

La³⁺, Ho³⁺ katkılı seryum oksidin sol-jel yöntem ile sentezi: kafes kusurları ve optik özellikleri üzerindeki değişim

Rabia Kırkgeçit^{1*}, Handan Özlü Torun²

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

²Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi, Elbistan Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

*Corresponding author: rabiakirkgecit@gmail.com

Orcid No: <https://orcid.org/0000-0003-0766-7214>

Received :10/05/2020

Accepted :25/12/2020

Özet: Fotokatalist çalışmalarda yarı iletken metal oksitler, boya bozunması için geniş ölçüde çalışılmaktadır. Bu amaçla La³⁺, Ho³⁺ katkılı seryum oksit toz parçacıkları sol-jel yöntem kullanılarak sentezlendi. Elde edilen örneğin kristal yapısı ve meydana gelebilecek olası farklı fazların incelenmesinde X-Işınları difraktometresi (XRD) kullanıldı. Yüzey morfolojisi SEM ile karakterize edildi. Sıcaklığa bağlı olarak kütle kayıplarını, termal davranışını TG/DTA ile analiz edildi. Oluşan yapının simetri özelliklerini farklı titreşim modlarının görünümünü ile yapıda oluşan bozunma/ kusur hakkında bilgi edinmek için Raman analizi kullanıldı. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O₂ bileşiğinin UV-vis spektroskopisi çalışmalarında kirletici materyal olarak metilen mavisi üzerin bozucu etkisini incelemek için 5 ppm miktarda ölçüm yapıldı. İncelenen tüm katalizörler iyi bozunmanın 1000 °C'de kalsine edilmiş 30 mg Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O₂ bileşiğine ait olduğunu ve yaklaşık% 47 olduğunu gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalitik Aktivite, Katkılı CeO₂, UV-Vis Spektroskopisi, Raman, Bandgap

Synthesis of La³⁺, Ho³⁺ Doped Cerium Oxide by Sol-Gel Method: Lattice in Cage Defects and Optical Properties

Abstract: Semiconductor metal oxides are widely studied in photocatalytic studies for dyestuff degradation. For this purpose, La³⁺, Ho³⁺ doped cerium oxide powder particles were synthesized using the sol-gel method. The crystal structure and possible different phases of the sample obtained were examined using X-Rays diffractometry (XRD). Surface morphology was characterized by SEM. Depending on the temperature, mass losses and thermal behavior were analyzed with TG / DTA. Raman analysis was used to examine the symmetry characteristics of the resulting structure, the appearance of different vibration modes and the degradation / defect in the structure. In order to investigate the photodegrading ability of the Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O₂ compound which was calcined at different temperatures on the methylene blue dye, quantitative measurement was done at a concentration of 5 ppm in the UV-vis Spectroscopy studies. All the catalysts studied showed the good degradation belonged to 30 mg Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O₂ compound calcined at 1000 °C and was approximately 47%.

Keywords: Photocatalytic Activity, Doped CeO₂, UV-vis spectroscopy, Raman, Bandgap

© EJBCS. All rights reserved.

1. Giriş

Tekstil, ilaç ve kağıt endüstrilerinden salınan organik boyalar ve ağır metal iyonları son derece toksik ve kanserojendir (Magdalane ve ark. 2018; Gnanam ve Rajendran, 2018; Ali ve ark. 2018). Organik boya kirleticilerinin atık suya atılması kararlı yapıda olmaları nedeniyle potansiyel bir tehlike oluşturmaktadırlar (Chahal ve ark. 2019; ALI ve ark.2018). Bu nedenle, bu boya içeriğini bozan fotokatalitik malzemeleri geliştirmek için

yapılan araştırmalara dikkat çekmiştir (Kaviyarasu ve ark. 2015). Son yıllarda yarı-iletken ve metallerin yüzey kimyası, partikül boyutunun ve partikül düzenlerinin kontrolü, kimyasal reaktivitelerinin ve fotokatalitik aktivitelerinin artırılması bakımından büyük ilgi görmektedir (Bellardita ve ark.2020 ; George ve ark.2020; Amar ve ark.2020; Srisuvetha ve ark.2020) . Yarı iletkenlerin fotokatalitik aktivitesini arttırmak amacıyla birçok yöntem kullanılmaktadır (Chand ve Singh, 2020).

Bunlara; katalizör yüzeyinin modifiye edilmesi, katalizöre bir geçiş metalinin dop edilmesi, katalizöre metal iyonu aşılması, aktif karbon ile kaplama metal oksit ekleme, polimerlerle yüzey modifikasyonu, azot, karbon gibi ametallerle katkılandırma gibi yöntemler örnek verilebilir (Liyange ve ark.2014; Wang ve ark.2014; Yang ve ark.2019). Yüzey modifiye edicileri ile yüzey davranışı değiştirilerek yarıiletkenlerin fotokatalitik reaktivitesi arttırılabilmekte, optik ve redoks özellikleri iyileştirilebilmektedir (Zhou ve ark.2019). Nadir toprak metal oksitler, 4f elektronların hapsedilmesinden dolayı benzersiz optik, elektronik, manyetik ve katalitik özelliklerinden dolayı optik iletişim, optik ekranlar, verimli fotokataliz , UV kalkanı ve tıbbi teşhis gibi birçok pratik uygulamaya yol açmaktadır (Hou ve ark.2019; Qi ve ark.2019; Fei ve ark.2001). Seryum oksit (CeO_2) tabanlı malzemeler eşsiz özelliklerinden dolayı optoelektronik (Trogadas ve ark.2011) , yakıt hücresi teknolojileri (Jasinski ve ark.2003) , gaz sensörleri (Saranya ve ark. 2014) , katı-hal elektrolit (Asaithambi ve ark.2020), ve fotokataliz gibi çeşitli alanlarda geniş uygulanabilirliğe sahiptir. Metilen mavisi, toksik bir boya değil, katyonik bir boya olan tekstil endüstrisinde kullanılan en yaygın boyalardan biridir. Bununla birlikte, canlılar üzerinde çok zararlı etkiler ortaya çıkarabilir. Teneffüs ettikten sonra insanlarda solunum, kusma, ishal ve bulantı gibi zorluklar görülebilir (Anantharaman ve ark.2020). Bu çalışmada saf CeO_2 ve $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ toz bileşikleri sol-jel yöntem ile sentezlendi. Hazırlanan toz örneklerin XRD, Raman, TG/DTA ile karakterize edildi. Son olarak, metilen mavisi boyanın degradasyonun farklı kalsinasyon sıcaklık etkinliği de incelendi.

2. Materyal ve Metot

2.1. Fotokatalizörün Sentez

Bu çalışmada elde edilecek örneğin homojen olması, yüksek saflıkta ve toz boyutunun mikron altında olması gibi avantajlarından dolayı sol-jel yöntem kullanılmıştır. Stokiyometrik miktarlarda seryum (III) nitrat hegzahidrat ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), lantanyum (III) nitrat hegzahidrat ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) ve holmiyum (III) nitrat pentahidrat ($Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) toz tuzlarını saf su içerisinde oda sıcaklığında sabit karıştırıcı altında çözülmüştür. Şelata maddesi olarak sitrik asit tozu kullanılmıştır. Etilen glikol çözeltiliye ilave edilerek çözelti homojen ve şeffaf hale getirilmiştir. Daha sonrasında behere termometre koyup sıcaklığı 80-90 °C aralığında sabit olacak şekilde yaklaşık 2,5 saat uçurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Aynı işlem basamakları saf CeO_2 sentezlemek içinde kullanılmıştır. Elde edilen saf CeO_2 ve $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ toz örnekleri ön kurutma işlemi sonrasında 800 °C ve 1000 °C ısıtma tabi tutuldu ve karakterizasyon analizleri için hazır hale getirildi. Özetle sentez işlemi şematik olarak Şekil 1'de gösterilmektedir.

2.2. Fotokatalitik Aktivite ve Metilen Mavisi

Bu deneysel çalışmada 800 °C ve 1000 °C ısıtma tabi tutulan saf CeO_2 ve $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ bileşiklerinin fotokatalitik aktiviteleri, görünür ışık aydınlatması altında 300 W xenon lamba kullanılarak metilen mavisinin foto

parçalanması ile incelendi. 30 mg ve 60 mg miktarlarda fotokatalizörler 5 ppm metilen mavisi içeren 50 mL sulu çözelti içinde süspansiyon edildi. Fotokatalizörlerin MB yüzeyinde adsorpsiyon / desorpsiyon dengesini sağlamak için karanlıkta 30 dakika bekletildi. Ölçümlerde çözeltilerden 2 ml'lik numuneler alınarak kullanıldı. Çözelti numunelerinin absorbansının metilen mavisinin (MB) karakteristik absorpsiyon 0 dakikadan başlayarak her 10 dakika bir (300-800 nm) dalga boyu aralığında 60 dk'ya kadar ölçümler yapıldı. 60 dk'dan sonra 20 dk aralıklarda 2 ölçüm daha alıp 100 dk'da analiz sonlandırılmıştır. UV-spektrofotometresi (UV-1800 Shimadzu UV spectrophotometer) kullanarak izlendi. MB için yüzde renk azalması verimi aşağıda (1) denklemi gösterimi;

$$\text{Bozunma aktivitesi} = 1 - \frac{C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Şeklinde tanımlanır (Kerli ve ark.2019). Burada C_0 MB'nun başlangıç konsantrasyonunu, C fotokatalitik reaksiyon sonrası konsantrasyonunu ifade eder.

Renk bozucu olarak kullanılan boyar maddelerin sıvı-katı ara yüzeyde heterojen katalitik renk giderimi, Langmuir-Hinshelwood reaksiyonların hız kinetik değişimi zamana bağlı olarak aşağıda verilen (2) denklemi;

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (2)$$

ile hesaplanmaktadır. Denklem eğimi (Zhang ve ark.2013) 1. derece hız sabiti değeridir (k , dk^{-1}). C_0 ; başlangıç boyar madde derişimini, C ise t zamanındaki boyar madde derişimini ifade etmektedir.



Şekil 1. Sol-jel yöntem ile saf CeO_2 ve $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ toz bileşiklerinin sentez aşamaları gösterimi.

2.3. Karakterizasyon Aşamaları

Kristal yapıyı ve faz saflığını incelemek için XRD tekniği kullanıldı. Kalsine edilmiş tozlar, XRD (Philips X' Pert Pro, $\lambda = 0.154056$ nm ,Cu-K α radiation) tarafından çalışıldı. Elde edilen ürünün kristal büyüklüğü, Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak genişleyen X-ışını difraksiyonu (XRD) kesişme çizgisi ile belirlendi. Oda sıcaklığında μ - Raman spectroscopy analizi, 1300-100 cm^{-1} aralığında 785 nm He-Ne lazeri kullanılarak 2 saniyede portatif raman spektrometri (BWS465 B.W tek.İnc.) ile analiz yapıldı. Termogravimetrik analiz SEIKO Exstar TG-DTA sistemi ile yapıldı. Sıcaklık aralığı 10 °C / dk idi. TG ve DTA' n

sonuçları sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizildi. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerin morfolojisi ve mikro yapısını tanımlamak amacıyla Zeiss EVO 10LS marka mikroskop (SEM) ve yüzey analizi elemental analizinin değerlendirilmesi için de EDX analizinden yararlandı.

3. Bulgular ve Tartışma

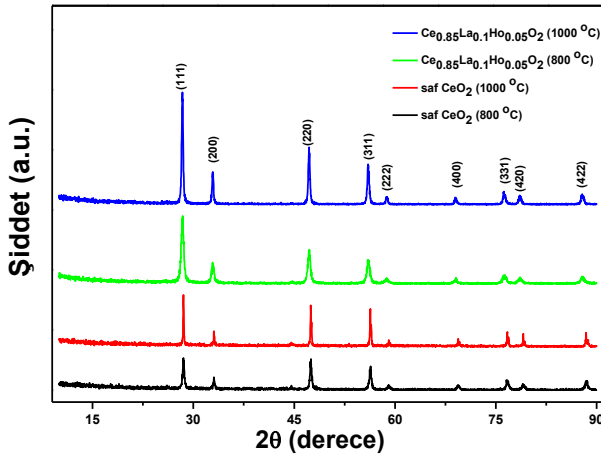
3.1. XRD Analizi

800-1000 °C’de ısıtılma tabii tutulan saf CeO₂ ve Ce_{0,85}La_{0,1}Ho_{0,05}O₂ katı toz tozlarının kristal yapısını kontrol etmek, birim hücre parametresini, ortalama kristal boyutunu ve birim hacmini bulmak için XRD analizi yapıldı. Kalsine edilmiş tozlar, XRD (Philips X’ Pert Pro, $\lambda = 0.154056$ nm ,Cu-K α radiation) tarafından çalışıldı. Ölçümler bakır X-ışınları tüpü, kullanılarak $2\theta=9^\circ-90^\circ$ açı aralığında yapıldı. Kristal büyüklüğü en yüksek bağlı şiddete sahip pikler referans alınarak, aşağıda verilen Debye-Scherrer denklemi (3) kullanılarak hesaplandı.

Bu formül aşağıda verilmiştir;

$$D=k\lambda/\beta\cos\theta \quad (3)$$

Burada k, Debye Scherrer sabiti (0,89), λ enerjinin dalga boyu, β ’ FWHM değeri ve θ ’ ise Bragg açısıdır.



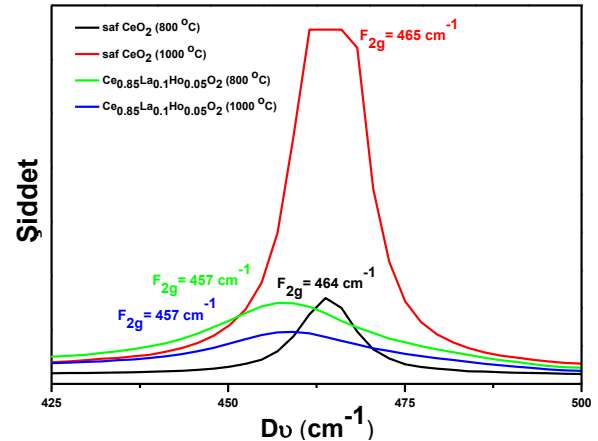
Şekil 2. Saf CeO₂ ile Ce_{0,85}La_{0,1}Ho_{0,05}O₂ katı toz bileşiklerinin 800 °C ve 1000 °C kalsinasyon sıcaklıklarındaki x-ışını kırınımı deseni.

Şekil 2’deki XRD düzlemini incelediğimizde sıcaklık arttıkça belirgin yüksek şiddet ve keskin dar pikler görülmektedir. Elde edilen kristal yapı kübik fazdadır. Bu pikler referans kod: 98-015-5618 ile uyumludur. Ana faz olan CeO₂ içerisine katılan La³⁺ ve Ho³⁺ iyonlarının yarıçapı Ce⁴⁺ iyon yarıçapından daha büyüktür. Bu da 2θ açısının sola kaymasına neden olmaktadır (Şişman ve Biçer, 2011). Aynı zamanda eklenen türler birim hücre parametresini değiştirmektedir. Saf CeO₂’nin oda sıcaklığında birim hücre parametresi 5.411 Å ‘dir.

Katkılama ile birim hücre parametresi 5.446 Å yükselmiştir. Kristal boyutuna etki eden faktörlerde sinterleme sıcaklıkları da önemlidir. Birim hücre parametreleri, katkı yarıçapının ve sıcaklık artışıyla kristal yapı kararlılığında artış olmaktadır (Özlü Torun ve Kırkgeçit, 2019). En yüksek bağlı şiddete sahip pikler referans alınarak, Debye-Scherrer eşitliğinden (denklem 3) kristal boyutu ortalama 35 nm olarak hesaplandı.

3.2. Raman Spektroskopisi Analizi

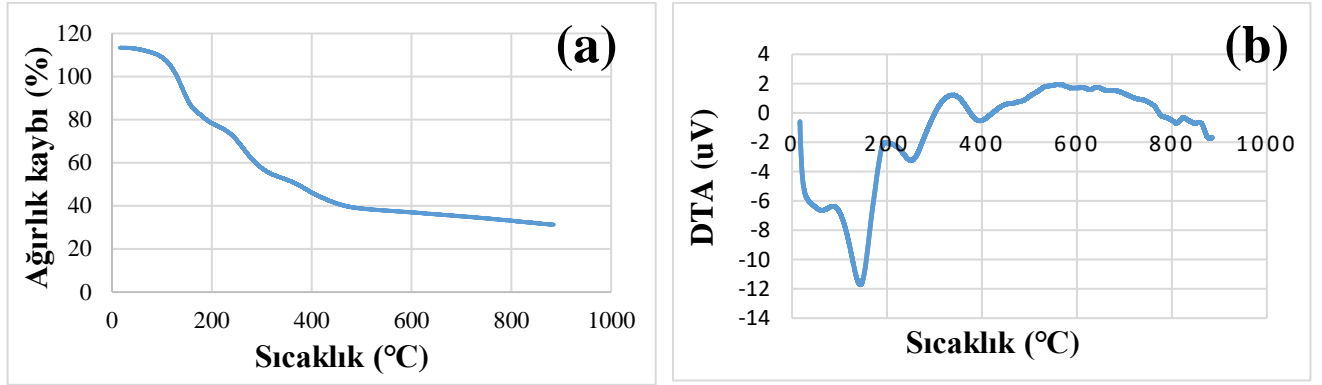
Raman saçılım spektroskopisi, oluşan yapının simetri özelliklerini farklı titreşim modlarının görünümünü ile kafes yapısındaki bozunma/ kusur hakkında bilgi verir. Saf CeO₂ ve Ce_{0,85}La_{0,1}Ho_{0,05}O₂ bileşiklerinin kimyasal yapı analizleri çözünürlüğü 3 cm⁻¹ olan 785 nm’lik dalga boyuna sahip lazer gücünü 20 mW’lik diyot lazerli portative olarak Raman spektroskopisiyle incelenildi. Şekil 3’ü incelediğimizde 1000 °C’de ısıtılma tabii tutulan saf CeO₂, 465 cm⁻¹ ‘de F_{2g} tek bir keskin ve şiddetli pik vermektedir (Govindarasu ve ark.2019). 800 °C’de ise F_{2g} değeri 464 cm⁻¹ gerilemesi olmaktadır. Katkılama ile F_{2g} değeri 457 cm⁻¹ değerini görülmektedir. Bu durum ise Raman piklerinin genişliğindeki ve şiddetindeki değişiklik, fonon yakalama etkisi, kafes gerilmesi ve oksijen boşluklarından kaynaklanmaktadır (Ratnayake ve ark.2020). F_{2g} modundaki değişiklikler, saf CeO₂ ‘ye La³⁺ ile Ho³⁺ ilavesi ve ısıtılma sıcaklığı sadece O atomları hareket ettirdiğinden, titreşim modu katyon kütlelerinden neredeyse bağımsızdır.



Şekil 3. 800°C ve 1000°C ısıtılma tabii tutulan saf CeO₂ ve Ce_{0,85}La_{0,1}Ho_{0,05}O₂ bileşiklerine ait Raman spektrumu.

3.3. TG/DTA Analizi

Termogravimetri (TG) ölçüm ile oluşan örneğin sıcaklığa bağlı olarak kütle kayıplarını (su kaybı, organik maddenin uzaklaşması) değerlendirmemize yardımcı olur. Diferansiyel termal analiz (DTA) ile, ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu oluşan sıcaklık değişimleri inceleriz. Ce_{0,85}La_{0,1}Ho_{0,05}O₂ katı toz elektrolitin DTA ve TG eğrileri Şekil 4’te gösterilmektedir.



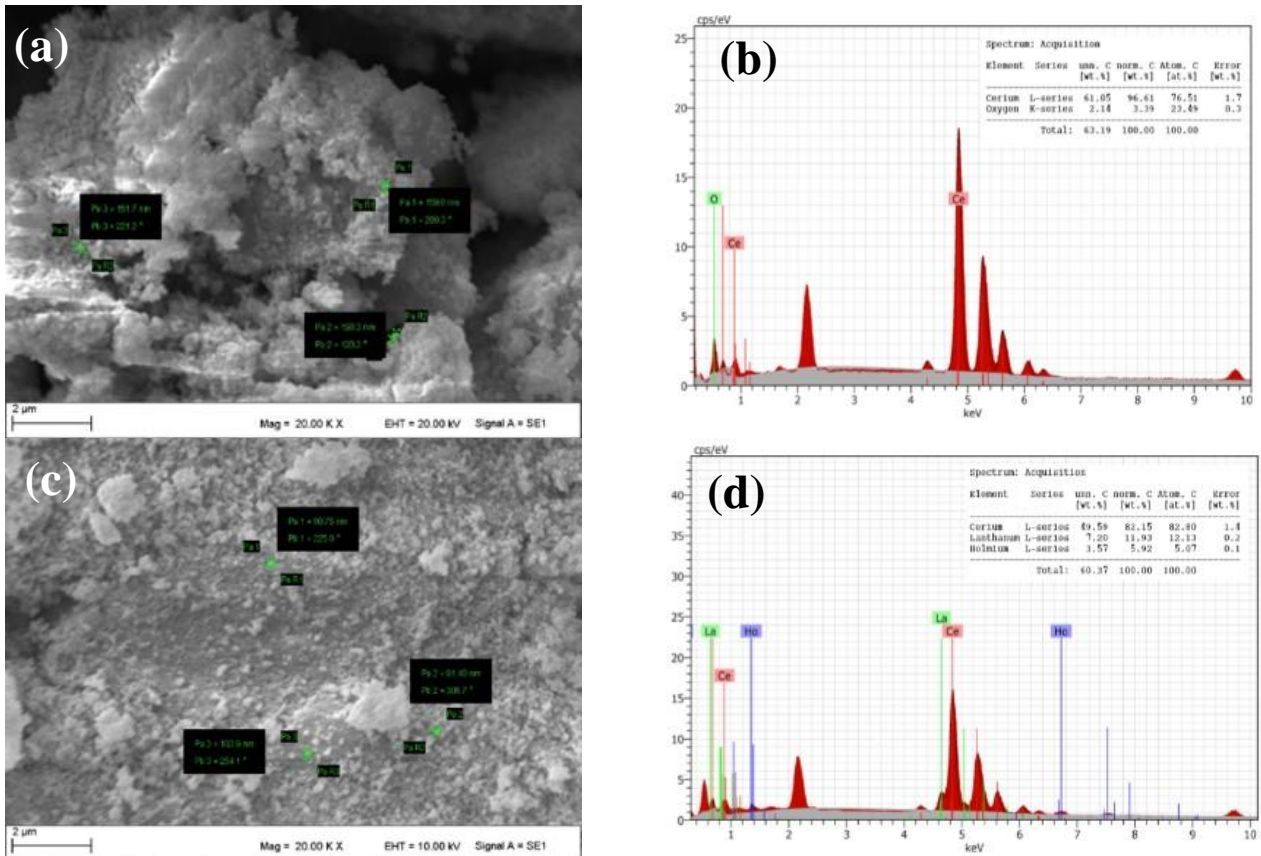
Şekil 4. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ bileşiğinin (a) TG analizi (b) DTA analizi.

Şekil 4'ü incelediğimizde TG eğrisinde 30°C-140°C sıcaklıkları arasındaki ilk kütle kaybı H_2O molekülünün uzaklaştırıldığını göstermektedir. DTA eğrisinde bu sıcaklık aralığında zayıf şiddette endotermik pik gözlenmektedir. 200 °C sonrasında sıcaklık artışı ile ikinci bozunma kademesinde yapıdan NO_2 ve O_2 ortandan uzaklaşmaktadır. Bu durum DTA eğrisinde görülen zayıf ekzotermik pikin varlığı ile doğrulanmaktadır. 600 °C sonrasında sıcaklık artışında önemli bir ağırlık değişiminin olmaması CeO_2 oluşumunun tamamlandığı anlaşıldı. Sonuç olarak yüksek sıcaklıklarda yapıda hiçbir bozulma türü

oluşturacak farklı faz kalmadığı için tez fazlı bir bileşik oluştu.

3.4. SEM/EDX Analizi

SEM analizi numunelerin morfolojik özelliklerini incelemek için kullanılır. EDX analiz ile numune içindeki elementlerin yüzdeleri doğrulamak için kullanılır. Şekil 5'te 1000 °C kalsine edilen saf CeO_2 ve $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ bileşiklerinin SEM/EDX sonuçları gösterilmektedir.



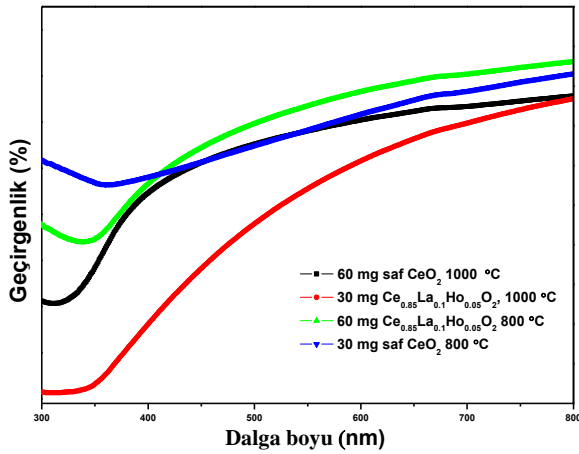
Şekil 5. Saf CeO_2 (a) SEM görüntüsü deseni ve (b) EDX analizi, $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ bileşiğinin (c) SEM görüntüsü deseni ve (d) EDX analizi.

SEM ölçümlerinden önce, yükleme etkilerini azaltmak için numuneler altınla kaplanır. Saf CeO_2 'in ortalama tane boyutu 92 nm, $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$ 'in ise 170 nm'dir. SEM sonuçlarından açıkça görüldüğü üzere $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$ bileşiği, saf CeO_2 'ye kıyasla partikül boyutunda küçültme görülmektedir.

EDX analiz sonucu ise hazırlanan malzemelerdeki başlangıç malzemeleri olan Ce, La ve Ho elementlerinin sentezlenen yapılarda varlığını doğrulamaktadır.

3.5. Yasak Band Aralığı

Fotokatalitik aktivite esas olarak uygun enerji bant boşluğuna sahip heterojen katalizörlerin yarı iletken yapısına dayanmaktadır. Saf CeO_2 ve $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$ bileşiklerinin geçirgenlik özellikleri UV-Vis spektrofotometre ile analiz edildi (Şekil 6).



Şekil 6. Saf CeO_2 ve $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$ bileşiklerinin geçirgenlik değişimi.

Şekil 6'yı incelediğimizde sıcaklık artmasıyla geçirgenliklerinin önemli ölçüde düşmektedir. Fotokataliz miktarı saf seryum oksitte artması ile geçirgenliği düşürürken, katkılı CeO_2 madde miktarındaki artış geçirgenliği düşürmemektedir.

Bu sonuçlardan en iyi olan 30 mg $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$ daha yüksek dalga boylarındaki ışığı soğurabilmesini sağladı. Şekil 7'de saf CeO_2 ve $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$ bileşiklerinin absorpsiyon ve yasak enerji aralığı (E_g) değerleri verilmektedir. Şekil 7'yi incelediğimizde saf CeO_2 'in yasak enerji aralığının 2.8 eV'den sıcaklık artışı ile 2.10 eV değerine düştüğü görülmektedir. Ayrıca katkılama ile ve sıcaklık artışıyla 1.88 eV'den 1.46 eV'e azalmalar görüldü. Band boşluklarından da anlaşılacağı gibi saf CeO_2 ve $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$ bileşikleri hem UV bölgesinde hem de görünür bölgede aktifleşebilen bir yapıya sahiptir.

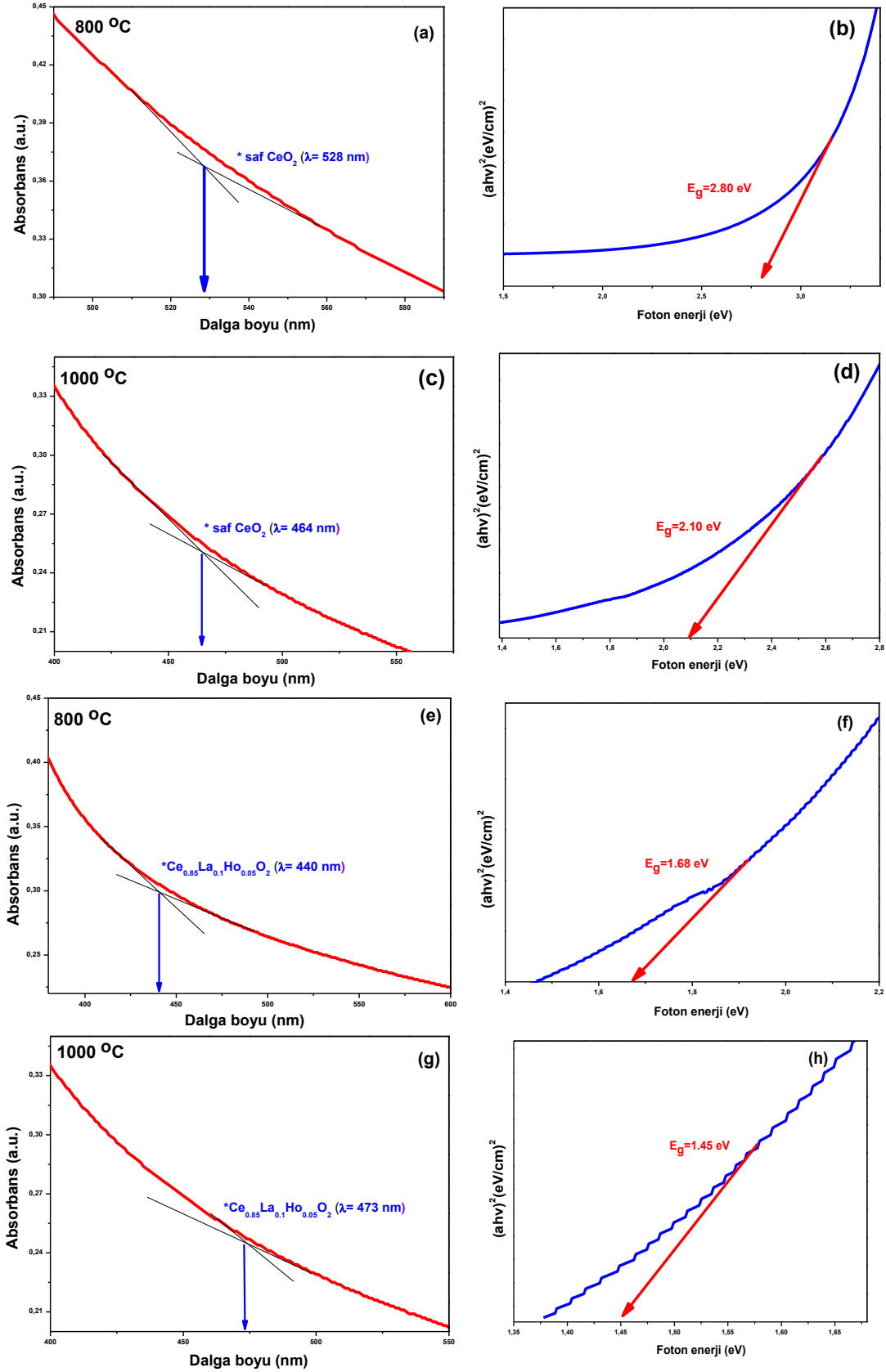
3.6. UV-vis spektroskopisi

Saf CeO_2 ve $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$ bileşiklerinin morfolojik, spektroskopik, yapısal vb. olarak karakterizasyon analizlerini tamamladıktan sonra tekstil endüstrisinde boyar madde olarak kullanılan metilen mavisi üzerine etkisini miktar ve sıcaklık farkı (Şekil 8.) etkisini incelemek için fotokatalizör olarak kullanıldı.

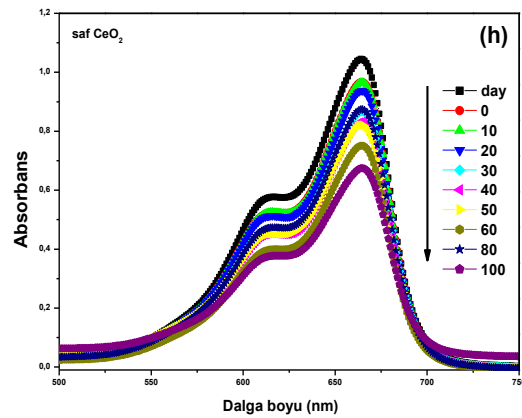
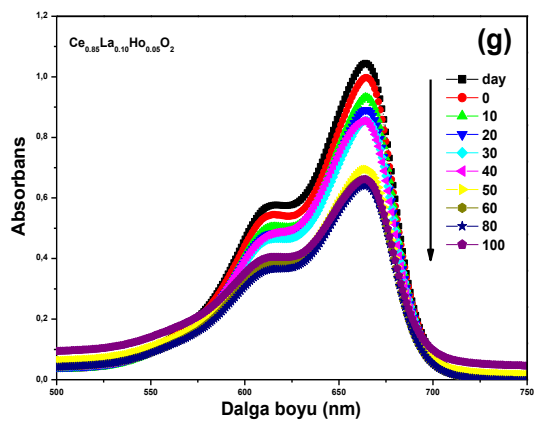
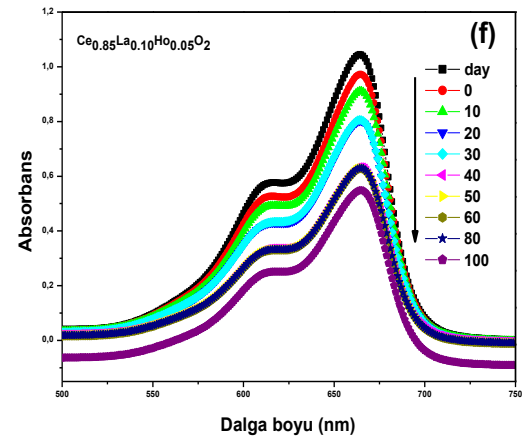
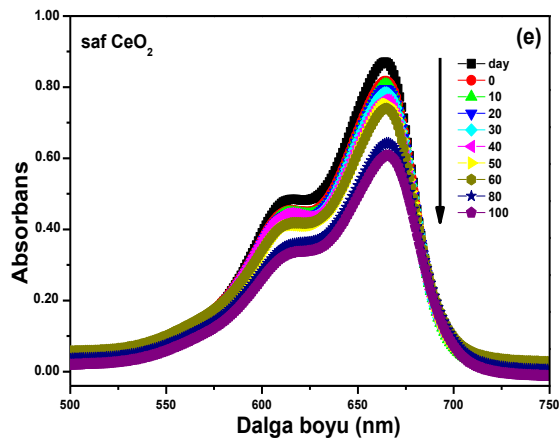
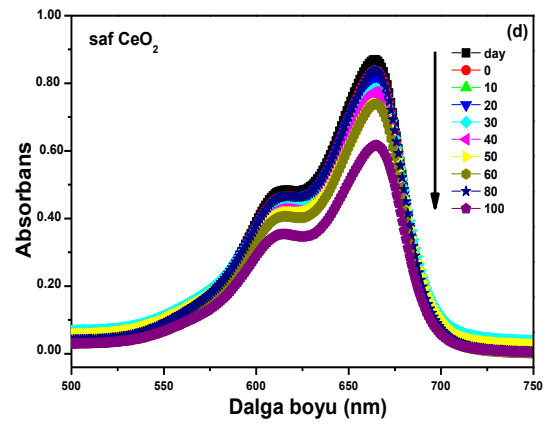
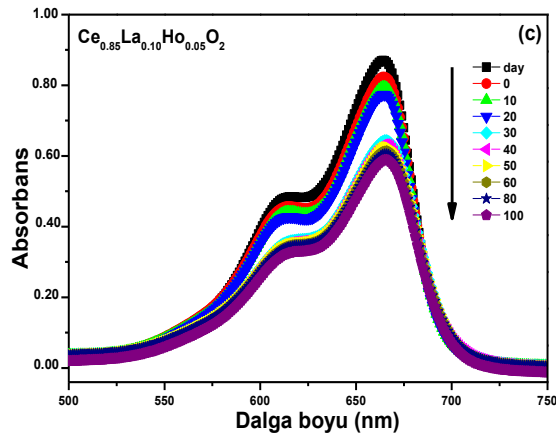
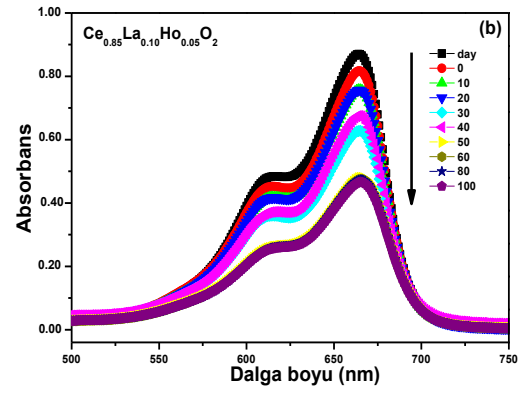
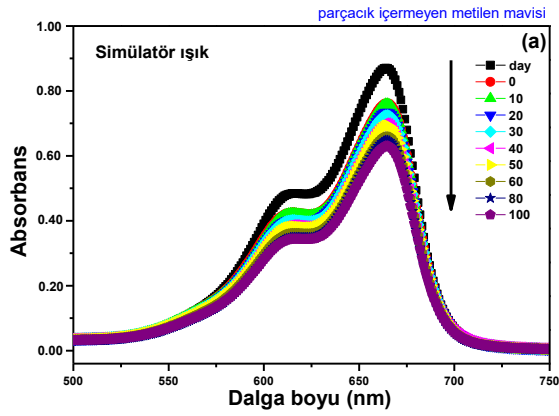
Şekil 9'u incelediğimizde saf CeO_2 ve $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$ bileşiklerinin kinetik değişimini incelediğimizde parçalanma verimine paralel olarak sıcaklık artışı reaksiyon hız sabitini arttırmaktadır ve metilen mavisinin bozunmasını olumlu etkilemektedir. Metilen mavisi dalga boyuna karşı absorpsiyon spektrumunu incelediğimizde tüm numuneler için max. absorpsiyon 664 nm dalga boyunda gerçekleşmiştir. Değerleri yerine koyduğumuzda yüzde renk giderimi ve kinetik hız değişim aşağıdaki Tablo 1'deki veriler elde edildi.

Tablo 1. 800 °C ve 1000 °C ısıtılma tabii tutulan saf CeO_2 ve $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$ 30 mg ve 60 mg foto katalizörlerin renk giderim yüzdesi ve fotokatalizörün reaksiyon kinetik değişimi.

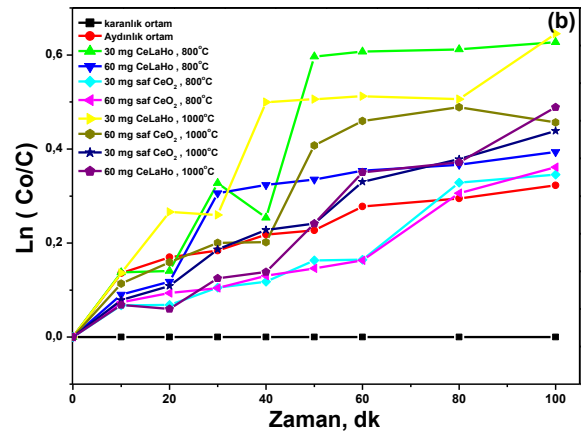
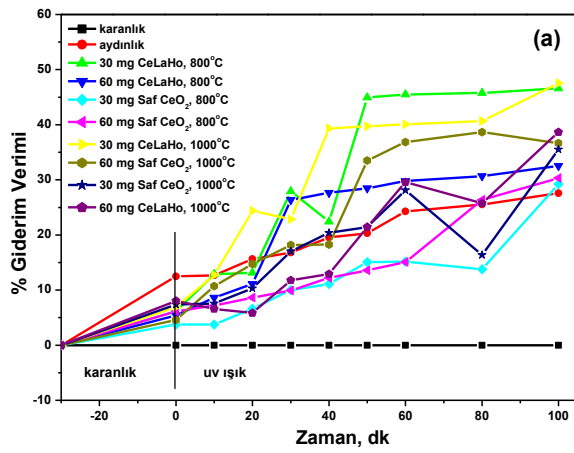
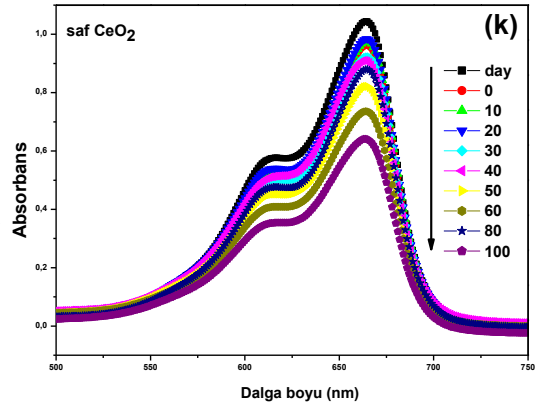
No.	Numune	Fotokatalitik Aktivitesi	Kinetik Değişim
1.	sun (metilen mavisi parçacıksız)	27	$3,2 \times 10^{-3}$
2.	30 mg $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$, 800 °C	46	$6,2 \times 10^{-3}$
3.	60 mg $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$, 800 °C	32	$3,9 \times 10^{-3}$
4.	30 mg saf CeO_2 , 800 °C	29	$3,4 \times 10^{-3}$
5.	60 mg saf CeO_2 , 800 °C	31	$3,6 \times 10^{-3}$
6.	30 mg $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$, 1000 °C	47	$6,4 \times 10^{-3}$
7.	60 mg $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$, 1000 °C	38	$4,5 \times 10^{-3}$
8.	30 mg saf CeO_2 , 1000 °C	35	$4,3 \times 10^{-3}$
9.	60 mg saf CeO_2 , 1000 °C	36	$4,8 \times 10^{-3}$



Şekil 7. 800 °C de kalsine edilmiş; (a) Saf CeO_2 UV-görünür absorpsiyon spektrumu, (b) optik bant boşluğunu hesaplamak için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ grafiği. 1000 °C de kalsine edilmiş; (c) Saf CeO_2 UV-görünür absorpsiyon spektrumu, (d) optik bant boşluğunu hesaplamak için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ grafiği. 800 °C de kalsine edilmiş; (e) $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$, UV-görünür absorpsiyon spektrumu, (f) optik bant boşluğunu hesaplamak için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ grafiği. 1000 °C de kalsine edilmiş; (g) $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_2$, UV-görünür absorpsiyon spektrumu, (h) optik bant boşluğunu hesaplamak için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ grafiği.



Şekil 8. Fotokatalitik bozunma aktivitesi grafikleri; (a) sun (b) 30 mg $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$, 800 °C (c) 60 mg $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$, 800 °C (d) 30 mg saf CeO_2 , 800 °C (e) 60 mg saf CeO_2 , 800 °C (f) 30 mg $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$, 1000 °C (g) 60 mg $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$, 1000 °C (h) 30 mg saf CeO_2 , 1000 °C (k) 60 mg saf CeO_2 , 1000 °C



Şekil 9. (a) Saf CeO_2 ve $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ bileşiklerinin parçalanma verimi, (b) Saf CeO_2 ve $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ bileşiklerinin kinetik hız değişimi.

Saf CeO_2 ve $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ bileşiklerinin parçalanma verimi ile fotokatalizör reaksiyon kinetik hız değişimi Şekil 9'da verilmektedir.

4. SONUÇ

Sol-jel yöntemi ile kübik yapılu saf CeO_2 ve $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ bileşiği elde edildi. Bu pikler referans kod: 98-015-5618 ile uyumludur. Sıcaklık arttıkça belirgin yüksek şiddetlerde keskin dar pikler görülmektedir. Sıcaklık değişimi kristal fazı bozmadı. 1000 °C ısı işleme tabi tutulan saf CeO_2 , 465 cm^{-1} 'de F_{2g} tek bir keskin ve şiddetli pik vermektedir. 800 °C 'de ise F_{2g} değeri 464 cm^{-1} gerilemesi oldu. Katkılama ile F_{2g} değeri 457 cm^{-1} değerini görüldü. TG/DTA analizi sonucunda ise yüksek sıcaklıklarda yapıda hiçbir bozulma türü oluşturacak farklı faz kalmadığı için tez fazlı bir bileşik oluşmuştur. SEM sonuçlarından $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ bileşiği, saf CeO_2 'ye

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 2019 / 5-7 YLS Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi tarafından kısmen finansal olarak desteklenmiştir.

kıyasla partikül boyutunda küçülme meydana geldiği görülmektedir. EDX analiz sonucu ise hazırlanan malzemelerdeki başlangıç malzemeleri olan Ce, La ve Ho elementlerinin sentezlenen yapılarda varlığını doğrulamaktadır. Saf CeO_2 ve $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ bileşiklerinin geçirgenlik değişiminde sıcaklık artmasıyla geçirgenliklerinin önemli ölçüde düşürülmektedir. Bu sonuçlardan en iyi olan 30 mg $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ daha yüksek dalga boylarındaki ışığı soğurabilmesini sağladı. Band boşluklarından da anlaşılacağı gibi saf CeO_2 ve $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ bileşikleri hem UV bölgesinde hem de görünür bölgede aktifleşebilen bir yapıya sahiptir. Fotokatalitik aktivitesinde sıcaklık artışı ile renk bozunma verimi artış gösterdi. Saf CeO_2 , mg olarak arttırmak olumlu etkiledi. Ancak $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ bileşiğini olumsuz etkiledi. En iyi sonuç 1000 °C'de kalsine edilen 30 mg $Ce_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}O_2$ bileşiği ait olup %47 fotokatalitik bozunma aktivitesi gösterdi.

KAYNAKLAR

Alı S, Kumar R, Arya MC. 2018. Enhanced Photocatalytic Activity of Manganese-Doped Cerium Oxide Nanoparticles under Visible and UV Irradiation. Asian J Chem, 30(11): 2544-2550

Ali S, Kumar R, Kadabinakatti SK, Arya MC. 2018. Enhanced UV and visible light—driven photocatalytic degradation of

- tartrazine by nickel-doped cerium oxide nanoparticles. *Mater Res Express*, 6(2):025513
- Amar IA, Harara HM, Baqul QA, Qadir A, Mabroukah A, Altohami FA, Saleh FA. 2020. Photocatalytic degradation of malachite green dye under UV light irradiation using calcium-doped ceria nanoparticles. *Chem Asian J*, 3(1):1-14
- Anantharaman A, Josephine BA, Teresita VM, Ajeesha TL, George M. 2019. Photo-Fenton Activity of Magnesium Substituted Cerium Ferrite Perovskites for Degradation of Methylene Blue via Sol-Gel Method. *J nanosci nanotechnology*, 19(8):5116-5129
- Asaithambi S, Sakthivel P, Karuppaiah M, Hayakawa Y, Loganathan A, Ravi G. 2020. Improved photocatalytic performance of nanostructured SnO₂ via addition of alkaline earth metals (Ba²⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺) under visible light irradiation. *Applied Physics A*, 126(4):1-12
- Bellardita M, Fiorenza R, Palmisano L, Scirè S. 2020. Photocatalytic and photothermocatalytic applications of cerium oxide-based materials. In *Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier, 109-167
- Chahal S, Rani N, Kumar A, Kumar P. 2019. Photocatalytic application of lithium doped cerium oxide nanoparticles upon UV light irradiation. In *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC, 2115: 030605
- Chand P, Singh V. 2020. Enhanced visible-light photocatalytic activity of samarium-doped zinc oxide nanostructures. *J Rare Earths*, 38(1):29-38
- Fei G, Guo-Hua L, Jian-Hui Z, Fu-Guang Q, Zhen-Yu Y, Zhi-Kai L, Lan-Ying L. 2001. Growth and photoluminescence of epitaxial CeO₂ film on Si (111) substrate. *Chinese Phys Lett*, 18(3):443
- George SE, George M, Alex JJ, Aravind A, Sajan D, Vinitha G. 2020. Nonlinear optical and photocatalytic dye degradation of Co doped CeO₂ nanostructures synthesized through a modified combustion technique. *Ceram Int*, 46: 13932-13940
- Gnanam S, Rajendran V. 2018. Facile sol-gel preparation of Cd-doped cerium oxide (CeO₂) nanoparticles and their photocatalytic activities. *J Alloys Compd*, 735:1854-1862
- Govindarasu K, Gnanasekaran K, Balaraman S, Iruson B, Krishnamoorthy S, Padmaraj B, Dhananjayan S. 2019. Study on Enhanced Antibacterial and Cytotoxicity of Pure and Cadmium Doped Cerium Oxide against Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria. *Soft Nanosci Lett*, 9(1):1-16
- Hou H, Watanabe K, Furuno H, Nishikawa M, Saito N. 2019. Photocatalytic Overall Water Splitting on RuO₂-loaded Sm³⁺-doped CeO₂ with Heterogenous Doping Structure. *Chem Lett*, 48(3):200-203
- Jasinski P, Suzuki T, Anderson HU. 2003. Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor. *Sensors Actuators B*, 95(1-3): 73-77
- Kaviyarasu K, Magdalane C, Manikandan E, Jayachandran M, Ladchumananandasivam R, Neelamani S, Maaza M. 2015. Well-aligned graphene oxide nanosheets decorated with zinc oxide nanocrystals for high performance photocatalytic application. *Int J Nanosci*, 14(03):1550007
- Kerli S, Alver Ü, Eskalen H, Uruş S, Soğuksu AK. 2019. Structural and Morphological Properties of Boron Doped V₂O₅ Thin Films: Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Methyl Blue. *Russ J Appl Chem*, 92(2):304-309
- Liyanage AD, Perera SD, Tan K, Chabal Y, Balkus KJ. 2014. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Y-doped CeO₂ nanorods. *ACS Catalysis*, 4(2):577-584
- Magdalane CM, Kaviyarasu K, Raja A, Arularasu MV, Mola GT, Isaev AB, Maaza M. 2018. Photocatalytic decomposition effect of erbium doped cerium oxide nanostructures driven by visible light irradiation: investigation of cytotoxicity, antibacterial growth inhibition using catalyst. *J Photochem Photobiol B Biol*, 185:275-282
- Özlü Torun H, Kırkgeçit R. 2019. Synthesis and Characterization of Co-doped CeO₂ Ceramic Electrolyte for IT-SOFC. *Iran J Hydr Fuel Cell*, 6(2) :163-170
- Qi Y, Ye J, Zhang S, Tia Q, Xu N, Tian P, Ning G. 2019. Controllable synthesis of transition metal ion-doped CeO₂ micro/nanostructures for improving photocatalytic performance. *J Alloys Compd*, 782:780-788
- Ratnayake SP, Mantilaka MMMGPG, Sandaruwan C, Dahanayake D, Gunasekara YP, Jeyasakthy S, Silva KN. 2020. Low-temperature thermocatalytic particulate carbon decomposition via urea solution-combustion derived CeO₂ nanostructures. *J Rare Earths*, 1002-0721
- Saranya J, Ranjith KS, Saravanan P, Mangalaraj D, Kumar TR. 2014. Cobalt-doped cerium oxide nanoparticles: enhanced photocatalytic activity under UV and visible light irradiation. *Mater Sci Semicond Process*, 26:218-224
- Srisuvetha VT, Rayar SL, Shanthi G. (2020). Role of cerium (Ce) dopant on structural, optical and photocatalytic properties of MgO nanoparticles by wet chemical route. *J Mater Sci-Mater El*, 31(4):2799-2808
- Şişman İ, Biçer M. 2011. Structural, morphological and optical properties of Bi_{2-x}Sb_xSe₃ thin films grown by electrodeposition. *J Alloys Compd*, 509(5): 1538-1543
- Trogadas P, Parrondo J, Ramani V. 2011. Platinum supported on CeO₂ effectively scavenges free radicals within the electrolyte of an operating fuel cell. *Chem Commun*, 47(41):11549-11551
- Wang Y, Wang F, Chen Y, Zhang D, Li B, Kang S, Cui L. 2014. Enhanced photocatalytic performance of ordered mesoporous Fe-doped CeO₂ catalysts for the reduction of CO₂ with H₂O under simulated solar irradiation. *Applied Catalysis B*, 147: 602-609
- Yang H, Xu B, Yuan S, Zhang Q, Zhang M, Ohno T. 2019. Synthesis of Y-doped CeO₂/PCN nanocomposited photocatalyst with promoted photoredox performance. *Applied Catalysis B*, 243: 513-521
- Zhang D, Gong J, Ma J, Han G, Tong Z. 2013. A facile method for synthesis of N-doped ZnO mesoporous nanospheres and enhanced photocatalytic activity. *Dalton Trans*, 42(47): 16556-16561
- Zhou F, Yan C, Sun Q, Komarneni S. 2019. TiO₂/Sepiolite nanocomposites doped with rare earth ions: Preparation, characterization and visible light photocatalytic activity. *Micro Meso Mater*, 274: 25-32