



**Glisin Yakma Tekniği ile Sentezlenen Ce_{1-x}LaxO₂ (x=0.04)
Nanoparçacıklarının Faz Oluşumu ve Kristal Yapıları Üzerinde Glisin
Miktarının Etkisi**

Nurvet KIRKGEÇİT AKSOY^{1*}, Rabia KIRKGEÇİT², Ayşe KIRKGEÇİT³

Öz

Bu çalışmada, glisin yakma tekniği kullanılarak sentezlenen lantanyum katkılı Ce_{1-x}LaxO₂ (x=0.04) nanoparçacıklarının glisin miktarının faz oluşumu ve kristal yapıları üzerindeki etkisi incelenmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) ve Raman saçılma spektroskopisi kullanılarak yapılan karakterizasyonlar sonucunda elde edilen bulgulara göre, farklı glisin miktarlarına bağlı olarak örneklerin kristal boyutlarında değişimler gözlemlenmiş ve glisin miktarının artmasıyla kristal boyutunda azalma tespit edilmiştir. Ayrıca, Raman saçılma spektroskopisi sonuçları, örneklerdeki Ce-O bağlarına ilişkin karakteristik piklerin ve örneklerin kristal boyutları arasındaki ilişkiyi ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, glisin miktarının nanoparçacıkların yapısal özellikleri üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermektedir. Bu çalışma, lantanyum katkılı Ce_{1-x}LaxO₂ nanoparçacıklarının sentezi ve yapısal karakterizasyonuyla ilgilenen araştırmacılar için önemli bir referans kaynağı olabilir.

Anahtar Kelimeler: Seryum oksit, Glisin yakma tekniği, Sentez parametreleri.

**The Effect of Glycine Quantity on the Phase Formation and Crystal
Structures of Ce_{1-x}LaxO₂ (x=0.04) Nanoparticles Synthesized by Glycine
Combustion Technique**

Abstract

In this study, the effect of glycine quantity on the phase formation and crystal structures of lanthanum-doped Ce_{1-x}LaxO₂ (x=0.04) nanoparticles synthesized using the glycine combustion technique was investigated. Characterizations were conducted using X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering spectroscopy. According to the results obtained from these characterizations, variations in the crystal sizes of the samples were observed depending on different glycine quantities, with an observed decrease in crystal size as the glycine quantity increased. Additionally, the results from Raman scattering spectroscopy revealed the relationship between characteristic peaks corresponding to Ce-O bonds and the crystal sizes of the samples. These findings demonstrate a significant influence of glycine quantity on the structural properties of the nanoparticles. This study serves as an important reference for researchers interested in the synthesis and structural characterization of lanthanum-doped Ce_{1-x}LaxO₂ nanoparticles.

Keywords: Cerium Oxide, Glycine Combustion Technique, Synthesis Parameters.

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, Kahramanmaraş, Türkiye, nurvetkrkgct@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4568-6582>

²Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Kahramanmaraş, Türkiye, <https://orcid.org/0000-0003-0766-7214>

³Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kahramanmaraş, Türkiye, <https://orcid.org/0000-0001-5859-3345>

1. Giriş

Seryum oksit (CeO_2) ve onun katkılı türevleri, mühendislik ve biyomedikal gibi çeşitli çok yönlü uygulama alanına sahip önemli bir nadir toprak metal oksitidir (Goharshadi et al., 2011; Das et al., 2024; Soğuksu et al., 2024; Soğuksu et al., 2022). Seryum oksit, tipik bir florit yapılı bileşik olan sekiz koordinatlı Ce^{4+} ve dört koordinatlı O^{2-} içeren kübik sıkı paketlenmiş metal atomları dizisinden oluşmaktadır. Seryum oksitin geniş teknolojik uygulaması, temel olarak, kendine özgü n-tipi florit yapısında oksijeni depolama ve serbest bırakma kapasitesinden, yani redoks döngülerinden hızla tekrar tekrar geçme yeteneğinden kaynaklanmaktadır (Calvache-Muñoz et al., 2017).

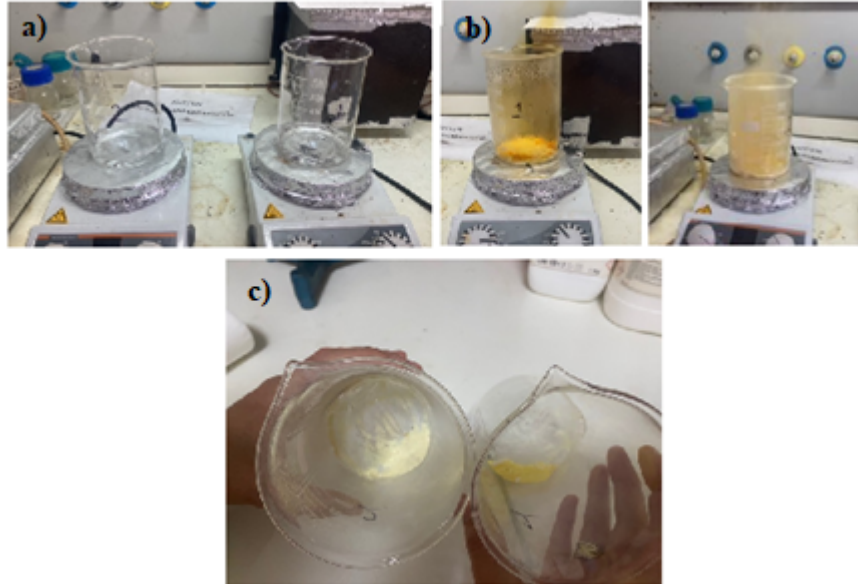
Seryum oksit nanoparçacıklarının sentezi, uygulama gereksinimlerine uygun şekilde çeşitli yöntemler kullanılarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilmektedir. CeO_2 nanoparçacıkları, birlikte çökeltme, hidrotermal, katıhal reaksiyon yöntemi, sol-jel teknikleri, yanma reaksiyonu ve benzeri gibi çözelti bazlı yöntemlerle sentezlenebilir (Rajkumar et al., 2024; Rianjanu et al., 2024; Subbaiah, 2024; Torun&Kırkgeçit, 2024; Chopra&Kumar, 2024). Farklı araştırmalar, sentez koşullarındaki değişikliklerin son ürünün fiziksel, morfolojik ve kimyasal özelliklerini etkilediğini bildirmektedir (Nyoka et al., 2020; Kırkgeçit & Bozgeyik, 2021). Bu nedenle, hedeflenen uygulamaya uygun olarak sentez yönteminin belirlenmesi son derece önemlidir. Çünkü bu, iyi performans sergileyen nanoyapıların elde edilmesini sağlar. Nanoparçacıkların küçük boyuta sahip olması, nanoteknoloji ve malzeme bilimi gibi ileri düzey malzeme alanlarında karşılaşılan temel bir zorluktur.

Son yıllarda, çözelti yakma sentezi yöntemi nanomalzemelerin hazırlanmasında büyük ilgi görmüş ve popülerlik kazanmıştır. Bu yöntem, kısa sürede ve daha az enerji tüketimiyle yüksek saflıkta, homojen kristal oksitler üretebilme yeteneği sayesinde oldukça etkili bir işlem olarak kabul edilir. Ayrıca, çözelti yanma sentezi, karmaşık ekipmanlara veya pahalı kimyasallara ihtiyaç duymadan gerçekleştirilebilen bir tekniktir, bu da onu maliyet açısından avantajlı kılar (Mužina et al., 2024). Özellikle, yüksek sıcaklıklar gerektiren oksit fazlarının oluşumu için, bu teknik $600\text{ }^{\circ}C$ 'nin çok altındaki sıcaklıklarda yanma reaksiyonu başlatarak bu tür oksitlerin kolayca sentezlenmesini sağlar (Aruna et al., 2009). Çözelti yakma sentezi, bir metal nitrat ve bir yakıt arasında gerçekleşen yüksek derecede ekzotermik redoks reaksiyonuna dayanan bir tekniktir. Reaksiyonun ekzotermikliği, yüksek sıcaklıklara ulaşılmasını garanti eder ve böylece kısa sürede kristal oksit tozlarının oluşması sağlanır. Bu yöntem, başlangıç reaktiflerine tutarlı bileşimlerde nanokristaller üretir (Barrón et al., 2016). Çözelti yakma sentezi, genellikle metal nitratlar ile bir yakıt arasında (glisin, üre, sitrik asit vb.) su içinde çözünmüş bir doymuş çözeltinin oluşturulmasıyla başlar. Daha sonra sentez süreci, bu

karışımın tüm suyunun buharlaşana kadar ısıtılması ve kendiliğinden tutuşmasıyla gerçekleşen bir redoks reaksiyonuna içermektedir (Deganello & Tyagi, 2018). Bu çalışmada, lantanyum katkılı $Ce_{1-x}La_xO_2$ ($x=0.04$) nanoparçacıkların sentezi için glisin yakma tekniği kullanılmıştır. Bu çalışmanın temel amacı, yakıt olarak kullanılan glisin miktarının lantanyum katkılı $Ce_{1-x}La_xO_2$ ($x=0.04$) nanoparçacıklarının faz oluşumu, kristal yapıları ve boyutları üzerindeki etkilerini araştırmaktır.

2. Materyal ve Metot

Lantanyum katkılı $Ce_{1-x}La_xO_2$ ($x=0.04$) nanoparçacıkları, glisin ($C_2H_5NO_2$) kullanılarak yakma sentezi yoluyla sentezlendi. Başlangıç malzemeleri olarak seryum (III) nitrat heksahidrat ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), lantan (III) nitrat heksahidrat ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) Sigma-Aldrich marka ve analitik saflıkta bileşikler kullanıldı. 1.6678 gram seryum (III) nitrat heksahidrat ve 0.068 gram lantan (III) nitrat heksahidrat 50 ml saf su içeren iki cam behere ayrı ayrı ilave edildi. Çözünme gerçekleştikten sonra glisin, 0.5 mmol (G1) ve 1 mmol (G2) oranlarına sahip olacak şekilde doğrudan katı formunda ilave edildi. Çözeltiler, sıcaklığı $80^\circ C$ 'ye çıkarılarak jel oluşturulmuştur. Daha sonra jel halindeki örnekler, ısıtıcı karıştırıcı üzerinde $300^\circ C$ 'ye kadar ısıtılarak yakma işlemi ile redoks reaksiyonu oluşmuş ve tozlar elde edilmiştir. Şekil 1, glisin yakma senteziyle hazırlanan lantanyum katkılı $Ce_{1-x}La_xO_2$ ($x=0.04$) nanoparçacıklarının deneysel akış şemasını göstermektedir.

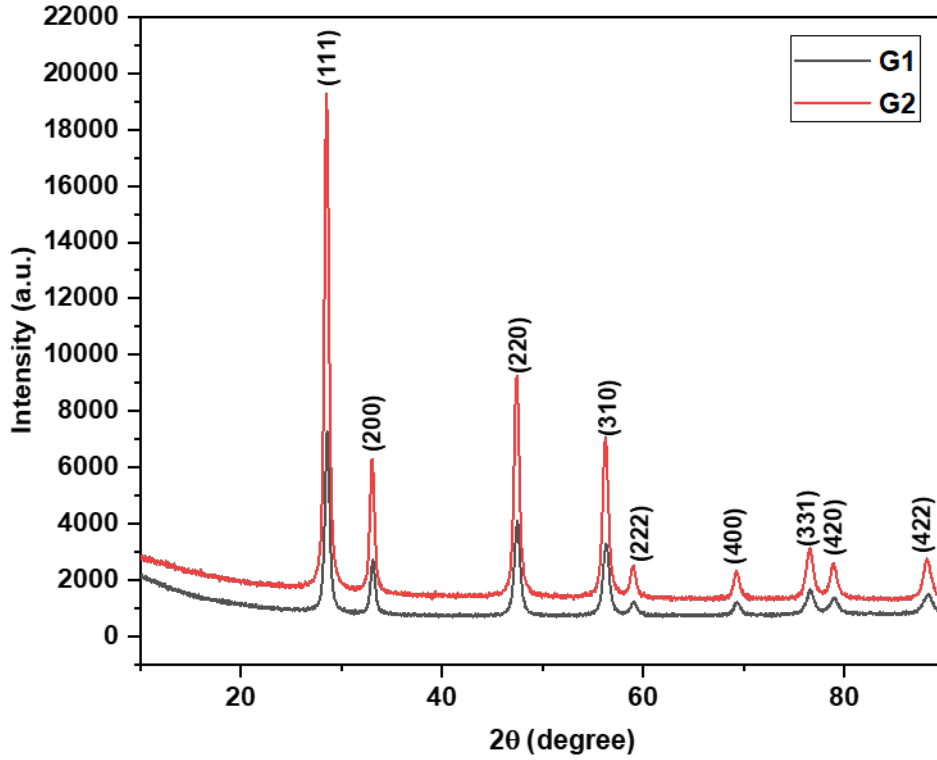


Şekil 1. a) Başlangıç çözeltisi b) Glisin ile yakma aşaması c) Elde edilen ürünlerin kalsine edilmeden önceki hali

Elde edilen tozlar 650 °C’de 4 saat süreyle kalsine edildi. Örneklerin ortalama kristal boyutunun hesaplanması, faz ve pik analizleri için XRD (Philips X’Pert Promodel, $\lambda=0.154056$ nm, Cu-Ka radyasyonu) kırınım ölçer kullanıldı. Elde edilen veriler, X’Pert High Score Plus yazılımı ile değerlendirildi. Ayrıca, moleküllerin hareketleri ve sentezlenen toz parçacıklarının titreşimi nedeniyle yapıda meydana gelen deformasyonlar 785 nm lazerli Raman spektrometresi (BWS465 B.W. Tech. Inc.) kullanılarak incelenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

XRD tekniği, malzemelerin kristalografik yapısını tanımlamak için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem malzemenin kristal yapısal özelliklerini, kristal boyutunu ve faz bileşimini belirlemek için kullanılmaktadır. Şekil 2, glisin yakma tekniğiyle hazırlanan lantanyum katkılı $Ce_{1-x}La_xO_2$ ($x=0.04$) numunelerinin XRD kırınım desenini göstermektedir.



Şekil 2. 0.5 mmol (G1) ve 1 mmol (G2) oranlarına sahip lantanyum katkılı $Ce_{1-x}La_xO_2$ ($x=0.04$) nanoparçacıkların XRD grafiği

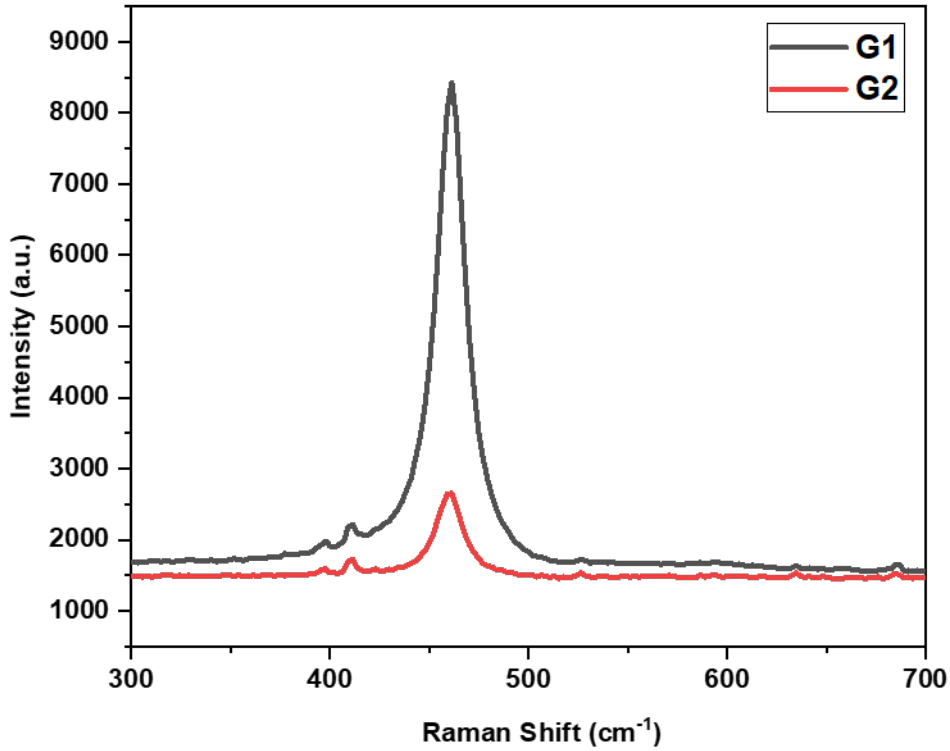
G1 ve G2 örneğine ait XRD verileri, kübik florit benzeri yapıya sahip olan CeO_2 'ye karşılık gelen PDF 01-081-0792 ile uyumlu kırınım piklerine sahiptir. CeO_2 'ye atfedilenlerden başka hiçbir ek kırınım piki gözlenmemiştir. Her iki CeO_2 örneğinin birim hücresi, Fm-3m uzay grubunun tanımladığı kübik simetriye sahiptir. Bu sonuçlar, örneklerin CeO_2 'in yapısal

özelliklerine uyumlu olduğunu göstermektedir. Sentezlenen numunelerin ortalama kristal boyutu Debye–Scherrer formülüne göre:

$$D=0.90\lambda/\beta\cos\theta$$

XRD piklerinden hesaplanmıştır. Burada D ortalama kristal boyutu, λ ise X-ışını dalga boyu, β kırınım açısı için (2θ) yarı maksimumdaki kırınım pikinin genişliğidir. Farklı glisin miktarlarına göre G1 ve G2 seryum oksit tozlarının ortalama kristal boyutları sırasıyla 33.61 nm ve 23.57 nm olarak hesaplanmıştır. Bu bulgular, glisin miktarının seryum oksit tozlarının kristal boyutu üzerindeki etkisini göstermektedir. Glisin miktarının iki kat artırılmasıyla kristal boyutunda bir azalma belirlenmiştir.

Şekil 3, glisin yakma tekniğiyle hazırlanan lantanyum katkılı $Ce_{1-x}La_xO_2$ ($x=0.04$) numunelerinin Raman saçılma spektrumunu göstermektedir.



Şekil 3. 0.5 mmol (G1) ve 1 mmol (G2) oranlarına sahip lantanyum katkılı $Ce_{1-x}La_xO_2$ ($x=0.04$) nano tozlarının raman saçılma spektrumu

Şekil 3'te verilen spektrum piklerini incelediğimizde, gözlemlenen karakteristik pik, $\sim 465\text{ cm}^{-1}$ 'de Ce-O8 titreşimsel F2g Raman aktif iç fonon moduna atfedilmiştir, bu da fluorit yapısındaki Fm3m uzay grubu ile örtüşmektedir (Kırkgeçit et al.,2023). Ayrıca, G2 örneğinin

kristal boyutu, G1'e göre daha küçüktür. Daha küçük kristal boyutu, Raman saçılma sinyalinin azalmasına neden olur. Bu durum, daha küçük kristal boyutuna sahip örneklerde ışığın daha az etkin şekilde saçılmasıyla ilişkilendirilir (Gómez el al., 2019).

4. Sonuçlar ve Öneriler

Lantanyum katkılı $Ce_{1-x}La_xO_2$ ($x=0.04$) nanoparçacıklar glisin yakma tekniğiyle başarılı bir şekilde hazırlandı. Bu çalışmada glisin miktarının seryum oksit faz oluşumu ve kristalit boyutu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen lantanyum katkılı $Ce_{1-x}La_xO_2$ ($x=0.04$) nanoparçacıkların kristal fazı kübik yapıda olduğu belirlenmiştir. 0.5 mmol (G1) ve 1 mmol (G2) oranlarına sahip farklı glisin miktarlarına göre seryum oksit tozlarının ortalama kristal boyutları sırasıyla 33.61 nm ve 23.57 nm olarak hesaplanmıştır. Glisin miktarının iki katına çıkarılması (0.5 mmol'dan 1 mmol'a), seryum oksit tozlarının ortalama kristal boyutlarını 33.61 nm'den 23.57 nm'ye düşürmüştür. XRD verileri, glisin miktarındaki artışın kristal boyutunu azalttığını göstermektedir. Raman spektroskopisiyle belirlenen karakteristik pikler, XRD sonuçlarıyla uyumlu bulunmuştur. Bu verilere dayanarak lantanyum katkılı $Ce_{1-x}La_xO_2$ ($x=0.04$) nanoparçacıklarının seramik elektrolit, fotokatalitik ve süperkapasitör gibi çalışmalarda kullanılabileceği öngörülmektedir.

Teşekkür

Çalışmada yardımlarından dolayı Doç. Dr. Handan ÖZLÜ TORUN'a teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

1. Yazar : %60
2. Yazar: %30
3. Yazar: %10

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Aruna, S. T., Kini, N. S., & Rajam, K. S. (2009). Solution combustion synthesis of CeO₂-CeAlO₃ nano-composites by mixture-of-fuels approach. *Materials Research Bulletin*, 44(4), 728-733.
- Barrón, V. R. O., Ochoa, F. M. E., Vázquez, C. C., & Bernal, R. (2016). Thermoluminescence of novel MgO-CeO₂ obtained by a glycine-based solution combustion method. *Applied Radiation and Isotopes*, 117, 86-90.
- Calvache-Muñoz, J., Prado, F. A., & Rodríguez-Páez, J. E. (2017). Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 146-159.
- Chopra, L., & Kumar, R. (2024). Combustion-synthesized ZnO-CeO₂ heterojunctions for advanced photocatalytic dye degradation. *Inorganic Chemistry Communications*, 160, 111896.
- Das, S., Bhaskar, R., & Narayanan, K. B. (2024). Multifunctional applications of gadolinium-doped cerium oxide (Ce_{1-x}GdxO_{2-δ}) ceramics: A review. *Journal of Rare Earths*.
- Deganello, F., & Tyagi, A. K. (2018). Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 64 (2), 23-61.
- Goharshadi, E. K., Samiee, S., & Nancarrow, P. (2011). Fabrication of cerium oxide nanoparticles: Characterization and optical properties. *Journal of colloid and interface science*, 356(2), 473-480.
- Gómez, D. A., Coello, J., & MasPOCH, S. (2019). The influence of particle size on the intensity and reproducibility of Raman spectra of compacted samples. *Vibrational spectroscopy*, 100, 48-56.
- Kırkgeçit, R., Torun, H. Ö., Öztürk, E., & Dokan, F. K. (2023). Synergistic effect of CeO₂: La and CeO₂: La-Gd nanostructures: Photoluminescence and electrical properties. *Optik*, 272, 170236.
- Kırkgeçit, N., & Bozgeyik, M. S. (2021). Mikroyapının Stronsiyum Bizmut Tantalat İnce Filmlerin Ferroelektrik ve Elektriksel Özelliklerine Etkisi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 37(3), 468-478.
- Mužina, K., Kurajica, S., Bach-Rojecky, H., Brleković, F., & Duplančić, M. (2024). Combustion Synthesis of Zirconium-Doped Ceria Nanocatalyst. *Crystals*, 14(2), 108.
- Nyoka, M., Choonara, Y. E., Kumar, P., Kondiah, P. P., & Pillay, V. (2020). Synthesis of cerium oxide nanoparticles using various methods: implications for biomedical applications. *Nanomaterials*, 10 (2), 242.
- Rajkumar, P., Selvaraj, S., & GP, S. M. (2024). Structural, Optical, and Magnetic Studies of Palladium (Pd) Doped Cerium Oxide (CeO₂) Nano Particles. *Physical Chemistry Research*, 12(2), 407-417.
- Rianjanu, A., Mustamin, A. S. P., Melati, E. K. A., Aflaha, R., Khamidy, N. I., Utami, M., ... & Taher, T. (2024). Photocatalytic degradation of aqueous Congo red dye pollutants by rare-earth metal oxide (CeO₂) nanorods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 682, 132919.
- Soğuksu, A. K., Kerli, S., Kavgacı, M., & Gündeş, A. (2022). Electrochemical Properties, Antimicrobial Activity and Photocatalytic Performance of Cerium-Iron Oxide Nanoparticles. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 96(1), 209-215.
- Soğuksu, A. K., Kerli, S., Kavun, Y., & Alver, Ü. (2024). Synthesis and characterizations of Ce-doped ZnO thin films for radiation shielding. *Optical Materials*, 148, 114941.
- Subbaiah, G. C. V. (2024). Structural, optical and magnetic properties of Cu doped CeO₂ nano powders synthesized by solid state reaction. *Nano Express*, 5(1), 015007.

Torun, H. Ö., & Kırkgeçit, R. (2024). Investigation of Photocatalytic and Photoluminescent Properties of a Novel Multifunctional Near-UV Excited NanoStructure CeO₂: 0.1 Dy0. 1Ho. *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)*, 62(4), 320-328.