel İyileştirme	6
1.2.1. Kirletici fotodegradasyon	6
1.2.2. Su Arıtma ve Dezenfeksiyon	6
1.3. Enerji Dönüşümü	7
1.3.1. Fotokatalitik Su Ayrıştırma	7
1.3.2. Fotokatalitik Karbon Dioksit Azaltma	8
1.4. Organik Sentezde Fotokataliz	9
1.5. Seramik Elektrolit: Seryum Oksit (CeO <sub>2</sub> ) İçindeki Uygulaması	10
1.5.1. CeO <sub>2</sub> 'nin Elektriksel İletkenliği	12
1.5.2. CeO <sub>2</sub> 'de Elektriksel İletkenlik Mekanizmaları	13
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR/LİTERATÜR ÖZETİ	19
2.1. XRD Analizi	20
2.1.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi	20
2.2. Nadir Toprak Elementleri Katkılı CeO <sub>2</sub> Bileşiklerinin Karakterizasyonu	20
2.2.1. Nadir Toprak Elementi Katkılı Çok İşlevli CeO <sub>2</sub> Bileşikleri	21
2.3. Değiştirilmiş Elektrik İletkenliği	22
2.4. Fourier Transform-Raman (FT-IR) Spektroskopisi	23
2.5. UV-VIS Spektroskopisi	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM	30
3.1. Toz numunelerin sentezi	30
3.2. Metod	32
3.3. Farklı boyar maddelerin (MG, MB, RhB) fotokatalitik degradasyon çalışmaları	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. XRD	37

4.2. Raman	38
4.3.FT-IR	39
4.4. Optik Özellikler	40
4.5. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	51
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	68



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Yarı proses oda sıcaklığı sentezi için akış şeması.....	30
Şekil 3.2. Numunelerin tartımı ve şampuan kıvamı alımı .....	31
Şekil 3.3. Numunelerin santrifüjleme işlemine tabi olması .....	31
Şekil 3.4. Numunelerin santrifüjleme işlemi sonrası süzülmesi.....	32
Şekil 3.5. Kurutmadan sonra krozelerde 600 °C 180 dk ısıl işlem .....	32
Şekil 3.6. Ultraviyole ışınımı altında MG, MB, RhB boyaların foto-reaktörün şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.7. Ultraviyole ışınım cihazının altında, ışık verilmeden önce foto-reaktörde numunelerin gösterimleri .....	34
Şekil 3.8. Ultraviyole ışınımı altında foto-reaktörde numunelerin gösterimleri .....	34
Şekil 3.9. Ultrasonik banyolama ve santrifüj cihazı .....	35
Şekil 3.10. Yapılan işlemlerin ve amacının akış şeması .....	36
Şekil 4.1. Saf CeO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> : Nd ve CeO <sub>2</sub> :Nd(M:Dy,Sm,Tb) katı toz bileşiklerin x-ışını kırınımı deseni .....	37
Şekil 4.2. Saf CeO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> : Nd ve CeO <sub>2</sub> :Nd(M:Dy,Sm,Tb) katı toz bileşiklerin Raman Spektrum deseni (a) ve 500-700 nm aralığında Raman spektrum piklerin açılımı (b).....	39
Şekil 4.3. FT-IR spektrumu CeO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> : Nd ve CeO <sub>2</sub> :Nd(M: Dy,Sm,Tb).....	40
Şekil 4.4. (a) Difüzyon spektrumu , (b) UV-Vis. absorpsiyon spektrumları ve (c) CeO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> : Nd ve CeO <sub>2</sub> :Nd(M: Dy,Sm,Tb)'nin enerji bant aralığı spektrumları.....	41
Şekil 4.5. Boyar madde molekül yapıları a)Metilen blue(Hui ve ark. 2015) b) malahit yeşili (Hossain ve ark. 2016) c)rodamin B(Oyekanmi ve ark., 2019).....	42
Şekil 4.6. a,c,e sırasıyla parçacıksız metilen mavisi, malahit yeşili ve rodamin b gün ışığı ; b,d,f sırasıyla parçacıksız metilen mavisi, malahit yeşili ve rodamin b simülatör ışığı fotokatalitik bozunma aktivite grafikleri .....	43
Şekil 4.7. Saf CeO <sub>2</sub> nanoparçacığın fotokatalitik bozunma aktivitesi grafikleri; a) metilen mavisi, (b) malahit yeşili ve (c) rodamin b .....	44
Şekil 4.8. Nd- CeO <sub>2</sub> nanoparçacığın fotokatalitik bozunma aktivitesi grafikleri; a) metilen mavisi, (b) malahit yeşili ve (c) rodamin b .....	45

Şekil 4.9. Sm- Nd-CeO <sub>2</sub> nanoparçacığının fotokatalitik bozunma aktivitesi grafikleri; a) metilen mavisi, (b) malahit yeşili ve (c) rodamin b.....	45
Şekil 4.10. Dy- Nd-CeO <sub>2</sub> nanoparçacığının fotokatalitik bozunma aktivitesi grafikleri; a) metilen mavisi, (b) malahit yeşili ve (c) rodamin b.....	46
Şekil 4.11. Tb - Nd-CeO <sub>2</sub> nanoparçacığının fotokatalitik bozunma aktivitesi grafikleri; a) metilen mavisi, (b) malahit yeşili ve (c) rodamin b.....	47
Şekil 4.12. Saf CeO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> : Nd ve CeO <sub>2</sub> :Nd(M: Dy,Sm,Tb) nanoparçacık numuneleri için zamanın bir fonksiyonu olarak MB boya çözeltilerinin renk giderimi, 120 dakika boyunca görünür ve UVA ışık ışınması altında (a), bozunma oranları fotokataliz deneyleri (b) için birinci dereceden kinetik model ve ln(C <sub>0</sub> /C <sub>t</sub> ) - zaman Grafiği (c) kullanılarak hesaplanmıştır .....	49
Şekil 4.13. Saf CeO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> : Nd ve CeO <sub>2</sub> :Nd(M: Dy,Sm,Tb) nanoparçacık numuneleri için zamanın bir fonksiyonu olarak MG boya çözeltilerinin renk giderimi, 120 dakika boyunca görünür ve UVA ışık ışınması altında (a), bozunma hızları fotokataliz deneyleri (b) için birinci dereceden kinetik model ve ln(C <sub>0</sub> /C <sub>t</sub> ) - zaman Grafiği (c) kullanılarak hesaplanmıştır .....	50
Şekil 4.14. 120 dakika boyunca görünür ve UVA ışık ışınması altında saf CeO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> : Nd ve CeO <sub>2</sub> :Nd(M: Dy,Sm,Tb) nanoparçacık numuneleri için zamanın bir fonksiyonu olarak RhB dereceden kinetik model ve ln(C <sub>0</sub> /C <sub>t</sub> ) - zaman Grafiği (c) kullanılarak hesaplanmıştır boya çözeltilerinin renk giderimi (a), bozunma hızları fotokataliz deneyleri (b) için birinci .....	51
Şekil 4.15. Presleme makinesinde preslenme anı .....	52
Şekil 4.16. 375 megapaskal presleme ve 1400 oC 12 saat sinterlenen tabletler .....	52
Şekil 4.17. Gümüş pasta sürülmeden önce (a); gümüş pasta sürüldükten sonra (b) .....	53
Şekil 4.18. İletkenlik ölçüm öncesi hazırlık fotosu .....	53
Şekil 4.19. İletkenlik ölçüm düzeneği.....	54
Şekil 4.20. CN nano parçacık toz malzemenin a) 400 °C, b)450 °C, c) 500 °C, d)550 °C sıcaklıklarda ölçüm sonuçlarının Nyquist eğri grafikleri.....	55
Şekil 4.21. CN nano parçacık toz malzemenin a) 600 °C, b)650 °C, c) 800 °C sıcaklıklarda ölçüm sonuçlarının Nyquist eğri grafikleri .....	56

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Fiziksel özellikler .....	38
Çizelge 4.2. Parçacıklı ve parçacıksız farklı boyar maddelerin fotokatalitik bozunma verimi saf CeO <sub>2</sub> , Nd-CeO <sub>2</sub> ve Nd-CeO <sub>2</sub> ( M: Sm,Dy,Tb) .....	47
Çizelge 4.3. CN nano parçacık toz malzemenin farklı sıcaklıklarda karşılaştırılmalı iletkenlik sonuçları .....	57



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$e^-$	: Elektron
°C	: Santigrat Derece
C	: Karbon
Ce	: Seryum
CeO <sub>2</sub>	: SeryumdiOksit
CO <sub>2</sub>	: Karbondioksit
Dy	: Disporsiyum
Eu	: Öropiyum
FT-IR	: Fourier Transfrom-Raman
g	: Gram
Gd	: Gadolinyum
H	: Hidrojen
H <sub>2</sub>	: Hidrojen Gazı
H <sub>2</sub> O	: Su
K	: Scherrer Sabiti
La	: Lantanyum
MB	: Metilen Mavisi
MG	: Malahit Yeşili
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Nd	: Neodimyum
O <sub>2</sub>	: Oksijen Gazı
OH	: Hidroksil
PL	: Empedans Spektroskopisi
Pr	: Praseodimyum
REE	: Nadir Toprak Elementleri
RhB	: Rodhamin B
Sm	: Samaryum
SOEC	: Katı Oksit Elektroliz Hücreleri

<b>SOFC</b>	: Katı Oksit Yakıt Hücreleri
<b>SPRT</b>	: Yarı İşlem Oda Sıcaklığı
<b>SPRT</b>	: Yarı İşlem Oda Sıcaklığı Sentezi
<b>Tb</b>	: Terbiyum
<b>TiO<sub>2</sub></b>	: Titanyum oksit
<b>UV- VIS</b>	: Ultraviyole Görünür Işık
<b>XRD</b>	: X- Işını difraktometre
<b>Y</b>	: İtriyum
<b>Zr</b>	: Zirkonyum
<b><math>\beta</math></b>	: Kırınım Zirvesinin Yarı Maksimumda Tam Genişliği
<b><math>\theta</math></b>	: Bragg Açısı
<b><math>\lambda</math></b>	: Dalga Boyu

## 1. GİRİŞ

Nadir toprak elementi katkı  $CeO_2$  bileşiklerinin, çok işlevli nitelikleri ve kullanımları vardır. Bu bileşikler, seryumoksit ( $CeO_2$ ) ve nadir toprak elementlerinin özel kombinasyonu nedeniyle kataliz, enerji depolama, katı oksit yakıt hücreleri, sensörler ve çevresel iyileştirme için kullanılabilir (Wu ve ark., 2023). Çok işlevli özelliklerini tam olarak değerlendirmek ve kullanmak için bu malzemelerin temel özelliklerini araştırmak ve bilmek çok önemlidir.

$CeO_2$ 'nin özellikleri, nadir toprak elementi katkı maddelerinin eklenmesiyle özelleştirilebilir ve geliştirilebilir, bu da en son teknolojik uygulamalar için yeni fırsatlar yaratır. Bu katkı maddeleri,  $CeO_2$ 'nin kristal yapısını, oksijen boşluğu yoğunluğunu, elektriksel bant yapısını ve yüzey kimyasını değiştirerek, elde edilen bileşiklere özel işlevler verebilir (Stoian ve ark., 2018). Örneğin, gadolinyum (Gd), lantan (La) ve itriyum (Y) gibi yaygın olarak kullanılan katkı maddeleri, oksijen boşlukları üretebilir ve  $CeO_2$ 'nin redoks özelliklerini değiştirerek onları araç egzozundaki katalitik konvertörler gibi çeşitli kimyasal reaksiyonlar için etkili katalizörler haline getirebilir (Wu ve ark., 2023).

Ek olarak, Nadir toprak elementlerinin (REE) eklenmesi,  $CeO_2$ 'ye dayalı bileşiklerin optik ve elektriksel özelliklerini geliştirebilir. Örneğin,  $CeO_2$ 'nin optik Absorpsiyon ve emisyon özellikleri, Praseodimyum (Pr) ve Neodimyum (Nd) katkı maddeleri ile iyileştirilerek, onları optoelektronik ve fotovoltaik uygulamalar için uygun adaylar haline getirmiştir (Wu ve ark., 2023).  $CeO_2$ 'nin manyetik özelliklerinin Samaryum (Sm) ve Öropiyum (Eu) katkı maddelerinin eklenmesiyle değiştirildiği ve bu maddelerin spintronik ve manyetik depolama sistemleri için uygun hale geldiği de rapor edilmiştir (Wu ve ark., 2023).

Nadir toprak elementleri ile katkılanmış  $CeO_2$  bileşiklerinin araştırılması, çok işlevli uygulamalar için çok fazla potansiyele sahip bir alandır. Bu katkı maddelerinin ayırt edici özellikleri,  $CeO_2$  bazlı malzemelerin kataliz, optoelektronik ve manyetik uygulamalar için özelleştirilmesini mümkün kılar (Stoian ve ark., 2018). Çeşitli endüstriyel uygulamalara yönelik potansiyellerine odaklanan bu literatür taramasının amacı, okuyuculara nadir toprak elementleri katkı  $CeO_2$  bileşiklerinin çok işlevli özelliklerini anlama konusundaki mevcut araştırma girişimleri ve gelişmeler hakkında genel bir bakış sunmaktır.

Ayrıca  $CeO_2$  farklı uygulama alanlarına sahip mükemmel bir metal oksit bileşiktir.  $CeO_2$  bu kadar mükemmel yapan,  $CeO_2$  in kübik kristal örgüsü,  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  redoks reaksiyonu

ile kristalit yapıda oksijen defektlerinin yanı sıra boş 4f orbitaline sahip oluşudur (Wang ve ark., 2023). Göze çarpan en önemli uygulama alanlarını şu şekilde sıralamak mümkündür: i) Yakıt hücreleri (Arabacı ve ark., 2012), ii) güneş pilleri (Roh j. ve ark., 2014), iii) fotokatalizörler (Torun ve ark., 2021), iv) optoelektronik cihazlardır (Porosnicu ve ark. 2017). Özellikle son dönemlerde güneş ışığı altında CeO<sub>2</sub> nanoparçacıkların fotokataliz uygulamaları dikkat çekici olmaya başlamıştır (Gao ve ark., 2018).

Fotokatalist bileşikler, sentetik boyar maddelerin sebep olduğu su kirliliğinin azaltılması, hatta mümkünse yok edilmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır. CeO<sub>2</sub> in kristal kafesinde gerçekleşen Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> redoks reaksiyonu sonucu oluşan oksijen boşlukları elektron/hol rekombinasyonunu azaltarak fotokatalitik aktiviteyi artırabilmektedir (Favzi A.A ve ark., 2022). Fakat CeO<sub>2</sub> in güneş ışığında fotokatalist aktivitesinin artırılmasına ve optik band aralığının düşürülmesine ihtiyaç vardır (Ma R. ve ark., 2019). Nadir toprak grubu elementlerin CeO<sub>2</sub> kristal yapısına doping veya codoping stratejisi ile bu ihtiyaç giderilebilir. Böylece yüksek verimli fotokatalist bileşikler elde edilir (Favzi A.A ve ark., Ve Ma R. ve ark., 2019-2022). Çünkü +3 katyon eklenmesi ile oksijen boşluk miktarı artar (Livanage ve ark., 2014). Şimdiye kadar bazı nadir toprak grubu elementlerin katılanması ile gerçekleşen fotokatalitik çalışmalardan bazıları şu şekildedir: Ligane ve ark. Y elementini modified hydrothermal method ile CeO<sub>2</sub> e dope etmişlerdir. İndigo carmine and rhodamine B boyar maddelerin fotokatalitik bozunma sonuçlarına göre Y<sup>3+</sup> katkısının verimi artırdığını raporlamışlardır (Livanage ve ark., 2014). Xu. Ve ark. Sm<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> elementlerini CeO<sub>2</sub>'de katkı etmişler ve aqueous bisphenol A (BPA) bozumasını çalışmışlardır. Sm katkılı CeO<sub>2</sub> nin saf CeO<sub>2</sub> göre 8.5 kat daha iyi bozunma sağladığını raporlarında sunmuşlardır (Xu B. ve ark., 2020). Kumar ve ark. tarafından Dy<sup>3+</sup> CeO<sub>2</sub> kafesine dope edilmiş ve orG boyar maddesinin bozunmasını incelemişlerdir. Sonuçta ise % 96 verime ulaşmışlardır (Kumar ve ark., 2017). Singh ve ark. ise % 10.30 ve 50 La katkılı CeO<sub>2</sub> in metilen blue boyar maddesi ile çalışmışlar sonuç olarak % 10 La katkılı bileşiğin en iyi sonuç olduğunu bildirmişlerdir (Singh K. ve ark., 2017). Akbari-Fakhrabadi ve ark. Y Katkı maddesi CeO<sub>2</sub> fotokatalitik verimini incelerken, Rhodamine B kullanmışlar ve saf CeO<sub>2</sub> ile karşılaştırıldığında artan bir verim elde etmişlerdir (Akbari- Fakhrabadi ve ark., 2015). CeO<sub>2</sub> MB boyarmaddesi % 10, % 30 ve % 50 La katkılı bulunmuştur.

Görüldüğü üzere nadir toprak element katkılı CeO<sub>2</sub> fotokatalist çalışmalarında, daha çok tek katyon katkısı ile oluşturulan bileşiklerin sonuçları verilmiştir. Ancak, bu sonuçlar bile kısıtlıdır. Bizler ise bu çalışmada ilk defa seri olarak nadir toprak grubu elementlerin tek

ve birlikte katkılama ile değişen fotokatalitik verimini inceledik. Araştırmamızda katyonik boyar maddeler olan malahit yeşili, metilen blue ve rodhamin B kullanarak sonuçlarını karşılaştırdık.

### **1.1. Fotokatalizörler: Çok İşlevli Uygulamalar için Işıktan Yararlanma**

Işığın gücünü kullanan fotokatalizörler, çok işlevli uygulamalar için umut vadeden ilgi çekici bir malzeme sınıfı haline gelmiştir. Nadir toprak elementleri ile katkılanmış CeO<sub>2</sub> moleküllerinin çok işlevli özelliklerini incelerken fotokataliz işlevini anlamak çok önemlidir. Fotokatalizörler, proste tüketilmeden işığa maruz kaldıklarında kimyasal reaksiyonları başlatabilen ve hızlandırabilen maddelerdir. Foton absorpsiyonunu takiben elektron-boşluk çiftlerinin oluşturulması ve kullanılması fotokatalizin temelini oluşturmaktadır (Patra ve ark., 2018). Çeşitli redoks süreçlerine katılarak işık enerjisini kimyasal potansiyele dönüştüren bu uyarılmış yük taşıyıcılar, geniş bir kullanım yelpazesi açmaktadır.

Fotokatalizörlerin, hava ve sudaki kirleticilerin bozulması gibi ekolojik olarak elverişli faaliyetlere güç sağlama kapasitesi, ana avantajlarından biridir. Fotokatalizörler, oksijen moleküllerini aktive etmek ve güçlü oksidatif özelliklere sahip hidroksil radikalleri dahil olmak üzere oldukça reaktif türler oluşturmak için işık enerjisini kullanabilir (Patra, 2018). Fotokatalizörler, bu özellikleri sayesinde organik kirleticileri etkili bir şekilde zararsız yan ürünlere dönüştürebilirler. Sonuç olarak, fotokatalitik malzemeler, çevre kirliliğini azaltmak ve dünya çapındaki acil sorunları çözmek için de büyük ilgi görmektedir.

Ek olarak, fotokataliz, enerji sentezi ve dönüşümünde çevre temizliğinin ötesine geçen uygulamalara sahiptir. Son yıllarda araştırmalar, özellikle belirli bileşimler ve yapılar ile fotokatalizörler oluşturarak, hidrojen üretimi için su ayırma, karbondioksit indirgeme ve seçici organik dönüşümler gibi önemli süreçleri yürütmek için fotokatalizörlerin işık kaynaklı özelliklerinin kullanılmasına odaklanmıştır (Patra ve ark., 2018). Fotokatalizörlerin uygulanabilirliği, reaksiyon yollarının, seçiciliğin ve verimliliğin kontrolünü mümkün kılarak yeşil kimya ve sürdürülebilir enerji üretimi için umut verici fırsatlar sunmaktadır.

Nadir toprak elementleriyle katkılanmış CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin çok işlevli niteliklerine bakmanın bir yolu, fotokatalizörlerin incelenmesidir. Bu malzemeler, çevresel sorunları ele alma, enerji dönüştürme prosedürlerini teşvik etme ve işık enerjisini kullanarak sürdürülebilir sentez yöntemlerine izin verme konusunda kullanılabilirler.

Bir fotokatalizörün bant aralığı enerjisi, işık enerjisini ne kadar etkin kullandığını belirlemede önemli bir rol oynar. Bant aralığına eşit veya daha büyük enerjiye sahip fotonlar

emilebilir, değerlik bandından iletim bandına elektronları uyarabilir. Bant aralığı, değerlik ve iletim bantları arasındaki enerji farkını gösterir. Absorpsiyon aralığı, fotokatalizör malzemelerinin seçimi ve bant boşluklarının mühendisliği ile mümkün kılınan çeşitli fotokatalitik işlemlere uyacak şekilde uyarlanabilir (Ayyub ve Rao, 2020).

Bir maddenin fotonları emme ve enerjilerini faydalı kimyasal reaksiyonlara dönüştürme kapasitesi, fotokataliz için esastır. Fotokatalizörün bant aralığı enerjisi, bu sürecin ne kadar etkili olduğunu belirlemede önemli bir faktördür. En duşuk boş elektronik duruma sahip olan iletim bandı ile en fazla dolu elektronik duruma sahip değerlik bandı arasındaki enerji farkı, bir malzemedeki bant aralığı ile temsil edilir (Ayyub ve Rao, 2020).

Valans bandındaki bir elektron, bant aralığı enerjisine eşit veya daha büyük enerjiye sahip bir foton fotokatalizör ile etkileşime girdiğinde, iletim bandına geçmek üzere uyarılabilir. Sonuç olarak, işıkla uyarılmış bir elektron deliği çifti üretilir. Etkili absorpsiyon elde etmek için, emilen fotonun enerjisinin bant aralığı enerjisinden daha yüksek olması gerekir (Kowalska ve ark., 2018). Malzemenin absorpsiyon aralığını özelleştirmek için fotokatalizör malzemelerin bant aralığı mühendisliği esastır. Bant aralığı enerjisi, fotokatalizörün yapısı, katkısı veya bileşimi değiştirilerek farklılaşabilir. Bu, absorpsiyon aralığını gelen işiğin enerjisine uyarlamayı mümkün kılarak, belirli bir işık kaynağının veya dalga boyunun etkili bir şekilde kullanılmasını sağlar (Kowalska ve ark., 2018).

Belirli fotokatalitik süreçlere yardımcı olan kilit bir faktör, bant aralığı mühendisliğidir. Değişen kimyasal reaksiyonlar, değişen miktarlarda enerji gerektirir. Fotokatalizörün belirli enerjilerde işiği soğurma kapasitesi, bant aralığı enerjisi ayarlanarak iyileştirilebilir, bu da istenen kimyasal reaksiyonların seçici aktivasyonunu sağlar. Örneğin fotokatalizörler, bant aralığını güneş radyasyonunun önemli bir kısmını oluşturan görünür işiğin enerjisine uyacak şekilde tasarlayarak güneş enerjisini çeşitli amaçlar için etkili bir şekilde kullanabilirler (Ayyub ve Rao, 2020).

Fotokatalizde temel bir teorik kavram, bant aralığı mühendisliğidir. Fotokatalizörün absorpsiyon aralığı, malzeme bileşimi ve yapısı yoluyla bant aralığı enerjisi değiştirilerek işık enerjisinin verimli kullanımına olanak verecek şekilde ayarlanabilir. Bu yaklaşım, fotokatalitik prosesin genel verimliliğini etkilemenin yanı sıra, enerji gereksinimlerine göre belirli kimyasal reaksiyonların seçici aktivasyonunu da mümkün kılar (Ayyub ve Rao, 2020).

Elektron deliği çiftleri, bir fotokatalist malzeme fotonları emdiğinde üretilir. Fotokatalitik sürecin nihai etkinliği, bu yük taşıyıcıların kaderinden ve davranışından büyük

ölçüde etkilenir. Üretilen yük taşıyıcıların istenen kimyasal reaksiyonlarda etkin kullanımı, verimli yük ayrımı ve uzun difüzyon sürelerini gerektirir (Shahar ve ark., 2018).

Elektron ve deliğin fotokatalizör malzeme içinde uzamsal olarak ayrı olmasını sağlamak için yük ayrımı, bunların ayrılmasını ifade eder. Foto kaynaklı yüklerin kaybı ve fotokatalitik etkinlikte bir azalma, bu ayrılma tarafından önlenen rekombinasyonlarından kaynaklanacaktır. Enerji gradyanlarının geliştirilmesi, heteroeklemlerin oluşturulması ve arayüz yapılarının eklenmesi dahil olmak üzere çeşitli teknikler, verimli yük ayrımı ile sonuçlanabilir (Shahar ve ark., 2018). Bu teknikler, elektron ve deliğin uzamsal olarak ayrılmasına izin vererek, bunların yeniden birleşme olasılığını azaltır ve sonraki reaksiyonlarda kullanımlarının etkinliğini artırır.

Yük taşıyıcıların difüzyon uzunluğu, yük ayrımı için eşit derecede önemlidir. Yüklerin yeniden birleşmeden önce bir malzeme içerisinde hareket edebildiği ortalama mesafeye difüzyon uzunluğu denir. Yük taşıyıcıların fotokatalitik reaksiyonlara katılma olasılığı, yük taşıyıcıların seyahat etmesini ve gerekli reaksiyon bölgelerine ulaşmasını sağlayan daha uzun difüzyon uzunlukları ile artar. Etkili yük kullanımı için, bu nedenle difüzyon uzunluğunun maksimize edilmesi özellikle istenir (Shahar ve ark., 2018).

Yük taşıyıcı dinamiklerini iyileştirmek ve genel fotokatalitik performansı artırmak için farklı taktikler kullanılmıştır. Fotokatalist malzemenin yüzeyini değiştirerek, yüzey pasivasyonu, taşıyıcıları yakalayabilen yüzey durumlarının veya kusurların sayısını azaltarak yükleri etkili bir şekilde ayırabilir. İki veya daha fazla farklı yarı iletken malzeme birleştirildiğinde, enerji gradyanları sağlayabilen ve arayüzde yük ayrılmasını teşvik edebilen bir heteroeklem oluşur. Soy metaller veya ko-katalitik malzemeler gibi ortak katalizörler de yük transferini arttırmak ve üretilen yük taşıyıcıların etkili bir şekilde kullanılmasına izin vermek için eklenebilir (Maruyama ve Nishimoto, 1991).

Genel fotokatalitik performans, yüzey pasivasyonu, heteroeklem oluşturma ve ortak katalizör dahil etme gibi teknikler kullanılarak yük taşıyıcı dinamikleri iyileştirilerek büyük ölçüde geliştirilebilir. Bu stratejiler, yük ayrımını iyileştirmek, difüzyon sürelerini uzatmak ve rekombinasyonu azaltmak için tasarlanmıştır, yük taşıyıcıların etkili kullanımına izin verir ve maddenin fotokatalitik etkinliğini optimize eder (Maruyama ve Nishimoto, 1991).

Teorik fotokataliz, yük taşıyıcı dinamiğinin temellerine dayanır. Üretilen yük taşıyıcıların istenen kimyasal reaksiyonlarda kullanımını en üst düzeye çıkarmak, etkili yük ayrımı ve uzatılmış difüzyon uzunlukları gerektirir. Yük taşıyıcı dinamiklerini artırmak ve

malzemenin genel fotokatalitik etkinliğini artırmak için yüzey pasivasyonu, heteroeklem oluşturma ve ortak katalizör içirme gibi teknikler kullanılır (Shahar ve ark., 2018).

## **1.2. Çevresel İyileştirme**

### **1.2.1. Kirletici fotodegradasyon**

Fotokataliz hem havada hem de suda bulunan organik kirleticileri parçalamada oldukça etkili olduğunu kanıtlamıştır. Fotokatalizörler, foto-üretilmiş yük taşıyıcılar tarafından desteklenen bir dizi redoks işlemi yoluyla organik bileşikleri etkili bir şekilde daha az zararlı yan ürünlere dönüştürür. Fotokatalistin fotonları soğurmasının bir sonucu olarak, bu süreçte elektron-boşluk çiftleri üretilir. Katalizör yüzeyinde veya ortamda adsorbe edilmiş organik kirleticiler, redoks reaksiyonlarında uyarılmış elektronlar ve delikler tarafından reaksiyona girebilir. Kirleticiler, kirleticilerin parçalanmasını destekleyen delikler veya elektronlar tarafından oksitlenebilir veya indirgenebilir (Salgado ve ark., 2019).

İyi kararlılığı ve geniş bant aralığı nedeniyle titanyum dioksit ( $TiO_2$ ), organik kirleticilerin fotodegradasyonu için iyi araştırılmış bir fotokatalizördür.  $TiO_2$ , ultraviyole (UV) radyasyona maruz kaldığında, organik moleküllere saldırıp onları yok edebilen süperoksit radikalleri ve hidroksil radikalleri gibi son derece reaktif oksijen türleri üretebilir. Bozucu verimliliği artırmak ve hedef kirleticilerin aralığını genişletmek için araştırmacılar sürekli olarak metal oksitler, metal sülfürler ve kompozit malzemeler gibi yeni fotokatalizörleri araştırmaktadırlar. Bu ikame fotokatalizörler, fotokatalitik performansı iyileştirmek ve  $TiO_2$ 'nin dezavantajlarının üstesinden gelmek için geliştirilmiş yüzey reaktivitesi ve bant aralığı enerji optimizasyonu gibi belirli niteliklere sahip olacak şekilde yapılır (Salgado ve ark., 2019).

### **1.2.2. Su Arıtma ve Dezenfeksiyon**

Su arıtma ve dezenfeksiyonda fotokatalizör uygulamaları muazzam bir potansiyele sahiptir. Fotokatalizörler, güçlü oksidatif özelliklere sahip hidroksil radikalleri ( $\cdot OH$ ) gibi reaktif oksijen türleri oluşturan sudaki oksijen moleküllerini aktive etmek için güneş enerjisini kullanabilirler. Bu reaktif türler, bakteri ve virüsler de dahil olmak üzere çeşitli tehlikeli patojenlere saldırarak ve bunları ortadan kaldırarak suyu verimli bir şekilde dezenfekte edebilir (Loeb ve ark., 2019).

Bir fotokatalizör ışığı emdiğinde, fotokatalitik dezenfeksiyon işleminin bir parçası olarak elektron deliği çiftleri üretilir. Uyarılan elektronlar ve boşluklar, su ve çözünmüş

oksijen ile etkileşime girdiklerinde güçlü antibakteriyel özelliklere sahip hidroksil radikalleri oluşturabilirler. Bu reaktif türler, mikroorganizmaların hücre duvarlarına zarar verebilir ve yapısal elemanlarına müdahale ederek onları etkisiz hale getirebilir ve sudan çıkarılmasını gerektirebilir (Loeb ve ark., 2019).

Su filtrasyonunun etkinliğini artırmak için fotokatalitik malzemeler, fotokatalitik ozonlama ve fotokatalitik elektrokimya dahil olmak üzere son teknoloji oksidasyon teknikleriyle birleştirilebilir. Bu prosedürler, fotokatalizi ekstra oksidatif tekniklerle birleştirerek reaktif oksijen türlerinin üretimini hızlandırır ve sudaki kalıcı kirleticilerin parçalanmasını hızlandırır (Ren ve ark., 2021).

Organik kirleticilerin bozunması ve suyun dezenfeksiyonu için foto-üretilmiş yük taşıyıcıların üretimi ve kullanımı, çevresel iyileştirmede fotokataliz teorik ilkelerinin merkezinde yer alır. Güçlü oksidatif özelliklere sahip olan ve organik kirleticileri verimli bir şekilde parçalayabilen ve tehlikeli mikroplardan kurtulabilen hidroksil radikalleri gibi reaktif türler, fotokatalizörler oksijeni aktive ettiğinde üretilir. Çevresel iyileştirmede fotokatalitik prosesler için etkinliği artırmak ve uygulama çeşitliliğini genişletmek için doğru fotokatalizör malzemelerinin seçilmesi ve niteliklerinin optimize edilmesi çok önemlidir (Ren ve ark., 2021).

### **1.3. Enerji Dönüşümü**

#### **1.3.1. Fotokatalitik Su Ayrıştırma**

Fotokatalizörler, suyun ışık enerjisi kullanılarak hidrojen ve oksijene dönüştürülmesini içeren fotokatalitik su ayrıştırma sürecini kolaylaştırarak, yenilenebilir enerji alanında kritik bir rol oynar. Artan enerji taleplerini karşılamak ve karbon emisyonlarını azaltmak için bu prosedür çok önemlidir. Yüksek dönüştürme verimliliği elde etmek ve temiz ve sürdürülebilir hidrojen yakıtı üretimine olanak sağlamak için, suyu ayrıştırmak için verimli fotokatalizörler gereklidir (Takanabe, 2017).

Foto-üretilmiş yük taşıyıcıların üretimi ve kullanımı, fotokatalitik su bölme işlemi için esastır. Elektron-boşluk çiftleri, fotonlar fotokatalizör tarafından emildiğinde oluşur. Bu yük taşıyıcılar, katalizörün yüzeyinde veya yakın çevrede adsorbe edilmiş su moleküllerini içeren redoks işlemlerinde yer alabilir. Delikler oksijen gazı ( $O_2$ ) üretmek için suyu okside ederken, uyarılmış elektronlar hidrojen gazı ( $H_2$ ) üretmek için suyu azaltır. Ayrılan hidrojen

ve oksijen daha sonra toplanabilir ve temiz, yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılabilir (Takanabe, 2017).

Su ayırma için malzemelerin fotokatalitik aktivitesini ve kararlılığını iyileştirmek için çeşitli taktikler araştırılmıştır. Metal nanopartiküller veya yardımcı katalizör bileşikleri gibi yardımcı katalitik malzemeler, örneğin yük aktarımına yardımcı olmak ve redoks işlemlerinin etkinliğini artırmak için yardımcı katalizör biriktirme sırasında eklenir. Fotokatalizörün yüzey özellikleri ve yük transfer kinetiği veya katılama gibi yüzey modifikasyon teknikleri kullanılarak da geliştirilebilir. Ek olarak, yarı iletken heteroeklemler oluşturmak için iki farklı yarı iletken malzemenin kombinasyonu, su bölme verimliliğini artıran yük taşıyıcılarını ayırmayı ve kullanmayı kolaylaştıran enerji gradyanları üretebilir (Takanabe, 2017).

### **1.3.2. Fotokatalitik Karbon Dioksit Azaltma**

Sera gazı emisyonlarını azaltmak ve karbondioksiti ( $\text{CO}_2$ ) yenilenebilir bir karbon kaynağı olarak kullanmak için gelecek vadede bir strateji,  $\text{CO}_2$ 'yi değerli kimyasallara veya yakıtlara dönüştürmek için fotokataliz kullanılmasıdır. Doğrudan indirgeme, hidrojenasyon yoluyla dolaylı indirgeme ve fotoelektrokimyasal dönüşüm gibi çok sayıda reaksiyon yolu, fotokatalitik  $\text{CO}_2$  indirgemesi ile sonuçlanabilir (Lingampalli ve ark., 2017).

Doğrudan indirgeme,  $\text{CO}_2$  moleküllerinin fotokatalizör yüzeyi üzerindeki foto-üretmiş yük taşıyıcıları ile doğrudan etkileşimini içerir, bu da  $\text{CO}_2$  moleküllerinin istenen kimyasal ürünlere veya yakıtlara dönüştürülmesiyle sonuçlanır. Ko-katalizörleri veya  $\text{H}_2$  veya organik bileşikler gibi fedakâr maddeleri kullanarak, hidrojenasyon yoluyla dolaylı indirgeme, faydalı kimyasallar oluşturmak için  $\text{CO}_2$ 'yi azaltan indirgeyici türler yaratır. Bu süreç, fotojenlenmiş elektronlar tarafından beslenir. Fotokataliz ve elektrokimya kavramları fotoelektrokimyasal dönüşümde birleştirilir; burada fotokatalizör, yük taşıyıcılarını ayırmayı ve kullanmayı kolaylaştırmak için bir elektrotla birleştirilir ve bu da etkili bir  $\text{CO}_2$  azaltımı sağlar (Lingampalli ve ark., 2017).

$\text{CO}_2$  azaltımı için etkili fotokatalizörlerin tasarımı ve geliştirilmesi için bir dizi parametrenin dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi gereklidir. Foton absorpsiyonuna izin vermek ve gerekli redoks reaksiyonlarını kolaylaştırmak için fotokatalizör ve  $\text{CO}_2$ 'nin bantlarının hizalanmış olması gerekir. Reaksiyon yolları ve ürün seçiciliği, fotokatalizör yüzeyindeki seçici katalizör bölgelerinden büyük ölçüde etkilenir (Lingampalli ve ark., 2017).  $\text{CO}_2$  dönüşüm işlemlerinin seçiciliğinin ve genel etkinliğinin artırılması ayrıca yük

transfer kinetiklerinin rafine edilmesini ve yük taşıyıcı rekombinasyonunun azaltılmasını gerektirir.

Suyun ayrıştırılması ve karbondioksitin yararlı kimyasallara veya yakıtlara dönüştürülmesi için foto-üretilmiş yük taşıyıcıların kullanılması, enerji dönüştürme sürecinde fotokatalizin teorik temellerinin merkezinde yer alır. Fotokatalizörler, hidrojen ve oksijen gazları oluşturmak için ışık enerjisi kullanarak suyu verimli bir şekilde böler. Yüksek dönüşüm verimliliği ve seçicilik elde etmek, fotokatalizörlerin uygun bant hizalaması, seçici katalizör bölgeleri ve verimli yük transferi ile tasarlanmasını gerektirir. Fotokataliz, CO<sub>2</sub> indirgemesi için çeşitli kimyasal yollar sunar. Bu fotokatalitik teknikler, yenilenebilir enerji teknolojilerini önemli ölçüde ilerletme ve sera gazı emisyonlarını düşürme potansiyeline sahiptir (Lingampalli ve ark., 2017).

#### **1.4. Organik Sentezde Fotokataliz**

Organik sentezde fotokataliz, çok sayıda kimyasal dönüşümü gerçekleştirmek için sürdürülebilir ve ekolojik olarak kabul edilebilir bir yöntem sunan güçlü bir araç haline gelmiştir. Geleneksel termal yaklaşımlara göre daha elverişli bir reaksiyon ortamı sunan fotokatalizörler kullanılarak organik reaksiyonlar ışığın etkisi altında başlatılabilir. Bu, yeni sentetik yollar yaratmayı mümkün kılar ve standart teknikler kullanılarak erişilmesi zor olabilecek karmaşık moleküler mimarileri sentezlemeyi kolaylaştırır (König, 2017).

Fotokatalitik süreçlerin çeşitliliği, iyi huylu koşullar altında reaktif ara ürünler oluşturma ve geleneksel olarak inert bağları aktive etme kapasitelerine dayanır. Işıktan gelen enerji fotokatalizörler tarafından emilebilir, bunlar daha sonra ya elektronları uyaran ya da enerjiyi diğer reaktanlara aktaran fotoindüklenmiş reaksiyonlardan geçer. Enerji transfer fotokatalizörlerinin, görünür ışıkla yürütülen reaksiyonların ve fotoredoks katalizinin kullanımı, önemli fotokatalitik organik sentez teknikleridir (König, 2017).

Tekrarlanan foto-uyarılma ve elektron transferi döngülerinden geçen fotokatalizörlerin kullanılması, fotoredoks katalizinin temelidir. Redoks işlemleri, elektronların ışıkla uyarılmış durumlardan organik substratlara geçişine aracılık ederek bu katalizörler tarafından kolaylaştırılabilir. Fotoredoks katalizi, ışığın gücünü kullanarak, genellikle inert olan C-H veya C-C bağları gibi bağları etkinleştirerek seçici olarak değerli ürünler üretmeyi mümkün kılar. Bu yaklaşım, karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağlarının sentezi için yeni yollar yaratarak karmaşık organik bileşikler oluşturmayı mümkün kılmıştır (Shaw ve ark., 2016).

Güneş radyasyonunun büyük bir bölümünü oluşturan görünür ışığı absorbe etmek için özel olarak yapılmış fotokatalizörler, görünür ışıkla yürütülen reaksiyonlarda kullanılır. Organik sentez için mevcut ışık kaynaklarının aralığı, bu fotokatalizörlerin görünür spektrumdaki fotonları yakalamalarına izin veren özelleştirilmiş elektronik mimarileri ile artırılmıştır. Organik moleküllerin doğrudan uyarılması ve ardından bir dizi fotokimyasal reaksiyona katılım, görünür ışıkla çalışan fotokataliz ile mümkün olur. Bu strateji, karbon-karbon bağlarının sentezi, fonksiyonel grupların değiştirilmesi ve reaktif ara ürünlerin üretimi dahil üzere bir dizi sentetik dönüşüm için etkili bir şekilde kullanılmıştır (Shaw ve ark., 2016).

Enerji verici olarak çalışan fotokatalizörler, enerji transfer fotokatalizinde, enerjiyi kovalent olmayan bir süreçle uygun alıcı moleküllere aktarmak için kullanılır. Bu enerji transferi ile başlayan sonraki kimyasal işlemler, istenen kimyasalların oluşmasıyla sonuçlanır. Kullanılabilecek alıcı moleküller ve reaksiyonlar söz konusu olduğunda, enerji transfer fotokataliz esnek ve belirli kimyasal bağların aktivasyonuna ve zor dönüşümlerin başlamasına izin verir (Shaw ve ark., 2016).

Organik bileşiklerin üretiminde fotokataliz kullanmanın birçok faydası vardır. İlk olarak hem daha etkili hem de sürdürülebilir olan kimyasal süreçlerin oluşturulmasına izin vererek yeni reaksiyon yollarını ve sentez tekniklerini erişilebilir kılar. İkincisi, fotokatalitik reaksiyonlar sıklıkla mükemmel seçicilik göstererek, kompleks bileşiklerin sentezi sırasında stereo- ve rejiokimyanın tam olarak düzenlenmesini sağlar. Üçüncüsü, bu sentetik tekniklerin genel sürdürülebilirliği ve daha yeşil karakteri, ılıman reaksiyon koşulları ve güneş ışığı gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ile geliştirilir (Shaw ve ark., 2016).

Organik sentezde kullanışlı bir teknik olan fotokataliz, artık daha yumuşak reaksiyon koşullarına, yeni sentetik yollara erişime ve karmaşık moleküler yapıların oluşturulmasına izin veriyor. İnert bağların aktivasyonu ve reaktif ara ürünlerin üretimi, fotoredoks katalizi, görünür ışıkla yürütülen reaksiyonlar ve enerji transfer fotokataliziyle mümkün olan çok önemli süreçlerdir. Çevre dostu ve etkili kimyasal süreçlerin ilerlemesi için, organik sentezde fotokataliz büyük umut vaat etmektedir (König, 2017).

### **1.5. Seramik Elektrolit: Seryum Oksit (CeO<sub>2</sub>) İçindeki Uygulaması**

Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC'ler) ve diğer elektrokimyasal cihazlar, üstün iyonik iletkenlikleri ve yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlılıkları nedeniyle büyük ölçüde seramik

elektrolitlere güvenir. Seryum dioksit ( $\text{CeO}_2$ ), farklı özellikleri ve geniş kullanım yelpazesi nedeniyle farklı seramik elektrolit malzemeleri arasında büyük ilgi görmüştür. Seramik elektrolitler, iyon taşıma mekanizmaları ve enerji dönüştürme cihazı uygulamalarında  $\text{CeO}_2$  de kullanılabilir (Dudek, 2008).

Kasyon ve anyon alt kafesleri, seramik elektrolitler için tipik olan kristal yapıyı oluşturur.  $\text{CeO}_2$  bir florit kristal yapısına sahiptir, burada seryum iyonları, oksijen iyonları tarafından oluşturulan sıkı paketlenmiş yüz merkezli kübik kafes içindeki ara boşlukları işgal eder.  $\text{CeO}_2$  güçlü bir oksijen iyonu iletkenliğine sahiptir ve yapısı sayesinde kullanımda stabildir (Dudek, 2008).

Malzemenin iyonik iletkenliğini artırmak için  $\text{CeO}_2$ 'nin kristal yapısına katkı iyonları eklenebilir. Üç değerlikli nadir toprak elementleri ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  gibi) ve dört değerlikli kanyonlar ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$  gibi), seryum bölgelerini işgal edebilen ve oksijen boşlukları oluşturarak oksijen iyonlarının malzeme boyunca hareketine yardımcı olan yaygın katkı maddeleridir. İyonik iletkenlik, oksijen alt kafesine boşluklar veya kusurlar eklenerek geliştirilebilir (Dudek, 2008).

$\text{CeO}_2$  gibi seramik elektrolitlerdeki oksijen iyonları, iyon taşıma mekanizmalarının bir parçası olarak kristal kafes boyunca hareket eder. Oksijen iyonlarının hareket edebildiği iki ana yol vardır: boşluk difüzyonu ve interstisyel difüzyon. Oksijen iyonları, bir oksijen boşluğundan diğerine sıçrayarak, boşluk difüzyonunda kristal kafes içinden geçer. Oksijen iyonları, interstisyel difüzyon sırasında kafes iyonları arasındaki interstisyel boşluklar yoluyla hareket eder. Sıcaklık, oksijen kısmi basıncı ve katkı maddesi konsantrasyonu, birincil difüzyon sürecini etkileyen değişkenlerden sadece birkaçıdır (Accardo ve ark., 2021).

$\text{CeO}_2$ 'nin kusur kimyasının iyonik iletkenliği üzerinde önemli bir etkisi vardır. Oksijen boşlukları yük taşıyıcı görevi görür ve oksijen iyonlarının hareketini destekler. Malzeme içindeki redoks dengesini değiştirerek, katkı iyonları oksijen boşluklarının oluşmasını önleyebilir. Bu redoks mekanizmasında, seryum iyonları oksijen boşlukları oluşturan ve ortadan kaldıran tersinir indirgeme ve oksidasyona uğrar.  $\text{CeO}_2$ 'nin gelişmiş iyonik iletkenliği, azalan koşullarda bile yüksek konsantrasyonda oksijen boşluklarını tutma kapasitesinin bir sonucudur (Accardo ve ark., 2021).

$\text{CeO}_2$  bazlı seramik elektrolitler, oksijen ayırma membranları, elektroliz hücreleri ve katı oksit yakıt hücreleri (SOFC'ler) gibi enerji dönüştürme cihazlarında geniş bir kullanım

alanına sahiptir. CeO<sub>2</sub> bazlı elektrolitler, SOFC'lerde oksijen iyonlarının anot ve katot arasında hareket etmesine yardımcı olarak kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlar. CeO<sub>2</sub>, etkili iyon taşınmasını garanti eden ve hücre performansını ve kararlılığını artıran güçlü bir iyonik iletkenliğe sahiptir (Dudek, 2008).

Katı oksit elektroliz hücrelerinde (SOEC'ler), yakıt hücrelerinin ters sürecini etkinleştirerek elektrik enerjisini suyu veya karbondioksiti parçalayarak kimyasal enerjiye dönüştürürken, CeO<sub>2</sub> bazlı elektrolitler de kritik bir rol oynar. Elektroliz işlemi yüksek dönüşüm verimliliği, anotta etkili oksijen çıkışına ve katotta oksijen azalmasına olanak tanıyan CeO<sub>2</sub> bazlı elektrolitlerin olağanüstü oksijen iyonu iletkenliği ile mümkün olur (Accardo ve ark., 2021).

Oksijen sentezi ve hava zenginleştirme prosedürlerinde CeO<sub>2</sub> bazlı oksijen ayırma membranları kullanılmıştır. Bu membranlar, oksijen iyonlarını seçici olarak yüksek oksijen kısmi basıncı olan taraftan düşük oksijen kısmi basıncı olan tarafa taşıyarak oksijenin havadan veya diğer gaz karışımlarından ayrılmasını sağlar. CeO<sub>2</sub>, mükemmel iyonik iletkenliği ve kararlılığı nedeniyle oksijen ayırma uygulamaları için mükemmel bir malzemedir.

Birçok enerji dönüştürme cihazında CeO<sub>2</sub> gibi seramik elektrolitler esastır. CeO<sub>2</sub>, ayırt edici yapısal özellikleri, iyi iyonik iletkenliği ve dayanıklılığı nedeniyle katı oksit yakıt hücreleri, elektroliz hücreleri ve oksijen ayırma membranları için umut verici bir malzemedir. Seramik elektrolitlerin zirvede işlev görebilmeleri ve enerji dönüştürme teknolojilerinde yeni kullanımlar bulabilmeleri için yapısal özelliklerini ve iyon taşıma mekanizmalarını anlamak çok önemlidir. Etkili ve uzun ömürlü elektrokimyasal cihazların ilerlemesine, CeO<sub>2</sub>'ye özel bir önem verilerek seramik elektrolitler alanında devam eden çalışmalar yardımcı olacaktır (Dudek, 2008).

### **1.5.1. CeO<sub>2</sub>'nin Elektriksel İletkenliği**

Malzemelerin çok işlevli nitelikleri ve olası kullanımları, elektriksel iletkenliklerinden büyük ölçüde etkilenir. Nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin elektriksel iletkenlik özelliklerini anlamak, bunların işlev alanlarını anlamak ve farklı teknolojik atılımlara uygun olup olmadıklarını belirlemek için çok önemlidir. Yüksek oksijen iyonu iletkenliği, mükemmel termal kararlılık ve diğer malzemelerle iyi kimyasal uyumluluk gibi olağanüstü nitelikleri nedeniyle, serya olarak da bilinen Seryumoksit (CeO<sub>2</sub>), kapsamlı bir şekilde araştırılan bir malzemedir. CeO<sub>2</sub>, katkı maddesi olarak nadir toprak

elementleri (REE'ler) eklenerek belirli bir elektrik iletkenliğine ve daha fazla çok işlevselliğe sahip olacak şekilde uyarlanabilir (Chen ve ark., 2021).

Kristal kafes içinde yük taşıyıcı görevi gören oksijen boşlukları, CeO<sub>2</sub>'nin elektriksel iletkenliğini kontrol eden ana faktördür. Oksijen boşlukları, Ce<sup>4+</sup>, oksijen iyonlarını tutabilen oksijen boşlukları üreten Ce<sup>3+</sup> iyonlarına indirgenmesinde üretilir. Malzemenin genel elektrik iletkenliği, oksijen iyonlarının bu boşluklardan geçişinden etkilenir. Oksijen boşluklarının konsantrasyonu ve hareketliliği, CeO<sub>2</sub>'nin elektrik iletkenliğini önemli ölçüde değiştirecek olan nadir toprak elementleriyle katkılanmasıyla değiştirilebilir (Chen ve ark., 2021).

Nadir toprak katkılama yoluyla CeO<sub>2</sub>'nin bant yapısına yeni elektronik durumların eklenmesi, elektriksel özellikleri ve yük taşıma mekanizmalarını etkiler. Nadir toprak elementi katkı maddelerinin seçimi ve konsantrasyonları, katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin iletkenlik açısından nasıl davrandığına karar vermede kilit faktörlerdir. Çeşitli nadir toprak elementlerinin elektronik konfigürasyonları ve iyonik yarıçapları değişiklik gösterir, bu da kristal yapıyı, kusurların üretimini ve nihayetinde elektriksel iletkenliği etkileyebilir (Chen ve ark., 2021).

Ayrıca, sıcaklık, oksijen kısmi basıncı ve mikroyapısal özellikler gibi koşullar, nadir toprak elementleri ile katkılanmış CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin elektriksel iletkenliği üzerinde etkili olabilir. Nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub>'nin çeşitli uygulamalarda performansı için, bu parametrelerin nasıl etkileşime girdiğini ve elektriksel iletkenliği nasıl etkilediğini anlamak önemlidir.

### **1.5.2. CeO<sub>2</sub>'de Elektriksel İletkenlik Mekanizmaları**

Oksijen boşluklarının hareketi ve ardından Ce<sup>4+</sup> ve Ce<sup>3+</sup> oksidasyon durumları arasında elektron sıçraması, CeO<sub>2</sub>'nin elektriksel iletkenliğini kontrol eden ana faktörlerdir. İçsel bir oksijen iyonu geçiş mekanizması ile katı hal iyonik bir iletken olan CeO<sub>2</sub>, oksijen boşluklarını yük taşıyıcıları olarak kullanarak elektrik iletkenliğini artırır (Montini ve ark., 2016).

Seryum iyonlarının (Ce<sup>4+</sup>) düşük değerlik durumlarına (Ce<sup>3+</sup>) kısmi indirgenmesi oksijen boşluklarının oluşmasına neden olur ve CeO<sub>2</sub>'de oksijen boşluklarının oluşmasına neden olur. CeO<sub>2</sub>'nin kesin stokiyometrisi, kristal kafeste kusurlara neden olan bu oksijen boşlukları tarafından bozulur. Oksijen iyonlarının kristal kafes yoluyla taşınması, oksijen boşluklarının göçünü teşvik eder. Bir elektrik alanı uygulandığında net bir yük ve elektriksel

iletkenlik hareketi oluşur çünkü alan oksijen iyonlarını oksijen boşlukları yönünde akmaya zorlar (Montini ve ark., 2016).

Katkı maddeleri olarak nadir toprak elementleri (REE'ler) eklenerek, CeO<sub>2</sub>'deki oksijen boşluklarının miktarı düzenlenebilir. CeO<sub>2</sub> kafesindeki birkaç Ce<sup>4+</sup> iyonunu değiştirerek, REE'ler katkı maddeleri olarak işlev görür. REE'lerin dahil edilmesi, CeO<sub>2</sub>'nin kusur kimyasını değiştirir, Ce-O bağlarının uzunluklarını değiştirir ve yeni kusur durumları ortaya çıkarır. Bu modifikasyonlar oksijen boşluklarının gelişimini ve hareketini etkiler ve bu da malzemenin elektriksel iletkenlik açısından nasıl davranacağını etkiler (Wang ve ark., 2022).

REE'ler ve Ce<sup>4+</sup> arasındaki iyonik yarıçaplardaki eşitsizlik nedeniyle, REE'lerin CeO<sub>2</sub>'ye dahil edilmesi kristal yapı üzerinde bir gerilme etkisine neden olur. Bu gerilme etkisi, oksijen boşluklarının ortaya çıkması ve kalıcılığı üzerinde etkisi olabilecek Ce-O bağının uzunluğunda dalgalanmalara neden olur. Ek olarak, REE'lerin eklenmesi, CeO<sub>2</sub>'nin bant aralığı içinde, malzemenin elektriksel özelliklerini ve enerji manzarasını değiştiren kusur durumlarına neden olur. Bu kusurlu durumlar, yük taşıyıcıları tuzaga düşürebilir ve oksijen boşluğu geçişini etkileyebilir, bu da elektriksel iletkenliği etkiler (Wang ve ark., 2022).

Ek olarak, katkı maddesi olarak CeO<sub>2</sub>'ye eklenen REE'lerin türü ve miktarının elektriksel iletkenlik davranışı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Farklı REE'ler, iyonik yarıçaplarındaki, değerlik durumlarındaki ve elektronik konfigürasyonlarındaki farklılıklar nedeniyle CeO<sub>2</sub> kafesiyle farklı şekilde etkileşime girer. Katkı maddelerinin entegrasyonu, kusur yapılarının gelişimi ve yük taşıyıcıların hareketliliği bu değişikliklerden etkilenebilir. Böylece, REE katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin elektriksel iletkenlik özellikleri, belirli REE'ler ve konsantrasyonları seçilerek uyarlanabilir (Wang ve ark., 2022).

Oksijen boşluklarının göçü ve ardından Ce<sup>4+</sup> ve Ce<sup>3+</sup> oksidasyon durumları arasında elektron sıçraması, CeO<sub>2</sub>'nin elektriksel olarak iletken olmasına neden olan şeydir. CeO<sub>2</sub>'ye katkı maddesi olarak REE'ler eklendiğinde, Ce-O bağ uzunlukları değişir, yeni kusur durumları üretilir ve oksijen boşluklarının konsantrasyonu ve hareketliliği etkilenir. REE katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin elektriksel iletkenlik davranışı, tüm bu parametrelerden etkilenir. Bu malzemelerin çok işlevli özelliklerini çeşitli uygulamalar için tasarlamak ve en üst düzeye çıkarmak, bu mekanizmaların kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını gerektirir (Montini ve ark., 2016).

Nadir Toprak Elementleri (REE) Dopinginin Elektriksel İletkenlik Üzerindeki Etkileri: CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin elektriksel iletkenlik özellikleri, REE dopinginden önemli ölçüde etkilenebilir. Kusurun kimyası ve CeO<sub>2</sub>'nin elektronik yapısı uyarlanabilir, bu da kullanılan bireysel REE'lere ve konsantrasyonlarına bağlı olarak elektriksel iletkenlik davranışında farklılıklara yol açar (Wang ve ark., 2022).

Katkı maddesinin iyonik yarıçapı, REE katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin elektriksel iletkenliğini etkileyen ana unsurlardan biridir. Farklı REE'lerin CeO<sub>2</sub> kafesine dahil edilmesi, bu bireysel REE'lerin iyonik yarıçaplarından etkilenir. Kafeste bir Ce<sup>4+</sup> iyonu yerine bir REE kullanıldığında iyonik yarıçaplardaki fark, kristal yapıda gerilmeye ve bozulmalara neden olabilir. Yük taşıyıcıların hareketliliği ve oksijen boşluklarının konsantrasyonu, bu yapısal değişikliklerin bir sonucu olarak değişebilir ve bu da daha sonra elektriksel iletkenlik üzerinde etkili olabilir (Wang ve ark., 2022).

Elektrik iletkenliğinin davranışı, REE katkı maddesinin değerlik durumundan ve elektronik konfigürasyonundan da büyük ölçüde etkilenir. Katkı maddesi ve CeO<sub>2</sub> matrisi arasındaki yük transferi, REE'lerin işgal etmeyi seçtiği değerlik durumundan etkilenir. Örneğin, Ce<sup>4+</sup> veya Pr<sup>4+</sup> gibi daha yüksek değerlikli REE'ler, Ce<sup>4+</sup> oksidasyon durumunu koruma ve oksijen boşluklarının gelişimini teşvik etme eğilimindedir. Sonuç olarak, malzemenin iyonik iletkenliği iyileştirilir. Ancak Eu<sup>2+</sup> veya Sm<sup>2+</sup> gibi daha düşük değerlik durumlarına sahip REE'ler, 4f veya 5d elektron orbitallerini kısmen doldurduğu için elektriksel iletkenlik sağlar (Wang ve ark., 2022).

Elektriksel iletkenlik özellikleri, CeO<sub>2</sub>'deki REE katkı konsantrasyonundan önemli ölçüde etkilenir. Katkı iyonlarının, CeO<sub>2</sub> kafesini ve elektriksel özelliklerini doğrudan etkileyen, düşük katkı konsantrasyonlarında ikame bölgelerini işgal etme olasılığı daha yüksektir. Malzemenin iletkenlik yollarını değiştirebilecek katkı maddesi kümelenmesi veya ikincil fazların oluşturulması olasılığı, katkı maddesi konsantrasyonu arttıkça artar. Doğru elektriksel iletkenlik davranışını sürdürmek için katkı konsantrasyonunun dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekir (Chen ve ark., 2020).

CeO<sub>2</sub>'ye katkı maddesi olarak REE'ler eklendiğinde, malzemenin genel elektrik iletkenliğini etkileyen farklı iyonik ve elektronik iletim yolları ortaya çıkabilir. Katkı maddesi konsantrasyonu ve yerel kimyasal ortam, yük taşıyıcı görevi gören oksijen boşluklarının göçü üzerinde bir etkiye sahip olabilir. Katkı iyonları, Ce-O bağ uzunluklarını değiştirebilir veya oksijen boşluklarının oluşturulması ve kararlılığı üzerinde etkisi

olabilecek yeni kusur durumları üretebilir. Bu modifikasyonlar, elektrik iletkenliğini etkileyen yük taşıyıcı konsantrasyonunu ve hareketliliğini etkiler (Chen ve ark., 2020).

Ek olarak, REE dopingi,  $Ce^{3+}$  ve Frenkel kusurları gibi diğer nokta kusurlarının konsantrasyonunu ve ayrıca  $CeO_2$ 'nin kusur kimyasını etkileyebilir. Bu kusurlar, oksijen boşluklarıyla etkileşime girebilir ve elektriksel iletkenlik davranışını değiştirebilir. Bu kusurların dağılımı ve etkileşimi spesifik REE katkı maddesine ve konsantrasyonuna bağlı olduğundan, katkı türünün ve yüzdesinin dikkatlice seçilmesi çok önemlidir (Wang ve ark., 2022).

Belirli REE'lerin ve konsantrasyonlarının seçimi, REE katkılı  $CeO_2$  bileşiklerinin elektriksel iletkenlik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Katkı maddesinin  $CeO_2$  kafesine asimilasyonu, iyonik yarıçapından, değerlik durumundan ve yapısal bozulmalara ve yük transfer prosedürlerinde değişikliklere neden olan elektronik konfigürasyonundan etkilenir. Elektriksel iletkenlik yolları, katkı maddesi kümelenmesi ve ikincil faz gelişimi olasılığını da etkileyen katkı maddesi konsantrasyonundan etkilenir. Katı oksit yakıt hücreleri, oksijen membranları ve kataliz gibi çeşitli uygulamalar için REE katkılı  $CeO_2$  bileşiklerinin elektrik iletkenliğini tasarlamak ve geliştirmek için bu etkilerin anlaşılması önemlidir (Montini ve ark., 2016).

Katkı maddesinin konsantrasyonu ve stokiometri,  $CeO_2$ 'de nadir toprak elementi (REE) katkılı bileşiklerin elektrik iletkenliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu unsurlar, malzemelerin toplam elektrik iletkenliği açısından nasıl davrandığını ve performans gösterdiğini tanımlamada hayati öneme sahiptir.

$CeO_2$  kafes kafesine REE'lerin eklenmesi, yüksek katkı konsantrasyonlarında aşırı katkı maddesi kümesi oluşumunun veya katkı maddesi ayrışmasının meydana gelebileceğini hatırlamak çok önemlidir. Bu, erişilebilir oksijen boşluklarının miktarını azaltabilir ve bir bütün olarak elektrik iletkenliğini azaltabilir. Katkı kümelenmesi, oksijen boşluğu aktif bölgelerinin miktarını azaltabilen ve göç yollarını engelleyebilen katkı iyonlarının birikmesidir (Chen ve ark., 2020). Sürekli iletken kanalların oluşturulması, katkı iyonlarının belirli alanlarda veya tane sınırlarında tercih edilen yerleşimi olan katkı maddesi ayrışması tarafından engellenir.

Katkı kümeleri veya segregasyon nedeniyle dirençli yamaların eklenmesi, iyonik iletim kanallarının etkinliğini kısıtlayabilir ve malzemenin genel elektrik iletkenliğini azaltabilir. Düşük katkı konsantrasyonlarında iyonik iletim mekanizmasını iyileştirebilir.

Katkı maddesi iyonları, yük taşıyıcıları olarak işlev gören ve elektrik iletkenliğini artıran oksijen boşluklarının büyümesini teşvik etmek için dahil edilir. Oksijen iyonlarının kafes etrafında hareket etmesini kolaylaştırarak, oksijen boşluklarının daha yüksek konsantrasyonu iyonik iletkenliği artırır. Bu iyileştirilmiş iyonik iletimin avantajlı olabileceği katı oksit yakıt hücreleri gibi uygulamalarda hızlı oksijen iyonu taşınması istenir (Wang ve ark., 2022).

Oksijenin metale oranı ve  $\text{CeO}_2$  kafes stokiyometrisinin diğer yönleri elektriksel iletkenlik üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Kusur yapılarının stabilitesi ve yük taşıyıcılarının erişilebilirliği stokiyometriden etkilenir. İyonik iletim için çok önemli olan oksijen boşluklarının üretimi ve taşınması, oksijenin metale oranındaki değişikliklerden etkilenebilir. Elektriksel iletkenliği etkileyecek optimum stokiyometriden sapmalar nedeniyle yük taşıyıcılarının dengesi bozulabilir (Hegde ve Bera, 2015).

REE katkılı  $\text{CeO}_2$  bileşiklerinin en iyi elektrik iletkenliğine sahip olması için katkı konsantrasyonu ve stokiyometrinin dikkatli bir şekilde yönetilmesi gerekir. Katkı maddesi kümelenmesi veya ayrışması gibi olumsuz sonuçlara yol açmadan ideal katkı iyonu konsantrasyonunu korumak için dikkatli bir denge gereklidir. Optimum kusur kimyasını korumak ve etkili iletim için mevcut yük taşıyıcı miktarını artırmak için stokiyometri üzerinde, özellikle oksijen-metal oranı üzerinde hassas kontrol gereklidir (Hegde ve Bera, 2015).

Ayrıca, katkı konsantrasyonu ve stokiyometrinin elektrik iletkenliği üzerindeki etkileri arasındaki ilişkiyi anlamak önemlidir. Stokiyometri, göç yollarını ve oksijen boşluklarının mevcudiyetini etkilerken, katkı maddesi konsantrasyon kusur oluşumlarının stabilitesini etkiler. Bu nedenle, REE katkılı  $\text{CeO}_2$  bileşiklerinin elektriksel iletkenlik özelliklerini özelleştirmek için, bu parametrelerin nasıl etkileşime girdiğinin tam olarak anlaşılması gerekir.  $\text{CeO}_2$ 'nin ve REE katkılı  $\text{CeO}_2$  içeren bileşiklerin elektriksel iletkenliğini araştırmak için çeşitli karakterizasyon yaklaşımları kullanılır. Çeşitli sıcaklıklarda ve kısmi oksijen basınçlarında iletkenlik davranışı, empedans spektroskopisi gibi elektriksel ölçümlerle öğrenilebilir. Elektriksel özdirenç ve iletkenlik, dört prob tekniği kullanılarak doğru bir şekilde belirlenebilir (Hegde ve Bera, 2015).

Araştırmalar, nadir toprak elementi katkılı  $\text{CeO}_2$  bileşiklerinin elektriksel iletkenlik özellikleri hakkında daha fazla şey öğrenerek katı oksit yakıt hücreleri, oksijen ayırma zarları, gaz sensörleri, elektrokimyasal cihazlar ve kataliz gibi belirli uygulamalar için

malzemeleri tasarlamak ve optimize etmek için bu bilgiyi kullanmaktadır. Bu bileşiklerin çok işlevli olması ve programlanabilir elektrik iletkenliği, enerji, çevre ve elektronik uygulamaları için önemli sonuçları olan çok çeşitli teknolojik gelişmeler için fırsatlar sunmaktadır (Hegde ve Bera, 2015). Bu malzemelerin çok işlevli özellikleri çoğunlukla CeO<sub>2</sub>'nin elektriksel iletkenliği ve bunun nadir toprak elementi katkısıyla değişmesi ile belirlenir. Elektrik iletkenliğine ince ayar yaparak, REE doping, bir dizi uygulama için özelleştirilmiş yetenekler sağlar. Katalizde, katı oksit yakıt hücrelerinde ve diğer enerjiyle ilgili cihazlarda geliştirilmiş performansa sahip nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerini tasarlar ve optimize ederken, elektrik iletkenliğinin altında yatan ilkeleri ve REE katkı maddelerinin etkisini anlamak önemlidir.



## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR/LİTERATÜR ÖZETİ

Nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin çok işlevli nitelikleri ve kullanımları vardır. Bu bileşikler, seryum dioksit (CeO<sub>2</sub>) ve nadir toprak elementlerinin özel kombinasyonu nedeniyle kataliz, enerji depolama, katı oksit yakıt hücreleri, sensörler ve çevresel iyileştirme için kullanılabilir (Wu ve ark., 2023). Çok işlevli özelliklerini tam olarak değerlendirmek ve kullanmak için bu malzemelerin temel özelliklerini araştırmak ve bilmek çok önemlidir.

CeO<sub>2</sub>'nin özellikleri, nadir toprak elementi katkı maddelerinin eklenmesiyle özelleştirilebilir ve geliştirilebilir, bu da en son teknolojik uygulamalar için yeni fırsatlar yaratır. Bu katkı maddeleri, CeO<sub>2</sub>'nin kristal yapısını, oksijen boşluğu yoğunluğunu, elektriksel bant yapısını ve yüzey kimyasını değiştirerek, elde edilen bileşiklere özel işlevler verebilir (Stoian ve ark., 2018). Örneğin, gadolinyum (Gd), lantan (La) ve itriyum (Y) gibi yaygın olarak kullanılan katkı maddeleri, oksijen boşlukları üretebilir ve CeO<sub>2</sub>'nin redoks özelliklerini değiştirerek onları araç egzozundaki katalitik konvertörler gibi çeşitli kimyasal reaksiyonlar için etkili katalizörler haline getirebilir (Wu ve ark., 2023).

Ek olarak, nadir toprak elementlerinin (REE) eklenmesi, CeO<sub>2</sub>'ye dayalı bileşiklerin optik ve elektriksel özelliklerini geliştirebilir. Örneğin, CeO<sub>2</sub>'nin optik absorpsiyon ve emisyon özellikleri, praseodimyum (Pr) ve neodimyum (Nd) katkı maddeleri ile iyileştirilerek, onları optoelektronik ve fotovoltaik uygulamalar için uygun adaylar haline getirmiştir (Wu ve ark., 2023). CeO<sub>2</sub>'nin manyetik özelliklerinin samaryum (Sm) ve öropiyum (Eu) katkı maddelerinin eklenmesiyle değiştirildiği ve bu maddelerin spintronik ve manyetik depolama sistemleri için uygun hale geldiği de rapor edilmiştir (Wu ve ark., 2023).

Nadir toprak elementleri ile katkılanmış CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin araştırılması, çok işlevli uygulamalar için çok fazla potansiyele sahip bir alandır. Bu katkı maddelerinin ayırt edici özellikleri, CeO<sub>2</sub> bazlı malzemelerin kataliz, optoelektronik ve manyetik uygulamalar için özelleştirilmesini mümkün kılar (Stoian ve ark., 2018). Çeşitli endüstriyel uygulamalara yönelik potansiyellerine odaklanan bu literatür taramasının amacı, okuyuculara nadir toprak elementleri katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin çok işlevli özelliklerini anlama konusundaki mevcut araştırma girişimleri ve gelişmeler hakkında genel bir bakış sunmaktır.

## 2.1. XRD Analizi

Malzeme araştırması ve katı hal kimyasında, X-ışını kırınımı (XRD) analizi, malzemelerin kristal yapısını, faz bileşimini ve diğer önemli yönlerini incelemek için sıklıkla kullanılan güçlü bir karakterizasyon yöntemidir. Yapısal özelliklerin incelenmesi ve nadir toprak element katkısının CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin çok işlevli davranışları üzerindeki etkilerinin anlaşılması büyük ölçüde XRD çalışmalarına bağlıdır (Kurtaran, 2021).

### 2.1.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi

X-ışınları kırınımı, kristal kafes içindeki atomların periyodik düzeni nedeniyle, kristalli malzemelere çarpan X-ışınlarının belirli açılarda kırıldığını öne süren Bragg yasası kavramına dayanır. Kırılan X-ışınlarının açıları ve şiddetleri ölçülerek malzemenin kristal yapısı, kafes parametreleri ve faz bileşimi hakkında önemli detayları öğrenmek mümkündür (Kurtaran, 2021).

Numune, bir XRD incelemesi sırasında tek renkli bir X-ışını ışınına maruz bırakılır ve kırılan X-ışınları daha sonra bir detektör üzerinde toplanır. Ortaya çıkan kırınım modelindeki her tepe noktası, numunede bulunan belirli bir kristalografik düzlemler grubuna karşılık gelir. Bu zirvelerin yeri ve büyüklüğü, araştırılan maddenin kristal yapısı ve faz saflığı hakkında bilgi verir (Kurtaran, 2021).

## 2.2. Nadir Toprak Elementleri Katkılı CeO<sub>2</sub> Bileşiklerinin Karakterizasyonu

CeO<sub>2</sub> kafesine REE iyonlarının dahil edilmesi nedeniyle, CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin nadir toprak elementi (REE) katkısı, belirli özellikler ve işlevler sağlar. CeO<sub>2</sub>'nin çok işlevli özellikleri, REE dopinginin getirdiği yapısal değişikliklerden etkilenir ve XRD analizi, bu değişiklikleri değerlendirmek için yararlı bir yöntemdir (Kırgeçit ve ark., 2021).

XRD analizi yoluyla bulunan kafes parametreleri, REE katkısının kristal kafesi nasıl değiştirdiğini veya genişlettiğini belirlemek için kullanılabilir. REE iyonlarının CeO<sub>2</sub> kafesine entegrasyonu ve bunun kristal yapı üzerindeki etkisi, kafes özelliklerindeki değişikliklerle tespit edilebilir. Yeni fazların yaratılması veya REE dopinginin neden olduğu ikincil fazların varlığı, XRD modelinde ek tepe noktalarının veya tepe konumlarındaki değişikliklerin ortaya çıkmasıyla da gösterilebilir. (Kırgeçit ve ark., 2021). Ek olarak, XRD analizi ile faz kompozisyonunun belirlenmesi ve katkılı CeO<sub>2</sub> bileşikleri içindeki çeşitli kristalografik fazların nispi bolluğunun tahmini mümkün olmaktadır. Faz stabilitesini ve REE dopinginin genel kristal yapısını nasıl etkilediğini anlamak, bu bilgiyi bilmeye bağlıdır.

### 2.2.1. Nadir Toprak Elementi Katkılı Çok İşlevli CeO<sub>2</sub> Bileşikleri

Nadir toprak elementleri (REE'ler) ile CeO<sub>2</sub> bileşiklerini dopinglemek, çok işlevli özelliklerini geliştirmek ve çeşitli uygulamalar için yeni fırsatlar yaratmak için potansiyel bir yöntem haline geldi. CeO<sub>2</sub>'yi REE'lerle doping yapmak, malzemenin oksijen depolama yeteneği, katalitik aktivitesi ve elektrik iletkenliği gibi özellikleri üzerinde büyük etkisi olabilecek yapısal değişikliklerle sonuçlanır. REE dopinginin getirdiği yapısal değişiklikleri ve bunların bulunan çok işlevli yeteneklerle nasıl ilişkili olduğunu karakterize etmek için etkili bir araç, X-ışını kırınımı (XRD) analizidir. Bu literatür incelemesi, nadir toprak elementi katkı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin yapısal modifikasyonlarını ve fonksiyonel geliştirmelerini netleştirmede XRD analizinin önemini vurgular ve bu bileşiklerin çok işlevli özelliklerine kapsamlı bir genel bakış sunar (Kırgeçit ve ark., 2021).

CeO<sub>2</sub> bileşiklerinde nadir toprak elementi katkısı, katı oksit yakıt hücreleri ve kataliz için önemli bir özellik olan oksijen depolama kapasitesinin artmasına neden olabilir. Malzemede bulunan oksijen boşluklarının miktarı, REE dopinginin getirdiği kafes genişlemesi veya daralmasından doğrudan etkilenebilir. REE dopinginin getirdiği yapısal değişiklikler ve bunların oksijen depolama kapasitesiyle bağlantısı XRD araştırması sayesinde iyi anlaşılmıştır. XRD, kafes genişlemesini veya büzülmesini tanımlayabilir ve kafes parametrelerini ölçerek ve kırınım tepe noktalarını inceleyerek bunu oksijen boşluk konsantrasyonunda gözlenen değişikliklerle ilişkilendirebilir. CeO<sub>2</sub> bazlı malzemelerin oksijen depolama kapasitesini özelleştirerek, katı oksit yakıt hücrelerini ve katalitik süreçleri iyileştirmek mümkün olacaktır (Kırgeçit ve ark., 2021).

Saf CeO<sub>2</sub> ile karşılaştırıldığında, nadir toprak element katkı bileşikler daha iyi katalitik aktiviteye sahiptir. Artan katalitik yetenekleri anlamak, XRD analizi ile gösterildiği gibi, REE dopinginin getirdiği yapısal değişikliklerin anlaşılmasını gerektirir. Geliştirilmiş katalitik aktivite, yüzey oksijen boşluklarını ve CeO<sub>2</sub>'nin redoks özelliklerini, REE dopinginin getirdiği kafes genişlemesi veya büzülmesinin bir sonucu olarak değiştirerek elde edilebilir. Katalitik performans, tümü XRD araştırması ile anlaşılabilen kristal yapı, faz bileşimi ve yüzey alanındaki değişikliklerden önemli ölçüde etkilenir. Nadir toprak elementi katkı CeO<sub>2</sub> bileşiklerindeki yapı-işlev ilişkisinin daha iyi anlaşılması, XRD analizi yoluyla keşfedilen yapısal değişiklikleri gözlenen katalitik aktivite ile birleştirerek elde edilebilir (Kurtaran, 2021).

### 2.3. Değiştirilmiş Elektrik İletkenliği

CeO<sub>2</sub> bileşiklerinde REE dopingi, katı oksit yakıt hücresinde, sensörlerde ve elektronik cihazlarda kullanım için önemli olan değiştirilmiş elektriksel iletkenliğe de neden olur. CeO<sub>2</sub>'nin iyonik ve elektriksel iletkenliği, REE dopinginin getirdiği kafes genişlemesi veya büzülmesinden etkilenir. XRD analizi, kristalografik fazları tanımlayarak ve kafes parametrelerini belirleyerek, elektriksel iletkenliği etkileyen yapısal değişiklikler hakkında önemli bilgiler sunar. REE dopinginin CeO<sub>2</sub>'nin elektriksel özellikleri üzerindeki etkileri hakkında kapsamlı bir bilgi, XRD analizi yoluyla keşfedilen yapısal varyasyonları elektriksel iletkenlikte gözlenen değişikliklerle karşılaştırarak elde edilebilir (Kurtaran, 2021).

Nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin çok işlevli nitelikleri, çeşitli uygulamalarda kullanım için çok fazla potansiyele sahiptir. REE dopinginin neden olduğu yapısal değişiklikleri ve bunların çok işlevli özellikler üzerindeki özel etkilerini kontrol eden temel mekanizmalar, daha fazla çalışmayı gerektirir. Tahribatsız ve uyarlanabilir XRD analiz yöntemi, yapısal değişikliklerin belirlenmesinde ve yapı-işlev ilişkisinin netleştirilmesinde önemli olmaya devam edecektir. Nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin çok işlevli yeteneklerine ilişkin anlayişımız, katalitik reaksiyonlar ve elektrokimyasal süreçler sırasında yapısal evrim hakkında gerçek zamanlı bilgi sağlayabilen in situ ve operando XRD gibi gelişmiş XRD teknikleri ile daha da geliştirilir (Kırgeçit ve ark., 2021). Ek olarak, REE dopinginin CeO<sub>2</sub> bileşiklerindeki kusur kimyası ve kusur konsantrasyonu üzerindeki etkisi XRD incelemesi ile netleştirilebilir. Sağlanan bilgiler, elektrik iletkenliğindeki değişikliğin ve katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin elektronik ve enerji depolama cihazlarındaki potansiyel uygulamalarının anlaşılmasına yardımcı olur.

Nadir toprak elementleriyle CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin dopingi, artan oksijen depolama kapasitesi, iyileştirilmiş katalitik aktivite ve değiştirilmiş elektrik iletkenliği gibi çok işlevli özelliklerin ortaya çıkmasına neden olur. REE dopinginin getirdiği yapısal değişikliklerin ve bunların belirtilen çok işlevli yeteneklerle ilişkisinin araştırılması, XRD analizi kullanılarak mümkün kılınmiştır. XRD analizi, kafes parametreleri, kristalografik fazlar ve yapısal değişiklikler hakkında bilgi sunarak nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerindeki yapı-işlev ilişkisinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasına yardımcı olur. CeO<sub>2</sub> bazlı malzemelerin çok işlevli özellikleri, kataliz, enerji dönüşümü ve elektronik cihazlardaki çeşitli uygulamalara uyacak şekilde uyarlanabilir ve bu bilgilerin kullanılmasıyla performansları optimize edilebilir (Kırgeçit ve ark., 2021).

## 2.4. Fourier Transform Interferometre (FT-IR) -Raman Spektroskopisi (RS)

Nadir toprak elementi katkılı  $CeO_2$  bileşiklerinin çok işlevli özelliklerine bakmak için kullanılan etkili bir karakterizasyon yöntemi, Fourier Transform-Raman Spektroskopisidir (FT-Raman). Malzemelerin titreşim modları ve kristal yapıları hakkında önemli ayrıntılar sağlayan Raman spektroskopisi, monokromatik ışığın moleküler titreşimlerle elastik olmayan saçılması esasına dayanır. Geleneksel dağılımlı Raman spektroskopisine kıyasla, FT-Raman spektroskopisinin daha yüksek spektral çözünürlük, daha hızlı veri toplama ve gelişmiş sinyal-gürültü oranı gibi bir dizi avantajı vardır (Mastelaro ve Fransisco, 2002).

Fourier dönüşümü interferometre, Raman spektrumunu elde etmek için FT-Raman spektroskopisinin temeli olarak kullanılır. Bu yöntem, bir lazer ışığını numune yüzeyine odaklamayı, dağılmış ışığı toplamayı ve bir interferometre aracılığıyla yönlendirmeyi içerir. Işık, interferometre tarafından iki ışına ayrılır: numune ışını ve referans ışını. İki ışın, interferogram adı verilen bir girişim deseni oluşturmak için tekrar bir araya gelmeden önce ayrı yönler alır. İnterferogram, titreşim modlarını ve bunlara karşılık gelen frekansları ortaya çıkaran Raman spektrumunu üretmek için bir Fourier dönüşümüne tabi tutulur (Mastelaro ve Fransisco, 2002).

Spektral çözünürlük sunma yeteneği, FT-Raman spektroskopisinin ana faydalarından biridir. Dağınık Raman spektroskopisi ile karşılaştırıldığında, bir interferometrenin kullanılması, numune ve referans ışınları arasındaki yol farkının hassas kontrolünü mümkün kılarak gelişmiş spektrum çözünürlüğüne yol açar. Birkaç titreşim modu sergileyen nadir toprak elementi katkılı  $CeO_2$  bileşikleri gibi karmaşık malzemeleri analiz ederken, bu yüksek çözünürlük, özellikle çok önemli olan yakın aralıklı Raman tepe noktalarını ayırt etmeyi mümkün kılar (Fransisco ve ark., 2001).

FT-Raman spektroskopisini dağıtıcı Raman spektroskopisi ile karşılaştırdığımızda, ikincisi daha hızlı bir veri toplama oranı sunar. İnterferometre tabanlı mimari, lazer frekansının hızlı taranmasını sağlayarak Raman spektrumunun daha hızlı yakalanmasını kolaylaştırır. Bu fayda, özellikle büyük örnek setlerini veya zamana duyarlı araştırmaları değerlendirmek için yararlı olan etkili ve zaman kazandıran veri toplamaya olanak tanır (Loridant, 2020).

FT-Raman spektroskopisinin gelişmiş sinyal-gürültü oranı bir başka önemli avantajdır. İnterferometre tabanlı düzenleme, ışık kaybına neden olabilecek ve Raman

sinyalini zayıflatabilecek bir yarığ gerektirmez. Sonuç olarak, daha kesin ve güvenilir okumalar sağlayan daha büyük bir sinyal-gürültü oranı vardır. Nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerini analiz ederken, belirli titreşim modlarına bağlı zayıf Raman sinyallerini tespit etmeyi mümkün kıldığından, FT-Raman spektroskopisinin artan hassasiyeti özellikle yararlıdır (Loridant, 2020).

FT-Raman spektroskopisi, nadir toprak elementleri ile katılanmış CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin çok işlevli özelliklerini incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntem, bu malzemelerin fonksiyonel özellikleriyle güçlü bir şekilde ilişkili olan kristal yapısı, faz bileşimi ve titreşim modları hakkında yararlı bilgiler sunar. Araştırmacılar, faz saflığının ve yapısal bütünlüğün değerlendirilmesini sağlayan Raman spektrumlarını inceleyerek çeşitli kristal yapılar veya katkı maddesi türlerine bağlı ayırt edici titreşim modlarını tespit edebilirler (Mascelaro ve Fransisco, 2002; Loridant, 2020).

Ayrıca, FT-Raman spektroskopisi tarafından sağlanan tahribatsız ve temassız karakterizasyon yöntemi, nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin yerinde ve gerçek zamanlı izlenmesini uygun hale getirir. Sıcaklık, basınç veya gaz ortamındaki değişiklikler gibi çeşitli dış uyaranlara yanıt olarak malzemenin kristal yapısının ve titreşim modlarının nasıl değiştiğini analiz etmeyi mümkün kılar. Bu yetenek, bu malzemelerin dinamik olarak nasıl tepki verdiğini ve davrandığını anlamak için çok önemlidir ve çok işlevli özelliklerine ilişkin önemli bilgiler verir (Loridant, 2020).

Nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin çok işlevli özelliklerini incelerken, FT-Raman spektroskopisi yararlı bir yöntemdir. Yüksek spektrum çözünürlüğü, hızlı veri toplama ve artırılmış sinyal-gürültü oranı nedeniyle karmaşık malzemelerin araştırılması için oldukça uygundur. Yöntem, bileşiklerin titreşim modları, kristal yapıları ve faz kompozisyonları hakkında kesin bilgiler sağlayarak bileşiklerin fonksiyonel kapasitelerinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasına katkıda bulunur. Nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşikleri üzerine yapılan araştırmalar, bu malzemelerin çeşitli çok işlevli sistem ve cihazlarda kullanılmasını da kolaylaştıracak olan FT-Raman spektroskopisi sayesinde büyük gelişme potansiyeline sahiptir (Loridant, 2020).

FT-Raman spektroskopisi, nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin titreşim modları, kristal yapısı ve faz kompozisyonu ile ilgili kesin ayrıntılar verebildiğinden, bu bileşiklerin karakterize edilmesinde ve analiz edilmesinde geniş kullanım alanı bulmuştur. FT-Raman spektroskopisinin, çeşitli kristal yapılar veya katkı türlerine bağlı ayırt edici

titreşim modlarını tanıma kapasitesi, en önemli faydalarından biridir. Araştırmacılar, katkısız ve katkılı CeO<sub>2</sub> numunelerinin Raman spektrumlarını karşılaştırarak, istenen işlevsellikleri elde etmek için malzemelerin özelliklerini ayarlamak için gerekli olan belirli katkı maddelerinin varlığını ve konsantrasyonunu belirleyebilirler (Fransisco ve ark., 2001).

FT-Raman spektroskopisi, katkı tanımlamasına ek olarak nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin faz saflığının ve yapısal bütünlüğünün analizini sağlar. Çeşitli polimorfların ve bunların değişen oranlarının tanımlanması, malzemede bulunan kristalografik fazlar hakkında fikir veren Raman spektrumları ile mümkün olmaktadır. Bu bilgi, çok işlevli uygulamalarda malzemenin stabilitesini ve işlevselliğini ve ayrıca dopingin kristal yapı ve olası faz değişiklikleri üzerindeki etkilerini değerlendirmek için gereklidir (Mascelaro ve Fransisco, 2002).

Ayrıca, FT-Raman spektroskopisinin tahribatsız ve temassız doğası, nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin yerinde ve gerçek zamanlı izlenmesini uygun hale getirir. Araştırmacılar, yerinde FT-Raman spektroskopisini kullanarak sıcaklık, basınç veya gaz ortamındaki değişiklikler gibi çeşitli dış uyaranların bir sonucu olarak malzemenin kristal yapısındaki ve titreşim modlarındaki değişiklikleri tespit edip inceleyebilirler. Bu yetenek, malzemelerin dinamik davranışı ve tepkiselliği hakkında paha biçilmez içgörüler sunarak, çok işlevli özelliklerinin temel işleyişinin açıklığa kavuşturulmasına yardımcı olur (Mascelaro ve Fransisco, 2002).

Uzamsal olarak çözümlenmiş analizin faydası, FT-Raman spektroskopisinin başka bir faydasıdır. Araştırmacılar, konfokal veya mikroskopi tabanlı Raman kurulumlarını kullanarak nadir toprak elementi katkılı bir CeO<sub>2</sub> örneğindeki belirli alanlardan veya tek tek parçacıklardan Raman spektrumları elde edebilirler. Katkı dağılımındaki yerel farklılıkların, kristal kusurlarının veya yüzey değişikliklerinin değerlendirilmesi yoluyla, bu uzamsal olarak çözümlenmiş analiz, malzemenin heterojenliğinin ve keşfedilen çok işlevli özellikleri nasıl etkilediğinin daha iyi anlaşılmasını sağlar. Son yıllarda, FT-Raman spektroskopisi, nadir toprak elementleriyle katkılanmış CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin tam olarak anlaşılmasını sağlamak için diğer karakterizasyon yöntemleriyle entegre edilmiştir. Bu yöntemlerden elde edilen yapısal verileri, örneğin FT-Raman spektroskopisini X-ışını kırınımı (XRD) veya taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile birleştirerek titreşim modlarıyla ilişkilendirmek mümkündür (Loridant, 2020).

Nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin çok işlevli özelliklerini incelerken, FT-Raman spektroskopisi yararlı bir yöntemdir. Kapsamlı titreşim bilgileri sunarak, katkı maddelerini belirleyerek, faz saflığını değerlendirerek, dinamik davranışı izleyerek ve mekansal olarak çözümlenmiş analiz sunarak bu malzemelerin eksiksiz karakterizasyonuna büyük ölçüde katkıda bulunur. Araştırmacılar, FT-Raman spektroskopisinin yeteneklerini kullanarak kataliz, enerji dönüşümü, sensörler ve elektronik cihazlar gibi çeşitli uygulamalar için belirli çok işlevli özelliklere sahip nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşikleri oluşturabilir ve rafine edebilir (Godinho, 2006).

## 2.5. UV-VIS Spektroskopi

Malzemelerin optik özelliklerini ve elektronik geçişlerini incelemek için popüler bir analitik yöntem UV-VIS spektroskopisidir. UV-VIS spektroskopisi, nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin bant aralığı enerjisi, elektriksel yapısı ve optik absorpsiyon özelliklerine ilişkin önemli bilgiler sağlar (Artini, 2018).

UV-VIS spektroskopisi adı verilen güçlü bir analitik yöntem, bir malzemenin ultraviyole (UV) ve görünür (VIS) ışığı ne kadar iyi ilettiğini veya emdiğini ölçer. Elektromanyetik spektrumun belirli bölümlerinin, moleküllerin ve malzemelerin farklı absorpsiyon yetenekleri sergilediği temel fikre dayanmaktadır. Elektronların temel hallerinden daha yüksek enerji seviyelerine uyarılmasını içeren elektronik geçişler, belirli soğurma özelliklerine yol açar (Artini, 2018).

Giriş fotonunun enerjisi örneğin elektronik enerji seviyeleri arasındaki farka eşit olduğunda, elektronik geçişler genellikle UV-VIS aralığında gerçekleşir. Malzemenin değerlik ve iletim bantları ve diğer elektronik orbitaller, bu geçişlerde yer alan enerji seviyelerine bağlıdır. Taşıdıkları fotonların enerjisi elektronlar tarafından emilebilir ve numune üzerine UV veya VIS ışığı düştüğünde daha yüksek enerji durumlarına geçmelerine neden olabilir (Artini, 2018).

Numunenin elektriksel yapısı, belirli dalga boylarında iletilen ışığın yoğunluğunu azaltan UV veya VIS absorpsiyonu ile değiştirilir. Bir spektrofotometre, emilen enerjiden arındırılmış kalan iletilen ışığı algılar ve bir absorpsiyon spektrumu üretir. Gelen ışığın dalga boyunun veya enerjisinin bir fonksiyonu olarak numune tarafından emilen ışık miktarı, absorpsiyon spektrumu ile temsil edilir (Jain ve ark., 2018).

Absorpsiyon spektrumları incelenerek malzeme içerisinde gerçekleşen enerji boşlukları ve elektronik geçişler hakkında önemli detayları öğrenmek mümkündür. Spesifik

elektronik geçişlerle ilişkili olan spektrumdaki absorpsiyon tepe noktalarının konumları ve yoğunlukları, malzemenin elektronik yapısı hakkında bilgi verir.

Spektrumda absorpsiyon başlangıcını bulmak, uyarılmış ve temel durumlar arasındaki bant aralığını veya enerji farkını hesaplamaya olanak tanır (Jain ve ark., 2018).

Malzemenin çeşitli ışık dalga boylarına tepkisi, UV-VIS spektroskopisinden elde edilen absorpsiyon spektrumu kullanılarak değerlendirilebilir. Araştırmacılar, çeşitli dalga boylarında absorpsiyon yoğunluğunu ve şeklini inceleyerek bir malzemenin şeffaflığını, rengini ve ışık soğurma özelliklerini değerlendirebilir. Optik davranışları ve optoelektronik, fotokataliz ve enerji dönüşümü gibi alanlardaki potansiyel uygulamalarına ilişkin bilgi, özellikle nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin araştırılmasıyla ilgili olan bu bilgilerin kullanılmasıyla mümkün olur (Artini, 2018).

Nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin optik bant aralığının belirlenmesi, bu araştırma alanında UV-VIS spektroskopisinin ana kullanımlarından biridir. Malzemenin optik ve elektriksel özelliklerini etkileyen önemli bir faktör, bir elektronu değerlik bandından iletim bandına uyararak için gereken minimum enerjiyi ölçen optik bant aralığıdır (Jubu ve ark., 2022). Nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin bant aralığı enerjisinin tahmini, UV-VIS spektroskopisinden elde edilen absorpsiyon spektrumunun incelenmesiyle mümkün olmaktadır. Bant aralığı, absorpsiyon kenarının doğrudan ekstrapolasyonu ve Tauc grafiği analizi gibi bir dizi teknik kullanılarak bulunabilir.

Optik bant aralığı tipik olarak tauc arsa analizi ile değerlendirilir. Absorpsiyon katsayısı ( $\alpha$ ), foton enerjisinin ( $h\nu$ ) bir fonksiyonu olarak çizilir ve eğrinin doğrusal bölümü, x eksenine göre tahmin edilir. Bant aralığı enerjisi,  $E_g$ 'daki kesişme noktası ile temsil edilir. Bu yaklaşım, doğrudan bant aralığına sahip malzemeler için bant aralığı enerjisini hesaplar ve valans bandından iletkenlik bandına doğrudan geçişi varsayar (Jubu ve ark., 2020).

Doğrudan bant aralığı varsayımı yanlış olduğunda, dolaylı bant aralıklarına sahip malzemelerde absorpsiyon kenarı belirgin bir doğrusal bölge göstermeyebilir. Bu gibi durumlarda alternatif bir strateji, soğurma kenarının doğrudan x eksenine yansıtılmasını gerektirir. Bant aralığı enerjisi, absorpsiyonun ne zaman başladığına bağlı olarak bu yöntem kullanılarak tahmin edilebilir (Jubu ve ark., 2020).

Hesaplanan bant aralığı enerjisi, nadir toprak elementleri ile katkılanmış CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin optik özelliklerine ve potansiyel kullanımlarına ışık tutan önemli bir niceliktir. Araştırmacılar, bant aralığı enerjisini kavrayarak bir malzemenin soğurma özelliklerini ve

çeşitli ışık dalga boylarına tepkisini değerlendirebilirler. Bant aralığı enerjisinin, malzemenin ışık soğurma ve yayma kapasitesinin yanı sıra enerji dönüştürme uygulamalarına yönelik potansiyelini doğrudan etkilediği optoelektronik ve fotovoltaik alanlarında, bu bilgi çok uygundur (Jain ve ark., 2018).

Nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin diğer işlevsel özellikleri, bant aralığı enerjisinden etkilenir. Örneğin, malzemenin katalitik aktivitesi üzerinde etkisi olan redoks süreçlerinde yer alan elektronların enerji seviyelerini değiştirir. Bant aralığı enerjisi ayrıca malzemenin elektriksel iletkenliğini ve yük taşıma özelliklerini de etkiler. Araştırmacılar, nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin çok işlevli davranışları hakkında daha fazla bilgi edinebilir ve UV-VIS spektroskopisi ile bant aralığı enerjisini hassas bir şekilde hesaplayarak belirli uygulamalar için özelliklerini geliştirebilirler (Montini ve ark., 2016).

Nadir toprak elementleri ile katılanmış CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin optik bant aralığını bulmak için etkili bir yöntem UV-VIS spektroskopisidir. Bant aralığı enerjisi, malzemenin optik ve elektriksel özellikleri hakkında önemli bilgiler veren Tauc grafiği analizi ve absorpsiyon kenarının ekstrapolasyonu gibi yöntemler kullanılarak hesaplanabilir. Bant aralığının anlaşılması, optoelektronik, fotokataliz ve enerji dönüşümü dahil olmak üzere çeşitli uygulamalar için nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin tasarlanması ve optimize edilmesi için çok önemlidir. Bu uygulamalar arasında optik davranış, katalitik aktivite ve elektriksel iletkenlik yer alır (Montini ve ark., 2016).

Nadir toprak elementleriyle katkılama, CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin optik özelliklerini, bant aralığı enerjisini ve elektriksel yapısını değiştirir. Katkı maddelerinin bu özellikler üzerindeki etkisi UV-VIS spektroskopisi ile araştırılabilir. Araştırmacılar, katkısız ve katkılı CeO<sub>2</sub> numunelerinin absorpsiyon spektrumlarını karşılaştırarak absorpsiyon kenarındaki kaymaları veya absorpsiyon tepe noktalarının gücü ve şeklindeki değişiklikleri belirleyebilirler. Bu spektrum değişiklikleri, bant aralığı mühendisliğinin ve elektriksel yapı değişikliğinin, nadir toprak elementi katkısıyla nasıl başarıldığına önemli ışık tutuyor. Ek olarak, UV-VIS spektroskopisi, çeşitli katkılı seviyelerinde absorpsiyon özelliklerini inceleyerek belirli uygulamalar için en iyi doping konsantrasyonunu bulmaya yardımcı olabilir (Michalska, 2021).

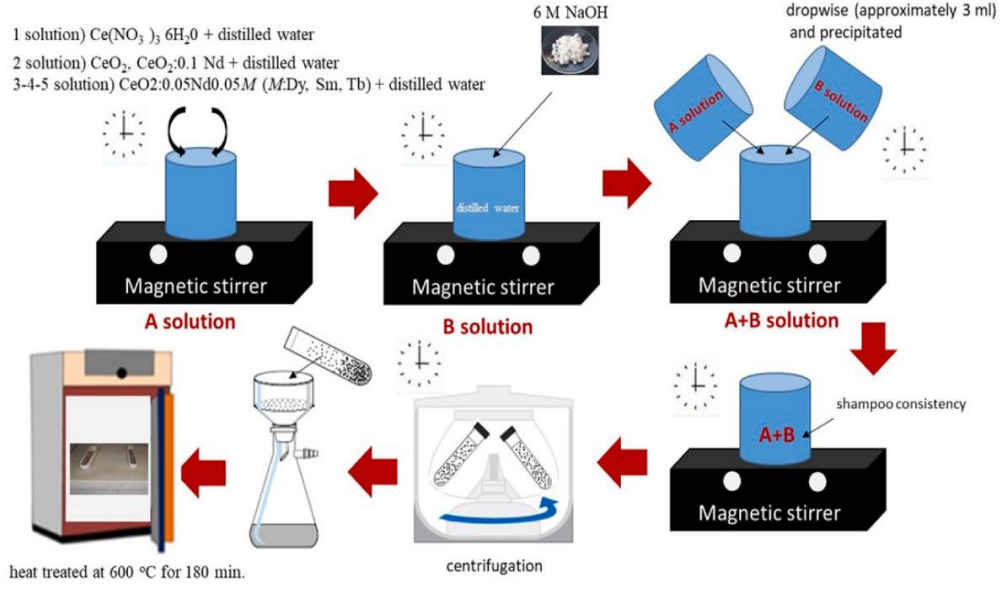
Nadir toprak elementi katkılı CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin fotokatalitik aktivitesinin değerlendirilmesi de büyük ölçüde UV-VIS spektroskopisine dayanır. Malzemenin

fotokatalitik reaksiyonlar için gerekli olan ışık enerjisini soğurma kapasitesi, optik soğurma nitelikleri ile belirlenir. Araştırmacılar, ışığa maruz kalmadan önce ve sonra absorpsiyon spektrumlarını analiz ederek, bir malzeme içinde ne kadar ışığın emildiğini ve enerjinin ne kadar etkili bir şekilde aktarıldığını ölçebilirler. Fotokatalitik reaksiyonların altında yatan süreçlerin anlaşılması ve nadir toprak elementi katkısının CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin fotokatalitik performansını iyileştirmek üzere uyarlanması, sağlanan bilgilerle mümkün olmaktadır (Michalska, 2021).

Nadir toprak elementleriyle katkılanmış CeO<sub>2</sub> bileşiklerinin çok işlevli özelliklerini incelerken, UV-VIS spektroskopisi güçlü bir tekniktir. UV-VIS spektroskopisi, malzemenin davranışının kapsamlı bir şekilde anlaşılmasına katkıda bulunur ve optik bant aralığı, elektronik yapı, fotokatalitik aktivite ve yük transfer süreçleri hakkında faydalı bilgiler sunarak çeşitli uygulamalar için özelliklerini optimize etmeyi kolaylaştırır.

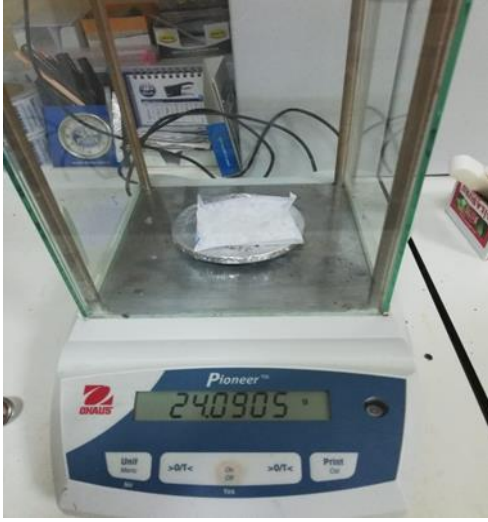
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Toz numunelerin sentezi



Şekil 3.1. Yarı proses oda sıcaklığı sentezi için akış şeması

Yarı işlem oda sıcaklığı sentezi (SPRT); literatür de sıklıkla kullanılan klasik katı hal, sol-jel ve hidrotermal yöntemlere kıyasla zamandan tasarruf sağlayan üretim yöntemi olup numuneler bu yöntemle sentezlenmiştir. Yöntemde kullanılan başlıca kimyasal malzemeler olarak;  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, % 99.999),  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, % 99.999),  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, % 99.999),  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, % 99.999),  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, % 99.99) ve NaOH ((Aldrich, % 99.999) kullanılmıştır. Bu çalışmayı gerçekleştirmek için öncelikle Saf  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2:0.1\text{Nd}$  ve  $\text{CeO}_2:0.05\text{Nd}0.05\text{M}$  (Dy, Sm, Tb) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezleme işlemi ilk olarak başlangıç kimyasalları stokiometrik oranlarda tartım yapıp saf suda çözülmüştür. Çözünme sonrasında üzerine 6 M'lık NaOH damla damla eklenerek (yaklaşık 3 ml) çöktürme işlemi yapılmıştır. Şampuan kıvamı görülünce işlem sonlandırılmıştır. Sonrasında santrifüjleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Santrifüjde kalan katı numune süzülerek birkaç kez saf su ve etil alkol ile yıkanmıştır. Oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutmadan sonrası krozelde 600 °C 180 dakika ısıl işlem yapılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.2. Numunelerin (a) tartımı ve (b) şampuan kıvamı alımı



Şekil 3.3. Numunelerin santrifüjleme işlemine tabi olması



Şekil 3.4. Numunelerin santrifüjleme işlemi sonrası süzülmesi.



Şekil 3.5. Kurutmadan sonra krozelerde 600 °C 180 dk ısıl işlem

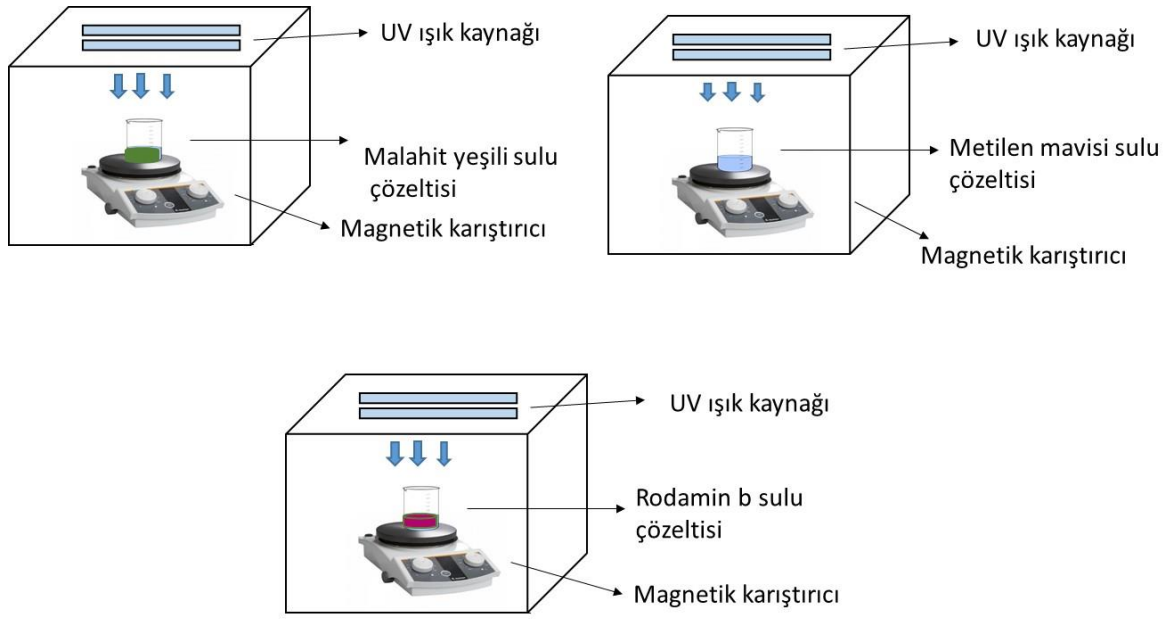
### 3.2. Metod

Katkısız ve katkılı  $\text{CeO}_2$  partiküllerin kristal yapısı X-Ray Difraktometre XRD (Philips X' Pert Pro,  $\lambda = 0.154056$  nm Cu- $K_\alpha$  radiation) kullanılmıştır. Elde edilen ürünün kristalid büyüklüğü, Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak genişleyen X-ışını difraksiyonu (XRD) kesişme çizgisi ile belirlenmiştir.  $1300\text{-}100\text{ cm}^{-1}$  785 nm He-Ne lazerli taşınabilir bir Raman spektrometresi (BWS465 B.W. Tech. Inc.) kullanılarak moleküllerin hareketleri ve sentezlenen toz parçacıklarının titreşiminden dolayı yapıdaki bozulmalar incelenmiştir. Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) spektrumları, Perkin Elmer Spectrum 400 kullanılarak

kaydedilmiştir. Fotolüminesans özellikleri, açık bir atmosferde ve oda sıcaklığında Materyallerin bandgap ve fotokatalitik davranışı UV spektroskopisi (UV-1800 Shimadzu UV spectrophotometer) kullanarak belirlenmiştir. İletkenlik ölçümlerinde yüksek sıcaklık empedans spektroskopisi kullanılmıştır.

### 3.3. Farklı boyar maddelerin (MG, MB, RhB) fotokatalitik degradasyon çalışmaları

Sentezlenen bileşiklerin fotokatalitik degradasyonu incelenirken kullanılan MG, MB, RhB boyaalarının Ultraviyole ışınımı altında foto-reaktörün şematik gösterimleri Şekil 6 verilmiştir.



Şekil 3.6. Ultraviyole ışınımı altında MG, MB, RhB boyaalarının foto-reaktörünün şematik gösterimi

Şekil 6'de verilen deney düzeneğinde ışık kaynağı olarak 450-750 nm dalga boyu aralığında UV ve görünür bölgede ışık yayan 300 watt ksenon lamba kullanılmıştır. Numuneler ile ışık kaynağı arasındaki mesafe yaklaşık 10 cm civarında olacak şekilde yerleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Ultraviyole ışınım cihazının altında, ışık verilmeden önce foto-reaktörde numunelerin gösterimleri



Şekil 3.8. Ultraviyole ışınımı altında foto-reaktörde numunelerin gösterimleri

Deneyler için sentezlenen örneklerden her bir boyar madde için 10 mg tartılıp kapaklı cam tüplere alınmıştır. 5ppm RhB-B + 200 ml saf su, 5ppm MB + 200 ml saf su ve 5ppm MG+ 200 ml Saf su çözeltileri tamamen çözüldükten sonra 10 mg fotokatalizörler 5ppm rodamin-b, metilen mavisi ve malahit yeşili olan sulu çözeltilere ayrı ayrı 50 mL sulu çözelti içinde süspanse edilmiştir. Aydınlatmadan önce sulu çözelti katalizörün yüzeyinde denge adsorpsiyonu elde etmek için karanlıkta 30 dakika bekletilmiştir. Ölçümlerde çözeltilerden 2 ml'lik numuneler alınarak kullanılmıştır. Ölçüm alınmadan önce parçacıklı numuneler santrifüj cihazında döndürülmüştür. Çözelti numunelerinin absorbansının boyar maddelerde karakteristik absorpsiyon 0 dakikadan başlayarak her 20 dakika bir 450-750 nm

dalga boyu aralığında ölçümler yapılmıştır. 120 dk sonrasında işlem sonlandırılmıştır. Fotokatalist içeren ve içermeyen numunelerin bozunma yüzdesi aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir:

$$\%Degradasyon = \frac{1-(C_0)}{C} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada  $C_0$  : 0 anındaki boyar maddelerin konsantrasyonu (mg/l)  $C$ : t süre sonra boyar maddenin konsantrasyonu (mg/l).

Optik band aralığını hesaplamalarında 10 mg fotokatalist adayı bileşikler tartıldı ve etil alkol eklenmiştir. Etil alkollü sulu çözeltiler ultrasonik su banyosunda yaklaşık 2 dk tutuldu. İşlem tamamlandıktan sonra UV- spektrofotometresi kullanarak ölçümler alınmıştır.

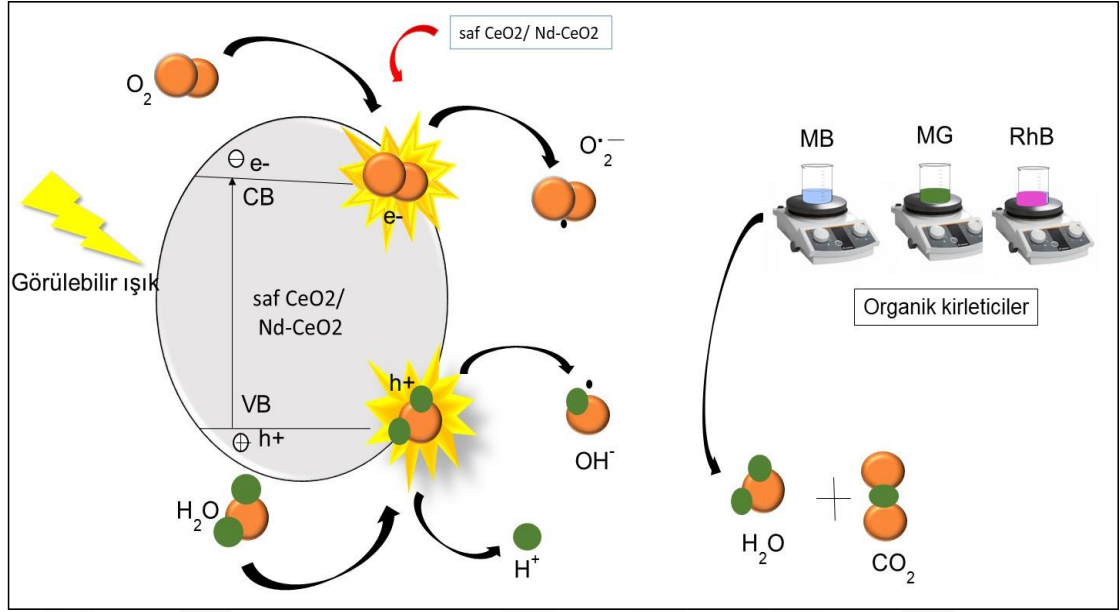


Şekil 3.9. Ultrasonik banyolama ve santrifüj cihazı

Langmuir– Hinshelwood reaksiyonların hız kinetik değişimi, zamana bağlı olarak aşağıda verilen denklem ile hesaplandı;

$$\frac{\ln C_0}{C} = kt \quad (3.2)$$

Denklemin eğimi 1. derece hız sabiti değeridir ( $k, dk^{-1}$ ).  $C_0$ ; başlangıç boyar madde derişimini,  $C$  ise t zamanındaki boyar madde derişimini ifade etmektedir.

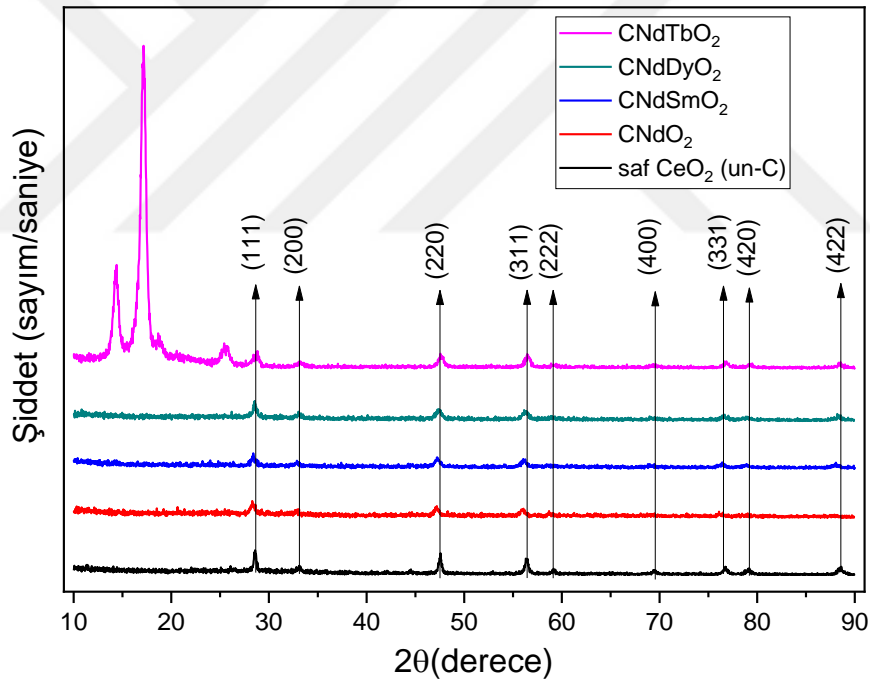


Şekil 3.10. Yapılan işlemlerin ve amacının akış şeması

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1.XRD

X-ışınları toz difraktometresi kristal yapı tayininde kullanılan en yaygın tekniktir. Saf  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2:0.1$  ve  $\text{CeO}_2:0.05\text{Nd}0.05\text{M}$  (Dy, Sm, Tb) toz numunelerin XRD analiz patternleri Şekil 4.1’ de verilmiştir. XRD verileri XPert Highscore Plus Software kullanılarak değerlendirildi. 600 C 180 dk ısıtıl işlem sonucu XRD patternleri incelendiğinde Tb katkılı bileşikte saf kübik örgü oluşturmadığı  $\text{CeO}_2$  kristal yapısının yanı sıra  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  fazlarının da yer aldığı gözlenmiştir (Yuvakkumar ve ark. 2015).  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2: 0.05\text{Nd}0.05\text{Sm}$ ,  $\text{CeO}_2: 0.05\text{Nd}0.05\text{Dy}$ ,  $\text{CeO}_2: 0.1\text{Nd}$  bileşiklerinde ise kübik yapının oluştuğu, uluslararası PDF:980.054.342 kod ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. XRD patternlerindeki yayvan pikler kristallenmenin, daha yüksek sıcaklıkta ısıtıl işlem gören  $\text{CeO}_2$  bileşiklerine göre zayıf olduğuna işaret eder (I.T. Liu ve ark. 2013).



Şekil 4.1. Saf  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2: \text{Nd}$  ve  $\text{CeO}_2: \text{Nd}$  (M: Dy, Sm, Tb) katı toz bileşiklerin x-ışını kırınımı deseni

Katkılanan türlerin 8 koordinasyonlu yapısına göre iyon yarı çapı  $\text{Ce}^{4+}$  0.967 Å,  $\text{Nd}^{3+}$ :1.109 Å,  $\text{Sm}^{3+}$ :1.079 Å,  $\text{Dy}^{3+}$ :1.027 Å,  $\text{Tb}^{3+}$ :1.04 Å dur. Birim hücre parametrelerindeki değişimler katkı türlerinin iyon yarıçaplarındaki farktan kaynaklanmaktadır.

Saf CeO<sub>2</sub>, Nd- CeO<sub>2</sub> ve Nd- CeO<sub>2</sub> (M: Sm, Dy, Tb) NPs kristal boyutları Debye- Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4.1)$$

$\beta$ - kırınım zirvesinin yarı maksimumunda tam genişlik (FWHM),  $\lambda$ -dalga boyu (1,5418nm),  $2\theta=9^\circ - 90^\circ$  Bragg açısı aralığında ve k-Scherrer sabiti (0,89). Kristal boyut hesaplamalarında kübik faza sahip bileşiklerde (111) düzlemindeki pikler kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1 de saf CeO<sub>2</sub>, Nd- CeO<sub>2</sub> and Nd- CeO<sub>2</sub> (M: Sm, Dy, Tb) örneklerin fiziksel özellikleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Fiziksel özellikler

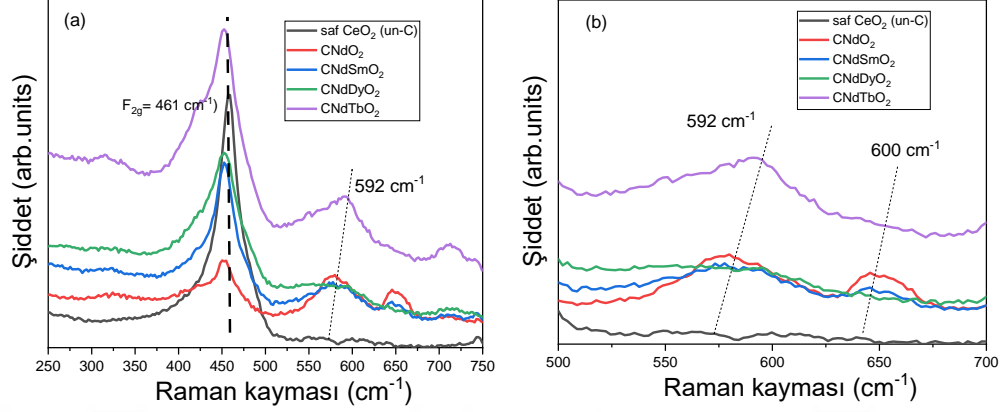
Örnekler	Birim Hücre Parametresi Å	Kristalit Boyut Å
CeO <sub>2</sub>	5.413	218.04
CeO <sub>2</sub> : Nd	5.453	156.60
CeO <sub>2</sub> : NdSm	5.437	100.44
CeO <sub>2</sub> : NdTb*	5.402	-
CeO <sub>2</sub> : NdDy	5.423	100.48

\*Karma faza sahip

## 4.2. Raman

Raman spektrumları, saf CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>: Nd ve CeO<sub>2</sub>: Nd (M: Dy, Sm, Tb)'in kristalitesini ve yapısal bilgilerini araştırmak için kullanılmıştır. Şekil 11'de 250 ile 750 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında elde edilen spektrumu görmek mümkündür. Spektrum incelendiğinde yüksek yoğunluklu 461 cm<sup>-1</sup> pik bandı, Ce-O titreşiminin simetrik germe modudur (yani F<sub>2g</sub>'nin optik fonon modu) (Harshini ve ark., 2014). Şekil 4.2.a. Görüldüğü gibi nadir toprak katyonları katkılı olduğunda pik şiddeti zayıflamış ve piklerdeki kaymalar meydana gelmiştir. Bunun bir nedeni katkılanan iyonların yarıçap değişimi, CeO<sub>2</sub> kristalkafesindeki genişleme ve artan oksijen boşluklarından kaynaklı olabilir (Ortega ve ark., 2021.; He. D., Hau. H., ve ark. 2017). Katkılama ile pik şiddeti azalmış ve tepe

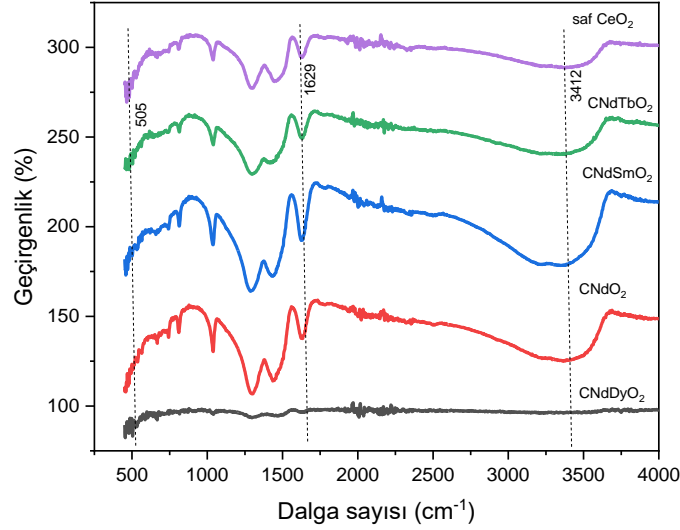
noktaları genişlemiştir. Diğer yandan yaklaşık  $592\text{ cm}^{-1}$  ve  $600\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen geniş pikler ise oksijen boşluklarını göstermektedir (Tiwari ve ark., 2019). Bu oksijen boşluğu katalitik aktivitede daha iyi sonuç vereceğini doğrulamıştır.



Şekil 4.2. Saf  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ : Nd ve  $\text{CeO}_2$ : Nd (M: Dy, Sm, Tb) katı toz bileşiklerin Raman Spektrum deseni (a) ve 500-700 nm aralığında Raman spektrum piklerin açılımı (b)

### 4.3.FT-IR

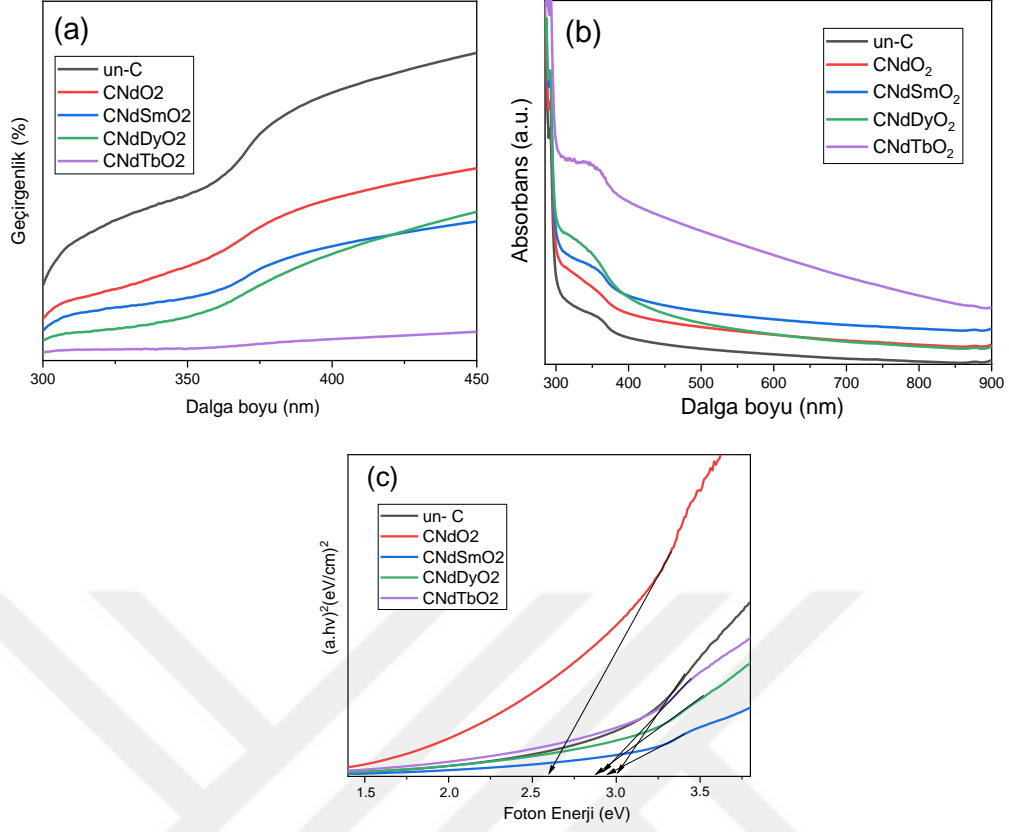
FTIR analizi, atomların veya moleküllerin kristal yapısını ve moleküllerin titreşimini tanımlayarak fonksiyonel grupları tanımlanması ve metal oksitlerin germe titreşimlerin varlığının tespitinde kullanılan bir tekniktir. Saf  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ : Nd ve  $\text{CeO}_2$ : Nd (M: Dy, Sm, Tb) bileşiklerin FT-IR spektrumları,  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  ölçüm kaydedildi ve Şekil 4.3.'de gösterilmektedir. Spektrum piklerini incelediğimizde  $3412\text{--}1629\text{ cm}^{-1}$ 'de üzerindeki bantlar hidroksil ve suyun germe titreşimlerine aittir (Yue. L., ve ark., 2009).  $1300\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pik ise  $\text{CeO}_2$  nin karakteristik pikine işaret eder (Ramasamy, V., ve ark., 2008).  $505\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler C=O ve Ce-O'a ait germe titreşimlerine aittir (Liu., Z., ve ark., 2016).



Şekil 4.3. FT-IR spektrumu CeO<sub>2</sub>: CeO<sub>2</sub>: Nd ve CeO<sub>2</sub>: Nd (M: Dy, Sm, Tb)

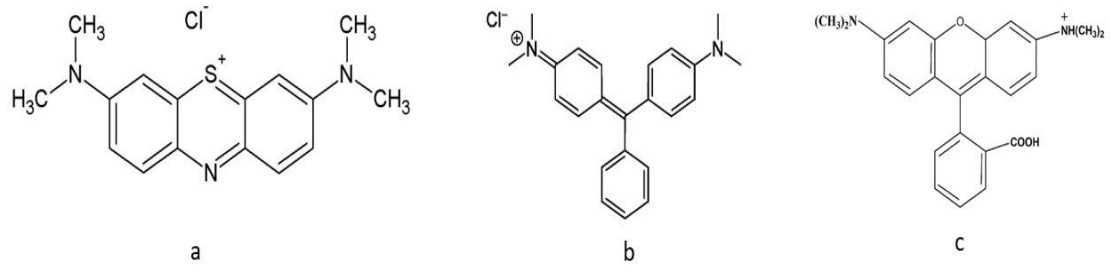
#### 4.4. Optik Özellikler

Saf CeO<sub>2</sub> in optik band aralığı yaklaşık 3.2 eV'dur. Fotokatalitik çalışmalarda verimi artırmak amacıyla optik band aralığının düşürülmesi önem arz etmektedir. Şekil 4.4.a, katkısız CeO<sub>2</sub>, Nd-CeO<sub>2</sub> ve Nd-CeO<sub>2</sub> (M: Sm, Dy, Tb) nanoparçacıkların optik geçirgenliğindeki değişimi göstermektedir. Şekil 4.4.a'yı incelediğimizde en iyi geçirgenlik veren Nd-CeO<sub>2</sub> olarak görülmektedir. Nd-CeO<sub>2</sub> nanoparçacık artan geçirgenlik, kusurlardaki azalma, iyileştirilmiş kristallik ve ayrıca düşük yüzey pürüzlülüğünü ve daha iyi homojenliği teyit eden düşen ışığın saçılması veya emilmesinin azalmasıyla açıklanabilmektedir (Kayani ve ark., 2022). Şekil 4.4.b, CeO<sub>2</sub>'de O<sup>2-</sup>'den Ce<sup>4+</sup> orbitaline yük geçişi nedeniyle 400 nm'nin altında güçlü absorpsiyon gösteren katkısız CeO<sub>2</sub>, Nd- CeO<sub>2</sub> ve Nd- CeO<sub>2</sub> (M: Sm, Dy, Tb) nanoparçacıkların UV-görünür absorpsiyonunu göstermektedir (Dumrongrojthanath ve ark., 2022). Katkılı ve katkısız CeO<sub>2</sub> nanoparçacık absorpsiyon kenarları, saf CeO<sub>2</sub> nanoparçacık için 340 nm'den Nd- CeO<sub>2</sub> nanoparçacık ile 358 nm'ye kırmızı kaydırılmıştır. Katkısız CeO<sub>2</sub>, Nd- CeO<sub>2</sub> ve Nd- CeO<sub>2</sub> (M: Sm, Dy, Tb) nanoparçacıkların optik bant boşlukları (E<sub>g</sub>), Tauc grafiğinden belirlenmiştir (Kırkgeçit ve ark., 2022). Numunelerin E<sub>g</sub> değerleri, Şekil 4.4.c'de gösterildiği gibi grafiklerin lineer kısımlarının ekstrapolasyonu ile hesaplanmıştır. Hesaplanan pure CeO<sub>2</sub>, Nd- CeO<sub>2</sub>, Sm-Nd- CeO<sub>2</sub>, Dy-Nd- CeO<sub>2</sub>, Tb-Nd- CeO<sub>2</sub> nanoparçacıkların bant boşlukları sırasıyla 3.01, 2.60, 2.98, 2.90 ve 2.94 eV'dir. Bant boşlukları, oksijen boşlukları ve CeO<sub>2</sub> kafesindeki Ce<sup>3+</sup> kusurları gibi lokalize kusurlar nedeniyle azalmıştır (Kayani ve ark., 2018).



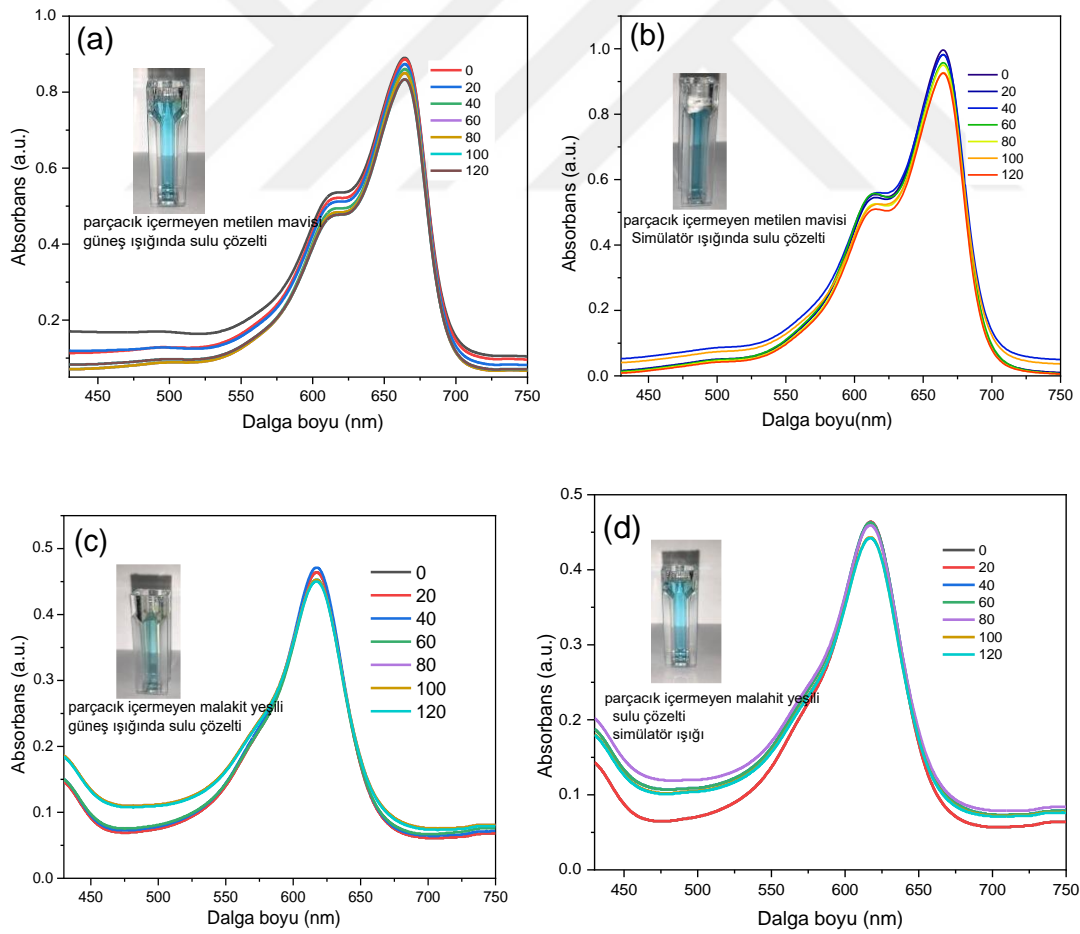
Şekil 4.4. (a) Difüzyon spektrumu, (b) UV–Vis. Absorpsiyon spektrumları ve (c) CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>: Nd ve CeO<sub>2</sub>: Nd (M: Dy, Sm, Tb)'nin enerji bant aralığı spektrumları

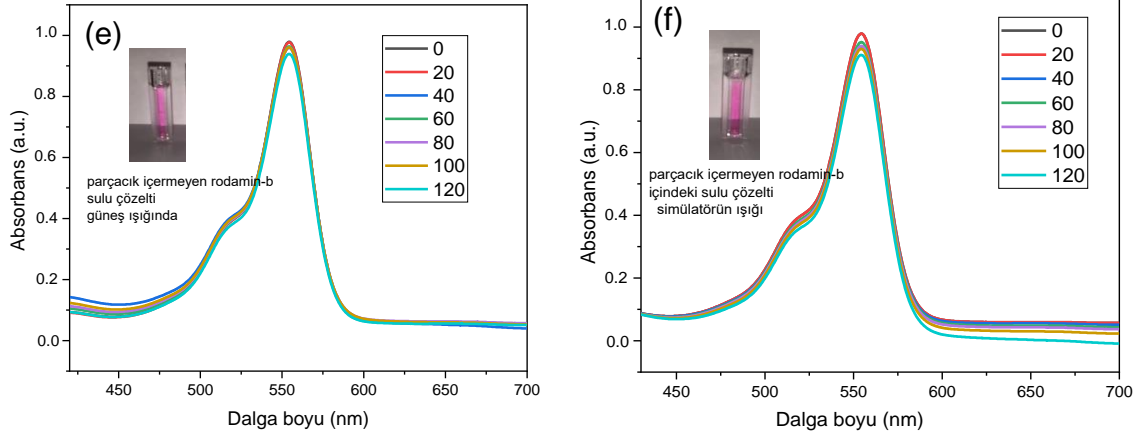
Fotokataliz çalışmalarında üç farklı katyonik boya kullanılmıştır. Bu boyaların moleküler yapıları şekil 4.5.'de görülebilmektedir. Ayrıca bu boyalardan metilen mavisinin moleküler ağırlığı 373.88 g/mol dür. İlaç sektörü, pamuk, ahşap ve ipek boyamada sıkça kullanılan boyar maddeler arasındadır ve uzun süreli maruziyeti sonucunda göz yanıklarına sebep olmaktadır (Jack ve Leikin, 2003; Rafatullah ve ark.,2010). Malahit yeşilinin moleküler ağırlığı 364.911 g/mol'dür, fungusitlerde, tekstil sektöründe yün, iplik, pamuk ve geri boyamada kullanılan toksik boyar maddeler arasındadır. Bu boyar madde de merkezi sinir sistemi, solungaç, bağırsak, karaciğer ve gastrointestinal üzerinde olumsuz etkilere sahiptir (Mittell, 2006; Hadilaief ve ark 2018, Amiri-Hoseini ve ark., 2021). RodaminB moleküler ağırlığı 479.02 g/moldür. Tekstil sektöründe, mürekkeplerde, havai fişeklerde, boya endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Toksik değeri yüksektir. Nörolojik ve gastrointestinal etkileri bulunmaktadır (Al-Gheethi ve ark. 2022).



Şekil 4.5. Boyar madde molekül yapıları a) Metilen blue (Hui ve ark. 2015) b) malahit yeşili (Hossain ve ark. 2016) c) rodamin B (Oyekanmi ve ark.,2019)

Metilen mavisi, malahit yeşili ve rodamin-B fotokatalitik özelliklerinin daha iyi anlayabilmek amacıyla fotokatalist içermeyen çözeltilerinin gün ışında ve güneş similatör varlığında bozunma degradesyonu incelenmiştir. Şekil 4.6’de görüldüğü gibi bu boyaların fotokatalist yokken bozunması yok denecek kadar azdır.

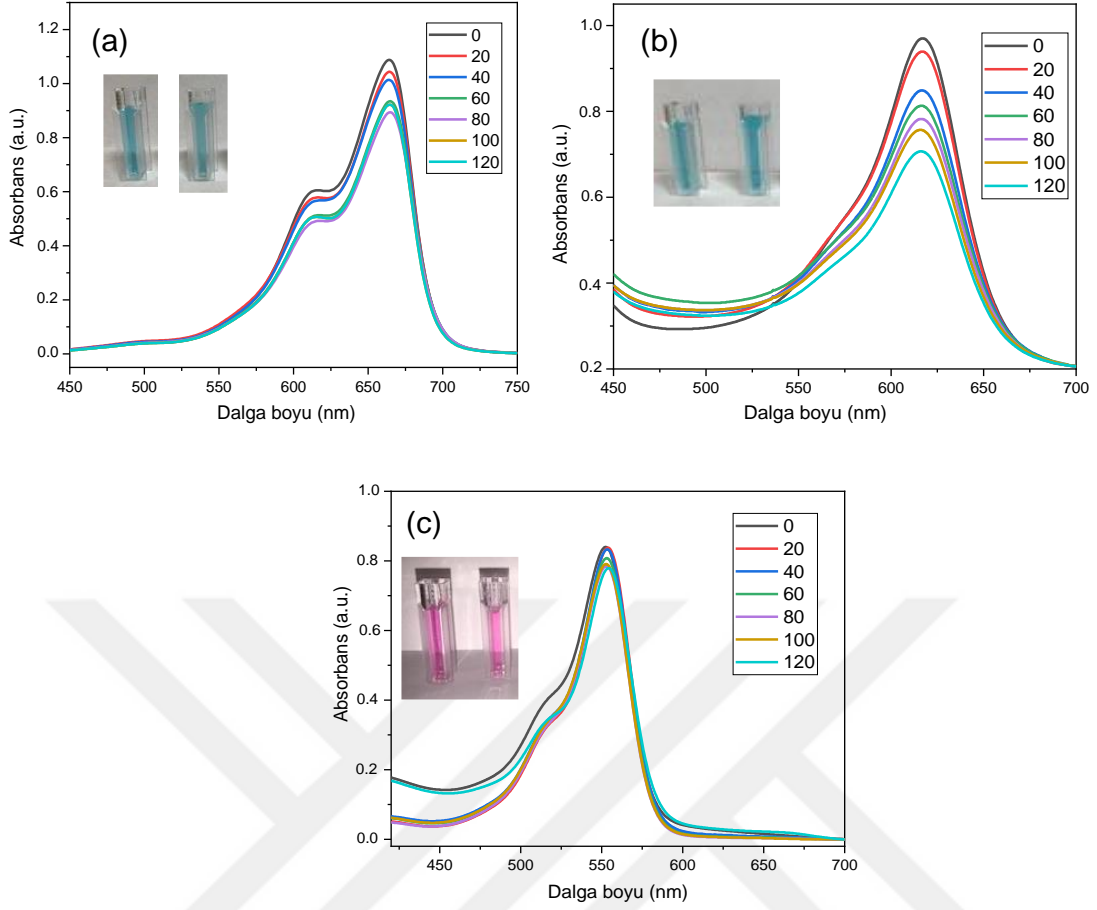




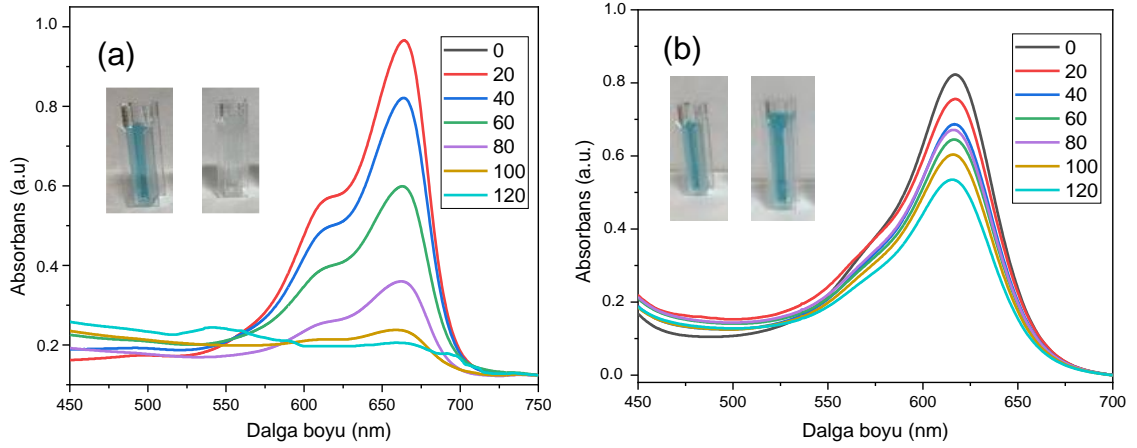
Şekil 4.6 a, c,e sırasıyla parçacıksız metilen mavisi, malahit yeşili ve rodamin b gün ışığı; b,d,f sırasıyla parçacıksız metilen mavisi, malahit yeşili ve rodamin b simülatör ışığı fotokatalitik bozunma aktivite grafikleri

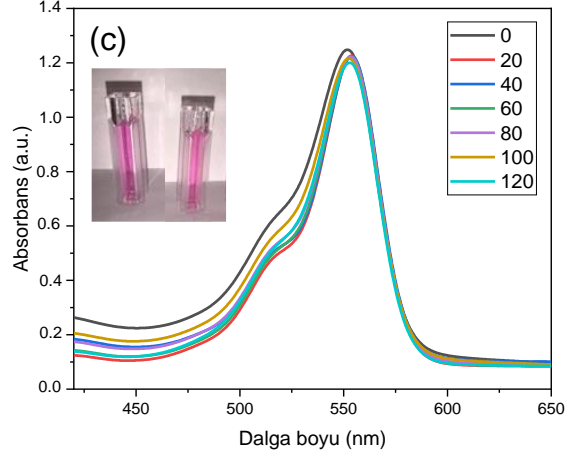
Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 Şekil 4.12, Şekil 4.13 de katkılı ve katkısız CeO<sub>2</sub> nanoparçacıkların üç farklı boyar maddelerde (a- MB, b- MG, c-RhB) bozunma absorbans grafikleri verilmiştir. Grafiklerden elde edilen Tablo 2’de ise boya bozunma verim yüzdesi sıralanmıştır. Veriler incelendiğinde katkısız CeO<sub>2</sub> in fotokatalitik verinin düşük olduğu ancak Nd<sup>3+</sup> katkılı olduğunda her üç boya içinde boya bozunmasında etkili olduğu görülmüştür. Ancak boya türleri içinde en etkin etilen blue iken rodamin B de ise etkinlik düşmüştür. Bunun sebebinin boya molekül yapısı ile ilgili olduğu düşünülebilir. Molekül yapısı karmaşık ve büyük olunca absorpsiyon zayıflatarak verimi düşürebilir. Şekil 4.5.de boyaların molekül yapısına bakıldığında rodamin B nin büyük ve dallanmış olduğu görülebilmektedir. Bu yüzden katkılı ve katkısız CeO<sub>2</sub> bileşiklerinde rodamin B nin bozunma verimi oldukça düşüktür.

Katkı türleri ile boya bozunma ilişkilerine bakınca CeO<sub>2</sub>: Nd yapısının verimi artırırken CeO<sub>2</sub>: Nd (Dy, Tb, Sm) bileşiklerinde düşmüştür. Bu durum kristalid yapı ile açıklanabilir. Sadece Nd<sup>3+</sup> iyonu katkılı olduğunda Raman spektroskopisi sonuçlarına göre oksijen boşluk oluşumu daha yoğundur. Artan oksijen boşlukları katalitik verimi artırmıştır CeO<sub>2</sub>: Nd (Dy, Tb, Sm) bileşikleri içerisinde fotokatalitik kıyaslandığında Tb katkısında verim genel olarak düşüktür. Bunun nedeni kübik örgünün yanı sıra ikincil fazlar yer alması olabilmektedir. Dy<sup>3+</sup> ve Sm<sup>3+</sup> mukayese edildiğinde ise Dy<sup>3+</sup> verimi her üç boya içinde yükselttiği görülmektedir. Yine bu durum kafes içerisindeki oksijen boşluğunun Dy<sup>3+</sup> da Sm<sup>3+</sup> katkılı bileşiğe göre daha yüksek olmasından kaynaklanabilmektedir.

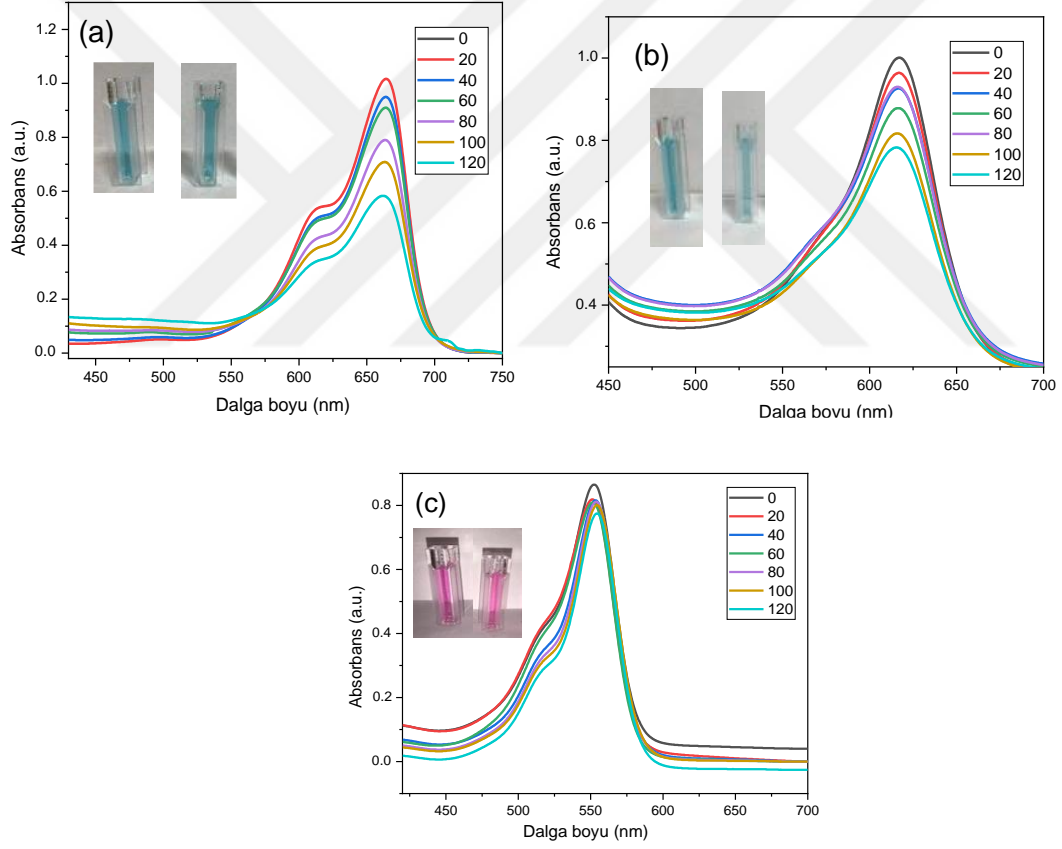


Şekil 4.7. Saf CeO<sub>2</sub> nanoparçacığın fotokatalitik bozunma aktivitesi grafikleri; a) metilen mavisi, (b) malahit yeşili ve (c) rodamin b

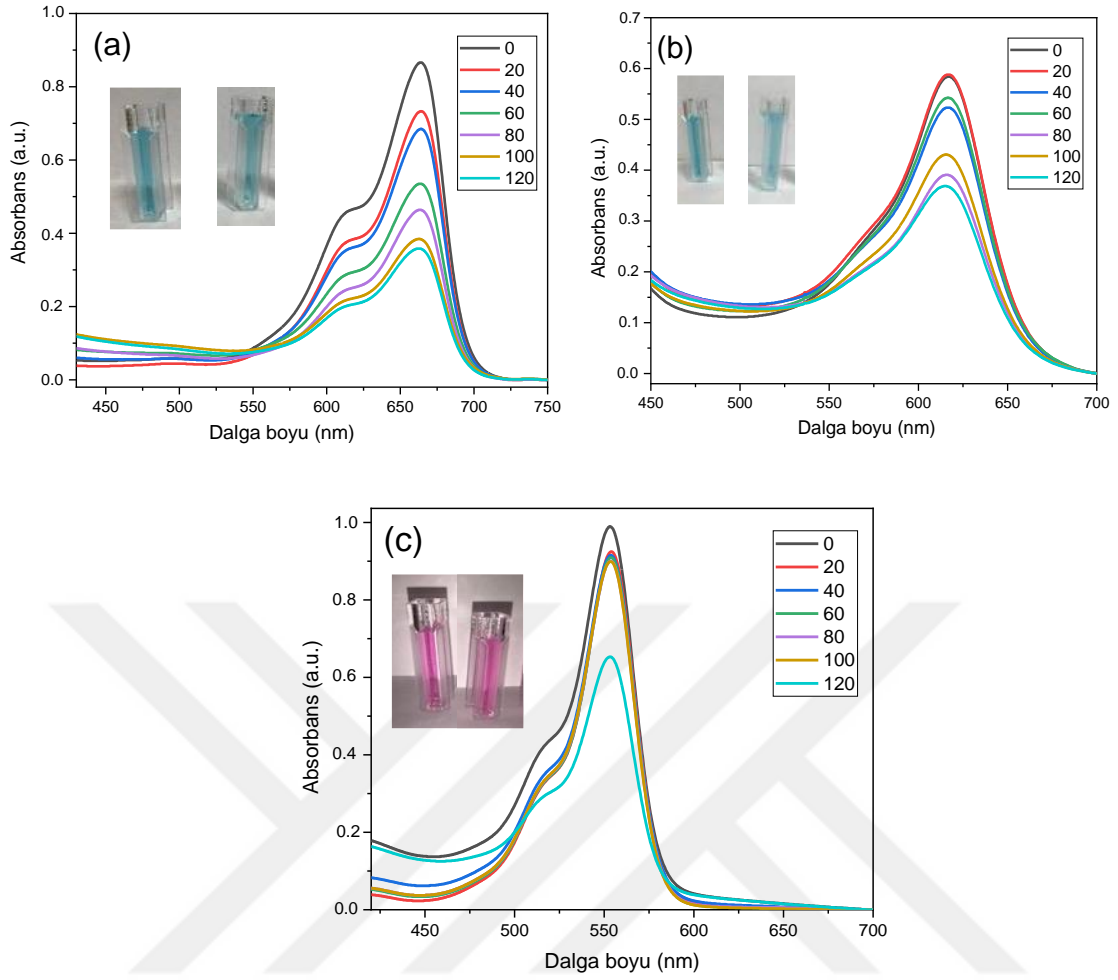




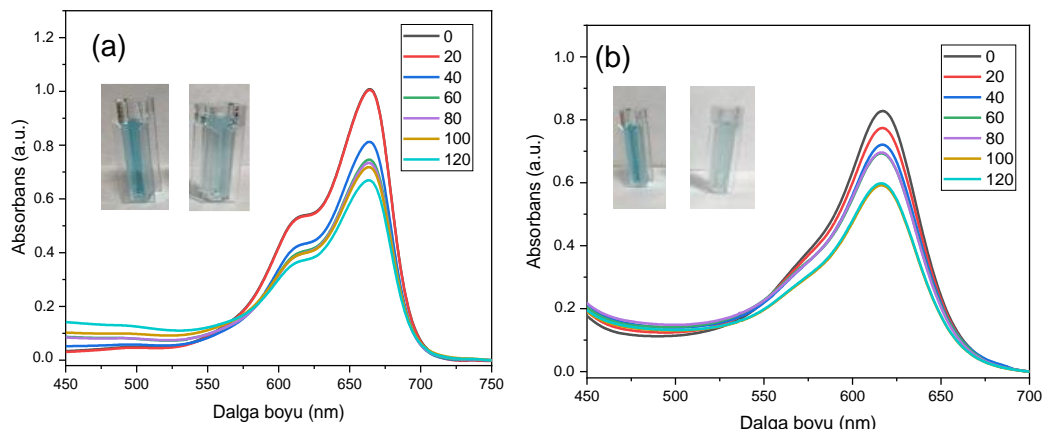
Şekil 4.8. Nd- CeO<sub>2</sub> nanoparçacığın fotokatalitik bozunma aktivitesi grafikleri; a) metilen mavisi, (b) malahit yeşili ve (c) rodamin b

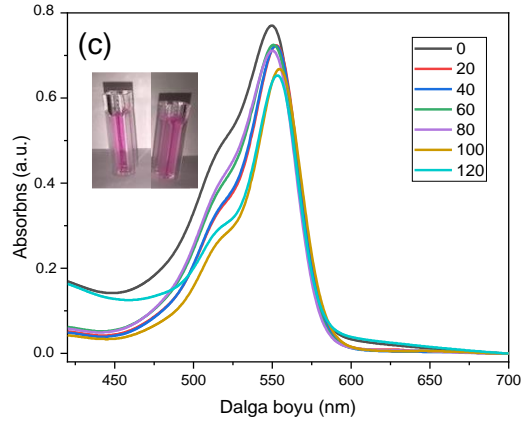


Şekil 4.9. Sm- Nd-CeO<sub>2</sub> nanoparçacığın fotokatalitik bozunma aktivitesi grafikleri; a) metilen mavisi, (b) malahit yeşili ve (c) rodamin b





Şekil 4.10. Dy- Nd-CeO<sub>2</sub> nanoparçacığın fotokatalitik bozunma aktivitesi grafikleri;  
a) metilen mavisi, (b) malahit yeşili ve (c) rodamin b






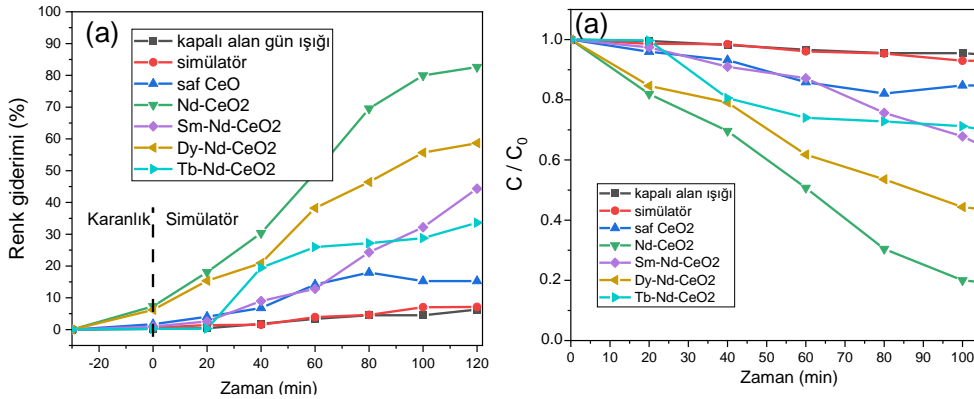
Şekil 4.11. Tb - Nd-CeO<sub>2</sub> nanoparçacığın fotokatalitik bozunma aktivitesi grafikleri;  
a) metilen mavisi, (b) malahit yeşili ve (c) rodamin b

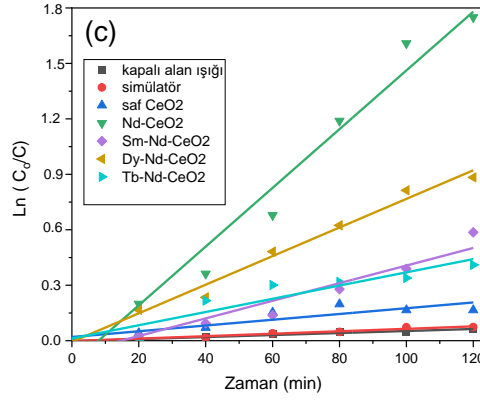
Çizelge 4.2. Parçacıklı ve parçacıksız farklı boyar maddelerin fotokatalitik bozunma verimi saf CeO<sub>2</sub>, Nd-CeO<sub>2</sub> ve Nd-CeO<sub>2</sub> (M: Sm,Dy,Tb)

Numuneler	Farklı boyar maddeler, görünür dalga boyu (nm)	Degradation (%)	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )
Parçacıksız gün ışığı	 Metilen Mavisi (664 nm)	6.29	5.46x10 <sup>-4</sup>
Parçacıksız simülatör ışığı altında		7.12	6.63x10 <sup>-4</sup>
Undoped- CeO <sub>2</sub> (u-C)		15.25	0.00156
CNdO <sub>2</sub>		82.61	0.01588
CNdSmO <sub>2</sub>		44.34	0.00476
CNdDyO <sub>2</sub>		60.96	0.00774
CNdTbO <sub>2</sub>		33.63	0.00358
Parçacıksız gün ışığı		 Malahit yeşili (617 nm)	3.01
Parçacıksız simülatör ışığı altında	4.74		6.40x10 <sup>-4</sup>
Undoped- CeO <sub>2</sub> (u-C)	27		0.0015
CNdO <sub>2</sub>	37.15		0.00993

CNdSmO <sub>2</sub>	 Rodamin B (554 nm)	21.97	0.00368
CNdDyO <sub>2</sub>		35.11	0.00637
CNdTbO <sub>2</sub>		27.77	0.00279
Parçaciksız gün ışığı		3.98	4.07x10 <sup>-4</sup>
Parçaciksız simülatör ışığı altında		6.85	5.44x10 <sup>-4</sup>
Undoped- CeO <sub>2</sub> (u-C)		10	0.00114
CNdO <sub>2</sub>		34	0.00942
CNdSmO <sub>2</sub>		9.98	0.00296
CNdDyO <sub>2</sub>		13	0.00561
CNdTbO <sub>2</sub>		12.48	0.00246

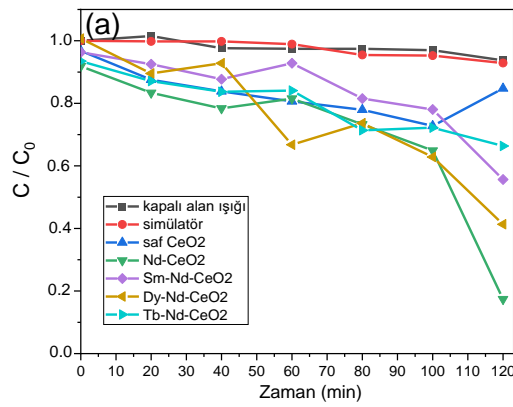
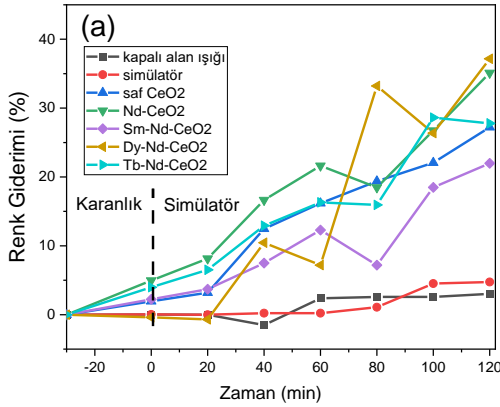
Şekil. 4.12.a görünür ışık altında saf CeO<sub>2</sub>, Nd- CeO<sub>2</sub> ve Nd- CeO<sub>2</sub> (M: Sm, Dy, Tb) nanoparçacıkların fotokatalitik etkinliklerini göstermektedir. Sentezlenen Nd-CeO<sub>2</sub> nanoparçacığın fotokatalitik aktivitesi boyar maddeler arasında en iyi sonucu metilen mavisi (MB) boyar maddesinde bulgulanılmıştır. Şekil 4.12. b-c incelendiğinde; %82.61 ile en yüksek bozunma oranına sahip Nd-CeO<sub>2</sub> nanoparçacığın reaksiyon hız sabiti açısından (Şekil 4.12.c) da en yüksek k değerine (k=0.01588) sahip olduğu görülmektedir.

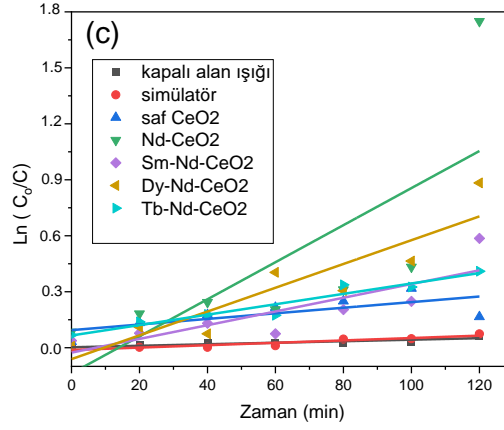




Şekil 4.12. Saf CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>: Nd ve CeO<sub>2</sub>: Nd (M: Dy, Sm, Tb) nanoparçacık numuneleri için zamanın bir fonksiyonu olarak MB boya çözeltilerinin renk giderimi, 120 dakika boyunca görünür ve UVA ışık ışıması altında (a), bozunma oranları fotokataliz deneyleri (b) için birinci dereceden kinetik model ve ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>)-zaman Grafiği (c) kullanılarak hesaplanmıştır

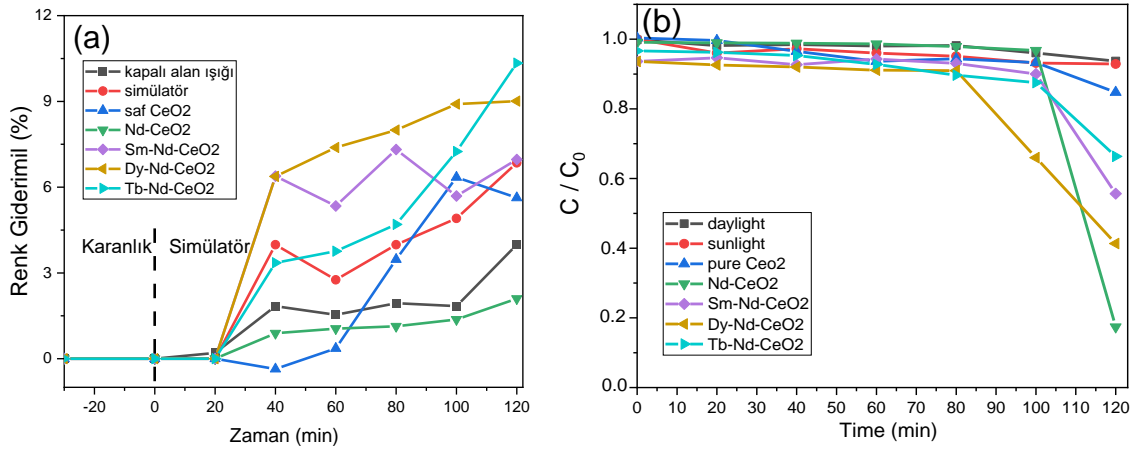
Şekil 4.13. a görünür ışık altında saf CeO<sub>2</sub>, Nd- CeO<sub>2</sub> ve Nd- CeO<sub>2</sub> (M: Sm, Dy, Tb) nanoparçacıkların fotokatalitik etkinliklerini göstermektedir. Malahit yeşil (MG) boyar madde metilen mavisine göre daha kararlılık göstermiştir. Fotokatalitik aktivitesi en yüksek performansla sahip olan Nd-CeO<sub>2</sub> nanoparçacıktır. Şekil 4.13 b-c incelendiğinde; % 37.15 ile en yüksek bozunma oranına sahip Nd-CeO<sub>2</sub> nanoparçacığının reaksiyon hız sabiti açısından (Şekil 4.13.c) da en yüksek k değerine (k=0.00993) sahip olduğu görülmektedir.

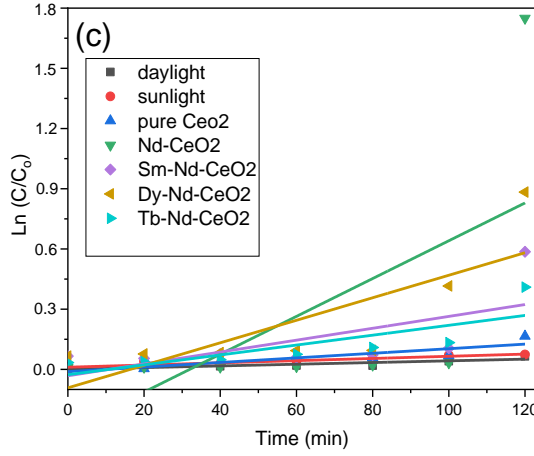




Şekil 4.13. Saf CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>: Nd ve CeO<sub>2</sub>: Nd (M: Dy, Sm, Tb) nanoparçacık numuneleri için zamanın bir fonksiyonu olarak MG boya çözeltilerinin renk giderimi, 120 dakika boyunca görünür ve UVA ışık ışıması altında (a), bozunma hızları fotokataliz deneyleri (b) için birinci dereceden kinetik model ve ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>)-zaman Grafiği (c) kullanılarak hesaplanmıştır

Şekil 4.14.a görünür ışık altında rodmın B kullanılarak izlenen saf CeO<sub>2</sub>, Nd-CeO<sub>2</sub> ve Nd-CeO<sub>2</sub> (M: Sm, Dy, Tb) nanoparçacıkların fotokatalitik etkinliklerini göstermektedir. Rodamin-B (RhB) boyar madde diğer boyar maddelere kıyasla görünür ışık ışıması altında çok kararlı olduğunu göstermektedir. Fotokatalitik aktivitesi en yüksek performansa sahip olan Nd- CeO<sub>2</sub> nanoparçacıktır. Şekil 4.14 b-c incelendiğinde; %34 ile en yüksek bozunma oranına sahip Nd-CeO<sub>2</sub> nanoparçacığın reaksiyon hız sabiti açısından (Şekil 4.14.c) da en yüksek k değerine (k=0.00942) sahip olduğu görülmektedir.





Şekil 4.14. 120 dakika boyunca görünür ve UVA ışık ışıması altında saf CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>: Nd ve CeO<sub>2</sub>: Nd (M: Dy, Sm, Tb) nanoparçacık numuneleri için zamanın bir fonksiyonu olarak RhB dereceden kinetik model ve ln (C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>)- zaman Grafiği (c) kullanılarak hesaplanmıştır boya çözeltilerinin renk giderimi (a), bozunma hızları fotokataliz deneyleri (b) için birinci

Sonuç olarak, katkılı ve katkısız CeO<sub>2</sub> bileşikleri yarı işlem oda sıcaklığı sentez yöntemi ile sentezlenmiştir. Seçilen mol oranı, süre ve sıcaklıkta Tb katkısı ile ikincil fazlar oluştuğu gözlenmiştir. Diğer örneklerin ise kübik kristal kafese sahip olduğu belirlenmiştir. Katkılanan Ce<sup>3+</sup> valans sahip Nd, Dy, Sm, Tb elementlerin katkılanması ile optik bant aralığının daraldığı belirlenmiştir. Birlikte katkılama stratejisinin seçilen oran, reaksiyon süresi ve türlerde negatif etki oluşturduğu belirlenmiştir. Oksijen boşluk oluşumunun optik özellikler üzerinde olumlu sonuçlar gösterdiği tespit edilmiştir. Ancak, boya molekül yapısı karmaşıklaştıkça degradesyonu zayıflattığı gözlenmiştir.

#### 4.5. Elektrik İletkenlik Ölçümleri

Elektrik İletkenlik ölçümleri öncesinde toz örneklerin preslenerek tablet haline getirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Öncelikli olarak 400 megapaskal basınç altında preslenen örnekler 1000 °C de 12 saat boyunca sinterlenmiştir. Ancak sinterleme sonrasında tabletlerde çatlaklar meydana gelmiştir. Sorunu gidermek amacıyla 375 megapaskal basınç uygulanan tabletler 1400 °C de 12 saat sinterlenmiştir. Örneklerin sinterleme sonrası çatlamadığı Şekil 4.15 de görülmektedir. Şekil 4.16 da iletkenlik düzeneğine yerleştirilen tabletlerin ölçüm sırasında çatladığı ve kaçak akımlar oluşturduğu gözlenmiştir. İki farklı sıcaklıkta sinterlenen örneklerin iletkenliği ölçülemedi. İyileştirme çalışmaları yapılması gerektiği sonucu bulgulanmıştır.



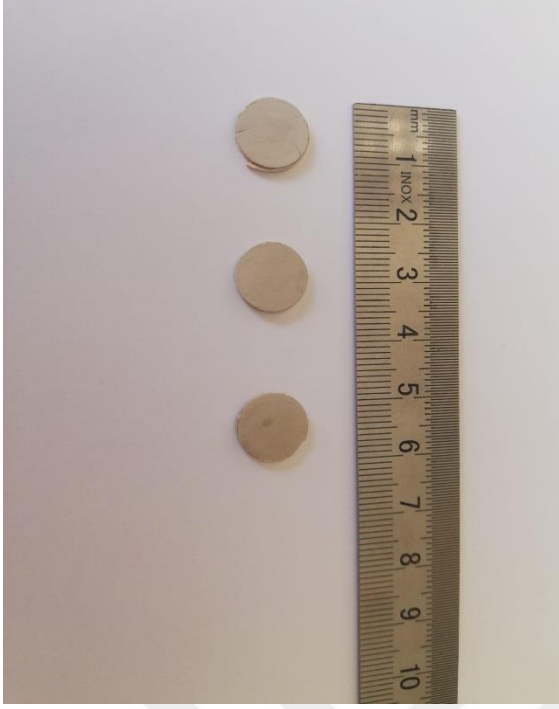
Şekil 4.15. Presleme makinesinde preslenme anı



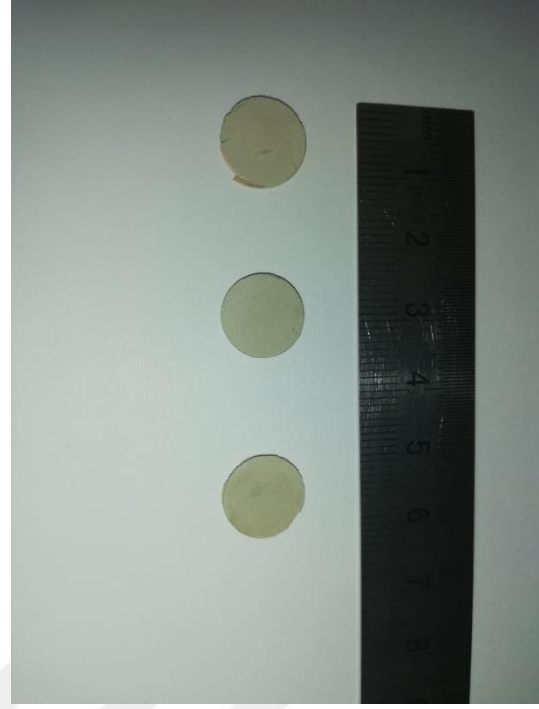
(a)

(b)

Şekil 4.16. (a) 375 megapaskal presleme ve (b) 1400 °C 12 saat sinterlenen tabletler



(a)



(b)

Şekil 4.17. Gümüş pasta sürülmeden önce (a); gümüş pasta sürüldükten sonra (b)



Şekil 4.18. İletkenlik ölçüm öncesi hazırlık fotosu

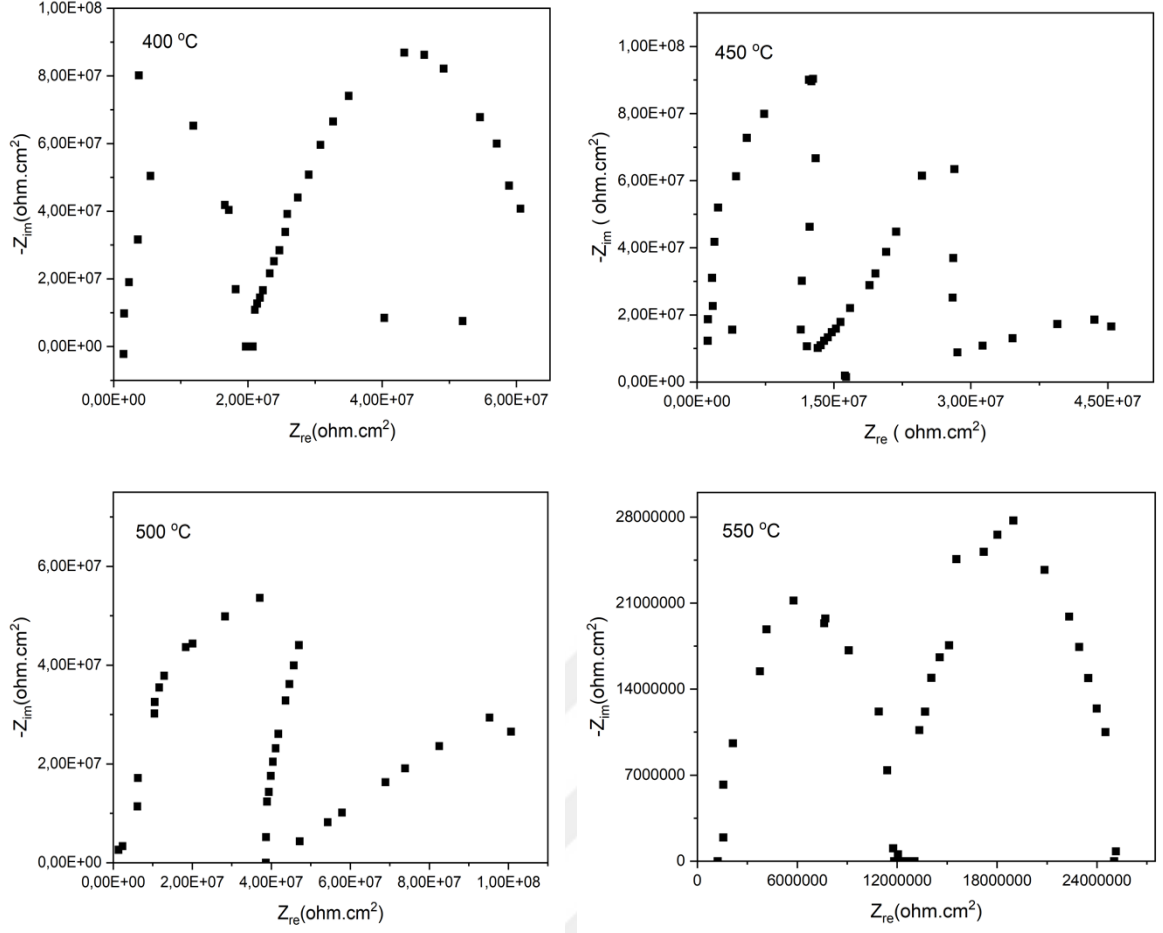


(a)

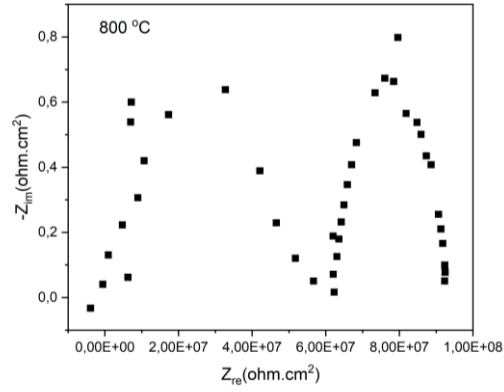
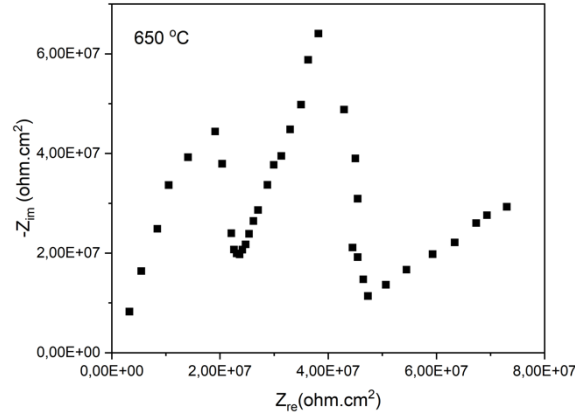
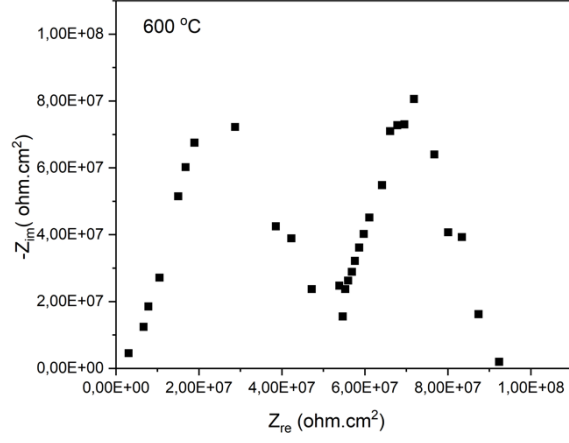


(b)

Şekil 4.19. (a) İletkenlik ölçüm düzeneği hazırlığı (b) Elektrik iletkenlik alma fırını iç düzeneği



Şekil 4.20. CN nano parçacık toz malzemenin a) 400 °C, b) 450 °C, c) 500 °C, d) 550 °C sıcaklıklarda ölçüm sonuçlarının Nyquist eğri grafikleri



Şekil 4.21. CN nano parçacık toz malzemenin a) 600 °C, b) 650 °C, c) 800 °C sıcaklıklarda ölçüm sonuçlarının Nyquist eğri grafikleri

Çizelge 4.3. CN nano parçacık toz malzemenin farklı sıcaklıklarda karşılaştırılmalı elektrik iletkenlik sonuçları

Sıcaklık (°C)	$\sigma_T = L/R.A$
400	$1,94 \times 10^{-7}$
450	$2,23 \times 10^{-7}$
500	$2,47 \times 10^{-7}$
550	$3,57 \times 10^{-7}$
600	$4 \times 10^{-7}$
650	$5,93 \times 10^{-7}$
800	$3,57 \times 10^{-7}$

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında numuneler Yarı işlem oda sıcaklığı sentezi (SPRT); ile sentezlenmiştir. Bu yöntemin tercih edilme sebebi, literatürde sıklıkla kullanılan klasik katı hal, sol-jel ve hidrotermal yöntemlere kıyasla zamandan tasarruf sağlayan üretim yöntemi olmasıdır.

X-ışınları toz difraktometresi kristal yapı tayininde kullanılan en yaygın tekniktir. Saf CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>:0.1 ve CeO<sub>2</sub>:0.05Nd0.05M (Dy, Sm, Tb) toz numunelerin XRD analiz patternleri sonucu incelendiğinde Tb katkılı bileşikte saf kübik örgü oluşturmadığı, CeO<sub>2</sub> kristal yapısının yanı sıra Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazlarının da yer aldığı gözlenmiştir. CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>: 0.05Nd0.05Sm, CeO<sub>2</sub>: 0.05Nd0.05Dy, CeO<sub>2</sub>: 0.1Nd bileşiklerinde ise kübik yapının oluştuğu, uluslararası PDF:980.054.342 kod ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Raman spektrumları, saf CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>: Nd ve CeO<sub>2</sub>: Nd (M: Dy, Sm, Tb)'in kristalitesini ve yapısal bilgilerini araştırmak için kullanılmıştır. Nadir toprak katyonları katkılı olduğunda pik şiddeti zayıflamış ve piklerdeki kaymalar meydana gelmiştir. Katkılama ile pik şiddetinin azaldığı ve tepe noktalarının ise genişlediği gözlenmiştir.

Saf CeO<sub>2</sub> in optik band aralığı yaklaşık 3.2 eV'dur. Fotokatalitik çalışmalarda verimi artırmak amacıyla optik band aralığının düşürülmesi önem arz etmektedir. Bu nedenle, katkısız CeO<sub>2</sub> de; Nd-CeO<sub>2</sub> ve Nd-CeO<sub>2</sub> (M: Sm, Dy, Tb) elementlerini katkılı olduğumuzda nano parçacıkların optik geçirgenliğindeki değişim görülmüştür. En iyi geçirgenlik veren Nd-CeO<sub>2</sub> olarak gözlenmiştir. Nd-CeO<sub>2</sub> nano parçacık artan geçirgenlik, kusurlardaki azalma, iyileştirilmiş kristallik ve ayrıca düşük yüzey pürüzlülüğünü ve daha iyi homojenliği teyit eden, düşen ışığın saçılması veya emilmesinin azalmasıyla açıklanabilmektedir (Kayani.ve ark., 2022). En düşük bant aralığı Nd-CeO<sub>2</sub> 'de 2.60 eV olarak ölçülmüştür.

Sentezlenen bileşiklerin multifonksiyonel özelliklerinin incelenmesinde elde edilen sonuçlara göre, fotokatalitik uygulamalarda elde edilen bileşiklerin küçük moleküler yapılu bileşiklerde etkili olduğu belirlenmiştir. En yüksek katalitik verim, metilen mavisi için CeO<sub>2</sub>:0.1Nd bileşiği için %82.61 olarak hesaplanmıştır.

CN nano parçacık toz malzemenin 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C ve 800 °C sıcaklıklarda ölçüm sonuçlarını Nyquist eğri grafikleri incelendiğinde istenilen sonuçlara ulaşılammıştır.

İletkenlik ölçümleri için belirlenen sıcaklık, süre ve basınçta çatlaklar oluşmaktadır. Bu çatlakların elektrik iletkenliğine olumsuz yönde etki ettiği sonucuna varılmıştır. Bu yüzden seramik elektrolit olarak kullanılması düşünülen bileşiklerin sinterleme şartlarının belirlenebilmesi için, gelecekteki çalışmalarda daha ayrıntılı süre, sıcaklık ve basınç taraması yapılması gerekmektedir.



## KAYNAKLAR

- Accardo, G., Audasso, E., & Yoon, S. P. (2022). Unravelling the synergistic effect on Ionic transport and sintering temperature of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> tri-doped with Li Bi and Gd as dense electrolyte for solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 898, 162880. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162880>
- Akbari-Fakhrabadi, A., Saravanan, R., Jamshidijam, M., Mangalaraja, R. V., & Gracia, M. A. (2015). Preparation of nanosized yttrium doped CeO<sub>2</sub> catalyst used for photocatalytic application. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5), 505-510.
- Al-Gheethi, A. A., Azhar, Q. M., Kumar, P. S., Yusuf, A. A., Al-Buriahi, A. K., Mohamed, R. M. S. R., & Al-Shaibani, M. M. (2022). Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review. *Chemosphere*, 287, 132080.
- Amiri-Hosseini, S., & Hashempour, Y. (2021). Photocatalytic removal of Malachite green dye from aqueous solutions by nano-composites containing titanium dioxide: A systematic review. *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 8(4), 295-302.
- Arabacı, A., & Öksüzömer, M. F. (2012). Preparation and characterization of 10 mol% Gd doped CeO<sub>2</sub> (GDC) electrolyte for SOFC applications. *Ceramics International*, 38(8), 6509-6515.
- Ayyub, M. M., & Rao, C. N. R. (2020). Design of efficient photocatalysts through band Gap Engineering. *Nanostructured Photocatalysts*, 1–18. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817836-2.00001-6>
- Ben-Shahar, Y., Philbin, J. P., Scotognella, F., Ganzer, L., Cerullo, G., Rabani, E., & Banin, U. (2018). Charge carrier dynamics in photocatalytic hybrid semiconductor–metal nanorods: Crossover from Auger recombination to charge transfer. *Nano Letters*, 18(8), 5211–5216. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02169>

- Camarillo, R., & Rincon, J. (2011). Photocatalytic discoloration of dyes: relation between effect of operating parameters and dye structure. *Chemical engineering & technology*, 34(10), 1675-1684.
- Chen, Y., Liu, S., Zhou, N., Li, N., Zhou, H., Sun, L.-D., & Yan, C.-H. (2021'a). An overview of rare earth coupled lead halide perovskite and its application in photovoltaics and Light Emitting Devices. *Progress in Materials Science*, 120, 100737. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100737>
- Chen, Y., Liu, S., Zhou, N., Li, N., Zhou, H., Sun, L.-D., & Yan, C.-H. (2021'b). An overview of rare earth coupled lead halide perovskite and its application in photovoltaics and Light Emitting Devices. *Progress in Materials Science*, 120, 100737. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100737>
- Chiu, Y. H., Chang, T. F. M., Chen, C. Y., Sone, M., & Hsu, Y. J. (2019). Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts. *Catalysts*, 9(5), 430.
- Dalmaz, A., Durmuş, S., Dülger, G., & Dülger, B. (2021). Synthesis and characterization of dimeric thio-Schiff bases by nano cerium oxide and examination of their antimicrobial activities. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 25(2), 364–378. <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.737671>
- Dudek, M. (2008). Ceramic oxide electrolytes based on CeO<sub>2</sub>—preparation, properties and possibility of application to electrochemical devices. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(5), 965–971. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.004>
- Dumrongrojthanath, P., Phuruangrat, A., Sakhon, T., Thongtem, T., & Thongtem, S. (2022). Effect of Gd Dopant on Visible-Light-Driven Photocatalytic Properties of CeO<sub>2</sub> Nanowires Synthesized Microwave-Assisted Hydrothermal Method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1-8.
- Fathinia, M., Khataee, A. R., Zarei, M., & Aber, S. (2010). Comparative photocatalytic degradation of two dyes on immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles: effect of dye molecular structure and response surface approach. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 333(1-2), 73-84.

- Fauzi, A. A., Jalil, A. A., Hassan, N. S., Aziz, F. F. A., Azami, M. S., Hussain, I., ... & Vo, D. V. (2022). A critical review on relationship of CeO<sub>2</sub>-based photocatalyst towards mechanistic degradation of organic pollutant. *Chemosphere*, 286, 131651.
- Francisco, M. S., & Mastelaro, V. R. (2002). Inhibition of the anatase–rutile phase transformation with addition of CeO<sub>2</sub> to CuO–TiO<sub>2</sub> system: Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and Textural Studies. *Chemistry of Materials*, 14(6), 2514–2518. <https://doi.org/10.1021/cm011520b>
- Francisco, M. S., Mastelaro, V. R., Nascente, P. A., & Florentino, A. O. (2001). Activity and characterization by XPS, HR-tem, Raman spectroscopy, and BET surface area of CuO/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(43), 10515–10522. <https://doi.org/10.1021/jp0109675>
- Gao, H., Yang, H., Yang, G., & Wang, S. (2018). Effects of oxygen vacancy and sintering temperature on the photoluminescence properties and photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub> nanoparticles with high uniformity. *Materials technology*, 33(5), 321-332.
- Godinho, M. J., Gonçalves, R. F., Santos, L. P., Varela, J. A., Longo, E., & Leite, E. R. (2007). Room temperature co-precipitation of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9-δ</sub> Powder. *Materials Letters*, 61(8–9), 1904–1907. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.152>
- Hadjltaief, H. B., Ameer, S. B., Da Costa, P., Zina, M. B., & Galvez, M. E. (2018). Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. *Applied Clay Science*, 152, 148-157.
- Harshini, D., Lee, D. H., Jeong, J., Kim, Y., Nam, S. W., Ham, H. C., ... & Yoon, C. W. (2014). Enhanced oxygen storage capacity of Ce<sub>0.65</sub>Hf<sub>0.25</sub>M<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> (M= rare earth elements): Applications to methane steam reforming with high coking resistance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148, 415-423.
- He, D., Hao, H., Chen, D., Liu, J., Yu, J., Lu, J., ... & Luo, Y. (2017). Synthesis and application of rare-earth elements (Gd, Sm, and Nd) doped ceria-based solid solutions for methyl mercaptan catalytic decomposition. *Catalysis Today*, 281, 559-565.

- Hegde, M. S., & Bera, P. (2015). Noble metal ion substituted ceo<sub>2</sub> catalysts: Electronic interaction between noble metal ions and CEO<sub>2</sub> lattice. *Catalysis Today*, 253, 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.03.035>
- Hossain, M. A., & Hossain, M. L. (2016). Equilibrium, thermodynamic and mechanism studies of malachite green adsorption on used black tea leaves from acidic solution. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 64, 77.
- Hui, T. S., & Zaini, M. A. A. (2015). Isotherm studies of methylene blue adsorption onto potassium salts-modified textile sludge. *Jurnal teknologi*, 74(7).
- I.T. Liu, M.H. Hon, L.G. Teoh, Structure and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by precipitation, *J. Electron. Mater.* 42 (8) (2013) 2536–2541
- Jain, R., Luthra, V., & Gokhale, S. (2018). Probing influence of rare earth ions (er<sup>3+</sup>, dy<sup>3+</sup> and GD<sup>3+</sup>) on structural, magnetic and optical properties of magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 456, 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.029>
- Jubu, P.R., Yam, F. K., Igba, V. M., & Beh, K. P. (2020). Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV–VIS–NIR Data – A case study of β-GA<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 290, 121576. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121576>
- Jubu, Peverga R., Obaseki, O. S., Nathan-Abutu, A., Yam, F. K., Yusof, Y., & Ochang, M. B. (2022). Dispensability of the conventional Tauc's plot for accurate bandgap determination from UV–vis optical diffuse reflectance data. *Results in Optics*, 9, 100273. <https://doi.org/10.1016/j.rio.2022.100273>
- Kayani, Z. N., Chaudhry, W., Sagheer, R., Riaz, S., & Naseem, S. (2022). Effect of Ce doping on crystallite size, band gap, dielectric and antibacterial properties of photocatalyst copper oxide Nano-structured thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 283, 115799.
- Kayani, Z. N., Abbas, E., Saddiqe, Z., Riaz, S., & Naseem, S. (2018). Photocatalytic, antibacterial, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nano-particles prepared by sol-gel. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 88, 109-119.

- Kırkgeçit, R., Özlü Torun, H., Kılıç Dokan, F., & Öztürk, E. (2022). Optical and electrical conductivity properties of rare earth elements (Sm, Y, La, Er) co-doped CeO<sub>2</sub>. *Journal of Rare Earths*, 40(10), 1619–1627. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.10.001>
- Kumar, M. P., Josephine, G. S., & Sivasamy, A. (2017). Oxidation of organic dye using nanocrystalline rare earth metal ion doped CeO<sub>2</sub> under UV and Visible light irradiations. *Journal of Molecular Liquids*, 242, 789-797.
- Kurtaran, S., Kellegöz, M., & Köse, S. (2021). Characterization of Gd doped CeO<sub>2</sub> thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis. *Optical Materials*, 117, 111144. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111144>
- König, B. (2017). Photocatalysis in organic synthesis - past, present, and future. *European Journal of Organic Chemistry*, 2017(15), 1979–1981. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201700420>
- Lee, M.-H., Son, J., Kim, K.-H., & Kwon, T.-Y. (2015). Improved resin–zirconia bonding by room temperature hydrofluoric acid etching. *Materials*, 8(3), 850–866. <https://doi.org/10.3390/ma8030850>
- Lingampalli, S. R., Ayyub, M. M., & Rao, C. N. (2017). Recent progress in the photocatalytic reduction of carbon dioxide. *ACS Omega*, 2(6), 2740–2748. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00721>
- Liu, Z., Guo, S., Hong, C., & Xia, Z. (2016). Synthesis and photocatalytic properties of CeO<sub>2</sub> nanocubes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(2), 2146-2150.
- Liu, I. T., Hon, M. H., & Teoh, L. G. (2013). Structure and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by precipitation. *Journal of Electronic Materials*, 42(8), 2536-2541.
- Liyanage, A. D., Perera, S. D., Tan, K., Chabal, Y., & Balkus Jr, K. J. (2014). Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Y-doped CeO<sub>2</sub> nanorods. *Acs Catalysis*, 4(2), 577-584.

- Loeb, S. K., Alvarez, P. J., Brame, J. A., Cates, E. L., Choi, W., Crittenden, J., Dionysiou, D. D., Li, Q., Li-Puma, G., Quan, X., Sedlak, D. L., David Waite, T., Westerhoff, P., & Kim, J.-H. (2018). The technology horizon for photocatalytic water treatment: Loridant, S. (2021). Raman spectroscopy as a powerful tool to characterize Ceria-based catalysts. *Catalysis Today*, 373, 98–111. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.044>
- Ma, R., Zhang, S., Wen, T., Gu, P., Li, L., Zhao, G., ... & Wang, X. (2019). A critical review on visible-light-response CeO<sub>2</sub>-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants. *Catalysis today*, 335, 20-30.
- Malev, O., Trebše, P., Piecha, M., Novak, S., Budič, B., Dramićanin, M. D., & Drobne, D. (2017). Effects of CeO<sub>2</sub> nanoparticles on terrestrial isopod porcellio scaber: Comparison of CeO<sub>2</sub> biological potential with other nanoparticles. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 72(2), 303–311. <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0363-3>
- Michalska, M., Lemański, K., & Sikora, A. (2021). Spectroscopic and structural properties of CeO<sub>2</sub> nanocrystals doped with La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> and modified on their surface with Ag nanoparticles. *Heliyon*, 7(5). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06958>
- Montini, T., Melchionna, M., Monai, M., & Fornasiero, P. (2016). Cheminform abstract: Fundamentals and catalytic applications of CeO<sub>2</sub>-based materials. *ChemInform*, 47(30). <https://doi.org/10.1002/chin.201630248>
- Ortega, P. P., Hangai, B., Moreno, H., Rocha, L. S. R., Ramírez, M. A., Ponce, M. A., ... & Simões, A. Z. (2021). Tuning structural, optical, and gas sensing properties of ceria-based materials by rare-earth doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 888, 161517.
- Oyekanmi, A. A., Ahmad, A., Hossain, K., & Rafatullah, M. (2019). Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution onto acid treated banana peel: Response surface methodology, kinetics and isotherm studies. *PLoS One*, 14(5), e0216878.

- Porosnicu, I., Avram, D., Cojocaru, B., Florea, M., & Tiseanu, C. (2017). Up-conversion luminescence of Er (Yb)-CeO<sub>2</sub>: Status and new results. *Journal of Alloys and Compounds*, 711, 627-636.
- Prier, C. K., & MacMillan, D. W. (2018). Dual photoredox catalysis: The merger of photoredox catalysis with other catalytic activation modes. *Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry*, 299–333. <https://doi.org/10.1002/9783527674145.ch10>
- Ramasamy, V., Mohana, V., & Rajendran, V. (2018). Characterization of Ca doped CeO<sub>2</sub> quantum dots and their applications in photocatalytic degradation. *OpenNano*, 3, 38-47.
- Roh, J., Hwang, S. H., & Jang, J. (2014). Dual-functional CeO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanocrystals for performance-enhanced dye-sensitized solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 6(22), 19825-19832.
- Singh, K., Kumar, K., Srivastava, S., & Chowdhury, A. (2017). Effect of rare-earth doping in CeO<sub>2</sub> matrix: correlations with structure, catalytic and visible light photocatalytic properties. *Ceramics International*, 43(18), 17041-17047.
- Sunrise or sunset? *Environmental Science & Technology*, 53(6), 2937–2947. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05041>
- Takanabe, K. (2017). Photocatalytic water splitting: Quantitative approaches toward photocatalyst by design. *ACS Catalysis*, 7(11), 8006–8022. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02662>
- Tiwari, S., Rathore, G., Patra, N., Yadav, A. K., Bhattacharya, D., Jha, S. N., ... & Sen, S. (2019). Oxygen and cerium defects mediated changes in structural, optical and photoluminescence properties of Ni substituted CeO<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 782, 689-698.
- Torun, H. Ö., Kırkgeçit, R., Dokan, F. K., & Öztürk, E. (2021). Preparation of La-Dy-CeO<sub>2</sub> ternary compound: Examination of photocatalytic and photoluminescence properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 418, 113338.

- Yue, L., & Zhang, X. M. (2009). Structural characterization and photocatalytic behaviors of doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1-2), 702-705.
- Yuvakkumar, R., & Hong, S. I. (2015). Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: novel synthesis and characterization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 73(2), 511-517.
- Wang, Z., Quan, Z., & Lin, J. (2007). Remarkable changes in the optical properties of CeO<sub>2</sub> nanocrystals induced by lanthanide ions doping. *Inorganic Chemistry*, 46(13), 5237-5242.
- Wu, T., Guo, R., Li, C., & Pan, W. (2023). Recent progress of ceo<sub>2</sub>-based catalysts with special morphologies applied in air pollutants abatement: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109136. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109136>
- Xu, B., Yang, H., Zhang, Q., Yuan, S., Xie, A., Zhang, M., & Ohno, T. (2020). Design and Synthesis of Sm, Y, La and Nd-doped CeO<sub>2</sub> with a broom-like hierarchical structure: a photocatalyst with enhanced oxidation performance. *ChemCatChem*, 12(9), 2638-2646.