T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM DİOKSİT (TiO_2) TEMELLİ MAGNETİT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ MEZO GÖZENEKLİ MALZEME SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Merve ÖZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

Mayıs, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM DİOKSİT (TiO_2) TEMELLİ MAGNETİT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ MEZO GÖZENEKLİ MALZEME SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Merve ÖZER tarafından hazırlanan tez çalışması Mayıs 2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Emek DERUN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN, Üye
Çankırı Karatekin Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Titanyum Dioksit (TiO_2) Temelli Magnetit ile Modifiye Edilmiş Mezo Gözenekli Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Merve ÖZER

İmza



Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FYL_2022_5031” numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla yönlendiren, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım hocamız Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI'ya, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli arkadaşlarıma ve aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında hazırlanmış malzemelerimizin karakterizasyon işlemleri konusunda gerekli analizlerin yapılması konusunda destek olan SOCAR AR&GE ailesine ve analizlerimi yapan kıymetli arkadaşım Mert KALE'ye ayrıca teşekkürlerimi sunmak isterim.

Merve ÖZER

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ xi
ÖZET xii
ABSTRACT xv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti ... 1
1.2 Tezin Amacı ... 4
2 GENEL BİLGİLER 6
2.1 İleri Oksidasyon Yöntemi ... 6
2.2 Fotokatalizörler ... 7
2.3 Nanopartiküller ... 12
3 MALZEME VE YÖNTEMLER 25
3.1 Magnetit Sentezi Deneysel Prosedürü ... 25
3.2 TiO_2 Sentezi Deneysel Prosedürü ... 30
3.3 Magnetit@TiO_2 Kompozitinin Hazırlanması ... 31
3.4 Fe_3O_4@TiO_2 kompozit katalizörü ile Bozunma Kapasitesinin İncelenmesi ... 32
3.5 Karakterizasyon Çalışmaları ... 35
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 43
4.1 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Analizi ... 43
4.2 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi ... 50
4.3 Titreşimli Örnek Manyetometrisi (VSM)Analizi ... 54
4.4 N_2-Adsorpsiyon/Desorpsiyonu (BET) Analizi ... 60
4.5 Yüksek Çözünürlüklü Analitik Elektron Mikroskobu (FE-SEM) Analizi ... 64
4.6 UV-VIS Spektrofotometre Analizi ... 67
5 SONUÇ VE ÖNERİLER 69
KAYNAKÇA 72
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 84

SİMGE LİSTESİ

Ms	Doygunluk Magnetizasyonu
g	Gram
Mr	Histerisiz Kalıntı Magnetizasyonu
Hc	Zorlayıcı Kuvvet

KISALTMA LİSTESİ

BR 18	Bazik Kırmızı
Fe_3O_4	Magnetit
Fe_3O_4 @TiO_2	Titanyum Dioksit Temelli Magnetik ile Modifiye Edilmiş Mezo Gözenekli Malzeme
FE-SEM	Yüksek Çözünürlüklü Analitik Elektron Mikroskobu Analizi
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi
FWHM	Full Width at Half Maximum
NP	Nano partikül
Sentez 1	S1
Sentez 2	S2
Sentez 3	S3
Sentez 4	S4
US	Ultrasonik İşlem
UV	Ultraviyole
VIS	Görünür
VSM	Titreşimli Örnek Manyetometrisi Analizi
TiO_2	Titanyum Dioksit
XRD	X-Işınları Difraktometresi Analizi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Yarı iletken malzemede elektronun uyarılması [40] 9
Şekil 2.2 TiO_2 fotokatalizinin temel aktive olmasıya hidroksil gruplarının oluşumu [78] 11
Şekil 2.3 TiO_2 fotokatalistinin zararsız bileşiklere çevrilmesinin gösterimi 11
Şekil 2.4 Magnetitin basit sentez reaksiyonu 12
Şekil 2.5 Birim hücrede magnetitin yapısının gösterimi 13
Şekil 2.6 Doğal magnetit 13
Şekil 2.7 Çekirdek-kabuk yapıları 18
Şekil 2.8 Çekirdek-kabuk yapılarının çeşitleri [103] 19
Şekil 2.9 Anataz-rutil-brookite 20
Şekil 3.1 Fe_3O_4 sentezinin akış şeması ve NH_4OH bazı için oluşan reaksiyon mekanizmaları 26
Şekil 3.2 Magnetit sentezinde pH 11 de siyah renkli çökeleklerin oluşumu 28
Şekil 3.3 S2 için örnek deney düzeneği 29
Şekil 3.4 Sulu çözelti içerisinde oluşmuş magnetit ve mıknatıs üzerinde çekim gücünün olduğu magnetit görseli 29
Şekil 3.5 Etüve bırakılan çökelekler 30
Şekil 3.6 Kurutulmuş ve öğütülmeye hazır magnetit 30
Şekil 3.7 Sol-jel yöntemi ile TiO_2 sentezilenmesi ve TiO_2 oluşumu 31
Şekil 3.8 Mezo gözenekli Fe_3O_4@TiO_2 fotokatalizörün şematik gösterimi 32
Şekil 3.9 Kalsine işleminden sonra öğütülmüş Fe_3O_4@TiO_2 fotokatalizörü 32
Şekil 3.10 Br 18 + Katalizör çözeltilerinin şematik gösterimi 33
Şekil 3.11 Kafein + Katalizör çözeltilerinin şematik gösterimi 33
Şekil 3.12 Br 18 için kalibrasyon grafiği 34
Şekil 3.13 Kafein için kalibrasyon grafiği 35
Şekil 3.14 Histeresis eğri grafiği 38
Şekil 3.15 Fe_3O_4 NP'lerin M_S değerleri tane boyutu arasındaki ilişki [89] 40
Şekil 3.16 IUPAC'ın adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu gösteren izoterm sınıflandırması 41
Şekil 4.1 Bazik ajan olarak NH_4OH kullanılarak hava atmosferinde sentezlenen 43
Şekil 4.2 Bazik ajan olarak NH_4OH kullanılarak N_2 atmosferinde sentezlenen 44

Şekil 4.3 Bazik ajan olarak NaOH kullanılarak N_2 atmosferinde sentezlenen Fe_3O_4 (S3) XRD paterni 44
Şekil 4.4 Bazik ajan olarak NaOH kullanılarak hava atmosferinde sentezlenen 45
Şekil 4.5 Bazik ajan olarak NH_4OH kullanılarak, hava (S1) ve azot (S2) atmosferlerinde sentezlene Fe_3O_4 nanopartiküllerinin karşılaştırmalı XRD paternleri 47
Şekil 4.6 Bazik ajan olarak NaOH kullanılarak, azot (S3) ve hava (S4) atmosferlerinde sentezlene Fe_3O_4 nanopartiküllerinin karşılaştırmalı XRD paternleri 47
Şekil 4.7 S1-Fe_3O_4 @TiO_2 kompozit katalizörünün XRD paterni 48
Şekil 4.8 S3-Fe_3O_4 @TiO_2 kompozit katalizörünün XRD paterni 49
Şekil 4.9 Fe_3O_4 @TiO_2 kompozit katalizörünün karşılaştırılmalı XRD paterni 50
Şekil 4.10 S1 Fe_3O_4 FTIR grafisi 50
Şekil 4.11 S2 Fe_3O_4 FTIR grafisi 51
Şekil 4.12 S3 Fe_3O_4 FTIR grafisi 52
Şekil 4.13 S4 Fe_3O_4 FTIR grafisi 52
Şekil 4.14 S1 VSM-Magnetizsayon Eğrisi 56
Şekil 4.15 S2 VSM-Magnetizsayon Eğrisi 56
Şekil 4.16 S3 VSM-Magnetizsayon Eğrisi 57
Şekil 4. 17 S4 VSM-Magnetizsayon Eğrisi 57
Şekil 4.18 Seçilen Dört Sentez Prosedürü Sonucu Elde Edilen NP'lerin Karşılaştırılmalı Magnetizsayon Histerisiz Eğrileri 58
Şekil 4.19 Fe_3O_4@TiO_2 Kompozit Katalizörlerine Ait Karşılaştırmalı Magnetizasyon Histerisiz Eğrileri 59
Şekil 4.20 N_2 adsorpsiyon izotermleri (S1, S2, S3, S4) 62
Şekil 4.21 Magnetitin gözenek boyutu dağılımları grafikleri (S1, S2, S3, S4) 63
Şekil 4.22 Fe_3O_4@TiO_2 kompozit katalizörünün karşılaştırılmalı N_2 adsorpsiyon izotermleri 63
Şekil 4.23 a. S1 **b.** S2 Fe_3O_4'ün FE-SEM görüntüsü 64
Şekil 4.24 a. S3 **b**. S4 Fe_3O_4 'ün FE-SEM görüntüsü 65
Şekil 4.25 Fe_3O_4@TiO_2 katalizörülerinin FE-SEM görüntüsü 65
Şekil 4.26 BR 18 için giriş ve çıkış absorbansları değişimi 67
Şekil 4.27 Kafein için giriş ve çıkış absorbans değişimi 68

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Nano boyutlu magnetitin özellikleri 14
Tablo 2.2 Sentez yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları..... 16
Tablo 2.3 TiO_2 özellikleri 21
Tablo 3.1 Bozunma denemeleri katalizör ve oksidant içerikleri..... 34
Tablo 3.2 Kullanılan cihazların marka ve modelleri..... 35
Tablo 3.3 Kırmızı ötesi soğurma bölgeleri ve bu bölgelerde titreşme yapan bağlar [68] 37
Tablo 3.4 Litaratürde kullanılan malzemeler ile magnetit sentezinde manyetik doygunluk ve kristal boyutun ilişkisi 39
Tablo 4.1 Literatürdeki çalışmalardan magnetit ve hematit için verilen karakterislik pikleri 46
Tablo 4.3 Sentez koşulları ve kristalitin boyutu..... 48
Tablo 4.2 Literatürdeki çalışmalardan TiO_2 için verilen karakterislik pikleri 49
Tablo 4.4 Sentezlenen magnetitin magnetizasyon verileri ve kristal boyut ile ilişkisi .. 55
Tablo 4.5 $Fe_3O_4@TiO_2$ Kompozit Katalizörler ve Fe_3O_4 magnetizasyon verileri..... 60
Tablo 4.6 Magnetit için yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı sonuçları 61
Tablo 4.7 Kompozit katalizörler için karşılaştırmalı yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı sonuçları 64
Tablo 4.8 Bozunma denemeleri katalizör ve oksidant içerikleri..... 67

ÖZET

Titanyum Dioksit (TiO_2) Temelli Magnetit İle Modifiye Edilmiş Mezo Gözenekli Malzeme Sentezi Ve Karakterizasyonu

Merve ÖZER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI.

Çalışmanın ana hedefi, Fe_3O_4 nano yapıların birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmesinde; oksidatif (hava) ve inert (N_2) atmosfer ile baz çeşidi olarak NaOH ve NH_4OH ajanlarının kullanılmasıyla yapısal özellikleri üzerindeki etkinin karşılaştırılmalı incelenmesidir. Fe (II) ve Fe (III) tuzlarının; Fe^{+2}/Fe^{+3} 1/2 oranında hazırlanan sulu çözeltisinden bazik ajan kullanımıyla magnetit-Fe_3O_4 nanoparçacıkların oluşumu gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda hava atmosferinde NH_4OH bazı (S1), N_2 akışı varlığında NH_4OH bazı (S2), N_2 akışı varlığında NaOH bazı (S3) ve son olarak hava atmosferinde NaOH bazı (S4) kullanılarak magnetit nanopartiküller sentezlenmiştir. Süperparamanyatik özelliklerde ters spinel yapıya sahip nano boyutlarda Fe_3O_4 oluşumu ve morfolojik yapısının anlaşılması için XRD, FT-IR, VSM, BET ve FE-SEM gibi analizleri yapılıp sonuçlar değerlendirilmiştir.

XRD sonuçlarına bakıldığında, karakteristik piklerin varlığından magnetit elde edildiği bilgisi literatür ile uyumludur. Sentezlenmiş dört magnetit için kristalit boyutu sırasıyla 123,33; 80,67; 10,04 ve 10,33 nm şeklindedir. FT-IR analizi sonuçlarına göre dört sentez

için de magnetit için parmak izi bölgesinde piklerin varlığından magnetit oluşumu çıkarımı yapılmaktadır. Yapılan VSM analiz sonuçlarına göre S1 için doygunluk manyetizasyonu 56 emu/g, S2 için 52 emu/g, S3 için 61 emu/g ve S4 için 55,15 emu/g şeklinde bulunmuştur. Bu sonuçlar, bir manyetik ayırmada uygulanacak yeterince yüksek mıknatıslanma özelliği göstermektedir. Magnetitin yüzey alanları ise sırasıyla 82,8; 78,5; 69,7 ve 82,8 g/cm^3 şeklinde bulunmuştur. Hava ortamında bazik ajan türü ile yüzey alanlarında değişiklik olmazken, N_2 varlığında sentezlenen magnetit için bazik ajan olarak NH_4OH varlığında daha büyük yüzey alanlı nanomalzeme sentezlendiği belirlenmektedir. Sonuçlara göre mıknatıslanma özelliği güçlü, ters spinel yapıda ve yapının büyük çoğunluğunda magnetitin varlığının olduğu iyi kristalit yapıda bir nanoboyutta malzeme belirtmektedir.

Sol jel yöntemiyle sentezlenen TiO_2 1/3 oranında Fe_3O_4 ile mikro boncuk oluşturmak üzere karıştırılarak Fe_3O_4@TiO_2 magnetik çekirdeklerin (çekirdek-kabuk yapılar) hazırlanması amaçlanmaktadır. Sonrasında TiO_2 yarıiletkeni sol-jel yöntemi ile başarılı şekilde sentezlenmiştir. En iyi sonuçların bulunduğu Fe_3O_4 ile TiO_2 core-shell yapısı oluşturulmuştur. Hava atmosferinde NH_4OH bazı (S1) ve N_2 akışı varlığında NaOH bazı (S3) ile sentezlenmiş magnetit bu aşamada TiO_2 ile core-shell yapısı oluşturmak üzere kullanılmıştır. Hazırlanan magnetik çekirdek-kabuk yapılar karakterize edilerek yapısal özellikleri incelenmiştir. Mezo gözenekli Fe_3O_4@TiO_2 katalizörün karakterizasyonu için XRD, BET, FE-SEM ve VSM analizleri yapılmıştır.

XRD sonuçlarına göre piklerin yerleri ve düzlemleri literatür ile uyumlu bulunmuştur. Yapılan VSM analiz sonuçlarına göre S1'de elde edilen magnetit (Fe_3O_4) ile modifiye edilmiş TiO_2 katalizörü için doygunluk manyetizasyon 8,0 emu/g, S3 de elde edilen magnetit (Fe_3O_4) ile modifiye edilmiş TiO_2 katalizörü için 4,33 emu/g şeklinde ölçülmüştür. TiO_2/Fe_3O_4 oranından kaynaklı olarak magnetitin TiO_2 ile modifiye edilmesi sonucunda magnetizasyon değerinin aşırı düştüğü sonucuna varılmıştır. Mıknatıslanma özelliğinin düşmüş olmasına rağmen halen var olduğu yapıda anataz TiO_2 ve Fe_3O_4 ün bulunduğu iyi bir kristal özellikli mezogözenekli katalizör olduğu yapılan karakterizasyon sonucunda belirlenmektedir.

Uygulanabilirliğin kolaylığı, az enerji ihtiyacı ile çok çeşitli kirleticilerin giderilmesi gibi sebeplerden dolayı İleri Oksidayon işlemlerinden birisi olan ultrason (US) işlemi, günümüzde öncelikli çalışmalara konu olmuştur. Bu amaçla çekirdek-kabuk yapıların arıtma performansı karşılaştırılmıştır. Sonokatalitik bozunma yöntemi kullanılarak

hazırlanan Fe_3O_4@TiO_2 katalizörlerinin BR 18 boyar maddesi ile yeni ortaya çıkan kirlilik parametreleri arasında yer alan kafein için giderim performansı incelenmiştir. BR 18 için S1-Fe_3O_4@TiO_2 katalizöründe verim %55 iken S3-Fe_3O_4@TiO_2 katalizöründe verim %81 olarak belirlenmiştir. S3-Fe_3O_4 @TiO_2 katalizörü kafein için verim %64 olduğu görülmüştür. Fe_3O_4@TiO_2 katalizörlerinin bazik kırmızı (BR 18) ve kafein için iyi performans gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: TiO_2, magnetit, sonokatalitik bozunma, BR 18, kafein.

ABSTRACT

Synthesis and Characterization Mesoporous Material Based on Titanium Dioxide (TiO_2) with Magnetite Modification

Merve ÖZER

Department of Chemical Engineering

Master's Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yasemen KALPAKLI

The main objective of the study is the comparative investigation of the effect on the structural properties of Fe_3O_4 nanostructures by using oxidative (air) and inert (N_2) atmospheres and NaOH and NH_4OH agents as base types in the synthesis of Fe_3O_4 nanostructures using co-precipitation method. The formation of magnetite-Fe_3O_4 nanoparticles was carried out by using basic agent from aqueous solution of Fe (II) and Fe (III) salts prepared in Fe^{2+}/Fe^{3+} 1/2 ratio. In this context, magnetite nanoparticles were synthesised using NH_4OH base (S1) in air atmosphere, NH_4OH base (S2) in the presence of N_2 flow, NaOH base (S3) in the presence of N_2 flow and finally NaOH base (S4) in air atmosphere. XRD, FT-IR, VSM, BET and FE-SEM analyses were carried out and the results were evaluated to understand the formation and morphological structure of nano-sized Fe_3O_4 with inverse spinel structure with superparamagnetic properties.

When XRD results are considered, the information that magnetite is obtained from the presence of characteristic peaks is in accordance with the literature. The crystallite size for the four synthesised magnetites is 123.33, 80.67, 10.04 and 10.33 nm, respectively. According to the results of FT-IR analysis, magnetite formation is inferred from the presence of peaks in the fingerprint region for magnetite for all four syntheses. According

to the VSM analysis results, the saturation magnetisation for S1 was 56 emu/g, for S2 52 emu/g, for S3 61 emu/g and for S4 55.15 emu/g. These results show sufficiently high magnetisation properties to be applied in a magnetic separation. The surface areas of magnetite were found to be 82.8, 78.5, 69.7 and 82.8 g/cm3, respectively. While there is no change in surface areas with the type of basic agent in the air environment, it is determined that nanomaterial with larger surface area is synthesised in the presence of NH_4OH as a basic agent for magnetite synthesised in the presence of N_2. According to the results, a nanoscale material with strong magnetisation, inverted spinel structure and good crystallite structure with the presence of magnetite in most of the structure is indicated.

It is aimed to prepare Fe_3O_4@TiO_2 magnetic cores (core-shell structures) by mixing TiO_2 synthesised by sol-gel method with 1/3 of Fe_3O_4 to form microbeads. Then TiO_2 semiconductor was successfully synthesised by sol-gel method. TiO_2 core-shell structure was formed with Fe_3O_4 with the best results. Magnetite synthesised with NH_4OH base (S1) in air atmosphere and NaOH base (S3) in the presence of N_2 flow was used to form a core-shell structure with TiO_2. The prepared magnetic core-shell structures were characterised, and their structural properties were investigated. XRD, BET, FE-SEM and VSM analyses were performed for the characterisation of mesoporous Fe_3O_4@TiO_2 catalyst.

According to the XRD results, the locations and planes of the peaks were found to be compatible with the literature. According to the results of VSM analysis, saturation magnetisation was measured as 8.0 emu/g for TiO_2 catalyst modified with magnetite (Fe_3O_4) obtained in S1 and 4.33 emu/g for TiO_2 catalyst modified with magnetite (Fe_3O_4) obtained in S3. It was concluded that the magnetisation value decreased excessively because of the modification of magnetite with TiO_2 due to the TiO_2/Fe_3O_4 ratio. As a result of the characterisation, it is determined that it is a good crystalline mesoporous catalyst with anatase TiO_2 and Fe_3O_4 in the structure that still exists despite the decrease in magnetisation.

Ultrasound (US) treatment, which is one of the advanced oxidation processes, has been the subject of prioritised studies today due to the ease of applicability and the removal of a wide variety of pollutants with little energy requirement. For this purpose, the treatment performance of core-shell structures was compared. The removal performance of Fe_3O_4@TiO_2 catalysts prepared using sonocatalytic degradation method for BR 18

dyestuff and caffeine, which is among the newly emerging pollution parameters, was investigated. While the efficiency of S1-Fe_3O_4@TiO_2 catalyst was 55% for BR 18, the efficiency of S3-Fe_3O_4@TiO_2 catalyst was determined as 81%. The yield of S3-Fe_3O_4@TiO_2 catalyst for caffeine was found to be 64%. Fe_3O_4@TiO_2 catalysts were found to perform well for basic red (BR 18) and caffeine.

Key Words: TiO_2, magnetite, sonocatalytic degradation, BR 18, caffeine.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dünya üzerindeki insan nüfusunundaki sürekli artış, insanların ihtiyaçlarında arttırmıştır. Bu artışlar farklı ihtiyaçlar doğurarak endüstri alanında teknolojik gelişmelerin olmasına sebep olmaktadır. Bunun sonucunda da atık düzeyi sürekli olarak artmaktadır [1]. Kozmetik ürünleri, plastik içerikli ürünler, medikal ürünleri gibi kimyasal ürünler kirliliklerin temel kaynaklarıdır ve hayatımızı tehdit etmektedir [2,3]. Bu gibi endüstriyel tesisler doğal su kaynaklarını daha fazla kirletmektedir. Bu tür endüstriyel kuruluşlarda bakteri ve kötü kokuların oluşumları, boyarmaddeler gibi organik bileşiklerden kaynaklanan atıklar olabilir ve yeni teknolojik arıtım cihazlarıyla giderilebilmeleri mümkündür [4]. Atıkların, genel olarak biyolojik bozunmalara, dirençli olduğu bilinmesinden dolayı biyolojik proseslerle bertaraf edilmeleri çok zordur. Çeşitli kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler ile atıkların ortamlardan uzaklaştırılması sağlanabilir. Ancak bazı yöntemler sonucunda ortamda ikincil kirlilikler ortaya çıkabilir. Bu sebepten dolayı giderim maliyetleri daha çok artar ve kullanımı zor olur. Bu olumsuzluklar sebebiyle, ekosistem üzerinde ölümcül zarara neden olan kirliliklerin giderilmesi için etkili başka çözümler araştırılmaya başlanmıştır. Bu neden ile yeni malzemelerin geliştirilmesi ve üretilme çabası dünyanın odak noktası olmuştur [2,5].

Son dönemde çok fazla farklı yöntemler üzerinde durulmuş ve çalışılmıştır. Atık sulardaki organik boya kirleticilerinin gideriminin sağlanması için çevre dostu ve etkili yöntemlerin belirlenmesi ve geliştirilmesi gerekmektedir [6,7]. Bunlardan en etkili yöntemin "İleri Oksidasyon Yöntemleri" olduğu belirlenmiştir. Heterojen Fotokatalitik Bozulma yöntemi ile organik ve biyolojik kirleticilerin giderilmesi mümkündür [8,9]. Bu yöntem, ses dalgaları ile aktif hale getirilmiş yarıiletkenlerin suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırması temeline dayanmaktadır. Bu işlem, ultrason işlemi olarak isimlendirilmektedir. Yeryüzündeki bulunan doğal ve doğal olmayan su kaynaklarının arındırılması bu sayede ilgili kirletici maddenin büyük organik moleküllerinin küçük parçalara ayrılmasıyla basit moleküllerin oluşması reaksiyonlarını başlatır. Bu basit ve zararsız moleküller su, karbondioksit ve mineral tuzlardır [10,11,12,13].

Fotokatalitik malzemeler ile çalışarak organik kirleticilerinin yüksek bozunmasının sağlanması mümkündür. Bu amaçla yarıiletken bazlı fotokatalizler, düşük maliyetlerde ve katalitik verimliliğinin iyi olma nedenleriyle idealdir. Bu amaca yönelik, yeni nano yapılı malzemeler geliştirilmektedir [10,14].

Foto uyarılma işlemlerinde sıklıkla titanyum dioksit (TiO_2) yarıiletken fotokatalizör kullanılmaktadır. TiO_2'in bant boşluğu enerjisi (3,2 eV, λ <400 nm) oldukça büyüktür. [15]. Kimyasal ve biyolojik olarak inert, kararlılığı, üretim ve kullanılma kolaylığı vardır. Yüksek verimli oluşu, insan sağlığı ve çevre için zararsız oluşu gibi özelliklerinden dolayı diğer fotokatalizörlere göre daha avantajlı durumdadır [10]. TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesi merak konusu olduğu için araştırma konusu olmuştur. Morfolojisi, faz bileşimi, kristalliği, parçacık boyutunun ve yüzey alanının kontrol edildiği birçok araştırma vardır. [16]. Fotokataliz işlemleri, suyun fotoayrışması ve güneş enerjisi dönüşümünde yüksek özgül yüzey alanı özelliğinden dolayı mezogözenekli TiO_2 büyük öneme sahiptir. Titanyum dioksidin üç fazından en yüksek fotokatalitik ve fotoelektrik kimyasal dönüşüm aktivitesine sahip olan fazı anatazdır. Mezogözenekli titanyum dioksit (anataz faz) nanopartiküllerin sentezine dayanan çalışmalar bilim dünyasında yerini almaktadır [16,17].

Kimyasal olarak Fe_3O_4 magnetit yapısında olan manyetik parçacıklar hem indirgenmiş demir hem de oksitlenmiş demir türleri içermektedir. Magnetit sentezlemek için birlikte çöktürme, mikro emülsiyon hitrotermal ve termal bozunma gibi çeşitli yöntemler ile yapılabilir. Yaygın olarak uygulanmanın kolaylığı ve maliyetin az olması, az bir zaman diliminde sonuca ulaşılması gibi nedenlerden magnetit (Fe_3O_4) partiküllerin sentezinde, birlikte çöktürme işlemi tercih edilmektedir. Demir oksit nanopartiküller Fe (II) ve Fe (III) tuzlarının bazik ortamda çökeltilerek üretilmesiyle magnetit oluşur. Fe_3O_4 nanoparçacıkların oluşumunun kimyasal reaksiyonu temel olarak çözeltinin pH'ının ayarlanmasıyla ilerlemektedir. Magnetitin sentezlenmesi için Fe^{2+}/Fe^{3+}, 1/2 oranında öncülerin kullanımı ve çözelti pH aralığının 8 ile 14 civarında olması litaratür bilgisi ile belirlenmiştir [14,18,19,20]. Bu yöntemde kullanılan baz çeşidi ve seçilen atmosfer koşulu ile sentezlenen magnetit nanopartiküllerin özelliğinin değişebilir olduğu literatür araştırmalarında açıkça görülmektedir. Reaksiyon, inert bir gazın varlığında gerçekleştirildiğinde magnetit (Fe_3O_4) yapısının pH'ının 11 seviyelerinin altında olmasıyla kolayca çekirdeklenmesi gerçekleşmektedir. Magnetit çekirdek yapısının büyümesi ise pH=11'in üstüne çıkıldığında daha da kolay olmaktadır. Bu bilgi ışığında

azot akışı varlığında çalışmaların yapılması ve değerlendirilmesi planlanmıştır [2,14]. Bu neden ile NaOH ve NH_4OH bazları ile hava ve N_2 atmosferi sabit oda sıcaklığında magnetit sentezlenmiştir.

Son çalışmalarda, TiO_2 katalizörlerde farklı modifikasyon yöntemleri ve özellikle manyetik yapıda malzemeler ile kullanıldığı görülmüştür. Fe_3O_4 ile modifiye edilen fotokatalizörlerin üretiminin kolay ve ekonomik olması ayrıca mıknatıs yardımıyla çözeltiden kolayca ayrılabilir olması sebebiyle araştırmacıların ilgi odağı olmuştur [17]. İleri Oksidayon işlemlerinden birisi olan ultrason (US) destekli oksidasyon günümüzde öncelikli incelenen araştırma konuları arasında yer almaktadır. Bir sıvı içerinde buhar kabarcıklarının oluşması aniden içeri çökmesi ve patlaması sonucunda fiziksel bir olayın ve bu olayın yanındaki bir diğer malzemede oluşturduğu hasara kavitasyon denilmektedir [21]. Ultrasonik kavitasyon işlemi ise ses dalgaları ile radikal oluşumu sağlayan en önemli kimyasal işlemdir [22]. Su ultrasonik işlem sırasında iyonlarına ayrışarak aşağıdaki reaksiyonları oluşturur [23].

$$H_2O + \text{UVwaves} \rightarrow OH^- + H^+ \quad (1.1)$$

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (1.2)$$

Hidroksil grupları güçlü bir oksitleyici kimyasal olduğu için kolayca CO_2 ve organik kirleticileri yok ederek mineralleştirir. Organik kirleticilerin bozunma hızını arttırmak amacıyla katalizör ultrason altında aktive edilir [24]. Hidrofobik ve uçucu bileşikler kavitasyon balonunun gazlı bölgesi yoluyla oksitlenebilir [25]. Ayrıca hidrofilik ve kalıcı bileşikler radikaller tarafından bertaraf edilir. Atıksu arıtımında giderimi zorlu organik bileşiklerin uzaklaştırılması için sonoliz yönteminin tek başına kullanımı, düşük verim, daha yüksek enerji gereksinimleri ve daha uzun arıtma süresi gibi nedenlerden dolayı kısıtlıdır [24]. Yarı iletken malzemeler, bu sınırlamaların üstesinden gelmek ve ayrışma verimliliğini artırmak için ultrason işlemlerinde katalizör olarak kullanılmıştır [21,26]. Ultrasonun fotokataliz (sonofotokataliz) ile birleşimi literatürde araştırılmıştır [2,27]. Organik maddenin parçalanması için sonaliz ve ultrasonik fotokataliz yöntemlerinin ikisininde aynı anda kullanımı, tek başına ardışık ultrasona kıyasla daha ucuz ve daha iyi sonuçlar vermektedir [22]. Çoğu durumda sonofotokatalizin genel ayrışma hızının, fotokataliz ve ultrason dalgaları için bireysel oranların toplamına eşit olduğu bilgisi literatürde bulunmuştur [27]. Bu yöntemde Fe_3O_4, Fe_2O_3, ZnO ve TiO_2 gibi metaller ve metal oksitleri içeren bazı yarı iletken malzemeler, geniş yüzey alanları ve uygun

maliyetli olmaları nedeniyle organiklerin bozunma hızını arttırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır [26,28]. Bu süreçte katalizör ultrason altında aktive edilir ve bunun sonucunda ilave reaktif türler üreterek bozunma hızını arttırır [29]. TiO_2 ile birleştirilmiş US, OH^- oluşumunu arttıran çekirdeklenme bölgelerinin sayısını arttırabilir Yarı iletken katalizördeki elektron-delik çiftleri termal enerji yoluyla üretilir ve bu da ek OH^- üretimi ile sonuçlanır [30].

Metal oksitler arasında TiO_2, kimyasal kararlılığı, diğerlerine göre daha düşük maliyetili olması nedeni ile yaygın olarak kullanılmaktadır [25]. Ancak TiO_2 ile ilgili ana problemler arasında düşük adsorpsiyonu, zor geri kazanımı, elektron-delik çiftlerinin hızlı rekombinasyonu ve yüksek yüklemede topaklaşması yer almaktadır [31]. Bu nedenle, TiO_2'nin katalitik verimliliğini artırmak için elektron-delik çiftlerinin rekombinasyonu bastırılarak kompozit malzemeler üretilerek sağlanabilmektedir [23,32].

Literatürdeki son çalışmalarda, katalizörün manyetik nanopartiküller (Fe_3O_4 gibi) ile mıknatıslanması, küçük boyutundan dolayı daha düşük katalizör geri kazanımı sorununun üstesinden gelmek için kullanıldığı görülmüştür [33].

Yukarıdaki literatür bilgileri öncülüğünde, bu çalışmada $Fe_3O_4@TiO_2$ sentezine odaklanılmıştır. Bu kapsamda, $Fe_3O_4@TiO_2$ katalizörü, $Fe_3O_4@TiO_2$ manyetik nanporatiküllerin karakterizasyonu ve bozunma denemeleri üzerinde durulmuştur. Bu amaç ile sonofotokataliz yöntemi kullanılarak aktivasyon sağlanıp bozunma denemeleri yapılmıştır. Bozunma denemeleri, bazik kırmızı (Br 18) ve kafein için yapılmıştır ve katalizörün Br 18 ve kafein için iyi tepki verdiği görülmüştür.

1.2 Tezin Amacı

Çalışmanın amacı, core-shell $Fe_3O_4@TiO_2$ yapıların organik kirliliklerin degredasyon oranları üzerindeki etkisinin araştırılmasıdır.

Bu amaçla çalışmanın ilk aşamasını magnetik özellikli demir oksit yapılarının sentezi oluşturmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak sentez yapılmıştır. Bu yöntemde kullanılan baz çeşidi ve seçilen atmosfer koşulu ile ürün özelliğinin oldukça etkilendiği literatür incelemesiyle belirlenmiştir. Bu nedenle NaOH ve NH_4OH bazları, oksidatif (hava) ve inert (N_2) atmosferde sabit oda sıcaklığında magnetit sentezlenmiştir. Fe_3O_4 (magnetit) yapıların öncelikle XRD, FTIR, BET, FE-SEM ve VSM analizi ile karakterize edilmiştir.

TiO_2 sol jel yöntemi ile sentezlenmiştir. En yüksek doygunluk magnetizasyonunu veren hava atmosferinde NH_4OH kullanımıyla sentezlenen S1 sentezi ile azot atmosferinde NaOH bazı kullanımıyla sentezlenen S3 sentezleri TiO_2 ile 1/3 oranında olacak şekilde karıştırılarak Fe_3O_4@TiO_2 yapıları sentezlenmiştir. Böylece kullanılan baz çeşidinin ve sentez ortamının sonuç ürün üzerindeki etkisi XRD, BET, FE-SEM ve VSM analizi ile karakterizasyon yapılarak incelenmiştir.

Sentezlenen Fe_3O_4@TiO_2 yapılar önemli kirlilik parametrelerinden olan ve tekstil atık sularında yoğun olarak bulunabilen boyar badelerden birisi olan BR 18 boyar maddesinin arıtılma performansında incelenmiştir.

Bir diğer kirlilik parametresi olarak ise yeni ortaya çıkan kirlilik olarak değerlendirilen (emerging component) kafein seçilerek incelenmiştir.

2

GENEL BİLGİLER

2.1 İleri Oksidasyon Yöntemi

Günümüzde çevre kirliliği önemli bir kavram haline gelmiştir. Çevre kirliliği sonucunda oluşan kirleticiler, çevreye ve insan sağlığına verdiği zarardan dolayı yeni arayışlara girilmiştir. Olumsuz etkilere sahip olan kirleticilerin giderilmesi konusunda çalışmalar hız kazanmıştır. Atık sulardaki organik kirleticilerinin gideriminin sağlanması için etkili yöntemlerin belirlenmesi ve geliştirilmesi adına İleri Oksidasyon Yöntemleri çevre dostu olmasından kaynaklı tercih sebebi olmuştur. İleri oksidasyon yöntemi, atık su ve toprakta kirletilmiş ortamda bulunan zehirli organik bileşikleri indirgeyerek yüksek seviyelerde reaktif ve hidroksil radikallerinin oluşumunun sağlandığı proseslerdir. Ayrıca bu yöntemler geniş kullanım alanı verimleri yüksek olmaları gibi önemli noktaların üzerinde durmaktadır. Bu yüzden kirleticilerin giderilmesinde Fotokatalitik Bozulma uygulamaları ön plandadır. Düşük enerjileri UV ışığıyla ya da ses dalgaları kullanılarak aktive edilmiş yarıiletkenlerin suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırması temeline dayanmaktadır [10,25]. Ultrason dalgaları kullanılarak yapılan işlemle sonofotakatalitik olarak adlandırılır. Bu aşamada katalizör ultrason altında aktive edilirek bunun sonucunda ilave reaktiflerin üretilmesi sağlanır. Bu sayede bozunma hızını da artmış olur. Bu yöntem, ses dalgaları ile aktif hale getirilmiş yarıiletkenlerin suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırması temeline dayanmaktadır. Yeryüzündeki su sistemlerin temizlenmesi maliyet üzerinde etkisi olmayan güneş ışığı veya ultrason sayesinde gerçekleştirilmesine olanak sağlar. Gün ışınları veya ultrason sayesinde, elektron boşluk çiftleri oluşturularak ilgili kirletici maddenin büyük organik moleküllerinin daha küçük ve basit moleküllere parçalanması sağlanarak su, karbondioksit ve mineral tuzları gibi zararsız ürünlerin oluşması sağlanır [34,35].

Hidroksil radikali güçlü bir oksitleyici kimyasaldır ve kolaylıkla CO_2 ve suya karşı neredeyse tüm dirençli organik kirleticileri yok eder ve mineralleştirir [10,17]. Hidrofobik ve uçucu bileşikler kavitasyon balonunun gazlı bölgesi yoluyla oksitlenebilir [18]. Ayrıca hidrofilik ve kalıcı bileşikler radikaller tarafından yok edilir [19]. Ancak büyük ölçekli atıksu arıtımında dirençli organik bileşiklerin uzaklaştırılması için sonoliz yönteminin tek

başına kullanımı, düşük verim, daha yüksek enerji gereksinimleri ve daha uzun arıtma süresi nedeniyle sınırlıdır [17]. Yıllar geçtikçe yarı iletkenler, bu sınırlamaların üstesinden gelmek ve ayrışma verimliliğini artırmak için ultrason işlemlerinde katalizör olarak kullanılmıştır [13,20]. Ultrasonun fotokataliz (sonofotokataliz) ile kombinasyonu literatürde araştırılmıştır [21,22]. Organik maddenin parçalanması için her iki tekniğin eş zamanlı kullanımı, tek başına ardışık ultrasona göre daha ucuzdur [15]. Çoğu durumda sonofotokatalizin genel ayrışma oranının, fotokataliz ve ultrason dalgaları için ayrı ayrı oranların toplamına eşit olduğu bulunmuştur [10].

Bu uygulamalarda fotokatalitik malzemeler ile çalışarak organik atık su kirleticilerinin yüksek gideriminin sağlanması mümkündür. Bu amaçla yarıiletken bazlı fotokatalizler, düşük maliyetlerde ve katalitik verimliliğinin iyi olma nedenleriyle uygun kimyasal işlemdir. Bu nedenledir ki son dönemlerde yeni nano yapılı malzemeler geliştirilmektedir [36].

2.2 Fotokatalizörler

Fotokatalizörler, ışık ve katalizör kullanılarak kimyasal reaksiyon vermesi işlemi anlamına gelen fotokimya ve kataliz başlıklarının birleşmesinden oluşmaktadır [37]. Katalitik reaksiyondan farkı olarak, katalizörün ışık sayesinde aktive olması temeline dayanır. Ayrıca yarıiletken malzemelerdirler. Fotokatalizörlerin iyi olduğunu söyleyebilmek için fotoaktif özellikte olmalı, görünür veya yakın UV ışıkla kolayca kullanılabilmeli, inert olarak reaksiyon vermemeli, fotokorozyona yatkın olmamalıdır. Fotokatalitik işlemler, fotokatalizörün fazları ve reaksiyona giren maddelere bağlı olarak heterojen ve homojen fotokatalizör şeklinde sınıflandırılabilinir. Homojen fotokataliz işleminde, kirlenmiş suyu temizlemek için UV lambası ile bir katalizör (H_2O_2, O_3, Fe_2O_3 gibi) kullanılarak tepkimeler tüm çözelti içinde gerçekleşir [38]. Heterojen fotokataliz işleminde ise, yarı iletken malzemelerin yüzeyinde ışık yardımıyla elektron-boşluk çiftlerinin oluşturulup sonucunda reaksiyon veya reaksiyonların olduğu katalitik süreç olarak tanımlanabilir [39].

2.2.1 Heterojen Fotokataliz Bozunma

Heterojen fotokataliz, fotokatalizör aracılığıyla bir redoks reaksiyonun olması temeline dayanır. Yeşil ve sürdürülebilir enerjide çevre kirliliğine sebep olan atıkların giderilmesinde, karbondioksidin redüklenmesi gibi konularda yarıiletken malzemeler uygulamada tercih sebebidir. Yarı iletken malzemeler, özel elektronik yapıya sahiptir.

Ayrıca boş bir iletim bantları bulundurmalarından kaynaklı fotokatalizör olarak kullanılırlar. Değerlik ve iletim bantları arasında enerji boşluğuna sahiptir. Buna bant aralığı enerjisi denilmektedir. Yarı iletken bir malzemenin aktivasyonu için bir elektron değerlik bandından iletim bandına yükselir. Bu süreçte değerlik kısmında boşluk oluşur.

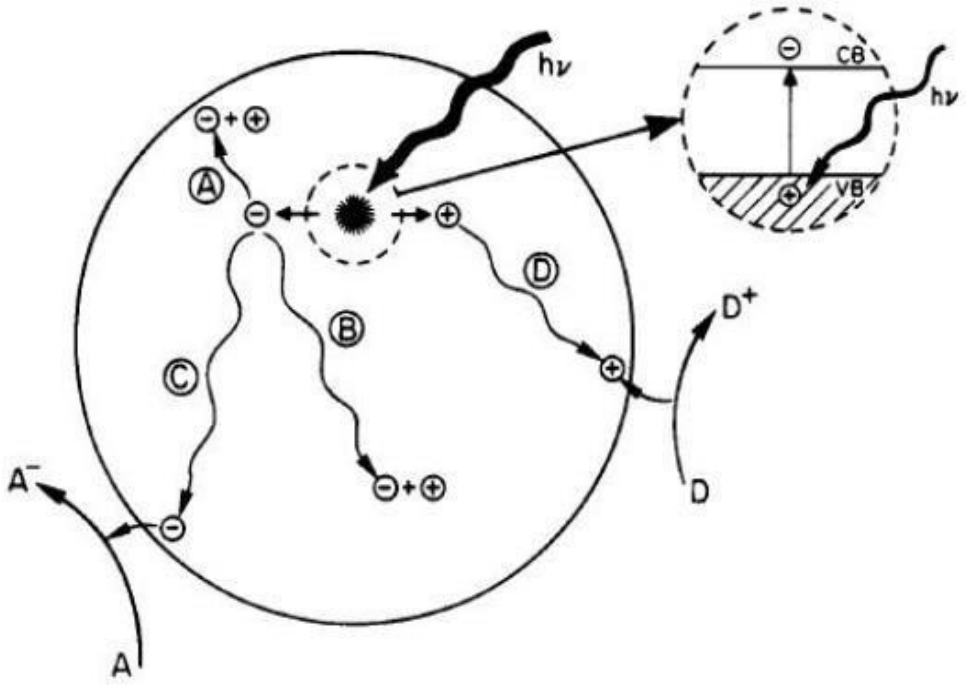
Yarı iletken bir fotokatalizörün, bant aralığından eşit ya da daha yüksek enerjili ışık yardımı ile elektronun değerlik bant seviyesinden iletim bant seviyesine uyarılması işlemi Şekil 2.1'de görülmektedir. Adsorbe edilmiş organiklere ya da çözücüye ışık veya sonik cihazla elektriksel akımın oluşması, elektronların ve boşlukların yarı iletken malzemenin yüzeyine hareketinden olmaktadır. Yarı iletken malzeme, bir elektron yükünü azaltmak için elktron vererek yüzeye ilerler ve burada oksitleyen elekttonla yüzeyde birleşerek hareket edebilir. Şekil 1'deki A, B, C ve D şeklinde elektronların hareketi gösterilmiştir. Yüzeyde A ve D deki gibi elektron alışverişi görülebilir. Elektron ve boşlukların elektron transferleri hızı, iletim bandı ve değerlik bandının ilgili noktalarına ve adsorbantların redoks potansiyellerinin seviyesine bağlı olmaktadır [40].

Adsorbe edilmiş noktaların yüklerinin transferleri, elektronların ve boşlukların birleşimidir. Yapıdan ayrılan elektron ve deliğin birleşmesi, yarı iletken parçacığın yüzeyinde ve içerisinde ısının veya titreşimin salınmasıyla meydana gelebilir.

Heterojen fotokataliz bozunma işlemleri,

- Reaktiflerin çözeltiden katalizörün üst yüzeyine hareket etmesi;
- Reaktiflerin katalizörün üst kısımlarından gözenek içine hareket etmesi;
- Reaksiyona girenlerin adsorpsiyonu;
- Adsorbe fazında oluşan reaksiyon;
- Desorpsiyon;
- Katalizörün gözenek yapısından, yüzeyinin dış kısmına doğru hareketi;
- Katalizörün dış yüzeyinden, diğer kısmının kütlesine transferi

Basamaklarını takip etmektedir.



Şekil 2.1 Yarı iletken malzemede elektronun uyarılması [40]

Heterojen Fotokatalitik Bozunmada, genellikle fotokatalizörler olarak metal oksitler kullanılmaktadır [41]. Yarı iletken bir malzeme, dalga boyu 390 nm'den düşük olan bir ışık ile veya ses dalgalarıyla uyarılarak değerlik bandından bir elektron iletkenlik bandına transfer olarak değerlik bandında poiztif elektron boşluğu (hVB+) oluşur. Bu esnada iletkenlik bandındaysa elektron yoğunluğu (eİB-) meydana gelir. Metal oksit yüzeyinde redoks tepkimelerinin başlatabilmesi, oluşan bu elektron boşluk çiftleri sayesinde olur. Sulu çözeltilerde, boşluklar yapının yüzey kısmında OH^- gruplarıyla reaksiyona girerek, OH radikallerini oluşması sağlanır. OH'lar en iyi oksitleyicilerdir. Fotokataliz bozunma işlemlerinde, reaksiyonun başlamasına neden olan ya da hızlandırarak reaksiyonları devam ettirerek ve reaksiyon sonrasında ise hiçbir değişikliğe uğramayarak geri kazanılanabilinen yapıya fotokatalizör ya da fotosensör olarak adlandırılır. Fotokataliz işlemi, genelde atık sularda bulunan zararlı yapıların bertarafı, koku ve renk veren organik bileşiklerin giderilmesi, biyolojik atıklardan arındırılması amacıyla kullanılmaktadır. Fotokatalizörlerin değişik maddeler üzrinde etki etmeleri fotokatalizörün yapısal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Genellikle atıksu kaynaklarının arındırılmasında kullanılacak fotokatalizörler, birçok madde üzerinde etkin olmalıdır. Bu çalışmalarda genellikle WO_3, ZnO ve TiO_2 metal oksitler kullanılmaktadır [29,42]. UV ışığı veya güneş ışığı kullanılarak daha düşük bant aralığı enerjisine sahip yarı iletken malzemeler de kullanılmaktadır. Ancak düşük bant aralığına sahip yarı iletken malzemeler kararlı

olmamalarından dolayı sorun oluşturmaktadırlar. Bu tür yarı iletkenler, korozyona uğrayabilir. p-tipli yarı iletkenler aşınmaya uğrarlar ve bant boşlukları dar olması sebebiyle fotokatalizör olarak kullanılması uygun olmaz. Ancak n-tipi yarı iletken oksitlerin kararlı olduğundan dolayı sadece UV ışığını soğuracak kadar büyük bant aralıklarına sahiptir ve fotokatalizör olarak kullanır [43]. Fotoaktif, görünür ışıkta ve UV ışığından yararlanabilme, fotostabil, ucuz olma ve hem biyolojik hem de kimyasal olarak inert olması gibi özellikler, iyi bir fotokatalizör özelliğidir.

Günümüze kadar pek çok yarı iletken fotokatalistik olarak kullanılması uygun bulunmuştur. Bunlar TiO_2, ZnO, CdS, Fe_2O_3, ZnS, ve WO_3 gibi yarıiletkenler malzemelerdir. En yaygın kullanılan yarıiletken, TiO_2 fotokatalizördür [29,44]. ZnO fotokatalizörünün kullanımı bir süre sonra katalizörün etkisinin kaybolmasına neden olduğu görülmüştür [45,46]. WO_3 görünür ışıkta 500 nm dalga boyuna kadar aktif olabilmektedir. Ancak fotokatalitik olarak TiO_2' den daha az etkilidir [47,48]. Hematit (α-Fe_2O_3) TiO_2'e oranla fotokatalitik olarak daha az aktivasyona sahittir. CdS, TiO_2 kadar fotoaktif değildir ama güneş ışığında daha etkili olmasından çalışma konusu olmasına rağmen fotoanodik korozyona uğramasından dolayı kullanım alanı dardır [49,50]. ZnS'nin katalizör olarak verimi düşük ve foto kararsızlığı sebebiyle tercih edilmemiştir. Bu özellikler değerlendirildiğinde TiO_2 fotokatalizörü, fotokatalist reaksiyonu için en çok tercih edilen yarı iletken olduğunu söyleyebiliriz. Kimyasal ve biyolojik olarak zararlı bir etkisi yoktur. Kimyasal korozyon ve foto-korozyona uğramaması özelliklerine sahiptir. Ayrıca diğerlerine göre az maliyetlidir.

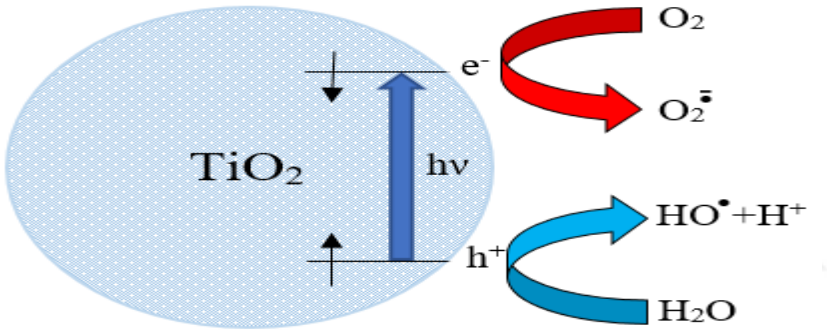
TiO_2'in su ile teması sonrasında yüzeyi hidroksil gruplarını oluşturur. Hidroksil grupları, organik bileşiklerin birçoğunu CO_2 ve mineral asitlere dönüştüren, güçlü hidroksil radikalinin oluşmasına imkân verir [51,52].

Günümüzde **ultrason işlemi**, uygulama kolaylığı, yüksek enerji tasarru harici kirleticilerinin oluşmaması gibi sebeplerle kirleticilerin giderilmesinde kullanılan İleri Oksidasyon Süreçlerinden birisi olmaktadır. Ultrason işlemi sulu ortamda mikro kabarcıkların oluşması, hızla büyümesi ve patlaması şeklinde gerçekleşir. Ultrason işlemi kimyasal dönüşümlerde radikal grupları oluşturur. Hidroksil radikaller güçlü oksitleyicilerdir ve kolayca karbon dioksit ve organik kirleticileri yok eder [24]. Ultason işlemlerinde verimi hızlandırmak ve arttırmak adına yarıiletkenler katalizör olarak kullanılmaktadır. Burada katalizör ultrason (ses dalgaları, titreşimler) ile aktive edilerek sonofotokataliz reaksiyonları başlatılmış olunur. Daha küçük boyutlu katalizörün yani

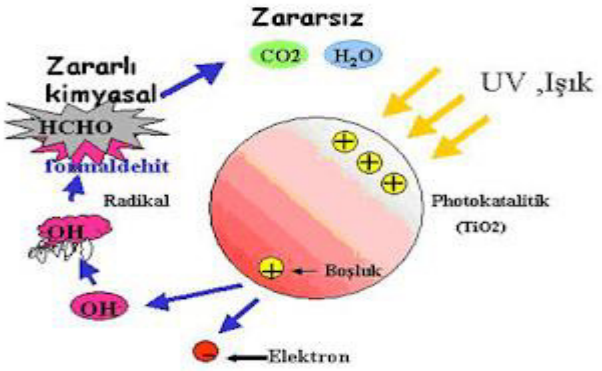
yarı iletkenin TiO_2 ile birleştirilip ultrason ile aktifleştirilmesi sonucunda, etkinin çok fazla olduğunu, OH^- oluşumunu arttırarak çekirdeklenme bölgelerini arttırmaktadır. Bu, hibrit ya da kompozit malzemelerin üretilmesiyle sağlanabilir [10,23,88].

2.1.2 TiO_2 Fotokatalizörü

Fotokatalizörler zararlı değildir, reaksiyonlar gün ışığı kullanımıyla kolayca yürüyebilir. Ayrıca organik ve atık suyun tamamına yakını iyi mineralizasyonu çevreye zararlı değildir. Bu gibi nedenlerden dolayı arıtma proseslerinde önemli konumdadır. Genellikle TiO_2 ile fotokatalitik işlemin gerçekleşmesi, farklı organik yapıların oksidasyonunun oluşmasını sağlar. Organik kirleticilerin tam ayrışarak mineralize olması ve atmosferik oksijenin oksidan olarak kullanımı sebebiyle TiO_2 fotokatalistinin önemini arttırmaktadır. TiO_2 ile heterojen fotokataliz yönteminde, toksik olmaması, ucuz olması ve kararlı olması sebebiyle en çok kullanılan fotokatalizdir.



Şekil 2.2 TiO_2 fotokatalizinin temel aktive olmasıya hidroksil gruplarının oluşumu [78]



Şekil 2.3 TiO_2 fotokatalistinin zararsız bileşiklere çevrilmesinin gösterimi

2.3 Nanopartiküller

Nanopartiküller, nanometre ölçeğinde boyuta sahip yapılardır. Parçacıkların küçük boyutlu olması, birim hacime düşen artan bir yüzey alanın oluşmasına neden olur.

Nanopartiküllerin sentezlenmesi zordur. Bu sebeple farklı türde nanopartiküllerin üretilmesi için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Kimyasal reaksiyonlarla sentezlemek, öğütmek ve buhardan yoğunlaştırmak gibi özetlenebilir. Geliştirilen yöntemler ile hem saf nanoparçacıklar hem hibrid veya kaplamalı nanopartiküller sentezlenebilir.

2.3.1. Demir (II, III) Oksit (Magnetit)

Demirin hem indirgenmiş hem de oksitlenmiş parçacıklarını içeren magnetit, çoğunlukla demir (II, III) oksit olarak adlandırılır. Magnetit, kimyasal olarak Fe_3O_4 olarak ifade edilir. Basitleştirilmiş sentez reaksiyonu Şekil 2.4'te gösterildiği gibi ifade edilmektedir.



Şekil 2.4 Magnetitin basit sentez reaksiyonu

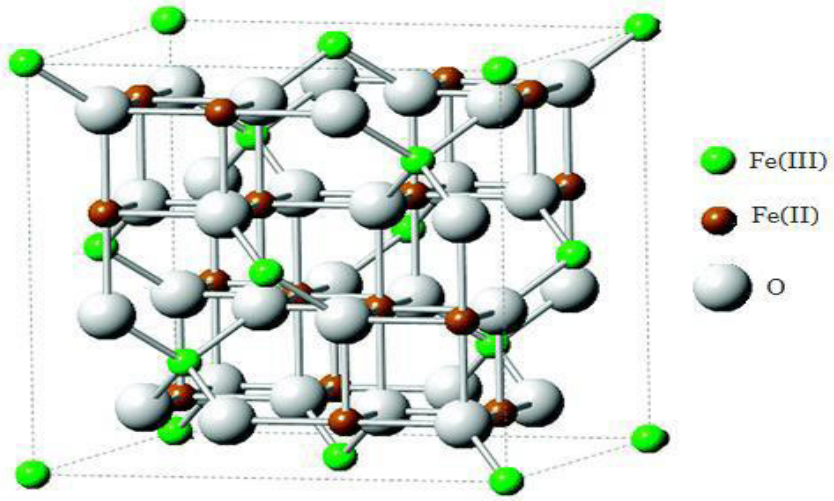
Magnetitin etkili yüzey alanları, bazı sentez yöntemlerine göre daha iri ve ince tanecikler oluşabilir. Gözenek çapları ortalama 0,2 μm olan mikro ölçeklerde ve 6 m^2/g olan yüzey alanlarına sahiptirler. Magnetit parçacıkları, gözenekli bir yapısı yoktur. Magnetit -1012,6 kJ/mol değerinde standart Gibb's serbest enerjisine sahiptir. Yani magnetit oluşumu termodinamik bakımından uygundur.

En çok çalışılan nanopartiküllerden biri demir oksitlerin (Fe_xO_y), wüstit (FeO), götit (FeO(OH)), hematit (α-Fe_2O_3), maghemit (γ-Fe2O3) ve magnetit (Fe_3O_4) polimorflarıdır. Bu nanopartiküller, çeşitli uygulamalar için eşsiz fizikokimyasal özellikler sağlayan organik ve inorganik sentez yöntemleri ile üretilebilir [123].

Yapısal ve fiziksel özellikleri

Magnetitin kristal yapısı, değişen oktahedral (altı oksijenin Fe iyonunu çevrelemesi) ve tetrahedral (dört oksijenin Fe iyonunu çevrelemesi)-oktahedra katmanları ile ters spinel yapıdadır. Şekil 2.5'ten, demir (II) yapılarının daha büyük demirli kristal alan düzeni

sebebiyle oktahedral kafeslerinin yarısı kadar yer kapladığı görülür. Demir (III) iyonları demir (II)den kalan oktahedral kafes bölgelerini ve tüm tetrahedral kafes bölgelerininde yer almaktadır. Kısaca; yapısal olarak magnetit demir (II) ve demir (III)lerden oluşur. Bu kübik yapı 32 tane O^{-2} iyonundan ve [1,1,1] düzleminde Fe^{+2} ile Fe^{+3} iyonlarının sıkı bir yapısıdır.



Şekil 2.5 Birim hücrede magnetitin yapısının gösterimi

Doğal ve sentezlenmiş magnetit mikro ölçekli kristallerdir. Metalik parlaklık özelliği ve opak siyah renkli doğal magnetit Şekil 2.6 da gösterilmektedir. Magnetit 5,18 g/cm^3 yoğunluğunda, hematitten (α-Fe_2O_3; 5,26 g/cm^3, rengi kırmızımsı kahverengidir) az daha hafif ve ferrihidritten (a-FeOOH; 4,26 g/cm^3 , rengi sarımsı-turuncudur) daha ağır yapılı bir malzemedir. Ortam sıcaklıklarında, magnetit parçacıkları, sertliği 5,5 Mohs'tur.



Şekil 2.6 Doğal magnetit

Demir oksit nanoparçacıkların manyetik özellikleri

Magnetit nanoteknolojik alanda en çok kullanılan malzemedir ve en güçlü manyetik özelliğe sahip nanopartikülerdir [53]. Magnetit oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösterir. Ferromanyetik malzemeler atomik momentlerin çok güçlü bir etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimler, elektronik değişim kuvvetleri sayesinde üretilir.

Değişim kuvvetleri çok büyüktür. Ferromanyetiklerin manyetik momentleri, yüzeye paralel bir şekilde dizilmektedir. Manyetik alan olmadığında manyetizasyon değerleri yüksek olur. Magnetit oda sıcaklığında ferromanyatiktir ve currie sıcaklığında süperparamanyatik özellik gösterirler [54]. Magnetitin boyutunun küçülmesi ve nanoboyutlara ulaşmasıyla yapısında bulunan oksijende azalma görülür. Bu durum sonucunda demir iyonlarının değerliklerinde biraz azalmaya neden olur. Magnetitin yapısındaki oksijen miktarının azalması sonucunda da manyetik kuvvette artış görünür. Manyetik kuvvetteki artış manyetik doygunluk ile ilişkilidir. Doygunluk kuvvetin artmasıyla manyetizasyon değeri de artar [76,89].

Tablo 2.1 Nano boyutlu magnetitin özellikleri

Özellikler	**Nano boyutlu Magnetit**
Yoğunluk ($g.cm^{-1}$)	5,18
Erime Noktası (ºC)	1583-1597
Magnetizasyon Türü	Ferromanyetik
Currie Sıcaklığı (K)	858
Magnetizasyon Doygunluk (Ms)(emu/g)	90-100
Kristal Yapısı	Kübik, ters spinal
Enerji bant aralığı	2,6

2.3.2. Fe_3O_4 sentez yöntemleri

Kimyasal olarak Fe_3O_4 (magnetit) yapısında olan manyetik parçacıklar indirgenmiş-oksitlenmiş demir türlerinin hepsini içermektedir. Magnetit, demir (II, III) oksit şeklinde ifade edilir. Magnetit mikro boyutlar kristal yapıda, parlak ve saydam olmayan siyah renktedir. Magnetit sentez yöntemine göre etkili yüzey alanları değişiklikler gösterebilir. Bazı işlemlerle daha iri ve ince parçacıklar oluşturabilir.

a. Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme, manyetik özelliklere sahip nanoparçacıkların sentezlenme işlemi bu yöntem ile oldukça kolaydır. Sulu kimyasal bir işlem temeline dayalıdır ve verim oldukça yüksektir. Demir oksit nanopartiküller, uygun reaksiyonlar ile Fe (II) ve Fe (III) tuzlarının

bazik ortamlı sulu çözeltisi içinde çökeltilerek üretilmesiyle magnetit oluşur. Fe_3O_4 nanoparçacıkları için kimyasal tepkime aşağıda gösterilmektedir.

$$Fe^{+2} + 2\,Fe^{+3} + 8\,OH^- \rightarrow Fe_2O_3 + 4\,H_2 \quad (2.1)$$

Tepkime, temelinde çözeltinin pH'ının uygun olarak ayarlanabilmesiyle ilerlemektedir. Reaksiyon Fe^{+2}/Fe^{+3} birleşme oranı 1/2 oranına eşittir. Çözelti pH'ı 8 ile 14 aralığında olduğu zaman magnetitin sentezlenebildiği literatür bilgisinden görülmektedir [19,54]. Magnetit (Fe_3O_4) havadaki oksijen ile kolayca tepkime vererek maghemite (γ-Fe_2O_3) dönüşebilir. Demir iyonları magnetit yüzeyinden, arkasında katyonik boşluklar bırakarak desorbe olup yapının yük dengesininin sağlanması için maghemit oluşturarak aşağıdaki reaksiyon oluşur.

$$Fe_3O_4 + 2\,H^+ \rightarrow \gamma - Fe_2O_3 + Fe^{+2} + H_2O \quad (2.2)$$

b. Mikroemülsiyon yöntemi

Mikroemülsiyon yönteminde, yüzey aktif maddesi, molekülleri önce yağ fazında sonrasında ise su fazında çözdürür. Metal tuzları su fazında karıştırılabilir ancak olefinler ve hidrokarbonların türevleri yağ fazında karışımı sağlanır. Demir oksit nanoparçacıklarını hazırlamak için kullanılan yüzey aktif maddeler vardır. Bunlara sodyum dodesil sülfat (SDS) ve polivinilpirolidon (PVP) gibi maddeler örnek verilebilir. Bu yöntemlerinin kullanılmasıyla, stabilizasyon sağlanır [55].

c. Hidrotermal sentez yöntemi

Yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında kontrollü morfolojilere sahip nano boyutta magnetit sentezi için uygulanan yöntemdir. Kristal oranı yüksek ve düzgün boyutlarda nanoparçacıklar elde edilebilmesi ve erime noktasında kararsız nano yapıların üretilebilir olması bu yöntemin en güçlü yanlarıdır. Tepkimeler, sıcaklığın 100 °C'nin üzerinde ve basıncın 1 ile 100 MPa aralığında sulu kimyasalların birlikte bulunduğu kapalı bir kapta gerçekleştirilir. Bu yöntemde, nano boyutlu partiküllerin çekirdeklenmesi ve büyümesinin kontrol edilmesi otoklav (reaktör) adı verilen kapalı kapta gerçekleştirilir. Tepkimelerin parametreleri ayarlanarak istenilen şekil ve boyutta NP'ler hazırlanmaktadır [56].

d. Termal bozunma yöntemi

Magnetit sentezinde, yüksek sıcaklıkta termal bozunmayla istenilen boyutlarda NP'ler üretilir. Bu yöntemle, küçük boyutlarda ve iyi kristalitede magnetit nanoparçacıklarının

sentezi sağlanır. Nanoparçacık sentezi, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Kullanılan reaktifler pahalı ve tehlikelidir. Bu yöntem ile, magnetit yüksek sıcaklıklarda (100 – 350 °C) yüzey aktif maddeler ve organik çözücüler sayesinde parçalanmasıyla oluşur.

Son yıllarda araştırmacılar, şekil kontrolü sağlanabilen, yüksek kararlığa sahip ve monodispers manyetik nanopartiküller sentezleyebilmek adına çeşitli yollar araştırmışlardır. Genellikle birlikte çökelme, hidrotermal, mikroemülsiyon ve termal bozunma gibi yöntemler üzerinde çalışılmıştır. Bazı sentez yöntemlerinin kıyaslanması Tablo 2.2'de özetlenmiştir [5,20,57].

Tablo 2.2 Sentez yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Sentez Yöntemi	***Birlikte Çöktürme***	***Termal Bozunma***	***Mikro Emülasiyon***	***Hidrotermal***
Sentez	Basit	Karmaşık, inert atmosferinde	Karmaşık, inert atmosferinde	Basit
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	20-90	100-300	20-50	220 üzeri
Reaksiyon Süresi	Kısa süre	Saatler-Günler	Saatler	Saatler
Çözücü	Su	Organik Bileşikler	Organik Bileşikler	Su, Etanol
Yüzey Kaplayıcı Ajanlar	Sentez anında/sonucunda gereklidir.	Sentez esnasında gereklidir.	Sentez esnasında gereklidir.	Sentez esnasında gereklidir.
Boyut Dağılımı	Dar	Çok dar	Dar	Çok dar
Şekil Kontrolü	Yüksek	Yüksek	Düşük	Orta
Verim	İyi değil	Çok iyi	İyi	Çok iyi

Magnetit partiküllerinin, birlikte çöktürme yöntemi ile demir (II), demir (III) tuzlarının başlangıç maddesi olarak kullanıldığı ve bir baz aracılığı ile pH ayarlanarak sentezlendiği birçok çalışma bulunmaktadır [14]. Bu yöntemle magnetit (Fe_3O_4) partiküllerinin sentezinin tercih edilmesi, uygulanması kolay ve ekonomik olmasının yanısıra kısa bir zaman diliminde etkili sonuç alınmasıdır.

2.3.3. Demir oksit nanoparçacıkların fonskiyonelleştirilmesi

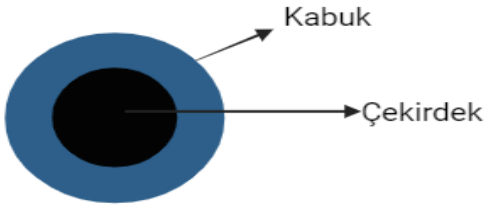
Magnetit nanoparçacıkları hava ile temasında okside olur ve manyetik yapısından dolayı

topaklanma eğilimindedir. Sentez aşamaları esnasında ya da sonucunda yapılan koruma ve fonksiyonelleştirme aşamaları ile Fe_3O_4 nanoparçacıklarının daha yaygın olarak kullanılabilmesi mümkün hale getirilir. Bu aşamalarda demir oksit nanoparçacıklarının organik ve inorganik bileşiklerle kaplanması, aktif karbonla fiziksel ve kimyasal reaksiyonları veya polimer kompozitlere gömülmesi şeklinde işlemlerde bulunulmaktadır.

Bazı nanopartiküller çok iyi fiziksel-kimyasal özellikleri olsalar bile, bazı uygulamalar için uygun yüzey özelliklerinde olmayabilirler bu nedenle malzemelerin yüzeylerinin değiştirilmesi gerekebilir. Yüzey atomlarına uyan organik gruplar eklenerek bu durum sağlanabilir ve en çok tercih edilen çalışmadır. Yüzey modifikasyonu, ilk olarak nanoparçacıkları topaklanmaya karşı kararlı hale gelmesi ve sonrasında başka bir faz ile uyumlu olması sağlanır. Örnek verecek olursak, uygun gruplar eklendiğinde metal parçacıklar suda çözünebilir. Modifikasyon, iki faz arasındaki bazı sorunları önleyerek kompozit malzemenin mekanik dayanımlarını güçlendirebilir. Nanoparçacıkların fonksiyonelleştirilmesi için öncelikle ilk nanoparçacıkların başka bir faz ile uyum içerisinde olması için uygun koşullara getirilmesi gerekmektedir [58].

Çekirdek-Kabuk Yapıları ve Ters Çekirdek-Kabuk Yapıları

Magnetit nanopartiküllerin uygulama alanlarını genişletmek için başka bir işlevli malzemelerle oluşan bir kabuk ile birleştirilerek aşırı büyümeleri sağlanır. Bunun sonucunda çekirdek-kabuk yapıları oluşur. Bu yapılar oluşturulurken hem kabuğun hem de çekirdeğin kimyasal yapısı ve morfolojisi kontrol edilerek uygun şekillerde hazırlanabilir. Çekirdek-kabuk yapıları verimi arttırır ve faydalı etkiler yaratır. Çekirdek-kabuk yapıları ile oluşan fotokatalizörler iletken (metal)-yarıiletken özelliğe sahip malzemelerden oluşturulabilir. Demir oksit çekirdek yapısına, TiO_2 yarıiletkeni eklenerek çekirdek-kabuk yapılarının oluşturulduğu literatürde görülmüştür. Bu şekilde fotokatalizörün yük transferi hızlandırılabilir ve nano parçacıklar ışık, ses gibi aktive edici reaksiyonlar sonucunda katalizör verimini arttırabilir. Bu yapılarda çekirdek ve kabuk şekil ve boyutları değişik olarak hazırlanabilir [89,90].



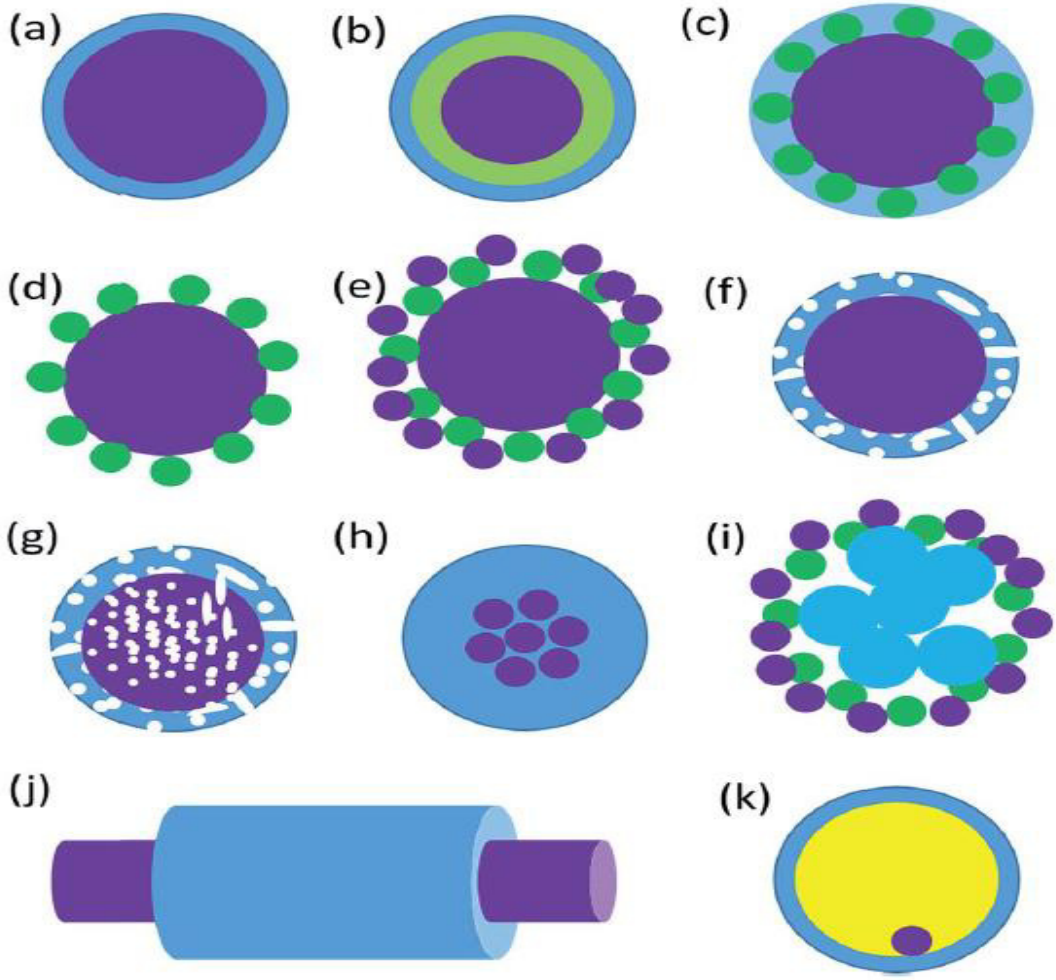
Şekil 2.7 Çekirdek-kabuk yapıları

Demir oksit, diğer malzemelerin yüzeyine kaplandığında kabuk katmanı olarak da kullanılmasına ters çekirdek-kabuk yapısı denir. Yapılan bir çalışmada öncelikle altın partiküller sentezlenip, altın çekirdeğinin etrafında demir bir kabuğun biriktirilip demir kabuğunun oksidayonu sağlanarak altın-demiroksit nanopartiküller sentezlendiği görülmüştür [89,92].

Diğer malzemelerle kaplanmış veya kapsüllenmiş birçok küçük demir oksit NP, çok çekirdekli kabuk yapıları oluşturur; bu, genellikle silika, karbon ve polimerler ile kaplanmış demir oksit nano boyutlarda kompozitlerdir. Yapılan bir çalışmada, her parçacıkta birden fazla Fe_3O_4 çekirdeği içeren Fe_3O_4@silika çekirdek kabuk yapılarının sentezlendiği görülmüştür. Böylece yapıdaki komşu demir oksit çekirdekleri süperparamanyatik özelliği kazanmış olmaktadır [93] Çok çekirdekli kabuk yapıları nanopartiküllerin manyetik özellikleri, manyetik demir oksit çekirdeklerinin miktarına bağlıdır [89].

Şekil 2.8'de çekirdek-kabuk yapılarının çeşitleri gösterilmektedir. Bu şekillere göre a'daki gibi tek bir küre şeklinde çekirdek, b'de çok sayıda kabuğun birleşerek çekirdek etrafında olması ya da c'deki gibi daha küçük kürelerle birleştirilmiş kabuklardan oluşabilir. Kabuğun, sırasıyla Şekil 8 d ve e'de gösterilen gibi birçok küçük ve aynı küresel parçacıktan veya farklı kürelerden yapılabileceği karmaşık çekirdek-kabuk düzenekleri de yapılabilir. Çekirdek gözenekli olmayan bir katı çekirdek olduğunda kabuk yapısı gözenekli bir katman olabilir (Şekil 8 f) veya hem çekirdek hem de kabuk gözenekli olabilir (Şekil 8 g). Ayrıca çekirdeğin, sürekli tek bir kabuk (Şekil 8 h) veya birkaç küresel parçacıktan oluşan bir kabuk katmanı (Şekil 8 i) ile kaplanan çok sayıda küçük küre biçiminde olduğu da literatür bilgisinde görülmüştür. Şekil 8 j'de gösterildiği gibi katı fiberler yapısında da çekirdek-kabuk yapıları oluşturmak mümkündür. Şekil 8 k' da çekirdek-kabuk yapısı, içi boş bir kabuğun içinde hareketli bir çekirdeğin olduğu yumurta sarısı kabuğu yapısı görülmektedir. [103,104] Bu tez kapsamında hem çekirdek

hem de kabuk gözenekli (Şekil 8 g) olacak şekilde mezogözenekli Fe_3O_4@TiO_2 çekirdek-kabuk yapısı oluşturulması hedeflenmektedir.



Şekil 2.8 Çekirdek-kabuk yapılarının çeşitleri [103]

Demir oksit nanoparçacıklarının kararlılığı biyolojik ortam ve manyetik alanda topaklanmayı önlemek ve kararlı durumda manyetik koloidal ferrosıvılar oluşturabilmek adına önemlidir. Süspansiyonun kararlılığı, çekici ve itici kuvvetler arasında denge olmasındandır. Van der Waals kuvvetleri kısa mesafelerde güçlü çekimlere neden olur. Elektrostatik itici kuvvetler, süspansiyona tuz eklenerek kısmen perdelenebilir [88,105]. Manyetik süspansiyonlarda, iki partikül arasındaki manyetik dipolar kuvvetlerin ve sterik itme kuvvetlerinin etkisi bulunur [106].

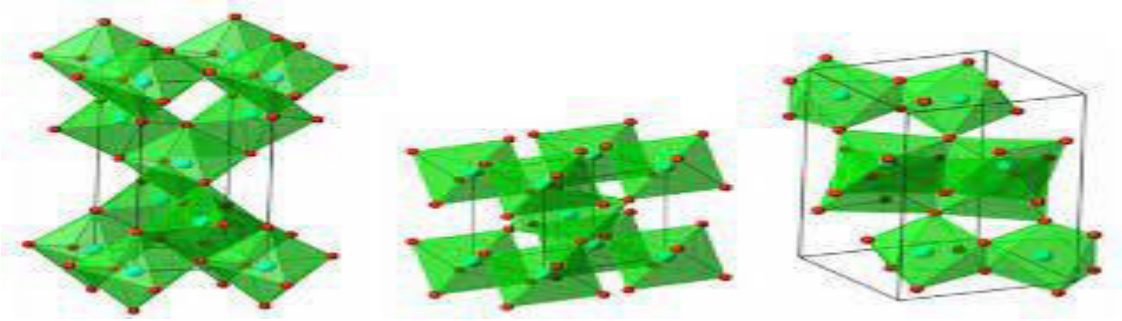
Parçacıkların iyi stabilitede olabilmesi için bu kuvvetlerin gücünün kontrol edilmesi gerekmektedir. Sterik kuvveti bulmak ve ölçmek zordur. Ancak sterik kuvvet polimerin moleküler ağırlığına ve yoğunluğuna bağlıdır. Elektrostatik stabilite, tuz

konsantrasyonunu değiştirerek koloidal süspansiyonların toplanma kinetiğinin takip edilmesiyle bulunabilir.

Demir oksitte yüzeydeki demir atomları Lewis asitleri gibi davranır ve yalnız çift elektron veren moleküllerle uyum içindedir. Bu nedenle, sulu çözeltilerde Fe atomları, demir oksit yüzeyinin hidroksilini işlevsel hale getirmek üzere kolayca suda ayrışır. Bu hidroksil grupları hem asitler hem de bazlarla reaksiyona girebilir [107]. Çözeltinin pH'ına bağlı olarak magnetit yüzeyi pozitif veya negatif olacaktır. pH 6.8 izoelektrik noktadır [88,108]. İzoelektrik nokta etrafında yüzey yük yoğunluğu (Σ) çok küçüktür ve parçacıklar suda kararlı değildir. Bu sebepten topaklaşma olmaz. Kararlı demir oksit nanoparçacıkları elde etmek için hem elektrostatik hem de sterik stabilizasyon dikkate alınmalıdır. Monomerler, inorganik yapılar ve polimerler stabilizör olarak kullanılırlar [88].

2.3.4. TiO_2 Nanoparçacıkları

Titanyum dioksit brookit, anataz ve rutil olmak üzere üç kristal fazdan oluşur. Brookit ve anataz yarı kararlı bir yapıdadır. Sıcaklıkla rutile dönüşür ve geri döndürülemez. Titanyum dioksit bileşimi sıcaklığın bir fonksiyonudur. Anataz fazı, 900 K'in üzerinde kalsinasyon sıcaklığında rutil faza dönüşür. Bu fazlarda kristalitin yapısı [TiO_6] oktahedral yapıda olur. Bu fazların bağlanma ve düzenlemeleri farklı şekilde olur (Şekil 2.9). Rutilde, bir kenar paylaşılarak bağlanır sonrasında zincirlerin köşe paylaşmasıyla bağ oluşarak üç boyutlu bir oktahedral bir yapı oluşturulur. Anataz fazında, üç boyutlu yapının oluşması, [TiO_6] oktahedralar arasında kenar paylaşımlı bağın olmasına bağlıdır. Kenar ve köşe paylaşımlı bağlardan oluştuğu için brookitin yapısı karmaşıktır. Brookit formu, geniş bir sıcaklık aralığında kararlı olmaması sebebiyle üzerinde çok çalışılmamıştır. Rutil faz görünür ışığın bir kısmını absorplayabilir ama anataz fazı sadece UV ışığını absorblayabilir. Bu nedenle rutil fazı iyi bir fotokatalizör örneği değildir.



Şekil 2.9 Anataz-rutil-brookite

Tablo 2.3 TiO_2 özellikleri

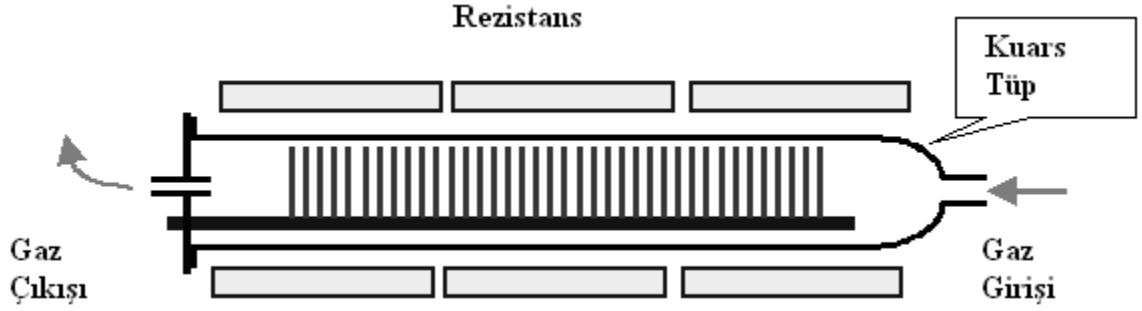
	Rutil	**Anataz**	**Brookit**
Kristal yapı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Yoğunluk (g/cm^3)	4,13	3,79	3,99
Kafes sabiti (A°)	a=4,5936	a=3,784	a=9,184
	-	-	b=5,447
	c=2,9587	c=9,515	c=5,145
Fotokatalitik Aktivite	Az	Çok	Bazen var
Ti-O bağ uzunluğu (A^C)	1,949	1,937	1,87-2,04
	1,980	1,965	-
O-Ti-O bağ açısı ($^\circ$)	81,2	77,7	77-105
	90	92,6	-
Yüksek enerji aralığı (eV)	2,98	3,05	3,26
Erime sıcaklığı ($^\circ C$)	1825	Rutil fazına dönmekte	Rutil fazına dönmekte

2.3.5. TiO_2 Nanoparçacıklarının Sentez Yöntemleri

Metal oksit nanoparçacıklarının sentezlenmesinde kullanılan yöntemlerin çoğu TiO_2 nanoparçacıklarının sentezinde de kullanılmaktadır.

a. Kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition, CVD)

Malzeme, ısıtılmış buharı bir taşıyıcı gaz yardımıyla oluşan kimyasal tepkime sonucunda kapalı kapta bulunan yüzeyde katı nanoparçacıklar oluşur. Malzeme yüzeyinin bu oluşmuş katı nanoparçacıklar ile kaplanması, kimyasal buhar biriktirme yöntemidir. Bu yöntem çeşitli yüzeylerin termal, mekanik, elektriksel ve korozyon dayanımını geliştirmek için yapılan yüzey kaplanması işleminde tercih edilmektedir. Günümüzde çeşitli nanomalzemelerin üretilme amacıyla da uygulanmaktadır [59].



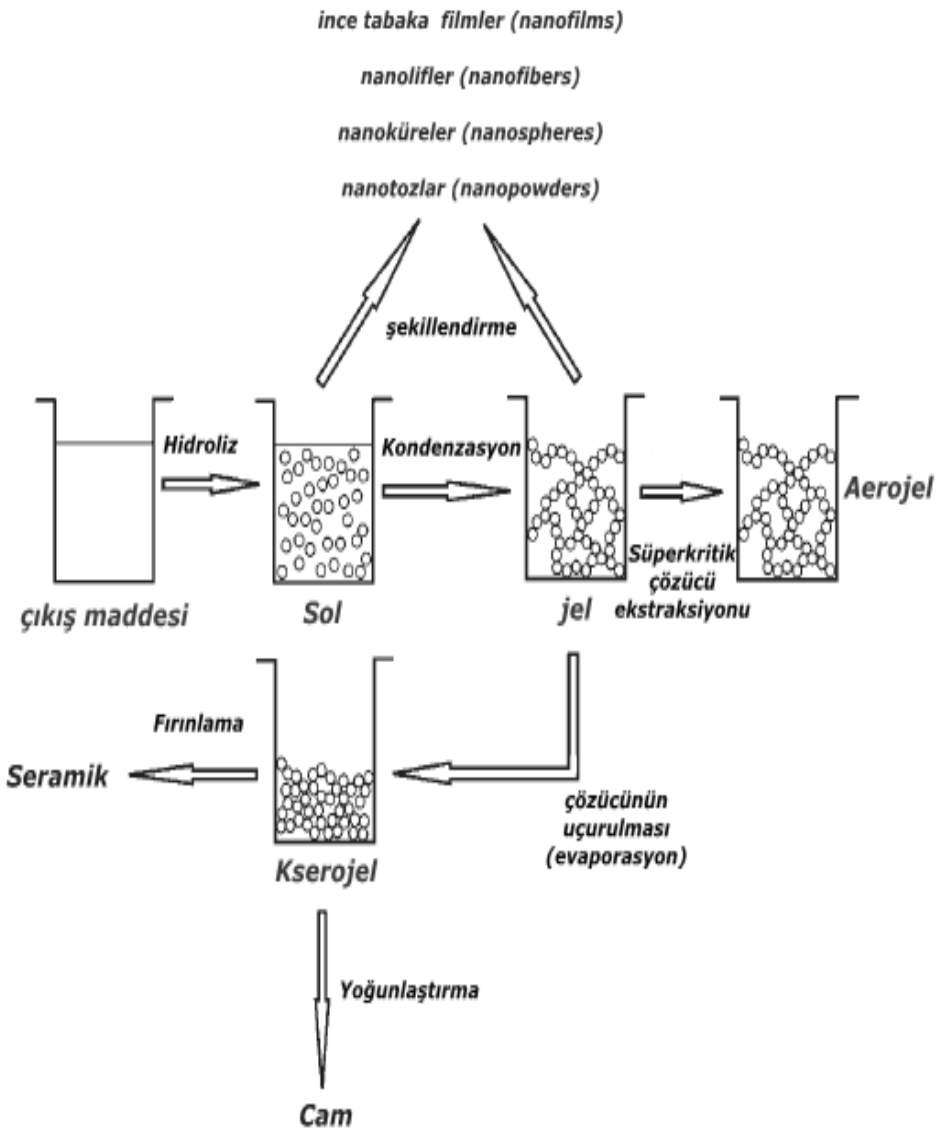
Şekil 2.1 CVD yönteminin kapalı kaptaki yapısı

Kimyasal buhar biriktirme prosesleri genellikle yaklaşık 2 ile 4 saat aralığında ve vakumlu ortamda gerçekleştirilir. Bir kimyasal reaksiyon olmadığında ise "Fiziksel buhar biriktirme (PVD)" denilir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle kaplama yapılacak malzemenin her tarafının homojen olarak kaplanabilmesi sağlanmaktadır.

b. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, çözelti formundan çıkılarak seramik, cam ve kompozitlerin üretilmesinin sağlandığı bir uygulamadır. Genellikle kullanılan metal-organik bileşiğinin ya da inorganik metal tuzlarının hidroliz-polimerizasyon reaksiyonlarının ardından, kolloidal bir yapı (sol) oluşturulur. Polimerizasyonun tamamlanmasının ardından sabit sıcaklıkla sürekli karıştırmayla çözücü maddenin yapıdan uçurulmasıyla sıvı haldeki sol, katı haldeki sol-jel haline döner.

Titanyum (IV) alkoksit gibi maddelerden, asit katalizli hidrolizini takip eden işlemlerden sonra oluşan kondenzasyonu sonrasında çeşitli TiO_2 nano boyutlu malzemeler üretilir. Şekil 2.11'de görüldüğü üzere sol-jel çeşitli işlemler ile istenilen son ürüne dönüştürülebilmektedir [60].



Şekil 2.2 Sol-jel prosesinin basamakları [87]

Bu yöntem ile kimyasal özelliğinin kontrol edilebilir olması, girenlere göre daha iyi homojen yapı oluşması, mikron altı toz boyutuna sahip olması ve düşük sıcaklıklarda sentezlenebilmesinden dolayı kolaylıklar sağlayan bir yöntemdir. Ancak bu sentez yöntemi ile üretilen tozlar maliyetlidir ve kalsinasyon basamağına gerek vardır. Bu yüzden de sentez süreci uzun olur.

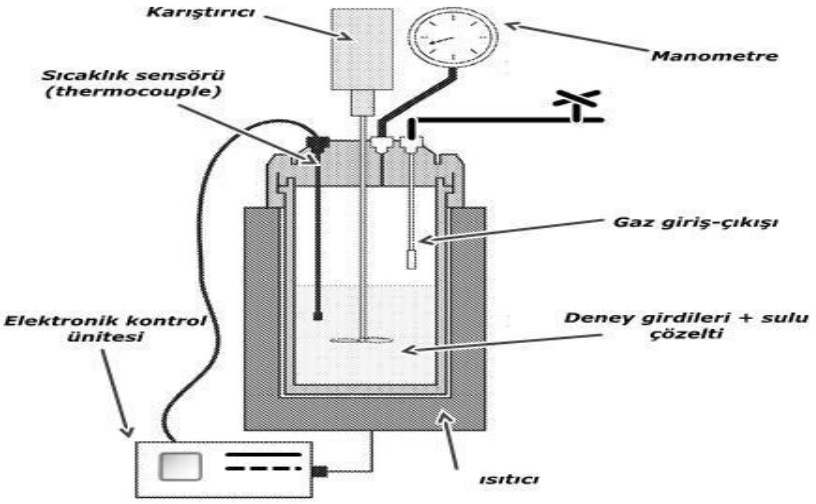
c. Mikrodalga yöntemi

Yalıtkan malzemeler, yüksek frekanslı elektromanyetik dalgalar halinde enerji ile işlenebilir. Mikrodalgayla ısıtmanın frekans aralığı 900-2450 Mhz'dir. Düşük frekanslarda, enerji mikrodalga alanından malzemeye iletilir. Yüksek frekanslarında,

elektrik alanın etkisi altında rezonansa girerek yeniden yönlenme eğilimde olan kalıcı dipole sahip moleküllerden dolayı enerjinin absorpsiyonu olur. Bu şekilde enerji yalıtkan malzeme içerisinde dağıtılır [61].

d. Hidrotermal yöntem

Yüksek sıcaklık ve basınçlara dayanıklı, sızdırmazlığı sağlanmış paslanmaz çelik kaplarda (otoklav) hidrotermal yöntemle nanopartikül sentezlenir. Otoklov sistemlerinde sürekli karıştırma altında sıcaklık-basınç kontrolü yapılabilir. Çözücü olarak su veya sulu çözeltiler kullanılmaktadır. Otoklav içerisindeki çözeltinin hacmi ve sıcaklığı, otoklav reaktörün iç basıncını belirler [61]. Şekil 2.12'de otoklav sistemi gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Otoklav sistemi

3

MALZEME VE YÖNTEMLER

3.1 Magnetit Sentezi Deneysel Prosedürü

Magnetit, çevresel koşullarda çok kararlı değildir. Kolaylıkla magnetit oksitlere dönüşebilirler ayrıca asidik ortamda da çözünebilirler. Manyetik nanopartiküller, özellikle demir oksit (Fe_3O_4) gibi bileşikler, oksijen ile temas ettiğinde veya oksitlendiğinde genellikle magnetit oluştururlar [62].

Magnetit birlikte çöktürme yöntemiyle sabit oda sıcaklığı koşulunda oksidatif ve inert atmosfer varlığında NH_4OH ve NaOH bazik ajanları kullanılarak sentezlenmiştir. Magnetit sentezi için performans karşılaştırması dört farklı sentez prosedürü ile yapılmıştır.

Bunlar sırası ile;

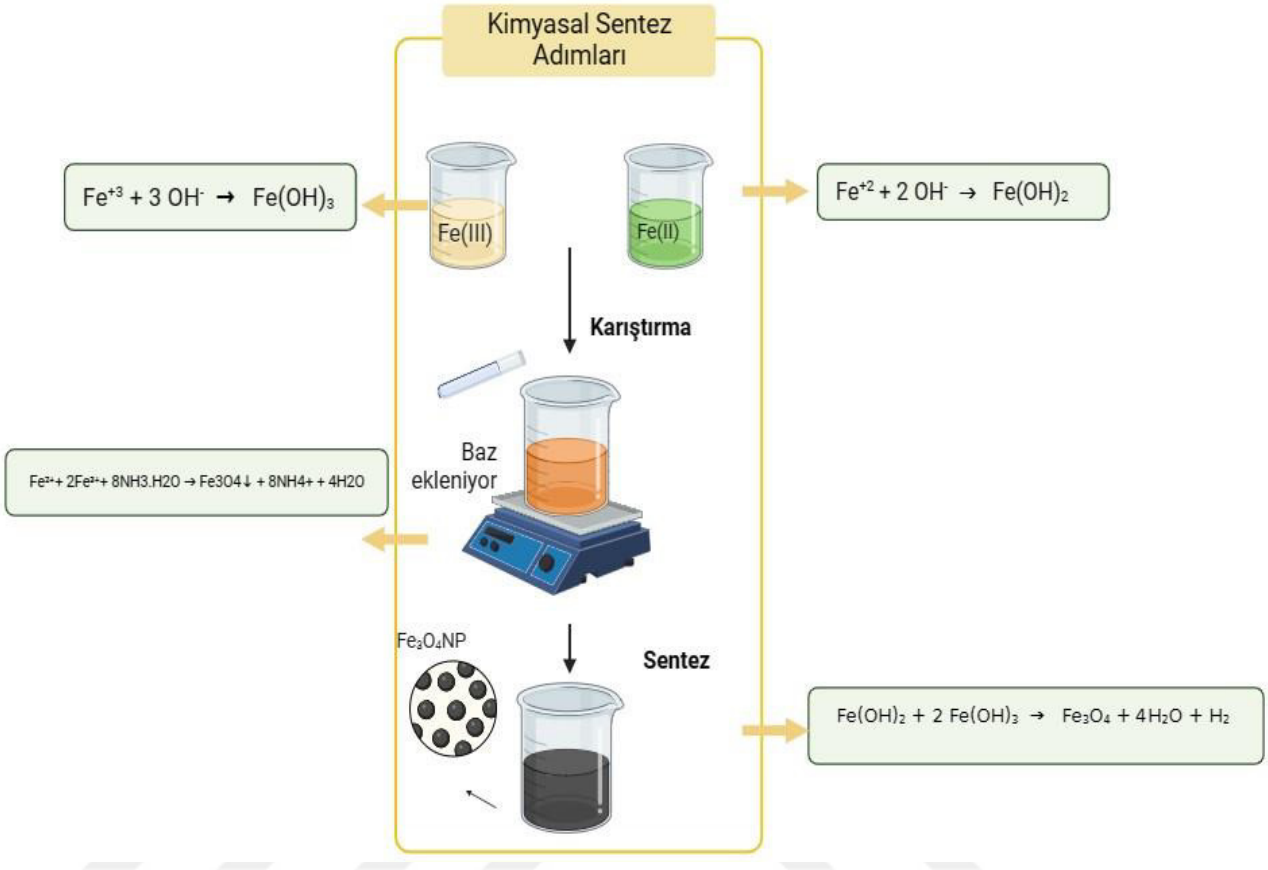
a) hava atmosferinde NH_4OH bazı kullanılarak (S1)
b) N_2 akışı varlığında NH_4OH bazı kullanılarak (S2)
c) N_2 akışı varlığında NaOH bazı kullanılarak (S3)
d) hava atmosferinde NaOH bazı kullanılarak (S4) şeklindedir.

3.1.1 Kullanılan Malzemeler

$FeCl_3.6H_2O$ (%96) (Demir (III) klorür hekzahidrat), $FeCl_2.4H_2O$ (Demir (II) klorür tetrahidrat), NH_4OH (%25), NaOH, etanol (%99) ve saf su kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar Merck markadır. Deneylerde kullanılan tüm cam malzemeler kalibrasyon sertifikalı ürünlerdir.

3.1.2 Sentez Yöntemi

TiO_2/Fe_3O_4 katalizörünün sentezi iki ardışık adımda gerçekleştirilmiştir. Ucuz olması, uygulanmasının kolaylığı ve yüksek hacim kabiliyeti nedeniyle magnetit (Fe_3O_4) partiküllerin sentezinde Şekil 3.1'de akış şeması verilen birlikte çöktürme yöntemi tercih edilmiştir.



Şekil 3.1 Fe_3O_4 sentezinin akış şeması ve NH_4OH bazı için oluşan reaksiyon mekanizmaları

Magnetit partiküllerin sentezinde $FeCl_3.6H_2O$ ile $FeCl_2.4H_2O$ başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Baz olarak 25 %'lik amonyak (NH_4OH) ve 1 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi seçilmiştir. İlk olarak, Fe^{+2}/Fe^{+3} 1/2 oranında hazırlanan sulu çözeltiden magnetit çekirdekleri birlikte çöktürme yöntemiyle yukarıda verilen prosedürler kullanılarak hazırlanmıştır. Çözeltinin rengi, Fe_3O_4'ün magnetit parçacıklar olarak yaratıldığını gösteren turuncudan kahverengiye kayması beklenmiştir [63]. Çözeltinin pH değeri 11 olana kadar baz ilavesi yapılmıştır. Siyah renki nanopartiküllerin çökmesiyle magnetit oluşumu açıkça görülmüştür. Magnetit çözeltisindeki magnetit nanopartiküller, kuvvetli bir mıknatıs ile çözeltiden ayrılarak, pH 7 oluncaya kadar etanol ve saf su ile yıkanma işlemi uygulanmıştır. Sonrasında, Fe_3O_4 partikülleri kurutulup öğütülmüşdür [64].

Reaksiyon süresince karıştırma yapılarak reaktöre yavaş yavaş pH 11 oluncaya kadar amonyak çözeltisi ilave edilmiştir.

S1 ve S2 prosedürleri esnasında oluşan reaksiyon aşağıdaki gibidir.

$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8NH_3.H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8NH4^{+} + 4H_2O \quad (3.1)$$

Yukarıdaki reaksiyona göre, başlangıç Fe^{+2}/ Fe^{+3} molar oranı 1/2 oranında seçilerek Fe_3O_4 partikülleri çöktürülmüştür [14,65,66,67].

$FeCl_3.6H_2O$ ve $FeCl_2.4H_2O$ suda çözündüğünde hemen iyonlarına ayrışır ve Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları oluşur. Bu iyonlar hidroliz yoluyla hidroksitlerini oluşturur. pH alkali bölgeye yükseltildiğinde dehidrasyon yöntemi ile hızlıca magnetite dönüşür (reaksiyon 3.2, 3.3 ve 3.4) [60].

$$Fe^{+2} + 2\,OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 \quad (3.2)$$

$$Fe^{+3} + 3\,OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_3 \quad (3.3)$$

$$Fe(OH)_2 + Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O + H_2 \quad (3.4)$$

Sentez başlangıcında çözelti pH değeri 0,9 ve sıcaklık 25,5 ^{o}C olarak belirlenmiştir. Sıcaklık rekasiyonun ekzotermik olmasından dolayı artmaktadır. Ancak ilk çalışma prosedürümüz oda sıcaklığı koşulları seçilmesi nedeniyle sıcaklık 25,5 ^{o}C'de sabit tutulmuştur (S1 ve S2). pH değeri reaksiyon mekanizmasını etkilediği için pH ayarı yapmak önemlidir. Yapılan araştırmalara göre pH değeri 6-9 aralığında iken koyu yeşil bir çökelti oluşmaktadır. Bu koyu yeşil renkli çökelek Ɛ-Fe_2O_3 (diğer kristal yapılar) olduğunun göstergesidir. pH değeri 10-11'lere çıkartıldığı zaman ise siyah renkli çökelek oluşmaktadır. Bu da nano boyutlarda magnetit yani Fe_3O_4'ün kanıtı olur. [20].

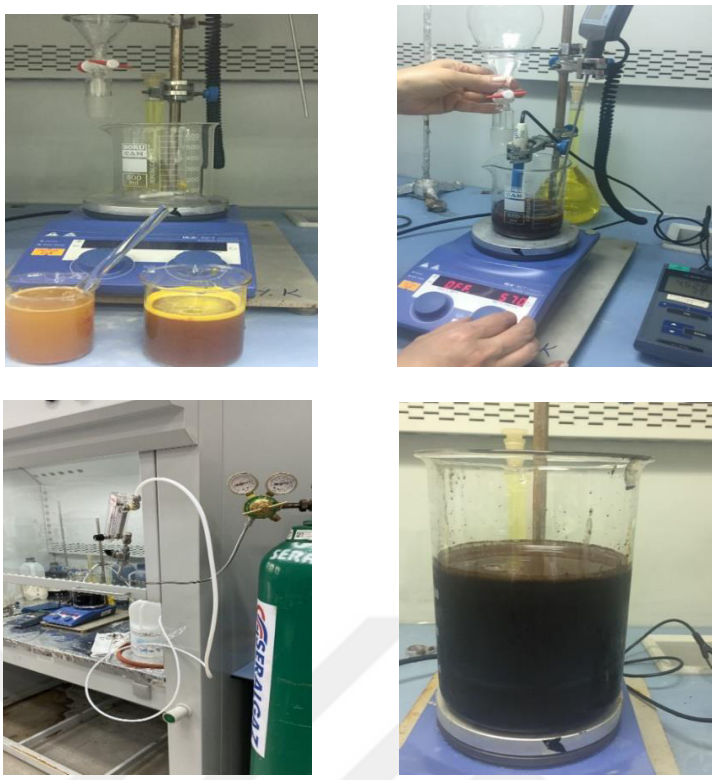


Şekil 3.2 Magnetit sentezinde pH 11 de siyah renkli çökeleklerin oluşumu

Yapılan çalışma devamında pH 11 olana kadar NH_4OH ilave edildi. Siyah renkli çökelekler elde edilmiştir. Bu işlemler hava atmosferi altında gerçekleştirilmiştir ve S1 olarak adlandırılmıştır.

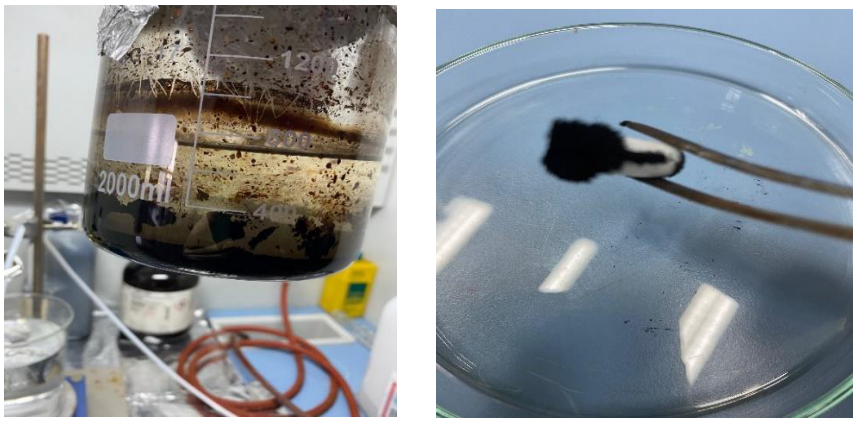
Reaksiyon, inert bir gaz varlığında gerçekleştirildiğinde magnetit (Fe_3O_4) yapısının pH'ının 11 seviyelerinin altında olmasıyla kolayca çekirdeklenmesi gerçeklemiştir. Magnetit çekirdek yapısının büyümesi ise pH=11'in üstüne çıkıldığında daha da kolay olmaktadır [2,14]. Aynı işlemler yapılarak oda sıcaklığı koşullarında N_2 akışı varlığında NH_4OH bazı kullanılarak tekrar sentezlenmiştir. Azot akışı 2 L/h olarak sabit tutulmuştur. Bu deneme S2 olarak adlandırılmıştır.

Araştırmalara göre Fe_3O_4 nanopartikül boyutunda bazın etkisinin de önemli olduğu görüldüğü için baz değiştirilip sentezler yapılmıştır [3,65]. Daha sonrasında oda sıcaklığı koşullarında N_2 akışı varlığında 1 N NaOH bazı kullanılarak tekrar sentez yapılmıştır. Azot akışı 2 L/h olacak şekilde sabit tutulmuştur. Bu da S3 olarak adlandırılmıştır. En son olarak oda sıcaklığı koşullarında hava atmosferinde 1 N NaOH bazı kullanılarak da sentezlenmiştir. Bu sentez ise S4 olarak isimlendirilmiştir. Bu şekilde yapılan dört farklı sentez ile magnetit sentezinde atmosfer ve baz çeşidi etkisinin önemli derecede olduğu açıkça görülmüştür.

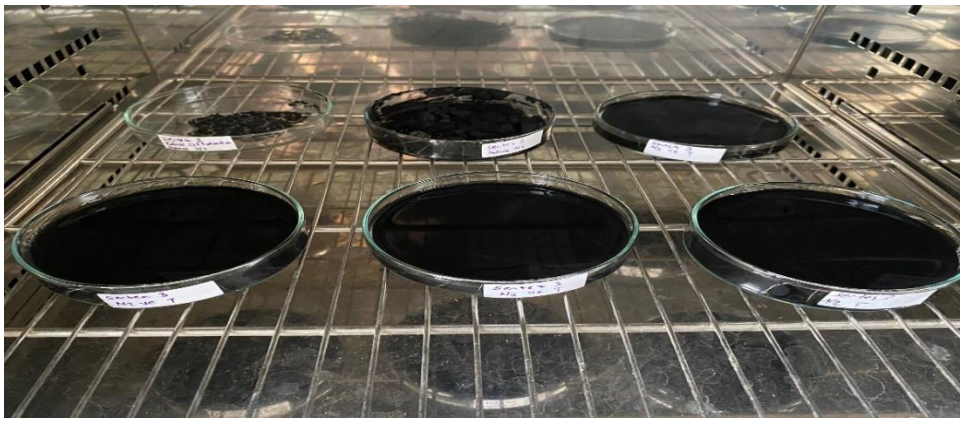


Şekil 3.3 S2 için örnek deney düzeneği

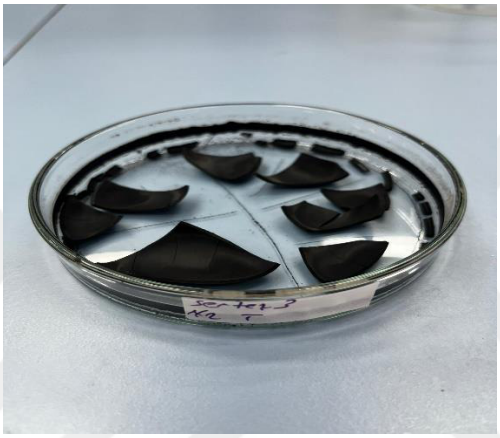
İşlemlerin ardından çökelekleri süzerek, çözeltiden ayırıp önce saf su sonrasında etanol ile yıkama işlemlerine devam edilmiştir. Yıkama ardından 70°C'ye ayarlı etüvde iki gün boyunca kurutma yapılmıştır. Sonrasında etüvden alınan magnetit, koyu bir şişede hava ile teması kesilerek desikatör içinde muhafaza edilmiştir. Dört sentez için bu işlemler aynı şekilde yapılmıştır.



Şekil 3.4 Sulu çözelti içerisinde oluşmuş magnetit ve mıknatıs üzerinde çekim gücünün olduğu magnetit görseli



Şekil 3.5 Etüve bırakılan çökelekler



Şekil 3.6 Kurutulmuş ve öğütülmeye hazır magnetit

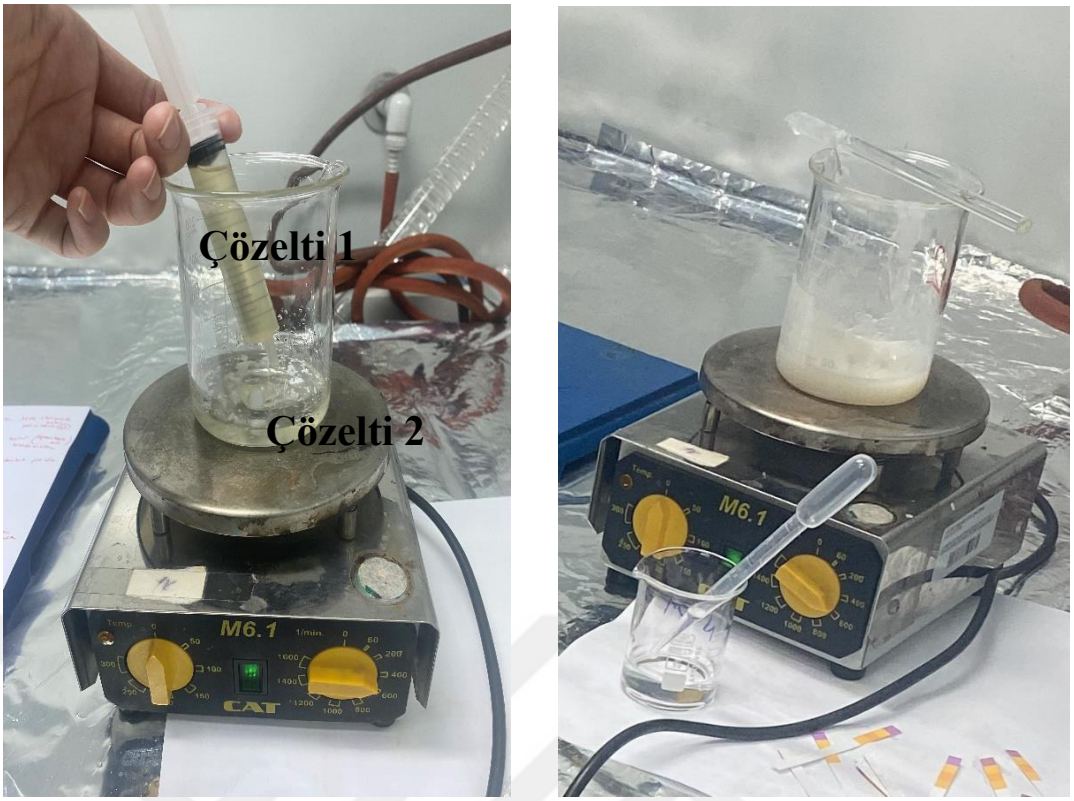
3.2 TiO_2 Sentezi Deneysel Prosedürü

3.2.1 Kullanılan Malzemeler

TNBT (Tetra-tert-butyl orthotitanate), HNO_3 (nitrik asit) ve NaOH (sodyum hidroksit) kimyasalları kullanılmıştır.

3.2.2 TiO_2 Sentez Yöntemi

TiO_2 sentezinde öncelikle TNBT, etanol ile çözülmüştür. Bu çözelti 1 diyerek isimlendirilmiştir. 1 M HNO_3 alınıp 400-600 rpm arasında karıştırılmıştır. Bu çözeltiye çözelti 2 diyerek isimlendirilmiştir. Çözelti 2'ye çözelti 1, dakikada 1 damla olacak şekilde damlatılmıştır. Bu işlem tamamlandığında pH değerinin 0-1 aralığında olduğu not edilmiştir. Daha sonra belirli aralıklar ile 1M NaOH eklenerek pH ayarlanmıştır (Şekil 3.6). Araştırmalara göre en ideal pH aralığının 2 civarı olduğu görülmüştür [10,17]. TiO_2 başarılı şekilde sentezlenmiştir.



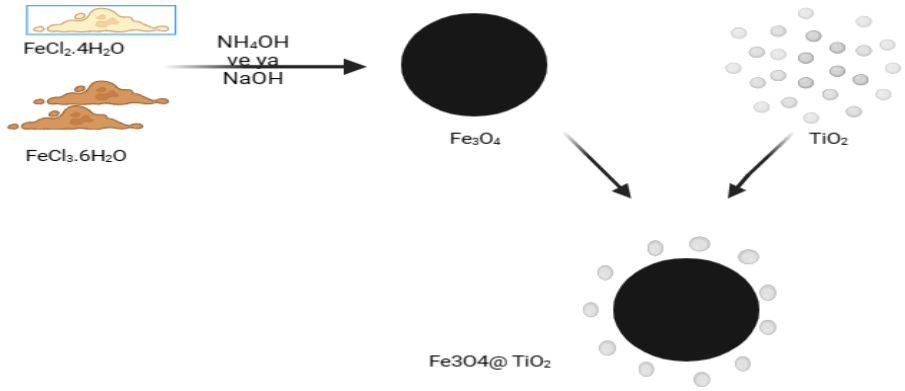
Şekil 3.7 Sol-jel yöntemi ile TiO_2 sentezilenmesi ve TiO_2 oluşumu

3.3 Magnetit@TiO_2 Kompozitinin Hazırlanması

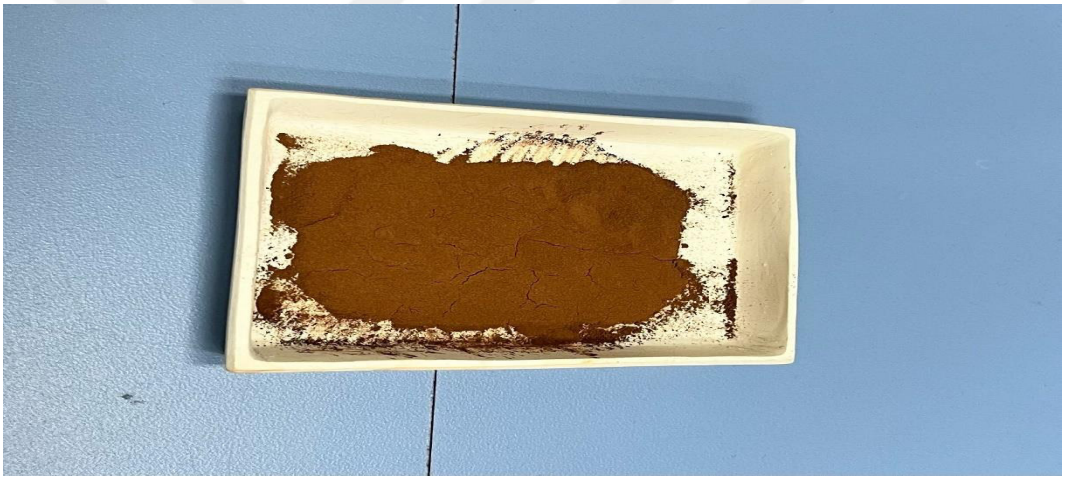
Bu aşamada Fe_3O_4, sol jel yöntemiyle sentezlenen titanyum di oksit ile 1/3 (Fe_3O_4/TiO_2) oranı olacak şekilde karıştırılarak Fe_3O_4@TiO_2 hazırlanmıştır.

Seçilen oranlarda, oda sıcaklığı koşullarında hava atmosferinde NH_4OH bazı kullanılarak sentezlenmiş magnetitten (S1) yaşlandırma öncesi TiO_2 ile mikro boncuk oluşturmak üzere karıştırılarak Fe_3O_4@TiO_2 magnetik çekirdekleri (çekirdek-kabuk yapılar) hazırlanmıştır. Elde edilen kompozit malzeme yaşlandırılmaya bırakılmış ve sonrasında 50 °C etüvde kurutulmuştur. 400 °C'de oksidatif atmosferde kalsine edilmiştir. Bu kompozit malzeme S1-Fe_3O_4@ TiO_2 olarak isimlendirilmiştir.

Sonrasında aynı aşamalar tekrarlanarak oda sıcaklığı koşullarında N_2 atmosferinde NaOH bazı kullanılarak sentezlenmiş magnetit (S3) kullanılarak Fe_3O_4@TiO_2 magnetik çekirdekleri (çekirdek-kabuk yapılar) sentezlenmiştir. Bu kompozit malzeme, S3-Fe_3O_4@TiO_2 olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 3.8 Mezo gözenekli Fe_3O_4@TiO_2 fotokatalizörün şematik gösterimi



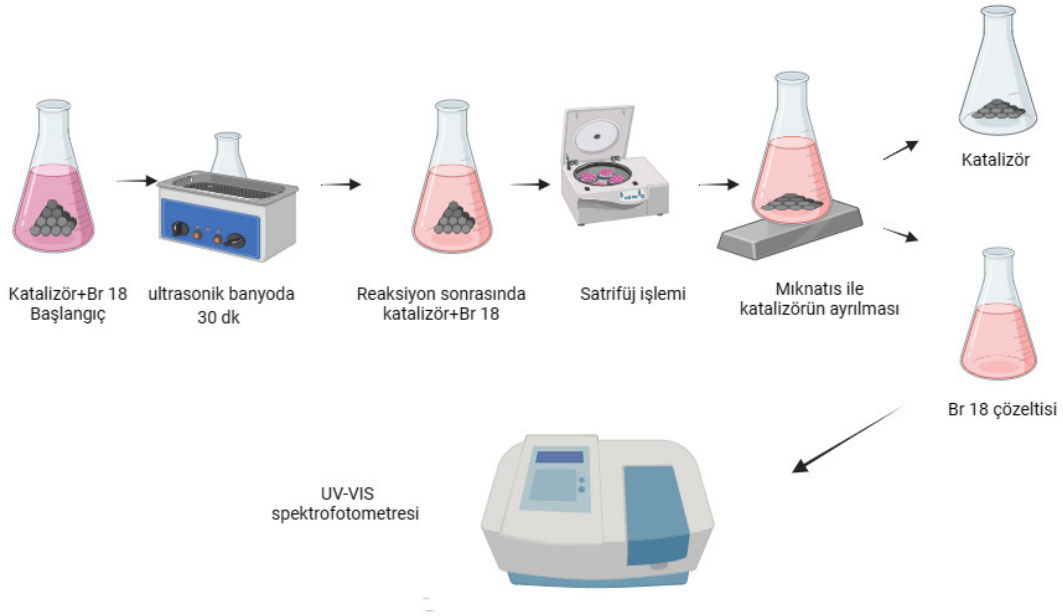
Şekil 3.9 Kalsine işleminden sonra öğütülmüş Fe_3O_4@TiO_2 fotokatalizörü

3.4 Fe_3O_4@TiO_2 kompozit katalizörü ile Bozunma Kapasitesinin İncelenmesi

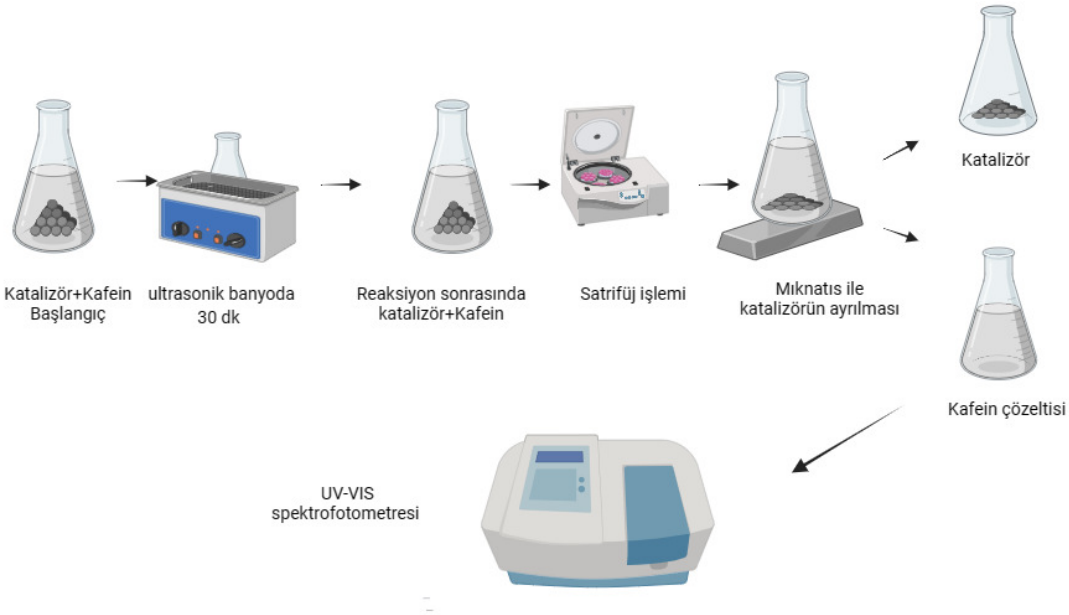
Bozunma denemeleri; doğal çözelti pH değerlerinde (pH 5), 5 ppm'lik kirlilik konsantrasyonunda ve sonofotokatalitik yöntemle gerçekleştirilmiştir.

Kirlilik parametresi olarak, BR 18 (bazik kırmızı) boyar maddesi ve yeni ortaya çıkan kirlilik parametreleri arasında yer alan kafein seçilerek incelenmiştir. Oksidant etkisini incelemek amacıyla, 0,05 mM H_2O_2 kullanılmıştır. Bozunma denemelerinde, her bir deneme için katalizör miktarı olarak 0,05 gram seçilmiştir. Reaksiyon süresi tüm denemelerde 30 dakikadır ve süre sabit tutulmuştur. 25 ºC'de ortam atmosferinde

yapılan denemelerde Weightlab marka WF-UD15 model ultrasonik banyo cihazı kullanılmıştır. Deney akışlarını şematik gösterimi Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de verilmektedir.



Şekil 3.10 Br 18 + Katalizör çözeltilerinin şematik gösterimi



Şekil 3.11 Kafein + Katalizör çözeltilerinin şematik gösterimi

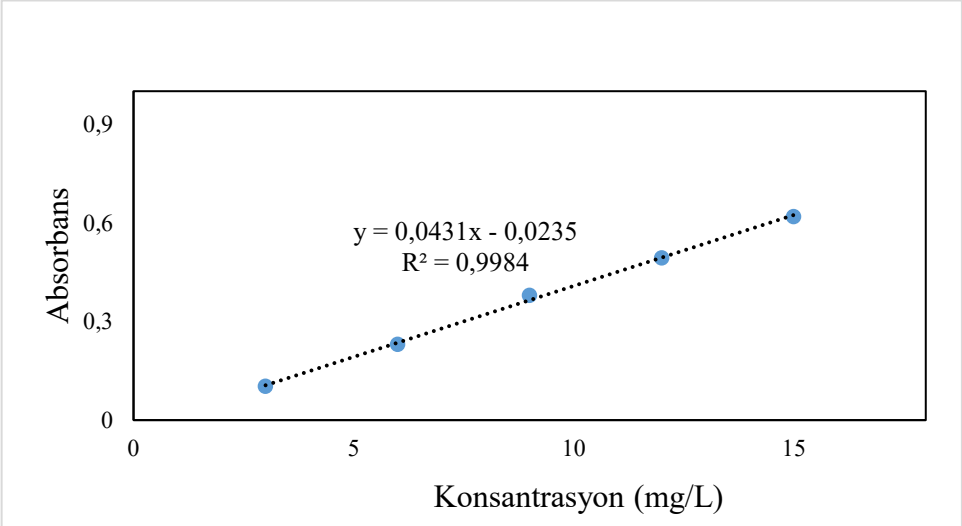
Bozunma öncesi ve sonrası çözelti konsantrasyonları Shimadzu Scientific Instruments marka UV-2600 model cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

Tablo 3.1 Bozunma denemeleri katalizör ve oksidant içerikleri

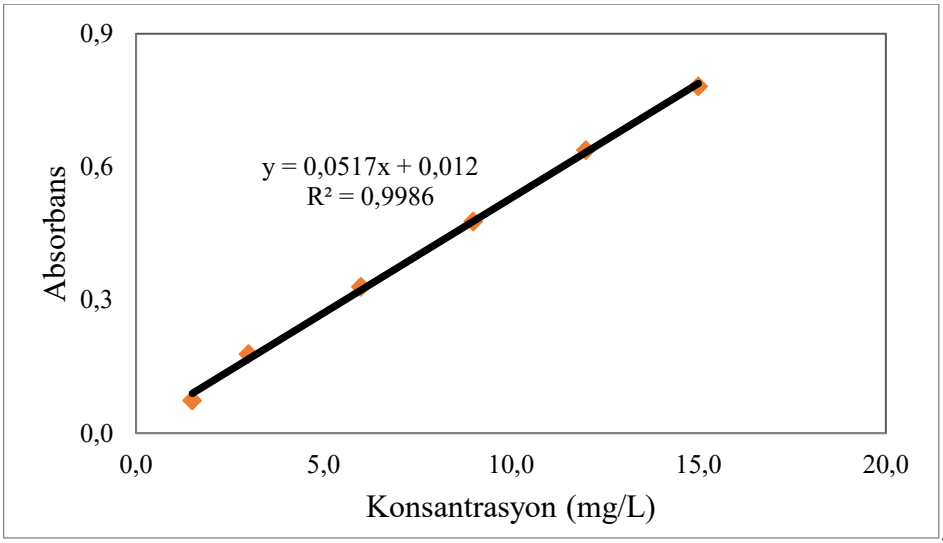
Deney No	Kirlilik	Katalizör
1	BR 18	S1-Fe_3O_4@TiO_2
2	BR 18	S1-Fe_3O_4@ TiO_2 + H_2O_2
3	BR 18	S3-Fe_3O_4@TiO_2
4	BR 18	S3-Fe_3O_4@TiO_2 + H_2O_2
5	Kafein	S3-Fe_3O_4@TiO_2

Reaksiyon süresi sonunda bir mıknatıs altında enjektör iğnesi kullanılarak alınan numuneler santrifüjlenmesi işleminin ardından deney tüplerine alınarak UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmek üzere saklanmıştır. Br 18 için λ=477 nm dalga boyunda, kafein için λ=273 nm dalga boyunda absorbans sonuçları okunmuştur. Her bir kirlilik parametresi için hazırlanan absorbans konsantrasyon grafiği kullanılarak başlangıç ve arıtma sonrası çıkış konstrasyonları belirlenmiştir. Her iki kirlilik parametresi için (%) verim hesabı yapılmıştır.

Her iki kirlilik parametresi için kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. BR 18 için kalibrasyon grafiği Şekil 3.12'te, kafein için kalibrasyon grafiği Şekil 3.13'te verilmiştir.



Şekil 3.12 Br 18 için kalibrasyon grafiği



Şekil 3.13 Kafein için kalibrasyon grafiği

3.5 Karakterizasyon Çalışmaları

Dört farklı presödür ile sentezlenen Magnetit (Fe_3O_4) ve Fe_3O_4@TiO_2 kompoziti karekterizasyonu; XRD (X-Işını Difraktometresi), FT-IR (Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi), VSM (Titreşimli Numune Manyetometresi), BET (Özgül Yüzey Alanı Analizi) ve FE-SEM (Yüksek Çözünürlüklü Analitik Elektron Mikroskobu) kullanılarak değerlendirilmiştir ve yorumlanmıştır. Kullanılmış analiz cihazları Tablo 3.2'de gösterilmektedir.

Tablo 3.2 Kullanılan cihazların marka ve modelleri

Analiz Cihazları	**Marka**	**Model**
X-Işınları Difraktometresi (XRD) Analizi	Malvern PANalytical X'Pert PRO	Malvern PANalytical Empyrean MultiCore model
Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi	Perkin Elmer	Spectrum 100
Titreşimli Örnek Manyetometrisi (VSM) Analizi	Dexing Mıknatıs	VSM 550
N_2-Adsorpsiyon/Desorpsiyonu (BET) Analizi	Micrometrics	3 A Flex
Yüksek Çözünürlüklü Analitik Elektron Mikroskobu (FE-SEM) Analizi	Thermo Scientific	Apreo 2 S LoVac
UV-VIS Spektrofotometre Analizi	Shimadzu Scientific Instruments	UV-2600

3.5.1 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Analizi

X-Işını Difraktometresi (XRD), X-ışınlarının karakteristik kırınımlarına karşılık kristallerin atomik dizilimlerinin belirlenmesi için yapılan analizlerdir. Kristallerin fazlarının kırınım pikleri sadece o fazda ve o kristal için özeldir. Böylece kristalin tanımı yapılır. Başka bir deyişle XRD Analizi ile bir malzemenin kristalitik yapısı ve kimyasal bileşimi belirlenir. X-ışınları malzemeye gönderilir ve malzemeden ayrılır. Ayrılan X-ışınlarının yoğunlukları ve saçılma açıları ölçülür. Bunlar sonucunda malzemenin kristal yapısı ve kimyasal bileşimi belirlenir. Ayrıca Scherrer eşitliği ile kristal boyutlar, XRD Analizi çıktılarından Full Width at Half Maximum (FWHM) değerleri kullanılarak hesaplanabilir. Bu analiz ile sıvı, toz kristal ve ince film yapılı az miktarda malzeme ile analiz yapılabilinir.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{3.5}$$

Burada λ, Cu-Kα için dalga boyu, gelen X-ışınının dalga boyu, θ Bragg açısı ve β radyan cinsinden maksimum şiddetin yarısındaki çizgi genişliği olarak ifade edilmektedir. K Scherrer sabiti ise 0,89 ile 1 arasında değişen bir sabittir. Çoğunlukla 0,89 değerinde ve λ X-ışını da 0,15406 nm alınarak hesaplanır. Kristalitin ortalama büyüklüğü azaldıkça tanecikli sistemden yansımanın açısal yayılması artacaktır. Bu yüzden ortalama parçacık boyutu küçülünce kırınım pikinin yarı genişliği artmış olur [16].

3.5.2 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

FT-IR analiz cihazı bileşiklerin tanımlanabilmesi için kullanılmaktadır. Optik izomerler haricinde tüm bileşenlerin IR spektrumları birbirinden farklı olur. IR bölgesi 4000-450 cm^{-1} dalga boyu bölgesi arasında bulunur. FT-IR, görünür ile mikrodalga bölgesi arasında kalan ışın enerjilerinin, malzemelerin moleküllerinin absorplanması sonucunda analizi yapılacak malzemenin, kimyasal yapısı konusunda bilgi sahibi olunur. Partikül tarafından absorplanan ışınlar numune yapısını oluşturan moleküllerde titreşimler oluşturması sonucunda her örnek kendi kimyasal yapısına özel spektrum sonucu üretir.

Kırmızı ötesi (IR) spektrumu yapılarının açıklanmasını kolaylaştırmak için çizelgedeki gibi bölgelere ayrılabilir. Bu çizelgeye göre elektromanyetik spektrumda görünür bölgede ve mikro dalga bölgesi arasında yer alan kırmızı ötesi ışıması (12500-20 cm^{-1}), yakın kırmızı ötesi bölgesi (12500-4000 cm^{-1}) ve kırmızı ötesi (4000-400 cm^{-1}) ve uzak kırmızı ötesi bölgesi (400-20 cm^{-1}) bulunur. Kırmızı ötesi soğurma, fonksiyonlu grup bölgesi

(4000-1500 cm^{-1}) ve parmak izi bölgesinden (1500–400 cm^{-1}) oluşur. Moleküllerin büyük bölümlerinin ve molekülü meydana getiren atom iskelet yapısının titreşimleri sayesinde parmak izi bölgesinden malzeme tanımı yapılır. Kırmızı ötesi spektrumları, moleküllerin titreşim ve dönme yüzeylerini uyarmasıyla organik bileşiklerin yapısında bulunan fonksiyonel grupları tanımak konusunda bilgi sahibi olmamız sağlanır.

Tablo 3.3 Kırmızı ötesi soğurma bölgeleri ve bu bölgelerde titreşme yapan bağlar [68]

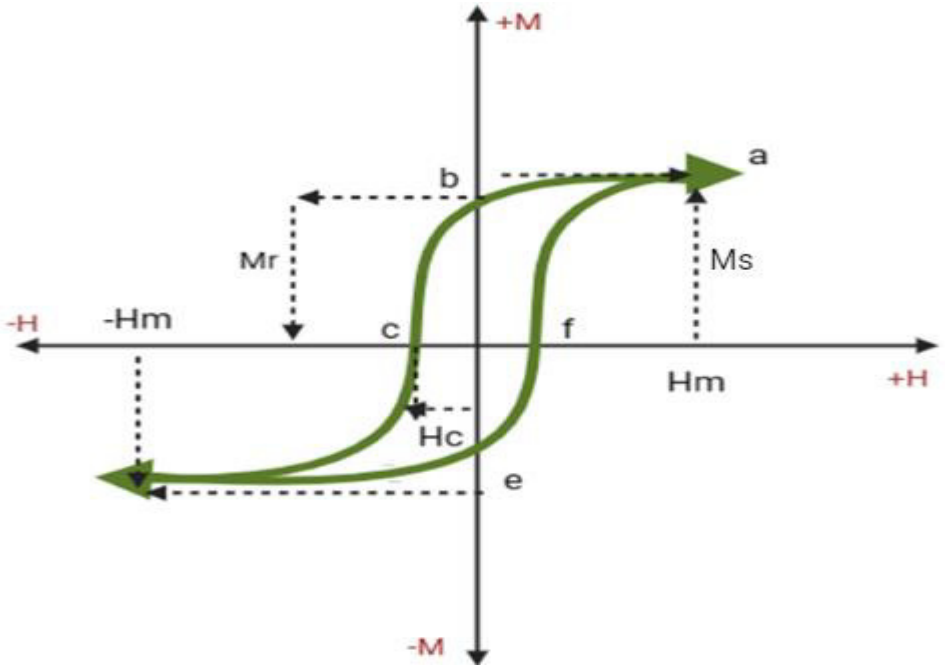
Soğurma Bölgeleri	**Sınırlar (cm^{-1})**	**Bağlar ve Titreşimler**
Yakın kırmızı ötesi bölgesi	12500-4000	Katlı tonları birleşik tonlar
X-H bağı gerilme bölgesi	4000-2500	C-H, O-H, S-H, N-H gerilmesi
Üçlü Bağ bölgesi	2500-1800	C≡C, C≡N, X=Y=Z (C,O,S,N,
Çift Bağ bölgesi	1800-1500	C=O, C=N, C=C, N=O gerilmesi ve N-H düzlem dışı eğilme
Parmak İzin bölgesi	1500-400	C-C, C-O, C-N, gerilme ve C-H, O-H, S-H eğilmesi
Uzak kırmızı ötesi bölgesi	400-20	C-S, S-S, C-Br, C-I gerilmesi, C-metal, metal-metal titreşimi

3.5.3 Titreşimli Örnek Manyetometrisi (VSM) Analizi

VSM, malzemelerin histerezis döngüleri, manyetizasyon eğrisi ve ısınma / soğuma eğrisi gibi malzemelerin temel manyetik özelliklerinin ölçümü için kullanılabilir. Ek olarak, manyetizasyonun doymuş mukavemeti, manyetizasyonun sol kuvveti, zorlayıcı kuvvet, maksimum manyetik enerji ürünü, Curie sıcaklığı ve manyetik iletkenlik gibi bazı parametreler de elde edilebilir.

Ferromanyetik malzeme bir dış manyetik alana maruz bırakıldığında malzeme içerisinde bulunan tüm manyetik momentler manyetik alana paralel dizilirler. Malzeme, doyum manyetizasyon değerine geldiği zaman tek bir domain bölgesinden oluşmaktadır. Malzeme hakkında bilgi edinmemizi, oluşan Histeresis eğrilerinden anlayabiliriz. Histeresis eğrisinin oluşturulabilmesi ve ferromanyetik malzemenin tanımlanabilmesi için gereklidir. Şekil 3.14'te Histeresis eğrisi gösterilmiştir.

Ferromanyetiklerin başlangıcında manyetizasyonu sıfır kabul edildiğinde 'Şekil 3.14'te 0 noktası gibi olur. Düzgün bir manyetik alana konulduğunda ise malzeme içerisinde bulunan manyetik momentlerin yönelimleri dış manyetik alana paralel dizilimde olur. Malzemeye ait domain duvarlar yok olur ve tek domainli yapıya dönüşür. Bu, 0'dan "a" noktasına geçiş ile gösterilir (Şekil 3.14, 0→a). Mıknatıslanmanın maksimum olduğu nokta tek domainden oluşan yapıdan kaynaklanmaktadır. Bu maksimum noktaya Histeresis eğri grafiğinde "*Doyum manyetizasyonu (Ms)*" şeklinde tanımlanır. Dış manyetik alan kademeli olarak düşürüldüğünde, malzemenin içerisinde bulunan manyetik momentlerde bu durumdan dolayı eski hallerine geri dönme yönünde ilerler. Dış manyetik alan sıfıra ulaştığında malzemede bulunan manyetik momentlerin bir kısmı yönelimlerini tamamlayacak yeterli enerjiyi bulamadıkları için malzeme içerisinde bir kutuplaşma oluştururlar. Bu da malzemeye kalıcı manyetizasyon özelliği kazandırmaktadır. Şekil 3.14'te görüldüğü gibi "a" dan "b" ye giden yol olarak gösterilmektedir. Histeresis eğri grafine göre "*Kalıcı manyetizasyon (Mr)*" şeklinde tanımlanır [69]. Dış manyetik alanın uygulanma yönü ters yöne döndürülerek şiddeti kademeli olarak arttırıldığındaysa malzemeye ait manyetik momentlerinin yönelimleri yine dış manyetik alana paralel yönde zorlanır. İlk aşamada malzemenin manyetizasyonu *Mr*'den sıfır manyetizasyon (*HC*) olduğu noktaya getirilir (b→c). Bu durumda doyum noktasında olan bir ferromanyetik malzemenin manyetik özelliği sıfıra indirilmiş olur. Uygulanan bu ters manyetik alanın büyüklüğü *koersivite (HC)* olarak ifade edilir [70,71].



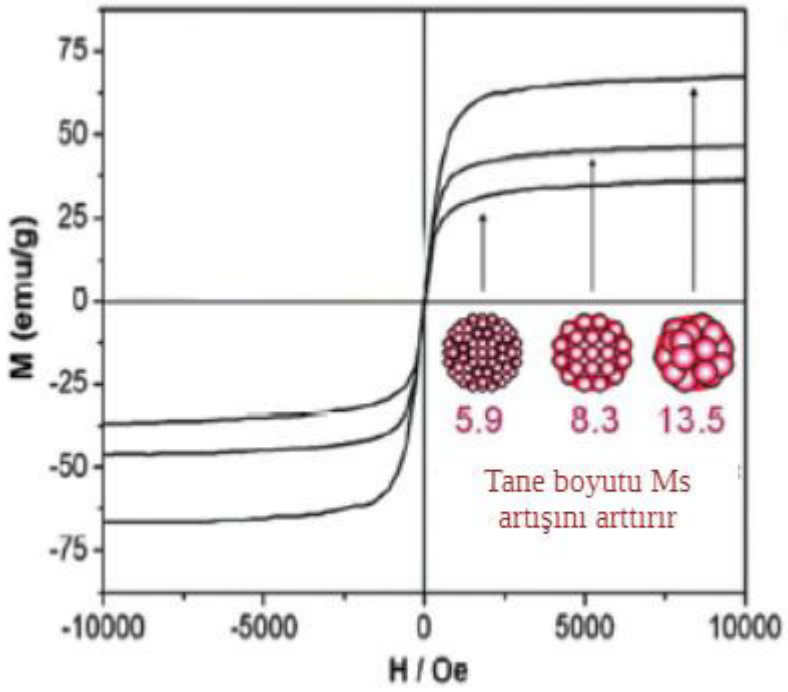
Şekil 3.14 Histeresis eğri grafiği

Tablo 3.4 Litaratürde kullanılan malzemeler ile magnetit sentezinde manyetik doygunluk ve kristal boyutun ilişkisi

Kullanılan Kimyasallar	**Manyetik Doygunluk (Ms) (emu/g)**	**Kristal Boyutu, (nm)**	**Kaynak**
$FeCl_3.6H_2O$ $FeCl_2.4H_2O$	52.2	≅ 32.4	[10]
$FeSO_4$ $FeCl_3$	---	13,59–22,7	[8]
$FeCl_3.6H_2O$ $FeCl_2.4H_2O$	30	7	[72]
$FeCl_2.4H2O$	42,5	50,16	[9]
$FeCl_3.6H_2O$ $FeSO_4$	57,2	9,6	[3]
$FeCl_3.6H_2O$ $FeCl_2.4H_2O$	---	11-19	[2]
$FeCl_3.6H_2O$ $FeSO_4.7H_2O$ HCl	63,5	≅ 13	[73]
$FeCl_3.6H_2O$ $FeSO_4.7H_2O$ NH_4	74	9-15	[74]
$FeCl_3.6H_2O$ $FeSO_4.7H_2O$ NH_4	70	2-50	[6]
$FeCl_3.6H_2O$ $FeSO_4.7H_2O$ NH_4	60,49	11-13	[75]

Yukarıda Tablo 3.4'te, literetür incelemesi sonucu elde edilen başlangıç kimyasalları ile kristal boyut büyüklüğü ve magnetizasyon değişimi verilmektedir.

Doyum magnetizasyonu (Ms), doğrudan boyut etkisi ile ilişkilidir. Bu nedeniyle demir oksit NP'lerin parçacık boyutu artmasıyla Ms değeri de artar (Şekil 3.15).

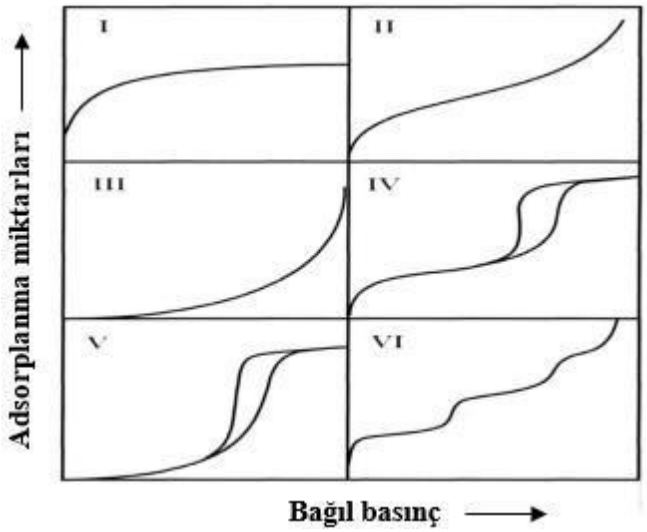


Şekil 3.15 Fe_3O_4 NP'lerin M_S değerleri tane boyutu arasındaki ilişki [89]

3.5.4 N_2-Adsorpsiyon/Desorpsiyonu (BET) Analizi

Gözenekli malzemeler adsorpsiyon özelliği açısından önemlidir. Malzemelerin gözenek yapısı, genelde gözenek ve boşluk hacimlerinin katı malzemenin hacmine oranı olarak açıklanır. Bir gazın gözenekli malzemede adsorpsiyon yapması, bir adsorpsiyon izotermi ile açıklanabilir. Başka deyişle, malzemenin basıncın bir fonksiyonu olarak sabit sıcaklıkta adsorbe edilmiş gazın miktarı olarak da açıklanabilir [76].

Adsorpsiyon izotermi, adsorplanan miktarının, gaz basıncına olan bağımlılığını gösterir. Adsorpsiyon sırasında gaz (sıvı) fazdan ayrılan gaz (sıvı) miktarını ölçülmesiyle adsorpsiyon verileri elde edilir. Yüzey alanı ve mezogözenek boyut dağılımının belirlenmesi için genellikle azot gazı verilir. Gözenekli malzemeler genellikle gaz sorpsiyon verileri sonucu gözenek boyutları açısından karakterize edilir. Gözenek boyutları ve gözeneklilik ile sorpsiyon arasındaki ilişkiyi yansıtan gaz sorpsiyon izotermlerini oluşturulur. Adsorpsiyon izotermlerini IUPAC sınıflandırmayla açıklamıştır (Şekil 3.16). IUPAC sınıflandırması göre izotermler altı tiptir. Bunlarda ilki mikro gözenekli, tip II, III ve VI gözeneksiz ya da makro gözenekliliği veya tipler IV ve V mezogözenekli olan adsorbanların yapıssını göstermektedir [76].



Şekil 3.16 IUPAC'ın adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu gösteren izoterm sınıflandırması

Şekil 3.16'da görülen tip IV ve V izotermleri adsorpsiyon histeresis eğrileri olarak gösterilmiştir. Histeresis döngüsünün şekli ile mezogözenekli bir malzemenin var olduğu ifade edilmiştir. Malzemenin yüzey alanını izoterm sonuçlarından üretmek için yöntem olarak Brunauer-Emmett-Teller (BET) uygulanabilmektedir.

3.5.5 Yüksek Çözünürlüklü Analitik Elektron Mikroskobu (FE-SEM) Analizi

FE-SEM Analizi geniş bir spektrumdaki malzeme türlerini yüksek çözünürlükte incelemek için kullanılmaktadır. İncelenecek örneklerin yüzey yapılarının elektronlar yardımıyla taranıp sonrasında etkileşimden kaynaklanan elektronların ve fotonların analiz edilmesi sonucunda görüntü alınması işlemidir. Yüksek enerjili elektronların kullanılmasıyla yüksek çözünürlükte görüntü alınır. Yalıtkan malzemeler, elektronlar ile etkileşim halinde olduğu zaman zarar görebilirler. Özellikle yalıtkan nanoparçacıkların elektron mikroskopları kullanılarak görüntü alınması çok zordur. Bu sebeble düşük elektron enerjilerinde yüksek çözünürlük sayesinde görüntü alınımını sağlayan elektron mikroskopları geliştirilmiştir.

3.5.6 UV-VIS Spektrofotometre Analizi

Malzemenin UV veya görünür ışığı absorplama yeteneğini incelemek için kullanılan cihaza UV-Visible absorpsiyon spektrofotometresi denilir. Bir spektrofotometre cihazları başlıca, ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi (monokromatör) ve dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici bulunur. Bu cihazlarda 190-1100 nm aralığında çalışabilmektedir. Cihazlarda değiştirilebilen tungsten (350-800

nm) ve hidrojen/döteryum (185-390 nm) ışık kaynakları bulunur. Numune, seçilen dalga boyu aralığında ışığı geçirebilen maddeden yapılmış cam ya da kuartz küvetlere konularak ışık yoluna yerleştirilir. Bir ışın demetinin bir numuneden geçtikten sonra numune yüzeyinden ışık şiddetinin azalması sayesinde ölçüm yapılır. Numune yüzeyindeki ışık şiddetinin azalması absorlamanın olduğunu ifade eder. Işının absorplanan madde miktarını absorbans cinsinden ölçerek absorbans değeri okunur ve numunelerin derişimleri Beer Lambert yasası ile hesaplanabilir.

$$\mathrm{A} = \varepsilon bc \tag{3.6}$$

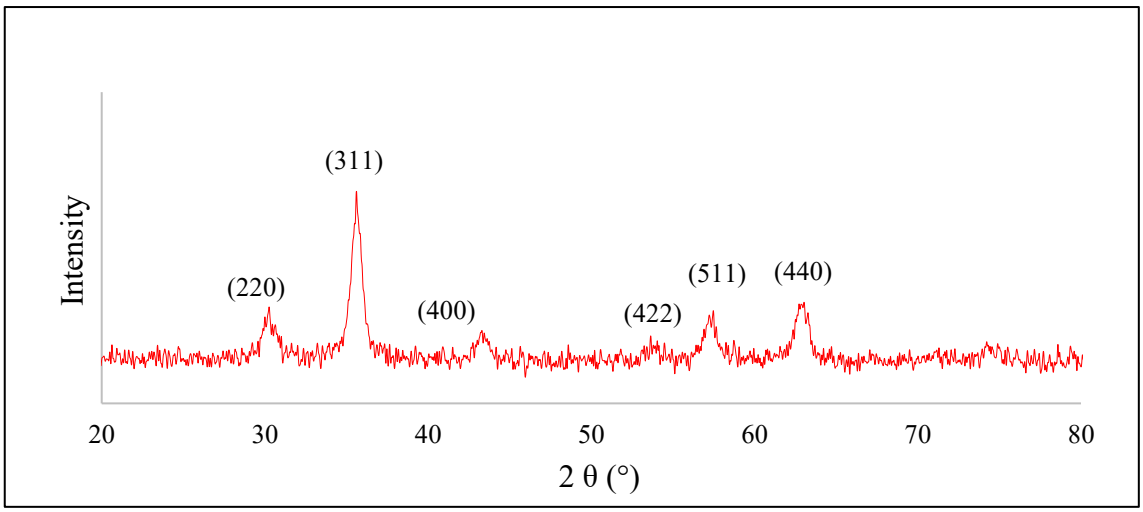
Bu denklemdeki ε, soğurgan maddenin molar soğurganlığını, b ışığın çözelti içinde katettiği mesafenin uzunluğunu ve c ise soğurgan maddenin konsantrasyonunu verir.

4

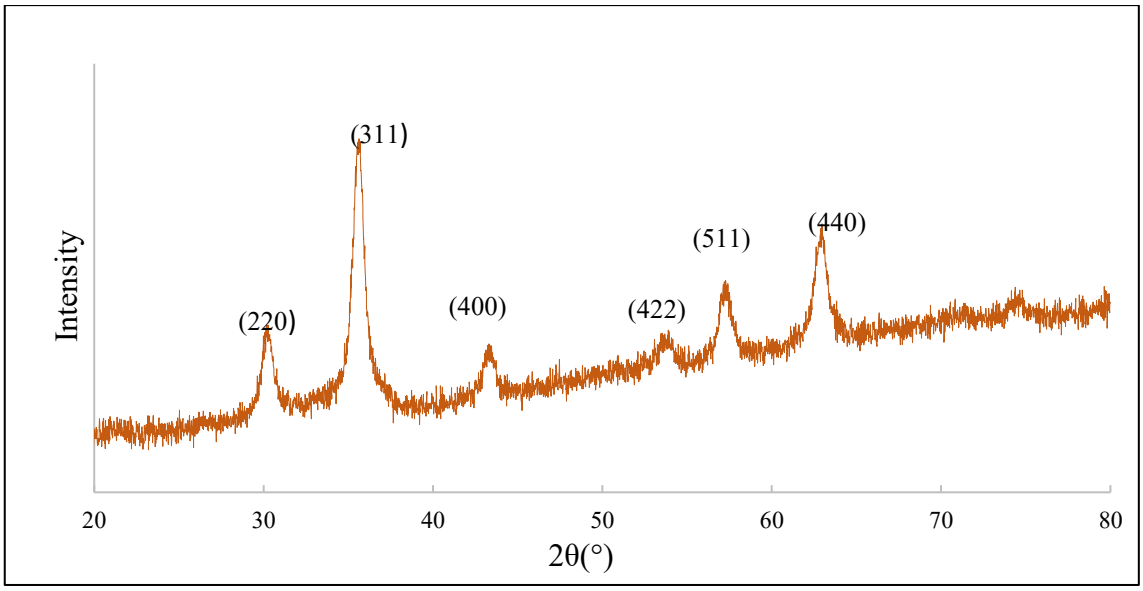
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Analizi

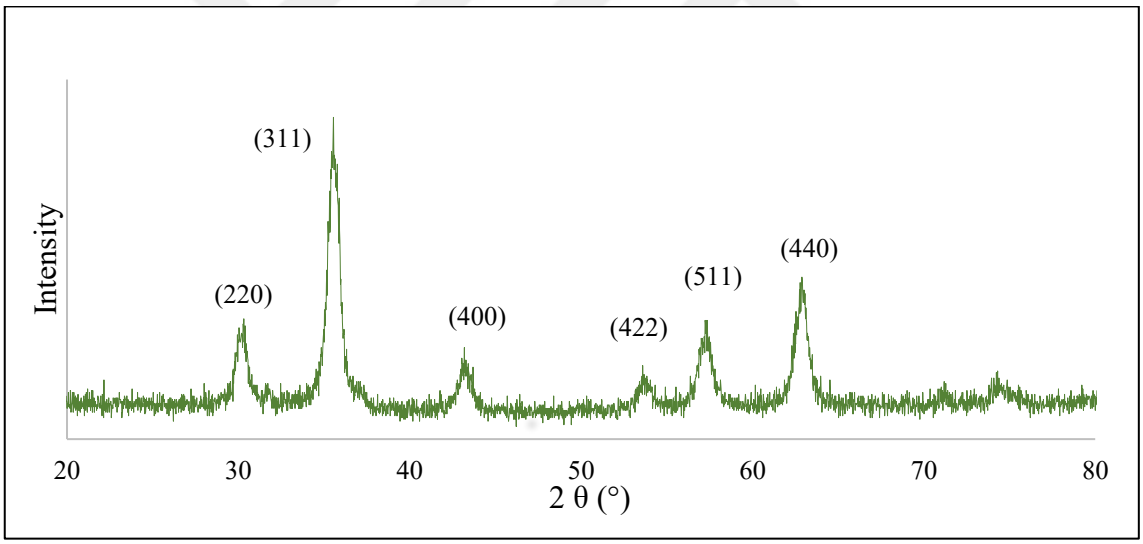
S1 için sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartikülünün 2θ = 30º, 35º, 43º, 54º, 57º ve 63º'deki kırınım desenleri, Fe_3O_4'ün (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerini ifade etmektedir. S2 de ki Fe_3O_4 nanopartikülünün 2θ = 30º, 35º, 43º, 54º, 57º ve 63º'deki kırınım pikleri, Fe_3O_4'ün (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerini göstermektedir. S3 için Fe_3O_4 nanopartikülünün 2θ = 30º, 35º, 43º, 54º, 57º ve 63º pikleri görülmüştür. Bu açıların kırınım tepe noktaları sırasıyla; (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemine karşılık gelmektedir. S4 için Fe_3O_4 nanopartikülünün 2θ = 30º, 35º, 43º, 53º, 57º ve 63º pikleri görülmüştür. Bu açıların kırınım tepe noktaları sırasıyla; (220), (311), (400), (422), (511) ve (440)'e karşılık gelmektedir. Dört sentez içinde elde edilen piklerin magnetitin literatür XRD pikleri için verilen değerlerle örtüşmektedir [11,58, 117]. Bu pikler kesin ve yoğun olup, tipik kübik ters spinel Fe_3O_4 ün iyi bir kristalize yapısını göstermektedir. Sentezlenmniş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerin pik ve düzlemleri, Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi tarafından sağlanan JCPDS:19-0629 nolu referans ile birebir örtüşmektedir [72,120].



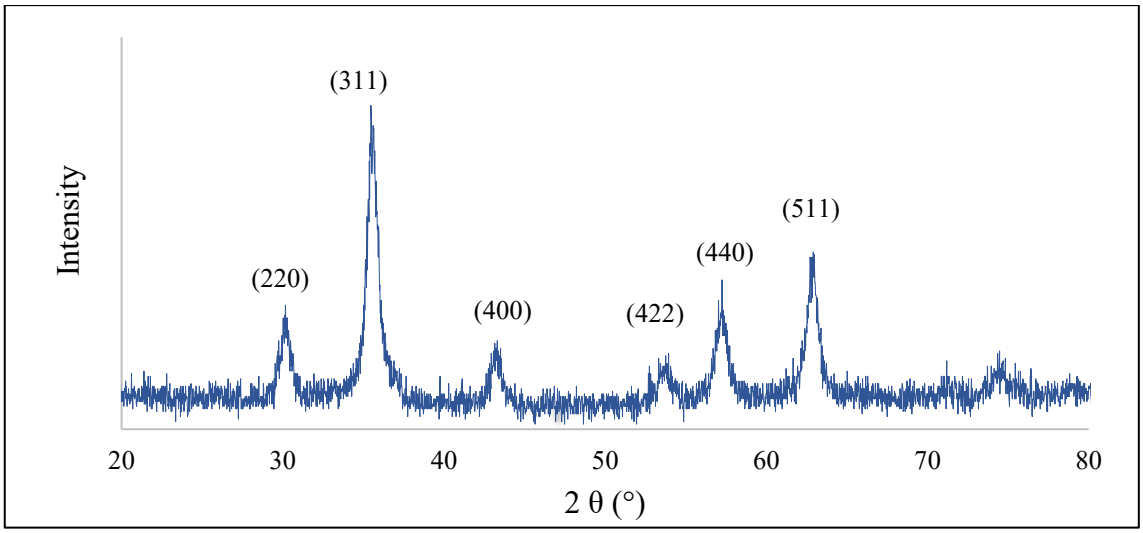
Şekil 4.1 Bazik ajan olarak NH_4OH kullanılarak hava atmosferinde sentezlenen Fe_3O_4 (S1) XRD paterni



Şekil 4.2 Bazik ajan olarak NH_4OH kullanılarak N_2 atmosferinde sentezlenen Fe_3O_4 (S2) XRD paterni



Şekil 4.3 Bazik ajan olarak NaOH kullanılarak N_2 atmosferinde sentezlenen Fe_3O_4 (S3) XRD paterni



Şekil 4.4 Bazik ajan olarak NaOH kullanılarak hava atmosferinde sentezlenen Fe_3O_4 (S4) XRD paterni

Sentezlenen magnetik çekirdeklerde magnetit, maghemit ve hematit için ortak pikler bulunmaktadır. Hematit (α-Fe_3O_4) için XRD kırınım pikleri 2θ = 24º, 33º, 35º, 40º, 50º, 54º, 57º, 62º ve 64º olarak literatürde bulunmuştur. 22º ve 35º de ki piklerin varlığı magnetit ve 32º piki hematit varlığının göstergesidir [3,11,109]. Genel olarak tüm sentezlerde siyah renkli çökeleklerden dolayı magnetit nanopartiküllerin oluşmuş olduğunu söyleyebiliriz [109]. Sentezlerdeki XRD pik değerleri incelendiğinde; magnetit ve hematit için 2θ = 35º ortak pik mevcuttur [84]. Bu pik magnetit için karakteristik pik olduğu için yapıda hematit olmadığını söyleyebiliriz ve elde edilen 2θ değerleri literatür ile uyumludur. Yapıda hematit varlığı tespit edilememiştir.

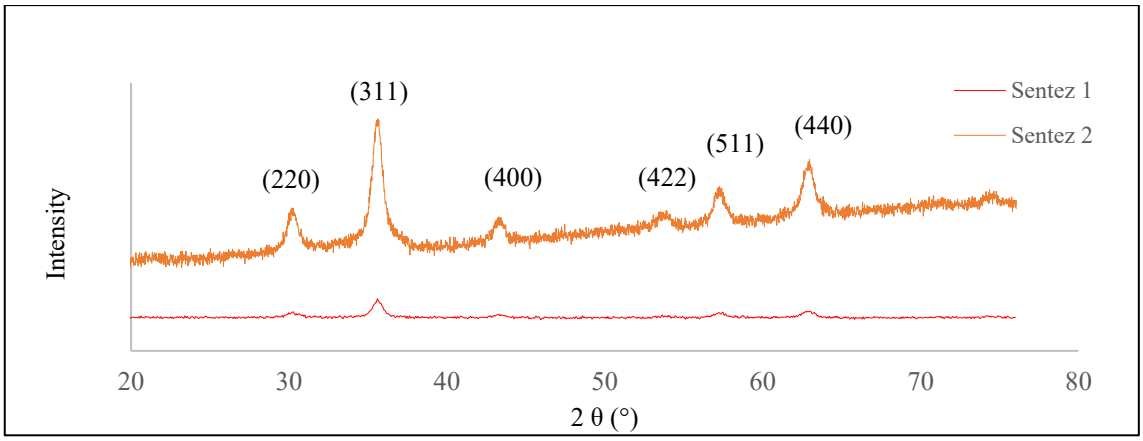
S1, S2, S3 ve S4 için magnetit oluşumu net olarak piklere bakılarak gözlemlenmiştir. Piklerin yoğunluğuna bakacak olursak, yoğun olarak tüm sentezlerde magnetit oluşumu sağlanmıştır. Ancak S1 ve S2 kıyaslandığında ortam şartlarının etkisi (Şekil 4.5), S3 ve S4 karşılaştırıldığında ise kullanılan bazın etkisi (Şekil 4.6) gözlemlenmiştir. Birlikte çökeltme yöntemindeki Fe^{+2}/Fe^{+3} (x) molar oranı 0,5 olarak literatürde çalışmalar yürütülmüştür. Bu oran 0,5'den küçük olduğunda, birlikte çökeltme, magnetit ile magnetit arasında bir ara ürün olan ürün oluşturabilir. Ancak Fe^{+2}'nin havada kolayca Fe^{+3}'ye oksitlendiği bilinmektedir. Bu nedenle, başlangıçtaki Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı 0,5 olduğunda magnetitin gerçek oranı 0,5'ten azdır. Magnetitin yüksek saflığını sağlamak için uygun Fe^{+2}/Fe^{+3} oranının 0,6 ile 0,8 arasında ayarlanması gerekir [116]. Hava atmosferinde Fe^{+2}'nin bir kısmı oksitlenerek Fe^{+3}'e dönüşür. Böylece çözeltide Fe^{+2}'nin miktarı azalır. Bu sebeple de parçacıkların büyüme yapılarının kontrol etmesi zorlaşır.

Monodispers nanopartiküller elde edebilmek amacıyla kısa patlamalı çekirdek büyümeleri ve yavaş bir şekilde kontollü büyüme sağlanmalıdır [84,110]. Tablo 4.3'te görüldüğü gibi S1 ve S2 için hava atmosferi yerine azot atmosferinde çalışılmasıyla parçacık boyutu daha kontrol edilebilir olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bunun yanında inert ortamda oksijen gideriminin olmadığı yöntemlere kıyasla parçacık boyutunuda azaltır [88]. Ayrıca Fe_3O_4 nanopartiküller ortam koşulları altında kararlı yapıda olmazlar ve kolayca oksitlenip Fe_2O_3'e dönüşürler veya asidik ortamda çözünebilirler. Havada bulunan okisjenden kaynaklı bu oksidasyonu engellemek için inert ortama ihtiyaç duyulur [89]. Bu sebeple de S2 de Fe^{+2}/Fe^{+3} başlangıç oranı korunduğu için daha kararlı ve şekil kontrolü sağlanan magnetit oluştuğu söylenebilir.

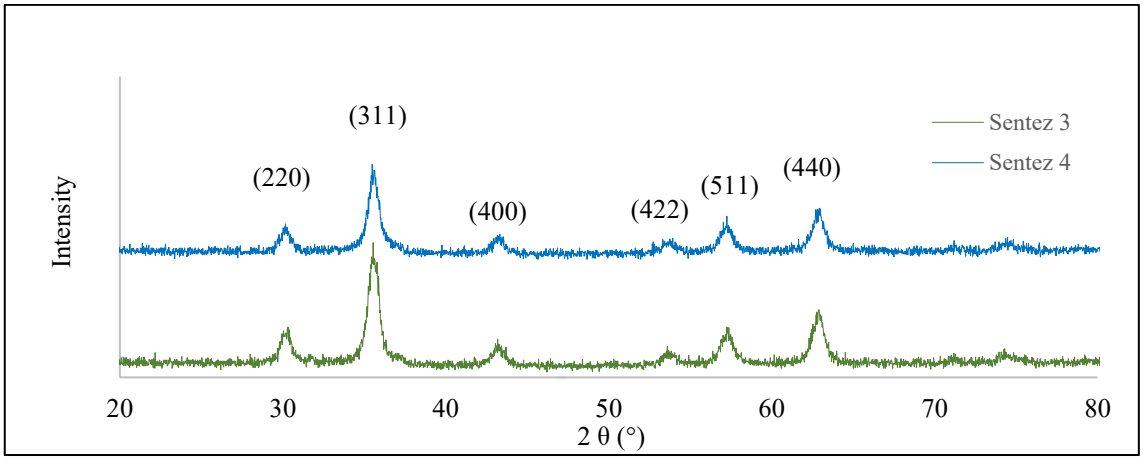
S3 ve S4'te ise ortam şartlarının değiştirilmiş olması parçacık boyutuna etki etmediği görülmüştür. Bunun en önemli etkisi kullanılan bazın etkisinin daha güçlü olmasındadır. Baz olarak NaOH kullanılan sentezlerde (S3 ve S4) hemen hemen aynı pikler görülmüştür. Ortamın değiştirilmesi bu bazda çok etkili olmadığı görülmüştür. Ancak baz olarak NaOH kullanımı NH_4OH bazına göre daha küçük boyutlarda Fe_3O_4 oluşumuna neden olduğunu literatür bilgisiyle uyumlu olduğunu tespit edilmiştir [84,109]. Kuvvetli bir baz olan NaOH kullanımı sayesinde kısa patlamalı daha kontrollü çekirdek büyümeleri sağlandığı için kristal boyutlar da oldukça küçülmüştür.

Tablo 4.1 Literatürdeki çalışmalardan magnetit ve hematit için verilen karakterislik pikleri

Magnetit Pikleri (°)	**Hematit pikleri (°)**	**Kaynaklar**
25;34;36;40;50;54;63	18;35;48;54;58;63	[34]
15;18;24;26;30;35;42,5;53;58;62,5	18;30;35;36;42,5;53;58;62,5	[73]
30;35;43;54;58;63	---	[81]
30;38;42;58;62,5	---	[80]
30;35;43;58;62	---	[20]
30;35;43;53;58;62	---	[2]
30;36;43;53;58;62	---	[10]
30;35;43;53;58;62,5	---	[75]
33;63	25;33;56;58	[84]



Şekil 4.5 Bazik ajan olarak NH_4OH kullanılarak, hava (S1) ve azot (S2) atmosferlerinde sentezlene Fe_3O_4 nanopartiküllerinin karşılaştırmalı XRD paternleri



Şekil 4.6 Bazik ajan olarak NaOH kullanılarak, azot (S3) ve hava (S4) atmosferlerinde sentezlene Fe_3O_4 nanopartiküllerinin karşılaştırmalı XRD paternleri

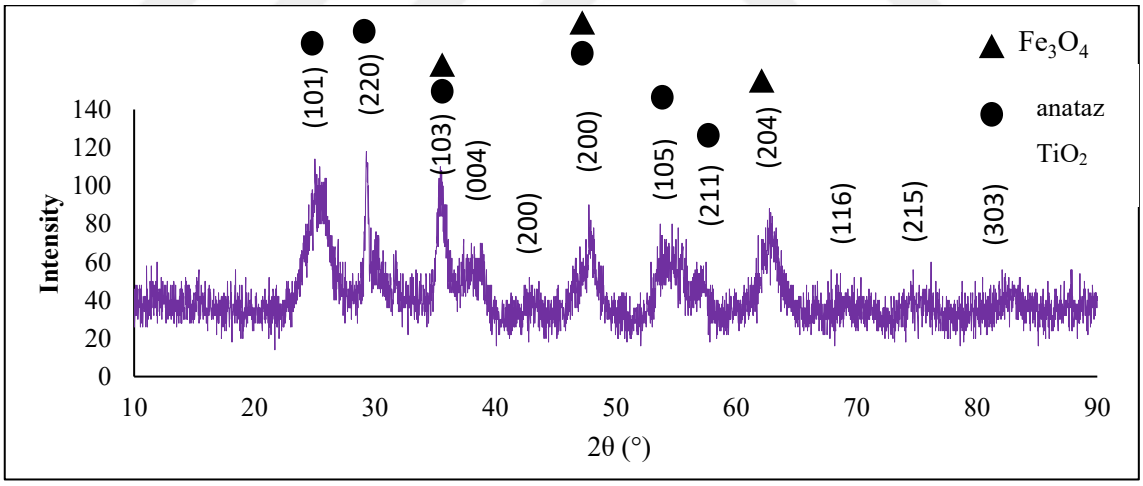
XRD analiz sonucu elde edilen veriler sonucunda numunelerin kristalit boyutları (311) kristaline karşılık gelen 35º açısındaki ana faz için en yüksek yoğunluktaki tepe noktası için Scherrer eşitliği kullanılarak belirlendi (Tabla 4.3). Tablo 4.3 incelendiğinde bazik ajan ve sentez atmosferi kristal boyutu üzerinde oldukça etkilidir. Bazik ajan olarak NaOH kullanımı (S3) ve (S4) de kristalitin üzerinde oldukça etkili olmuş ve 10 nm civarında kristaller elde edilmiştir. Ancak bazik ajan olarak NH_4OH kullanımı (S1) ile (S2) incelendiğinde hem bazik ajan hemde sentez atmosferinin etkisinin büyük olduğu tespit edilmiştir. Bunun kullanılan bazın kuvvetli baz olması ile ilişkisi vardır. NaOH kuvvetli bazı ile çalışıldığında kristal boyutlar daha küçük olduğu literatür bilgisi ile doğrulanmıştır. Hava atmosferi altında parçacık büyüme mekanizmasını kontrol etmek zordur. Dolayısıyla hava atmosferindeki Fe^{+2}'nin Fe^{+3}'e oksitlenmesi nedeniyle Fe^{+2}'nin

miktarı değişir. Bu durumda bazik ajan olarak NH_4OH kullanılarak inert ortamda çalışılmasıyla yapıdaki Fe^{+2}/Fe^{+3} oranının korunabileceği nedeniyle daha kontrollü nanopartiküller elde edilmektedir [81].

Tablo 4.2 Sentez koşulları ve kristalitin boyutu

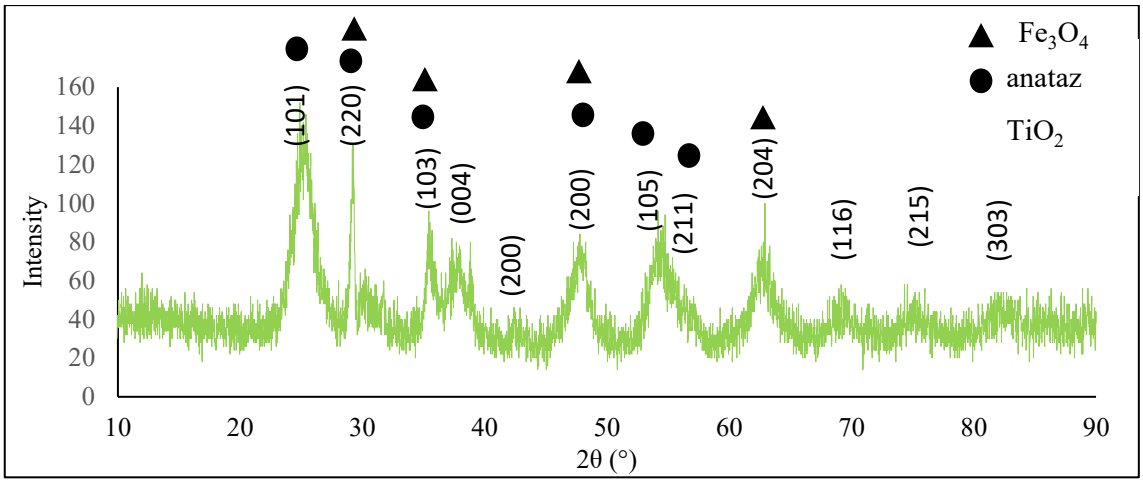
Sentez Koşulları	Kristalitin boyutu nm
S1	123,33
S2	80,67
S3	10,04
S4	10,33

Hava atmosferinde NH_4OH bazı kullanılarak sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartikülleri TiO_2 core-shell yapısındaki Fe_3O_4@TiO_2 katalizörünün XRD analizi Şekil 4.7'de verilmiştir. 25 29,3 35,5 38,8 43 47,8 54,7 55,5 62,6 66,7 74,5 ve 87,8º'deki kırınım pikleri, Fe_3O_4@TiO_2'in (101), (220), (103), (004), (200), (200), (105), (211), (204), (116), (215) ve (303) düzlemlerini göstermektedir [10,11,35,63].



Şekil 4.7 S1-Fe_3O_4 @TiO_2 kompozit katalizörünün XRD paterni

N_2 atmosferinde NaOH bazı kullanılarak sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartikülleri TiO_2 core-shell yapısındaki Fe_3O_4@TiO_2 katalizörünün XRD analizi Şekil 4.8'de verilmiştir. 25,2 29,15 35,53 37,7 38,6 42,7 47,7 54,3 55,4 62,7 70 75 ve 82º'deki kırınım pikleri, Fe_3O_4@TiO_2'in (101), (220), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (220), (116) ve (303) düzlemlerini göstermektedir [63,64,122].

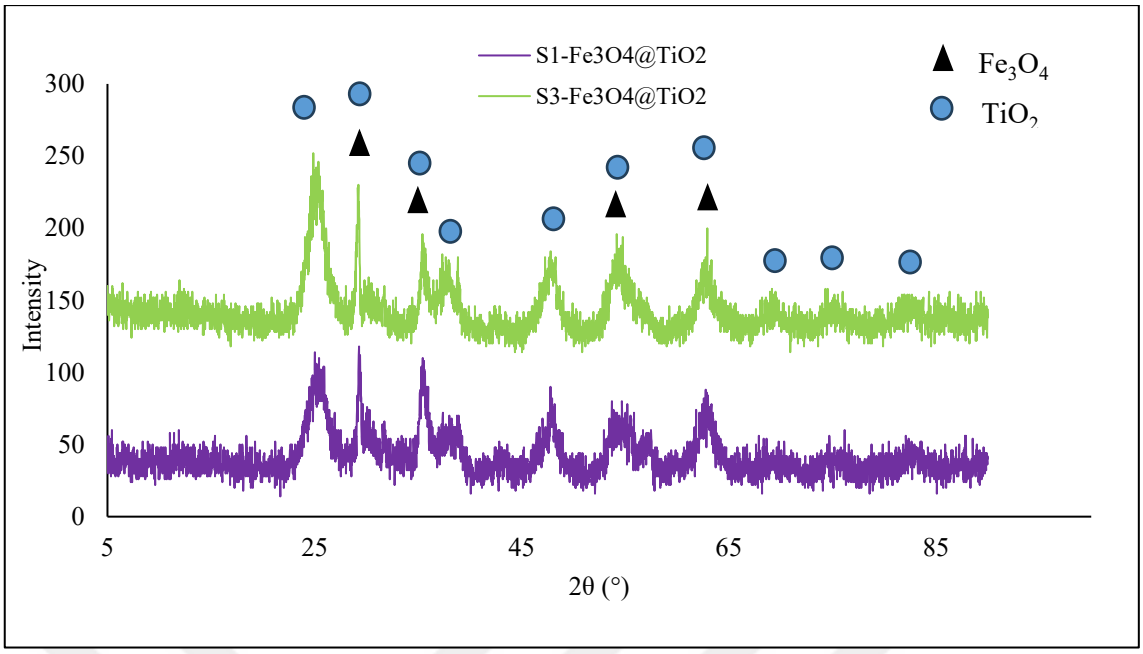


Şekil 4.8 S3-Fe_3O_4 @TiO_2 kompozit katalizörünün XRD paterni

Her iki kompozit katalizörde de yaklaşık olarak aynı yapının oluşumu XRD analizi ile belirlenmiştir. TiO_2 ile modifiye edilmiş magnetit nanoparçacıkları içeren kompozit katalizörlerde (Fe_3O_4@TiO_2) kristal düzlemleri anataz TiO_2 yapısındadır [35,77,122]. Sentezlenniş olan Fe_3O_4@TiO_2 nanopartiküllerin pik ve düzlemleri, Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi tarafından sağlanan JCPDS:21-1272 nolu referans ile birebir örtüşmektedir [72,75]. Geniş kırınım piklerinin olması elde edilen malzemelerin küçük kristalitlerinin olduğunu göstermiştir. Ayrıca 25,9º'deki kırınım pikleri anataz fazdaki titanyum dioksit yapılarının gösterirken 27,48º zirvesi ise rutil fazını gösterir [16,111,117]. Seçilen XRD paternlerinde rutil fazı içermemektedir. Bu literatür bilgisine göre nano partiküllerin anataz fazında olduğu doğrulanmıştır. Aşağıdaki Tablo 4.2'de Fe_3O_4@TiO_2 katalizörlerine ait XRD kırınım desenleri verilmektedir. Böylece Fe_3O_4'e ve TiO_2 'ye ait kırınımlar işaretlenmiştir. Bulunan konumdaki pikler literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 4.3 Literatürdeki çalışmalardan TiO_2 için verilen karakterislik pikleri

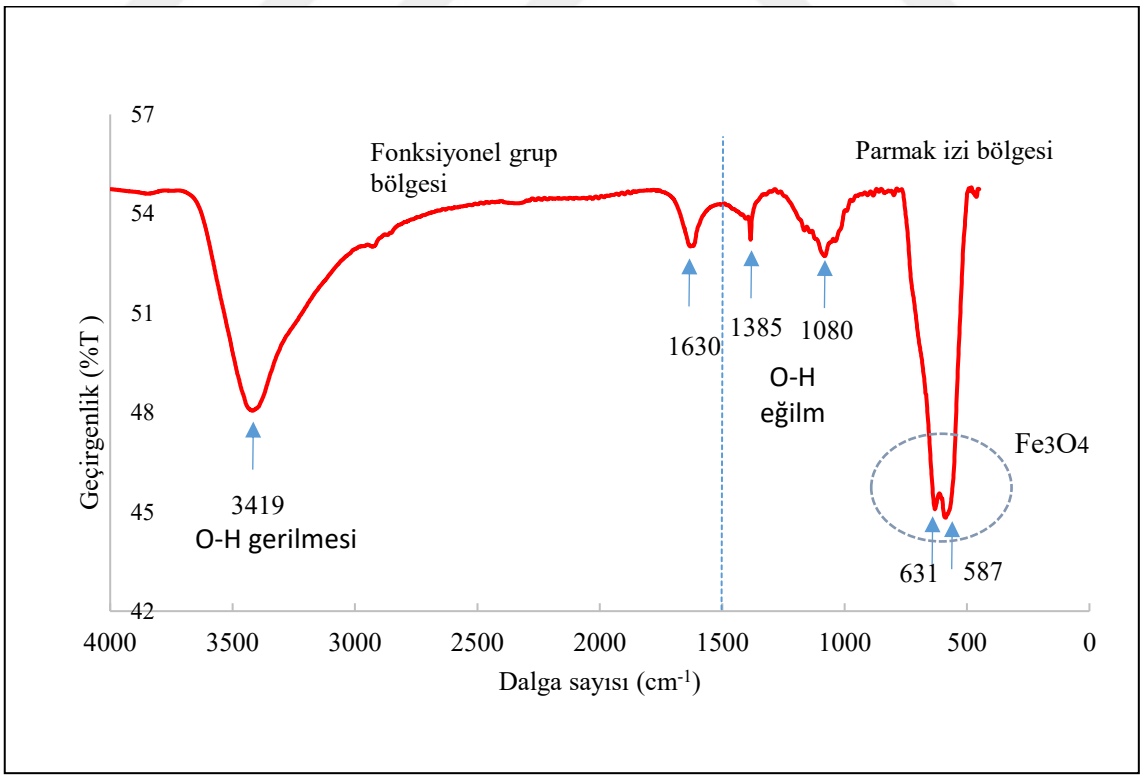
TiO_2 Pikleri (°)	**Fe_3O_4@TiO_2 pikleri (°)**	**Kaynaklar**
26,38,50,54,56,63,70,71,75	26,30,36,38,50,54,56,59,60,70,71,75	[10]
----	26,30,32,38,48,50,54,65	[16]
25,38,48,54,62	25,38,48,54,62	[77]
26,38,48,55,62,68,70,75	25,26,30,36,38,45,55,56,60,63	[17]
---	25,30,35,38,48,54,55,63,69,70,75	[72]
---	30,36,44,54,56,63	[75]



Şekil 4.9 Fe_3O_4 @TiO_2 kompozit katalizörünün karşılaştırılmalı XRD paterni

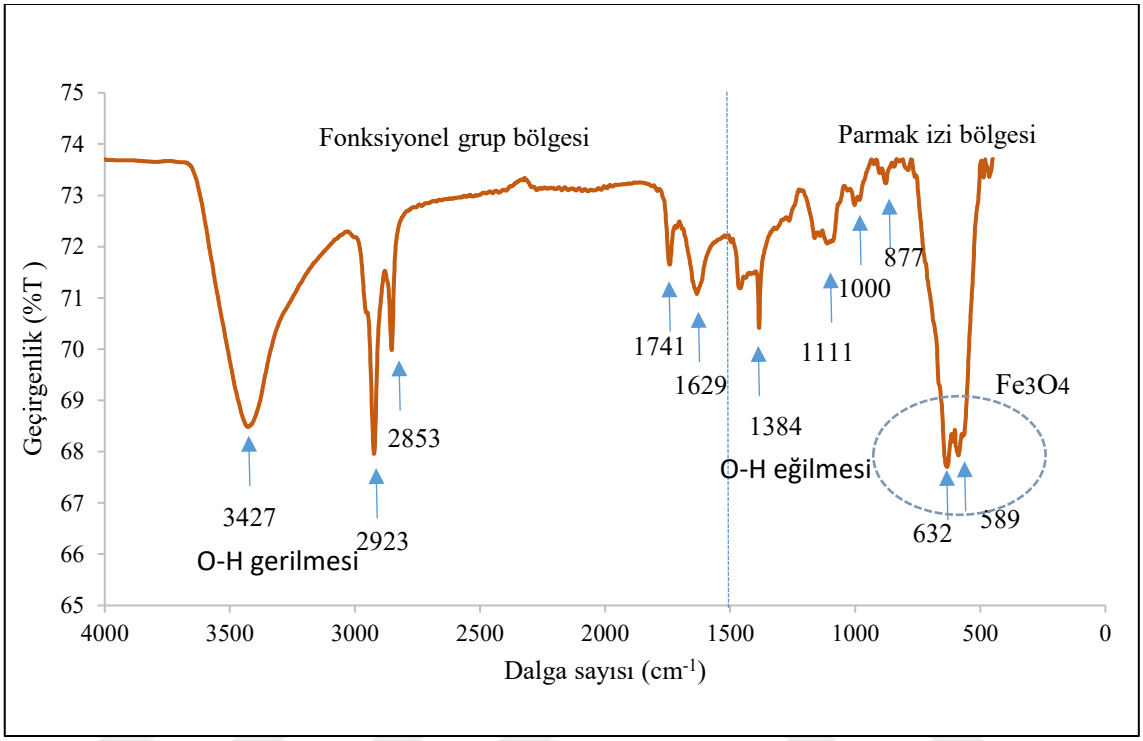
4.2 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

KBr matrisine gömülmüş Fe_3O_4 nanoparçacıklarının FTIR spektrumu, 400–4000 cm^{-1} aralığında incelenmiş ve Şekil 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14'te verilmiştir.



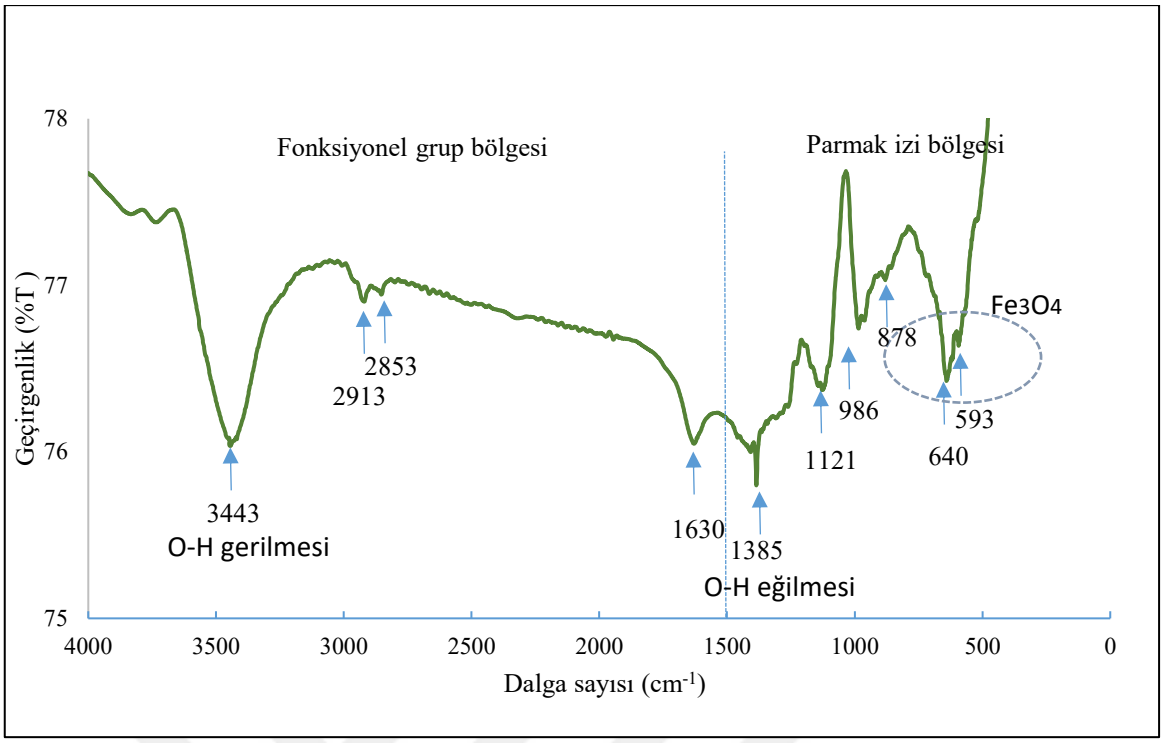
Şekil 4.10 S1 Fe_3O_4 FTIR grafisi

Şekil 4.10'da birlikte çöktürme yöntemi sayesinde üretilmiş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin FT-IR analizi spektrumu gösterilmektedir. Magnetitin oluşumuna ait sırasıyla 587, 631, 1080, 1385, 1630 ve 3419 cm^{-1} absorpsiyon bant aralığında pikler tespit edilmiştir.



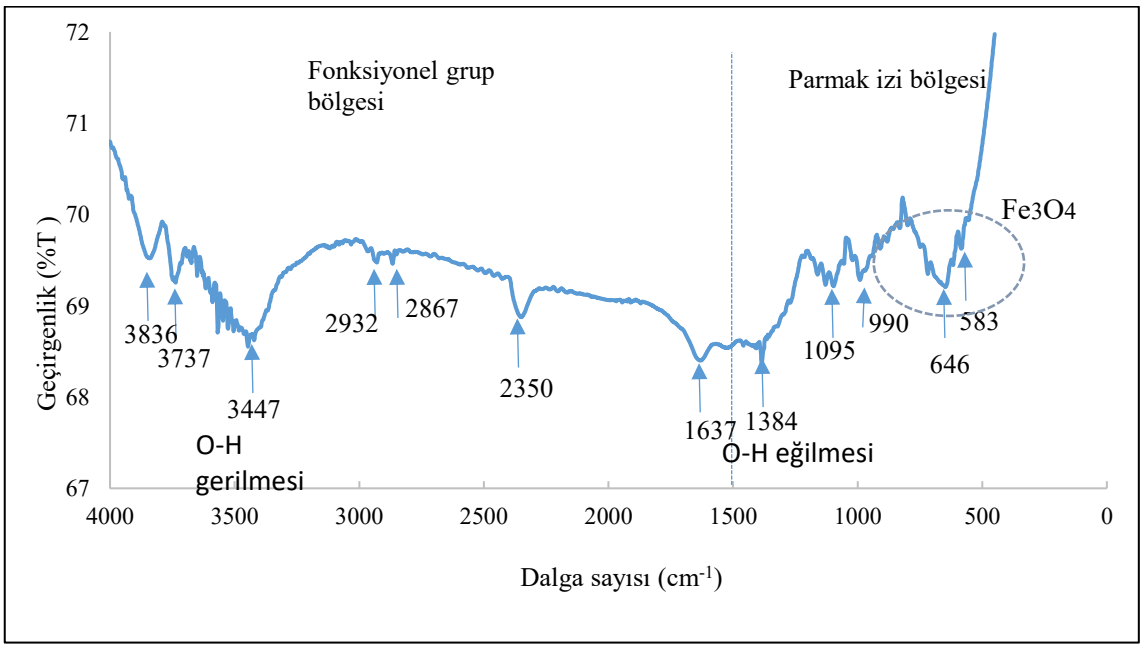
Şekil 4.11 S2 Fe_3O_4 FTIR grafisi

Şekil 4.11'de birlikte çöktürme yöntemi sayesinde üretilmiş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin FT-IR analizi spektrumu gösterilmektedir. Magnetitin oluşumuna ait sırasıyla 589, 632, 877, 1000, 1111, 1384, 1629, 1741, 2853, 2923 ve 3427 cm^{-1} absorpsiyon bant aralığında pikler tespit edilmiştir.



Şekil 4.12 S3 Fe_3O_4 FTIR grafisi

Şekil 4.12'de birlikte çöktürme yöntemi sayesinde üretilmiş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin FT-IR analizi spektrumu gösterilmektedir. Mangnetitin oluşumuna ait sırasıyla 593, 640, 986, 1121, 1385, 1630, 2913 ve 3443 cm^{-1} absorpsiyon bant aralığında pikler tespit edilmiştir.



Şekil 4.13 S4 Fe_3O_4 FTIR grafisi

Şekil 4.13'te birlikte çöktürme yöntemi sayesinde üretilmiş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin FT-IR analizi spektrumu gösterilmektedir. Manyetitin oluşumuna ait FTIR sırasıyla 583, 646, 990, 1095, 1384, 1637, 2350, 2867, 2932, 3447 ve 3736 cm^{-1} absorpsiyon bant aralığında pikler tespit edilmiştir.

FTIR spektrumlarına göre, Fe-O bağlarının karakteristik titreşim bantlarına karşılık gelen, tüm numuneler (1'den 4'e kadar) için 550-630 cm^{-1} aralığında bantlar tanımlanmıştır. Magnetit nanopartiküllerin varlığı, Fe-O bağının 580 cm^{-1} etrafındaki piklerin varlığı ile doğrulanmıştır [79,80,123]. 450 cm^{-1} ile 786 cm^{-1} arasındaki iki asimetrik bandın oluşumu, manyetik spinel yapının göstergesidir. Fe-O gerilme titreşimleri 615 ve 635 cm^{-1} aralığında görülmektedir [6,81,124]. S1 için 587-631 cm^{-1}, S2 için 589-632 cm^{-1}, S3 için 593-640 cm^{-1} ve S4 için 583-646 cm^{-1} olarak ikiye bölünmüş şekilde tetrahedral Fe-O (Fetetra–O) olduğu görülmektedir [118,124]. Bu iki bandın konumları magnetit stokiyometrisine bağlıdır [125,126]. Bu kısımda bulunan pikler demir ve oksijenin bağ yaptığını göstermektedir ve hematite ait bir bulguya rastlanmamıştır. Yaklaşık 3400, 1650 ve 1060 cm^{-1}'deki bantlar, numunenin yüzeyinde mevcut olan su moleküllerinden gelen hidroksil grubunun sırasıyla simetrik ve asimetrik gerilme, bükülme ve deformasyon titreşimlerine karşılık gelir [123,127,128]. O-H gerilmesi 3570 ile 3200 cm^{-1} aralığındaki bantta gözlemlenmiştir [2]. H-O-H deformasyonu 1642 cm^{-1} de zirve yapar ve 1600 civarındaki piklerin varlığı H-O-H deformasyonunu göstermektedir [6,80,123]. Ayrıca bu zirvedeki piklerin magnetit üzerindeki OH^- gruplarının bağ uzanımları ile ilişkilendirilmiştir [112]. O-H gerilmesi ve H-O-H hidrojen bağlayıcı su zirveleri sırasıyla 2921 ve 3442 cm^{-1} de FTIR spektrumlarıdır. O-H grubu 3600-3650 cm^{-1} dalga boyu aralığında tespit edildiği halde, arada hidrojen bağı olunca bu aralık, 3500-3600 cm^{-1} aralığına kayabilir. Molekülde hidrojen bağının belirtilmesi için önemli bir özellik oluşturur. 3600-3700 cm^{-1} bölgelerindeki soğruma tepe noktaları -O-H fonsiyonel grubunu gerilme titreşimine ve H_2O moleküllerinin bükülme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 3570-3200 cm^{-1} O-H gerilmesi, hidroksil grup H-bağlı bant aralığıdır. 3650-3600 cm^{-1} O-H gerilmesidir. Bu bölgede bulunan pik O-H germe titreşimlerindendir. Nanopartiküllerin yüzeyinde büyük miktarda hidroksil grubu olduğunun göstergesidir. Aynı zamanda $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ ve FeO(OH) formundaki demir hidroksil fonksiyonel gruplarının varlığı ile de ilişkilendirilir [6,17,72,80, 112].

S2'de 2853-2923 cm^{-1} gaz fazında veya seyreltik çözeltiden kaynaklı O-H grubuna bağlı hidrojen bağı görülmektedir. Bant yarılması tüm özellikleri aynı olan iki bağa veya gruba sahip bileşiklerde gözlemlenir (-CH_2-, -NH_2, -NO_2, -SO_2). Bu tür sistemlerde aynı özelliğe sahip iki bağın temel titreşimi eşleşerek bant yarılması gerçekleşir ve iki pik görülür. S2'de ardışık iki pik oluşumunun varlığı azot gazından kaynaklanmaktadır [119,128]. S2'de 2853-2923 cm^{-1}, S3 de 2853-2913 cm^{-1} ve S4 de 2867-2932 cm^{-1}'deki tepe noktaları çözücü olarak kullanılan deiyonize sudan kaynaklanmaktadır. S4'teki 2350 cm^{-1} ise yine O-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır [118,128]. 1600 cm^{-1} civarındaki tepe noktaları ise N-H eğilme bandını göstermektedir [119].

4.3 Titreşimli Örnek Manyetometrisi (VSM)Analizi

Magnetit nanopartikülün manyetik özelliğini incelemek için VSM cihazı kullanılmıştır. Analizinin sonuçları aşağıdaki şekillerle gösterilmektedir. Yapılan VSM analiz sonuçlarına göre S1 için doygunluk manyetizasyon 56 emu/g, S2 için 52 emu/g, S3 için 61 emu/g ve S4 için 55,15 emu/g şeklinde bulunmuştur. Bu sonuçlar, bir manyetik ayırmada uygulanacak yeterince yüksek mıknatıslanma özelliği göstermektedir. Sentez sonucu elde edilen sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur [3,10]. Manyetik olmayan bir malzemeye manyetik nanopartiküllerin eklenmesiyle manyetik hale getirilip kullanım alanı genişletilebilir [86]. Doygunluk magnetizsayonu (Ms), histerisiz kalıntı magnetizasyonu (Mr) ve zorlayıcı kuvvet (Hc) gibi numunelerin manyetik alan durumları büyük oranda kristal boyutuna bağlıdır [129]. Manyetik spin momentinin yüzey yapısı ve Laplace basıncı sonucunda spinel yapısındaki ters birikmedeki bozunma ve magnetit nanoparçacıkların ağırlığının artması sonucunda Ms değeri artmaktadır [114]. Elde edilen kristaller ne kadar büyükse manyetik alan geçirgenlik o kadar büyük ve zorlayıcı kuvvet o kadar düşüktür. Bu bilgi bazik ajan olarak NH_4OH kullanıldığında doğrulanırken, NaOH kullanıldığında ise uyumlu bulunmamıştır.

S1 ve S2 incelendiğinde, daha küçük demir oksit nanoparçacıklarının belirgin yüzey etkilerinden dolayı Ms'de bir azalma gözlenmektedir. Parçacığın yüzeyindeki eğik veya düzensiz dönüşler nedeniyle çekirdek dönüşlerinin manyetik alan yönü boyunca hizalanması engellenir. Böylece küçük boyutlu nanopartiküllerde Ms değeri azalır [81]. Bu bilgiler doğrultusunda S2'de magnetitin Ms değeri daha düşmüş elde edilmiştir.

Azot atmosferi ile çalışıldığında; bazik ajan olarak NaOH (S3) ve NH_4OH (S2) kullanılan sentezler karşılaştırıldığında; sırasıyla S3-10,04 nm S2-80,67 nm kristal boyutun küçük ve doygunluk magnetizasyonunun (S3:60,65 emu/g; S2:51,96 emu/g) yüksek olduğu

görülmektedir. Ms değeri parçacık boyutuyla ters orantılı olarak artmaktadır. İyonik kuvvetin artmasıyla, daha küçük kristal boyutu ve düzgün yapı yanı sıra yüksek doygunluk magnetizasyonu (Ms) elde edilmiştir. Ayrıca S2'de zayıf baz kullanılması nedeniyle S3'e göre kristal boyutu yüksek elde edilmiştir [131].

S3 ve S4'de kristal boyutun yaklaşık aynı olmasına ragmen Ms değerinin azalması ise S4'de bulunan magnetitin küresel yapısının yanında lifli yapılarında olmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.24 b). Ortamın yüksek alkalinitede olması nedeniyle çözeltide fazla miktarda OH^- bulunmasından dolayı lifli, çubuklu yapıların oluştuğu, bunun sonucunda Fe^{+2} iyonları $Fe(OH)_2$ formuna çekirdeklenebildiği literatürde belirtilmektedir. Bu durum doygunluk magnetizasyon (Ms) değerinde düşmeye neden olmaktadır [22,40,128].

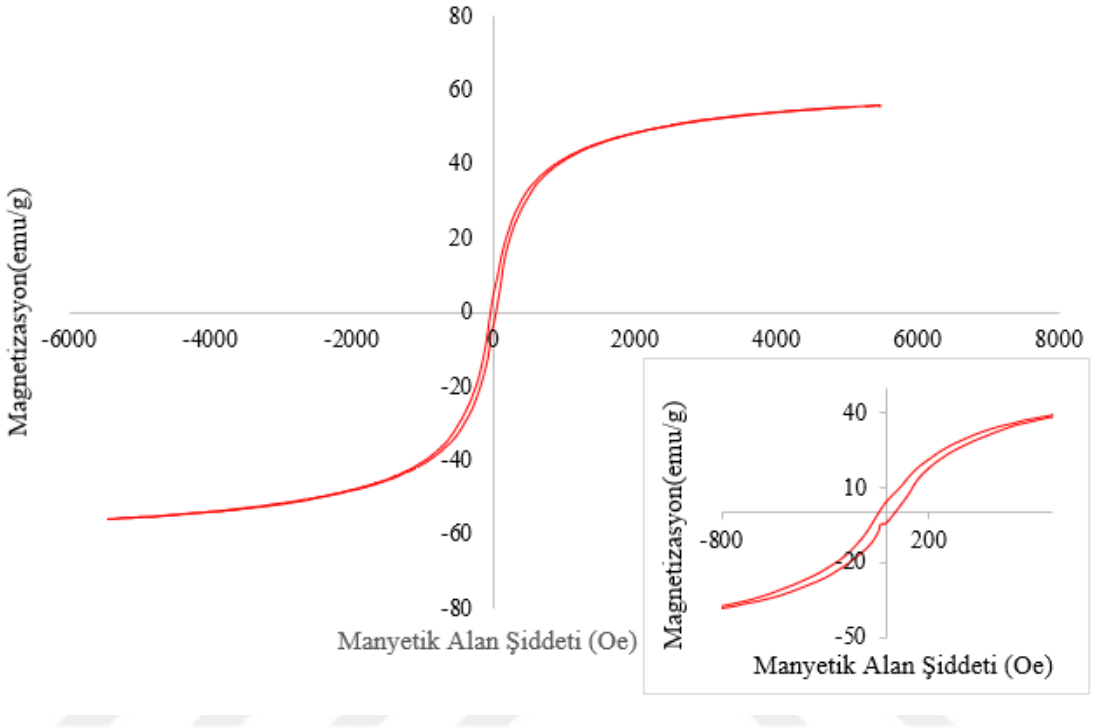
Magnetitin parçacık boyutunun küçülmesiyle Ms'nin azalmasına ilişkin çeşitli açıklamalar yapılmıştır. Etkenlerden biri, kristalit boyutunun azalmasıyla spin düzensizliğinin artmasıyla ilişkili olduğu görülmektedir [115]. Manyetik momentin azaltılmasına yönelik başka bir faktör de magnetit nanoparçacıkları arasındaki dipolar etkileşimin etkisiyle açıklanabilir [121]. Manyetit parçacıklarının düzensiz morfolojisi, yüzey anizotropisinin bir katkısı olarak Ms'nin değerini etkileyebilir [116,117]. Ms'nin daha da azalması, reaksiyon sentezinden sonra magnetitin eksik kristalleşmesine atfedilebilir [110]. Mr/Ms oranının 0,1'den az olması malzemenin süperparamanyetik olduğunun göstergesidir. Aşağıdaki Tablo 4.4 incelendiğinde bu durum açık ve net görülmektedir [132,133].

Tablo 4.4 Sentezlenen magnetitin magnetizasyon verileri ve kristal boyut ile ilişkisi

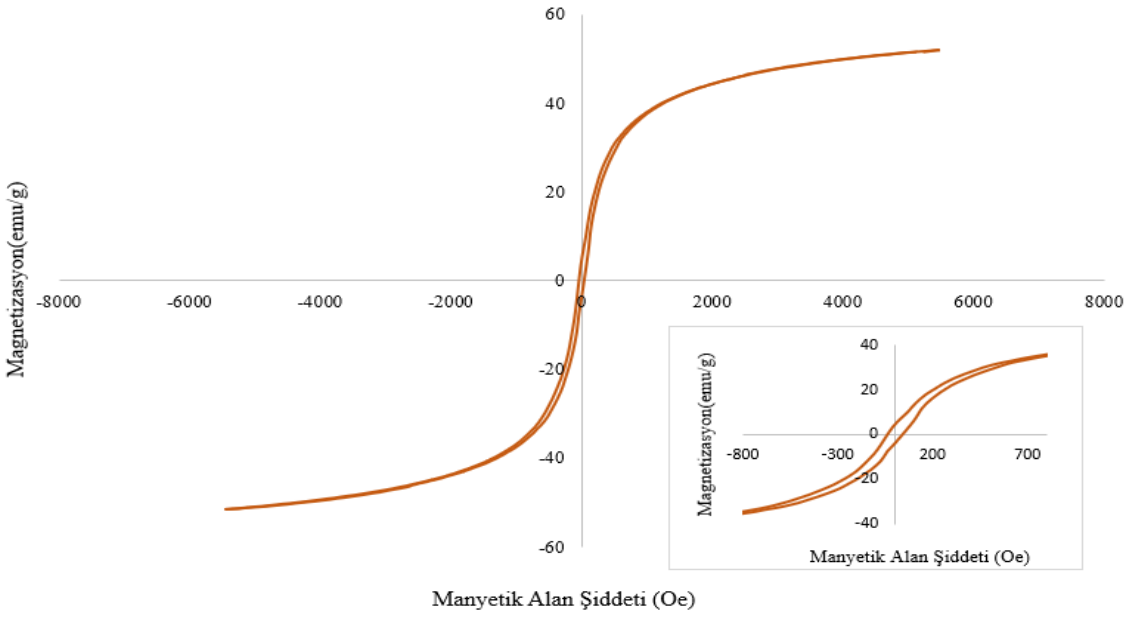
Sentez Koşulları	**Doygunluk Magnetizasyonu *(Saturation Magnetisation)* (Ms)(emu/g)**	**Zorlayıcı Kuvvet *(Coercivity force)* (Hc) (Oe)**	**Kalıntı magnetizasyon (Remanence) (Mr)(emu/g)**	**Mr/Ms**	**Kristal boyutu (nm)**
S1	56,04	37,44	4,38	0,078	123,33
S2	51,96	38,56	4,37	0,084	80,67
S3	60,65	53,57	5,89	0,097	10,04
S4	55,15	50,01	4,41	0,08	10,34

Tablo 4.4 incelendiğinde her dört sentez prosedürü için Ms, Hc, Mr, Mr/Ms arasındaki ilişki yorumlandığında: Hc, mıknatıslanmayı sıfıra indirmek için gereken ters alandır. Kristalit boyutuna bağlıdır; tek alanlı nanopartiküller için zorlayıcılık kristalit boyutuyla

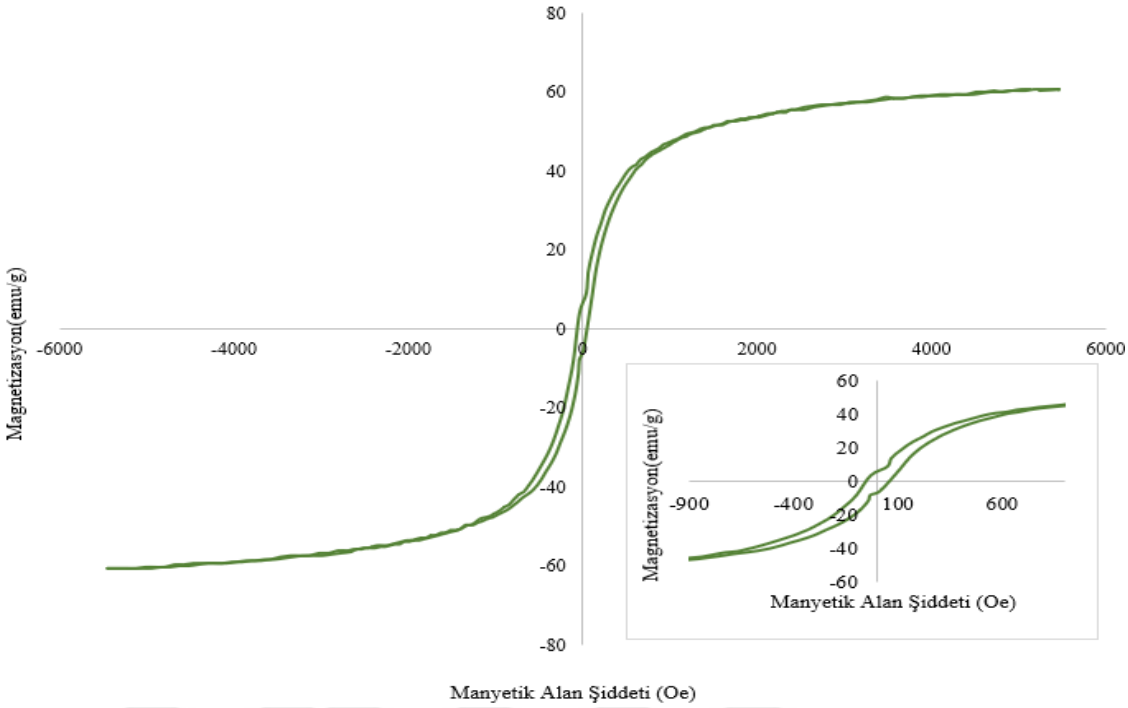
orantılı olarak düşer ve süperparamanyetik rejimde sıfıra yaklaşır [134]. Ancak magnetit söz konusu olduğunda 25-30 nm civarındaki kritik bir boyutun altında, malzemenin zorlayıcılığı boyutla değil, fazın içsel zorlayıcılığıyla ilgili olduğu için değişir. Bu değişiklik yapısal kusurları ve yüzey etkileri ile ilgilidir [135].



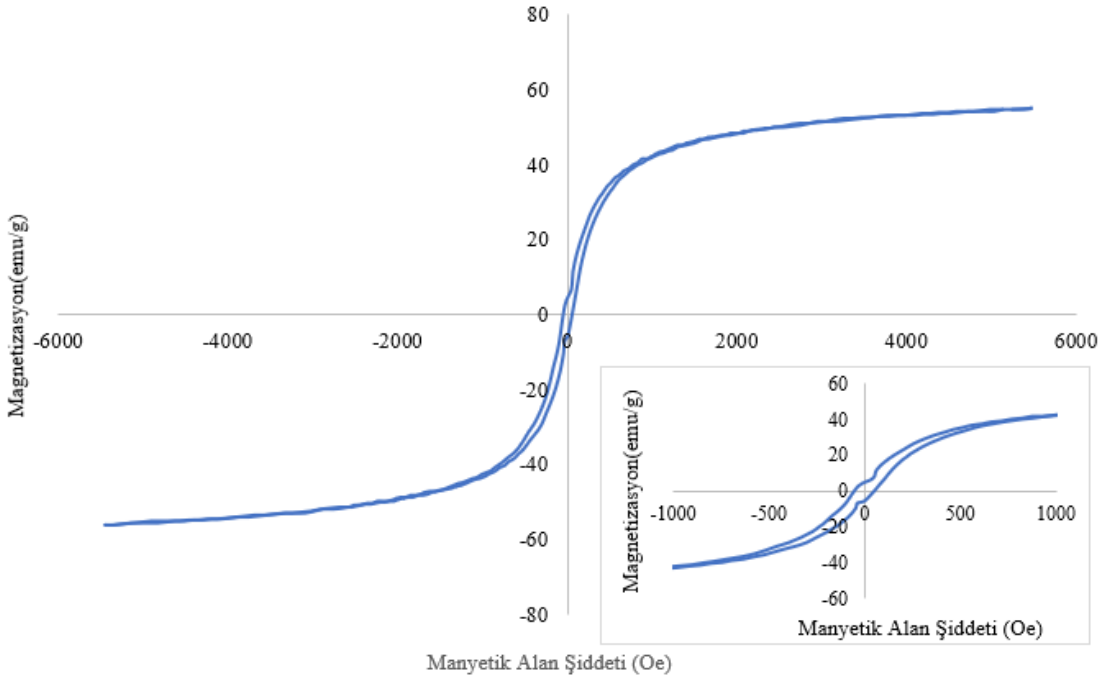
Şekil 4.14 S1 VSM-Magnetizsayon Eğrisi



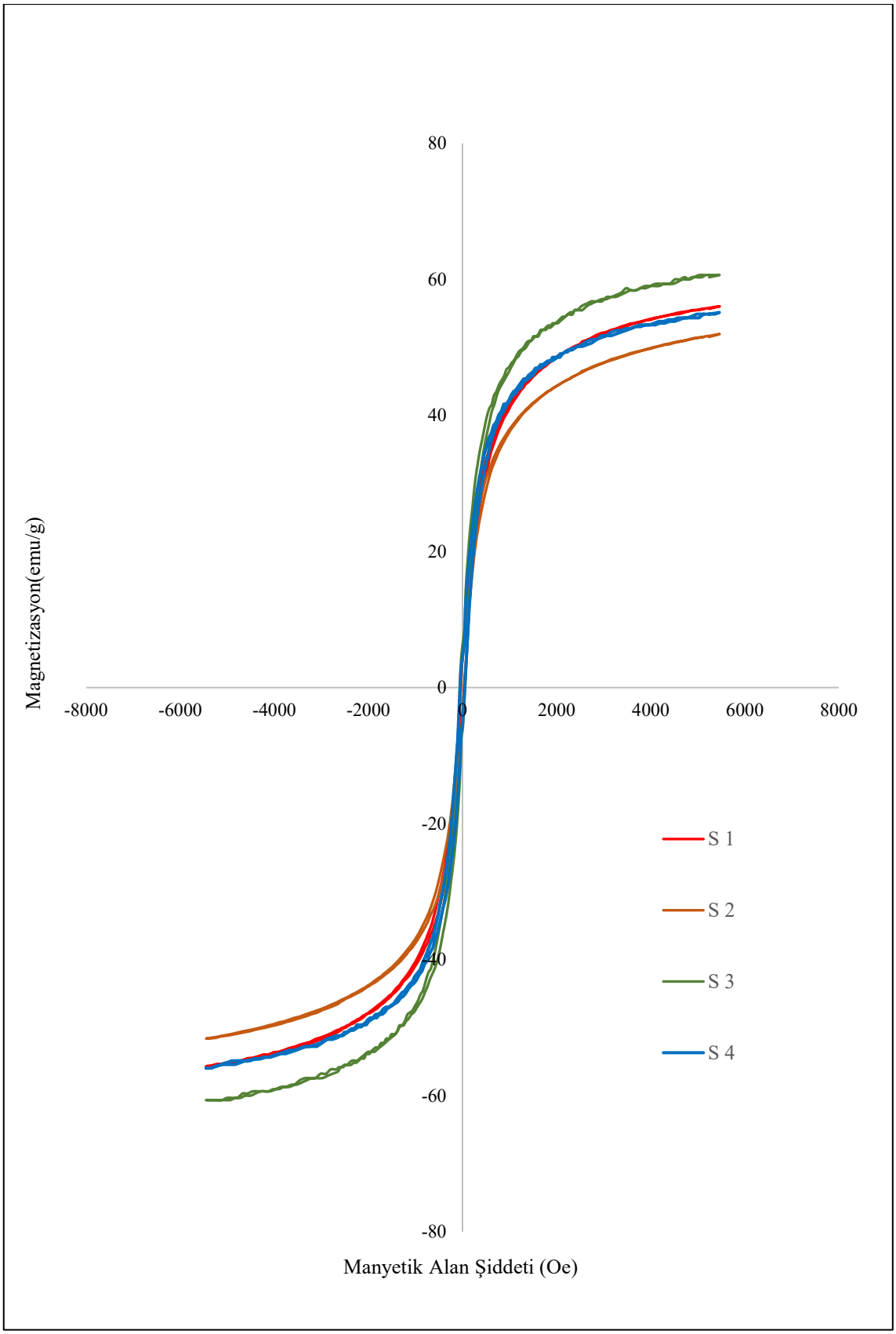
Şekil 4.15 S2 VSM-Magnetizsayon Eğrisi



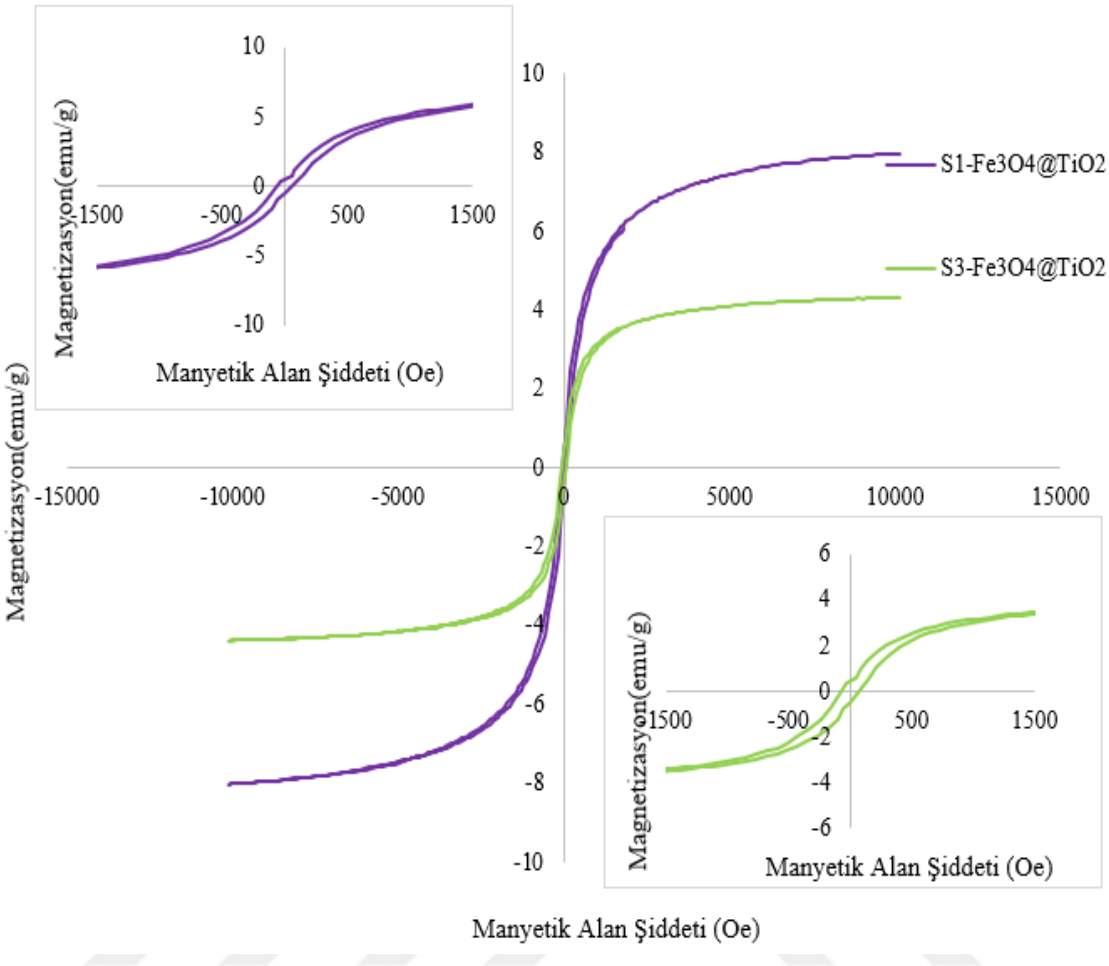
Şekil 4.16 S3 VSM-Magnetizsayon Eğrisi



Şekil 4.17 S4 VSM-Magnetizsayon Eğrisi



Şekil 4.18 Seçilen Dört Sentez Prosedürü Sonucu Elde Edilen NP'lerin Karşılaştırılmalı Magnetizsayon Histerisiz Eğrileri



Şekil 4.19 Fe_3O_4@TiO_2 Kompozit Katalizörlerine Ait Karşılaştırmalı Magnetizasyon Histerisiz Eğrileri

Şekil 4.19'da iki farklı prosedür ile sentezlenmiş Fe_3O_4@TiO_2 kompozit katalizörü için karşılaştırmalı magnetizasyon histerisize eğrileri verilmektedir. Yapılan VSM analiz sonuçlarına göre S1'de elde edilen magnetit (Fe_3O_4) ile modifiye edilmiş TiO_2 katalizörü için doygunluk manyetizasyon 8,0 emu/g, S3'te elde edilen magnetit (Fe_3O_4) ile modifiye edilmiş TiO_2 katalizörü için 4,33 emu/g şeklinde bulunmuştur. Magnetitin TiO_2 ile modifiye edilmesi sonucunda magnetizasyon değeri düşmüştür. Bunun durum Fe_3O_4/TiO_2, oranın 1/3 olarak kullanılmasıyla manyetik momenti söndüren magnetit nanopartikülllerini çevreleyen diyamanyetik kabuğun var olması nedeniyledir. Magnetizasyon değerinin düşmesi beklenen bir sonuçtur [114]. Yapıda serbest Fe_3O_4 olmadığı görülmüştür (Şekil 4.9).

S1-Fe_3O_4@TiO_2 katalizörünün Mr/Ms oranı 0,06 dır. S3-Fe_3O_4@TiO_2 katalizörünün Mr/Ms oranı 0,106 dır. Mr/Ms oranının 0,1 den küçük olması süperparamanyetik

özelliğinde olduğunun göstergesi olduğu literatür ile uyumludur [71,76,82]. Magnetit ve kompozit katalizörün magnetizasyon verileri Tablo 4.5'te özetlenmiştir.

Tablo 4.5 Fe_3O_4@TiO_2 Kompozit Katalizörler ve Fe_3O_4 magnetizasyon verileri

Sentez Koşulları	Doygunluk Magnetizasyonu	Zorlayıcı Kuvvet Hc Oe	Mr	Mr/Ms
S1	56,04	37,44	4,38	0,078
S2	51,96	38,56	4,37	0,084
S3	60,65	53,57	5,89	0,097
S4	55,15	50,01	4,41	0,08
S1-Fe_3O_4@TiO_2	8,00	57,26	0,48	0,06
S3-Fe_3O_4@TiO_2	4,33	72,85	0,46	0,106

4.4 N_2-Adsorpsiyon/Desorpsiyonu (BET) Analizi

Sentezlenen Fe_3O_4'lere yapılan BET analizi sonucu yüzey alanı, gözenek hacmi ve BJH Desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (4V/A)(dpore) sonuçları Tablo 4.6'da verilmektedir. Sırası ile yüzey alanları (S_{BET}) 82,8002 78,5143 69,7306 ve 82,8888; gözenek hacmi ($Vpore_{BJH}$ (cm^3/g)) 0,3327 0,3387 0,2880 ve 0,3353 ile desorpsiyon gözenek çapı ise 15,3812 15,0564 15,2953 ve 14,2708 nm olarak elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde mezogözenekli malzeme sentezlendiği belirlenmiştir [71,76]. S1 ve S2 için daha yüksek yüzey alanı elde edilmiştir. Elde edilen izotermler IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözeneklerin varlığını gösteren tip IV izoteremi ile uyumludur [14,83]. Tip IV adsorpsiyon izotermine göre yüksek bağıl basınçlardaki adsorpsiyon, açık yüzeylerde değil mezogözeneklerde meydana gelmektedir [2]. Basıncın yükselmesi nedeniyle desorpsiyon oluşmakta ve histerizis eğrisinin oluştuğu görülmektedir. Nanopartiküller bağıl basınç P/Po > 0,75 olduğunda H3 tipi histerezis döngüsü sergilemektedir. İzotermlerde bir histerezis döngüsünün varlığı, P/P0 < 1'de mezogözeneklerin tamamen doldurulmasıyla sonuçlanan ikincil kılcal yoğunlaşma işlemi ile ilişkilidir [1]. Şekil 4.20'de sentezlenen Fe_3O_4 N_2 adsorpsiyon izotermleri görülmektedir.

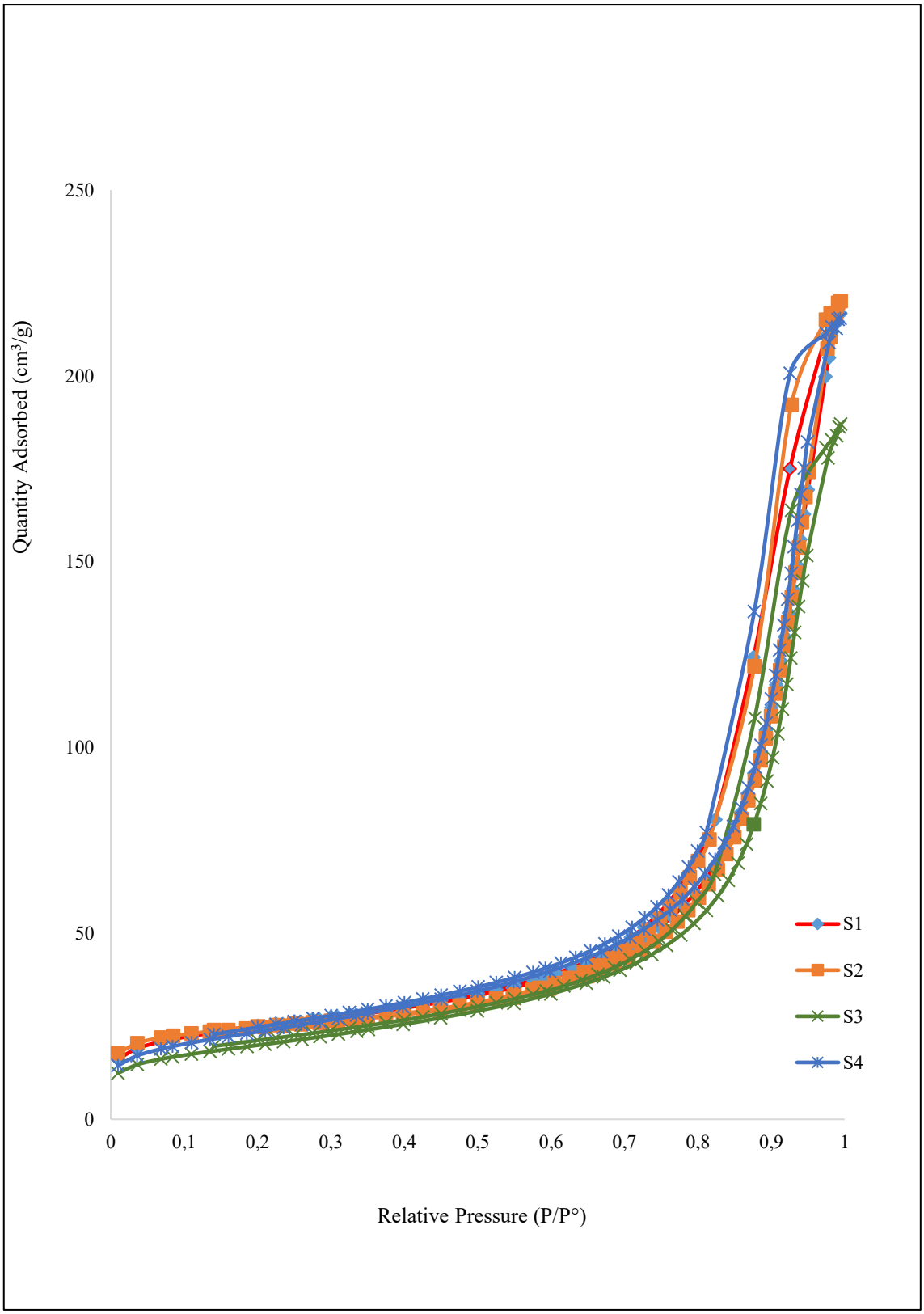
Yüzey alanı üzerinde değişken olarak seçilen sentez atmosferi ve baz çeşidinin S1, S2 ve S4'te baskın etkisi görülmezken, NaOH kullanılan sentezlerde oksidatif ve inert atmosferin oldukça etkili olduğu görülmektedir.

Tablo 4.6 incelendiğinde NaOH ve NH_4OH bazları ile hava atmosferinde çalışıldığında sonuçlar yaklaşık aynıdır. Yani diyebiliriz ki hava atmosferinde çalışıldığında bazın değişitirilmesi sonuçları etkilememiştir.

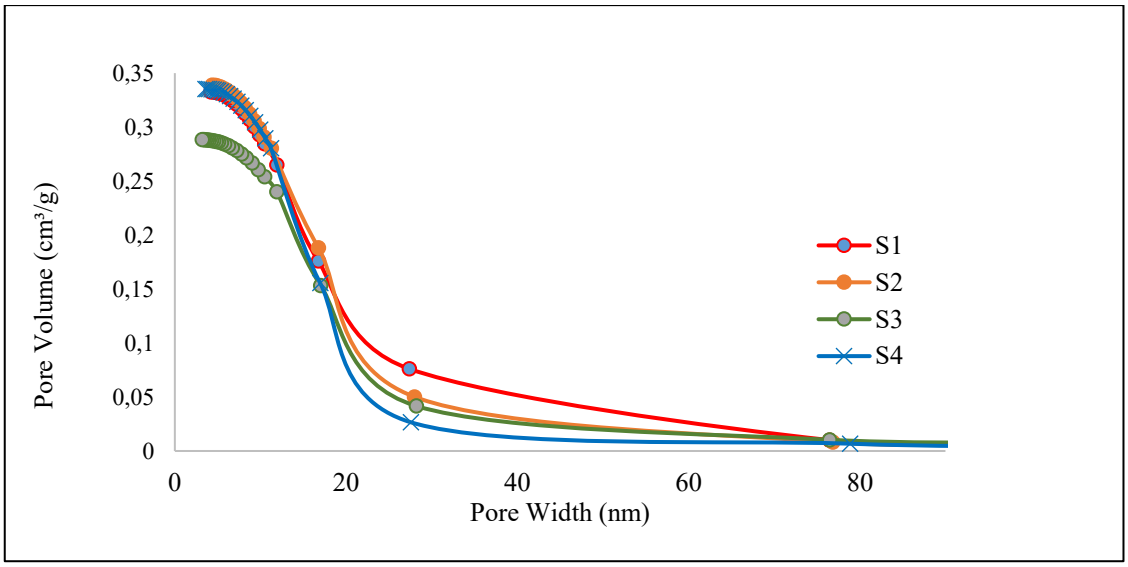
NaOH ve NH_4OH bazları ile azot atmosferinde çalışıldığında ise NH_4OH ile yapılan sentezden daha iyi sonuçlar alındığı görülmektedir. Azot atmosferinde bazın değiştirilmesi ile sentez sonuçlarını değiştirdiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.6 Magnetit için yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı sonuçları

	S_{BET} (m^2/g)	**$V_{pore\,BJH}$ (cm^3/g)**	**$d_{pore\,BJH}$ (nm)**
S1	82.8002	0.3327	15.3812
S2	78.5143	0.3387	15.0564
S3	69.7306	0.2880	15.2953
S4	82.8888	0.3353	14.2708

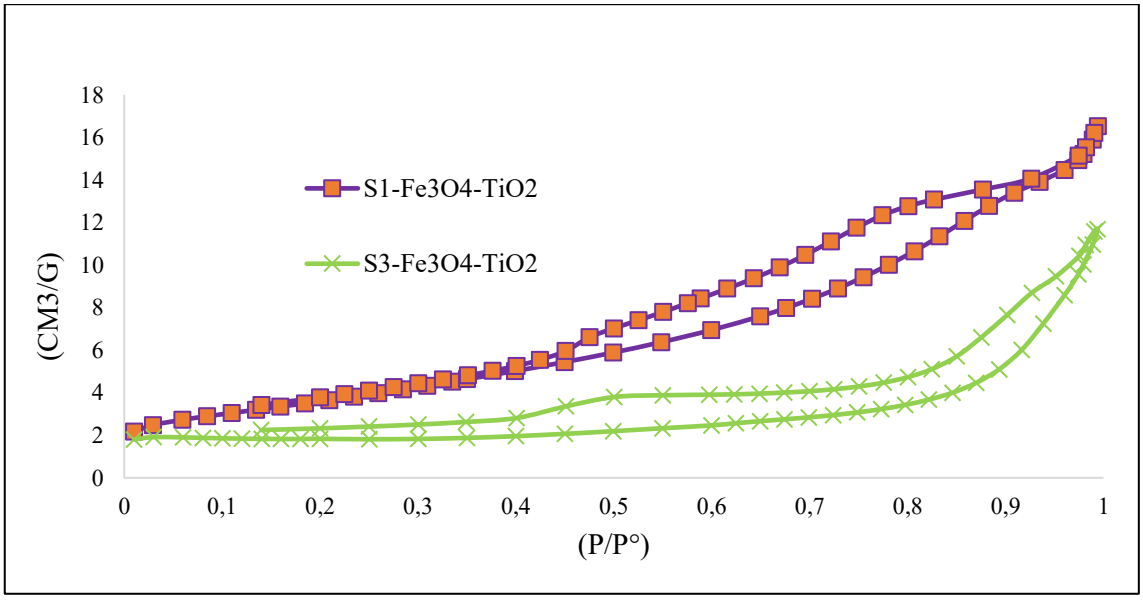


Şekil 4.20 N_2 adsorpsiyon izotermleri (S1, S2, S3, S4)



Şekil 4.21 Magnetitin gözenek boyutu dağılımları grafikleri (S1, S2, S3, S4)

S1 Fe_3O_4@TiO_2 ve S3 Fe_3O_4@TiO_2 katalizörlerine ait N_2 adsorpsiyon izotermleri Şekil 4.22'de görülmektedir. Bu analiz sonucu olarak yüzey alanı, gözenek hacmi ve BJH desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (4V/A)(dpore) Tablo 4.7'de verilmiştir. Bazik ajan olarak NH_4OH (S1) kullanılarak sentezlenen magnetit ve TiO_2 ile çekirdek-kabuk yapısı NaOH (S3) çekirdek-kabuk yapısıyla karşılaştırıldığında S1 kompozit katalizörün yüzey alanı ve gözenek hacminin daha büyük olduğu belirlenmiştir. Yüzey alanlarının Tablo 4.6 da verilen sonuçlara paralel olarak değiştiği Tablo 4.7 de görülmektedir.



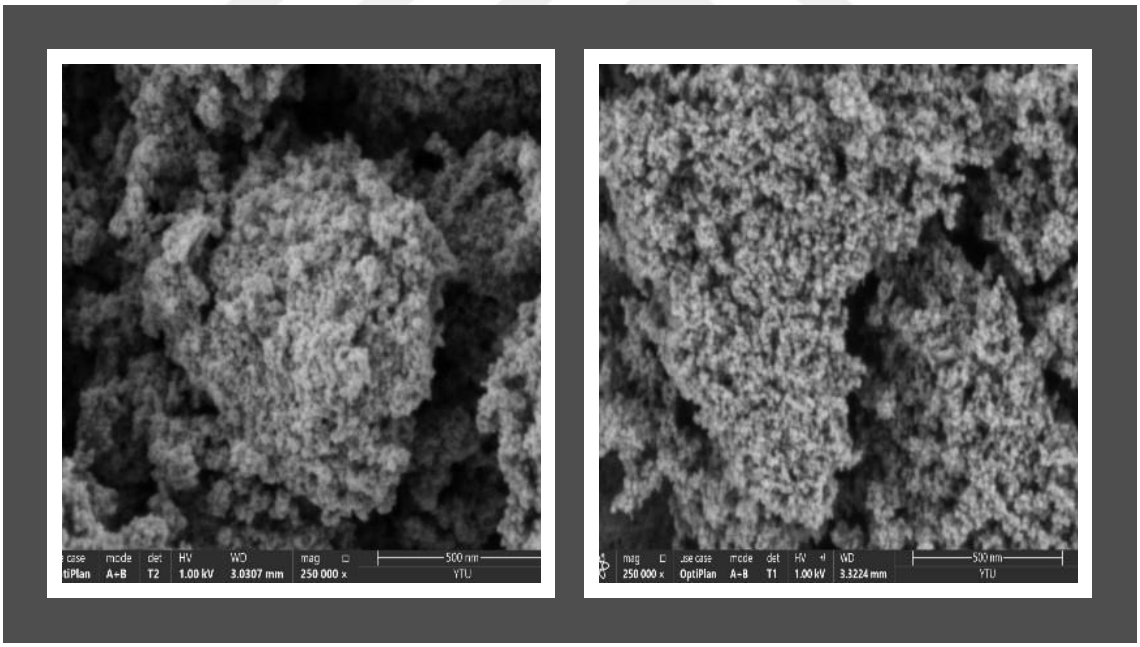
Şekil 4.22 Fe_3O_4@TiO_2 kompozit katalizörünün karşılaştırılmalı N_2 adsorpsiyon izotermleri

Tablo 4.7 Kompozit katalizörler için karşılaştırmalı yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı sonuçları

Kompozit Katalizörler	**S_{BET} (m^2/g)**	**$V_{pore_{BJH}}$ (cm^3/g)**	**$d_{pore_{BJH}}$ (nm)**
S1-Fe_3O_4@TiO_2	13,4076	0,026168	7,0401
S3-Fe_3O_4@TiO_2	5,3953	0,017953	13,3102

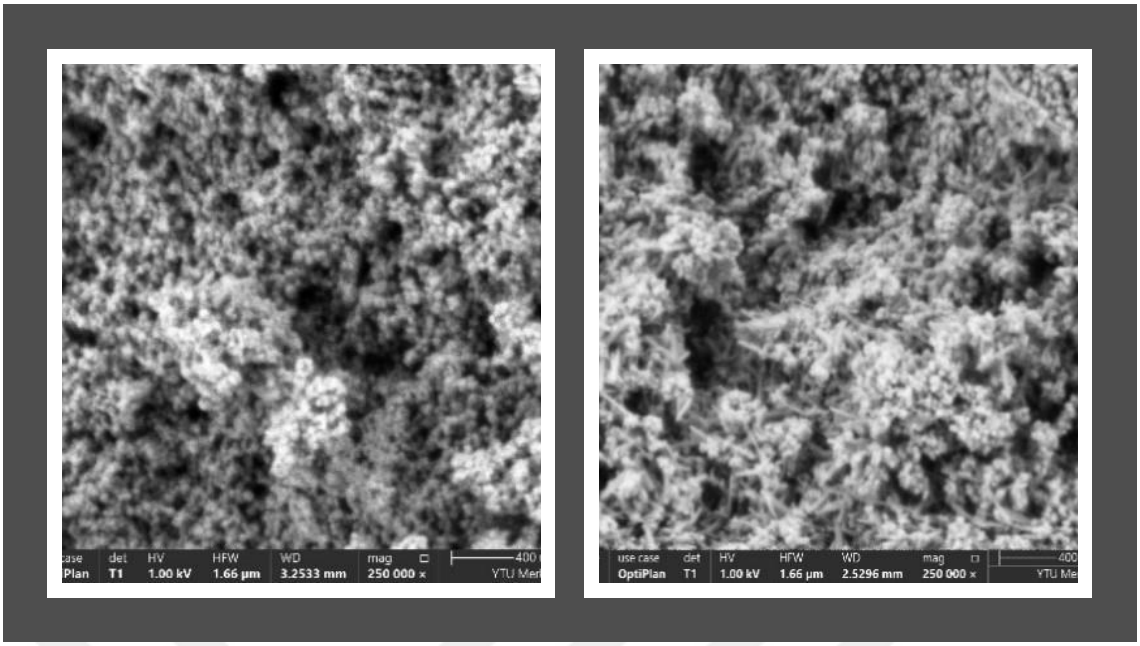
4.5 Yüksek Çözünürlüklü Analitik Elektron Mikroskobu (FE-SEM) Analizi

Sentezlenen Fe_3O_4'lere için 500 nm de FE-SEM analizi ile malzemelerin şekil ve yüzey morfolojisi incelenmiştir. Analiz sonucunda elde edilen görüntüler Şekil 4.23, 4.24 ve 4.25'te verilmektedir.



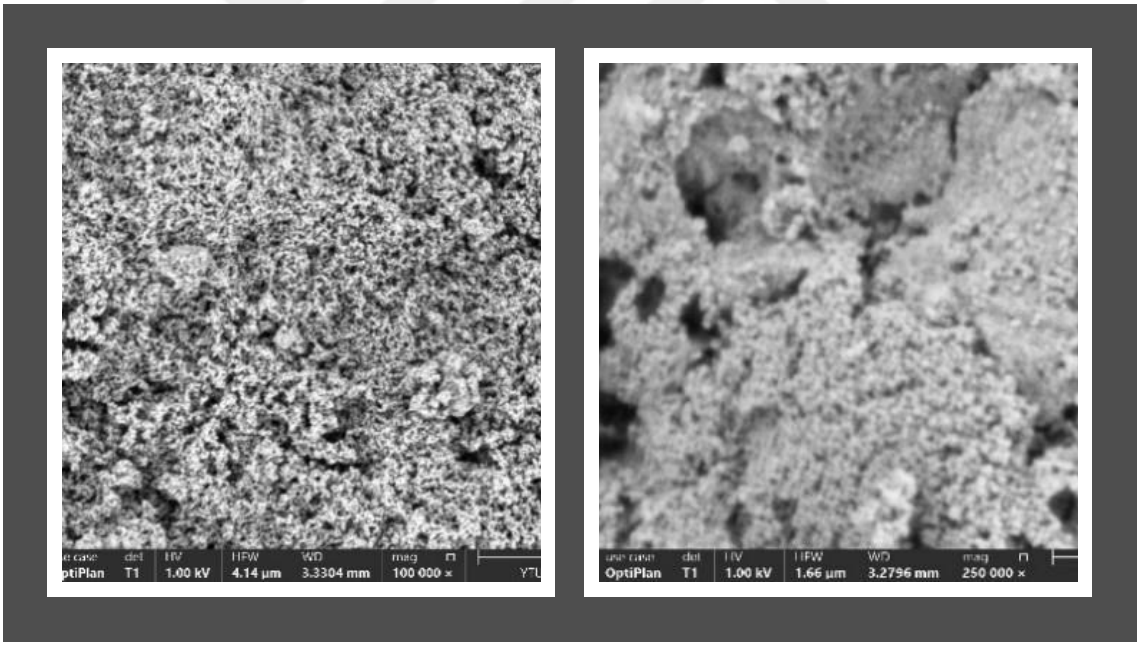
a. S1 **b.** S2

Şekil 4.23 a. S1 **b.** S2 Fe_3O_4'ün FE-SEM görüntüsü



a. S3 **b.** S4

Şekil 4.24 a. S3 **b**. S4 Fe_3O_4 'ün FE-SEM görüntüsü



a. S1-Fe_3O_4@TiO_2 **b.** S3-Fe_3O_4@TiO_2

Şekil 4.25 Fe_3O_4@TiO_2 katalizörülerinin FE-SEM görüntüsü

FE-SEM görüntüleri incelendiğinde tek tip, kübik-küresel formların baskınlığını ve örneklerin tamamının nano boyutta olduğu doğrulanmıştır [8]. Magnetit nanopartiküllerin dış yüzeyinde derin yuvarlak şekilli boşluklara sahip olduğu görülmektedir [75]. Çözünme-yeniden kristalleşme özelliği sebebiyle kübik-küresel şekilli magnetit

parçacıklarının oluşumları tespit edilmiştir. Ferrik (Fe^{+3}) ve ferröz (Fe^{+2}) demir iyonları arasında gerçekleşen bir elektron değişim sürecinden dolayı magnetit parçacıkları küresel yapı göstermektedir [11]. Ayrıca, parçacıklar arası güçlü Van der Waals kuvveti ve Fe_3O_4 nanoparçacıkları arasındaki manyetik çekim nedeniyle, numunelerde bir miktar topaklanma tespit edilmiştir [84,85]. S1 ve S2 kayaç görünümünde küresel magnetit oluşumu ve bir miktar topaklanma gözlemlenmektedir. S3 ve S4 de kullanılan baz değiştirilmesi sonucunda farklı desenler gözlemlenmektedir (Şekil 4.24 a ve Şekil 4.24 b). Hava atmosferinde parçacık büyüme mekanizmalarını kontrol etmek zordur. Bu sebeple kürelerin yanında kübik veya pul gibi farklı geometriler görülebilir [110]. S 4 de kayaç yapısının üzerinde lifli yapılar oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 4.24 b). Topaklanmanın sebebi malzemenin mıknatsılanma özelliğinin çok olmasından kaynaklı olabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca topaklanma olması sebebiyle geniş mezogözenekli aralıkların var olduğu görülmektedir. Hava atmosferinde (S1 ve S4) yapılan sentezin aksine, inert bir ortam (N_2) kullanılması, daha kontrollü bir parçacık geometrisi elde edilmesi hedeflenmiştir (Şekil 4.23 a ve Şekil 4.24 b). İnert bir ortamda gerçekleştirilen S2 ve S3 karşılşatırılmalı incelendiğinde S3'ün daha küçük ve yoğun kristallerinin olduğu görülmektedir (Şekil 4.23 b ve Şekil 4.24 a). Ayrıca, kullanılan bazın hızlı veya yavaş eklenmesi, çekirdek oluşumunu desteklendiğini ve parçacık boyutu ve şeklinin buna bağlı olarak değiştiği literatür bilgisinde mevcuttur [110].

OH iyonlarının daha yüksek konsantrasyonunun, oktahedral yapıların büyümesi için daha uygun olduğunu literatür bilgisinde bulumuştur [113]. Ayrıca çözücüdeki hidroksil gruplarının sayısı MNP'lerin kristal büyüme hızlarını kontrol eder. S2 de S1'den farklı olarak 2853-2923 cm^{-1}'de hidrojen bağlarını temsil eden O-H grubuna bağlı grup nedeniyle kristal büyüklüklerinde 120 nm'den 80 nm'ye düştüğü görülmektedir (Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Tablo 4.3). Ancak bazik ajan olarak NaOH kullanıldığı S3 ve S4 prosedürleri karşılaştırıldığında S4'teki kristal büyüklüğü üzerinde sentez atmosferinin etkisi tespit edilmiştir (Tablo 4.3). S4'te (Şekil 4.13) görüldüğü gibi 2350 cm^{-1} bulunan pikin varlığı OH iyonlarının ve küresel-lifli formda yapılar oluşması ile ilgili olduğu FE-SEM analizi (Şekil 4.24 b) ile doğrulamaktır. Genel olarak, hidroksil gruplarının sayısı arttıkça, çözücü ile kristal arasındaki viskozite artacaktır ve bu da magnetitin birim hücresinin küresel ve çubuk şeklinde olmasına ve kristal büyümenin azalmasına neden olmaktadır [130]. Bu nedenle, MNP kristallerinin boyut dağılımının modüle edilmesi, çözücüdeki hidroksil gruplarının sayısı değiştirilerek gerçekleştirilebilir.

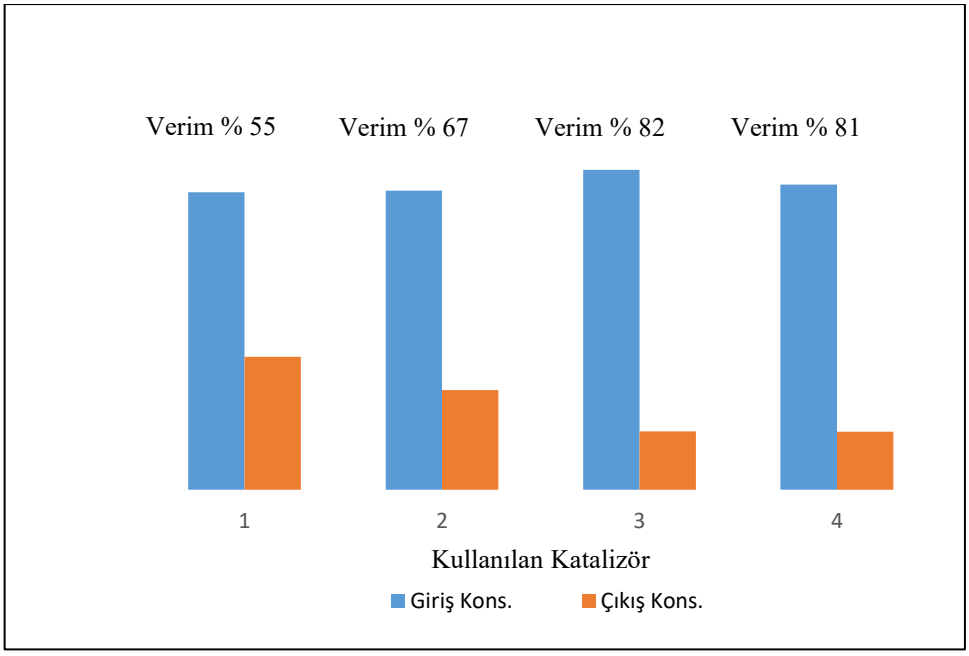
Şekil 4.25 a'da hava atmosferinde NH_4OH bazı kullanılarak sentezlenen $Fe_3O_4@TiO_2$ katalizörü FE-SEM görüntüsü ve azot atmosferinde NaOH bazı kullanılarak sentezlenen $Fe_3O_4@TiO_2$ katalizörü FE-SEM görüntüsü görülmektedir. Katalizörlerin kayaç görünümünde olduğu küresel yapıların azaldığı bazı bölgelerinde boşlukların olduğu görülmektedir. Tablo 4.7'ye bakıldığında S1-$Fe_3O_4@TiO_2$'nin S3-$Fe_3O_4@TiO_2$'e göre yüzey alanının ve por hacminin büyük por çapının ise küçük olması sonucu FE-SEM görüntüleri ile örtüşmektedir.

4.6 UV-VIS Spektrofotometre Analizi

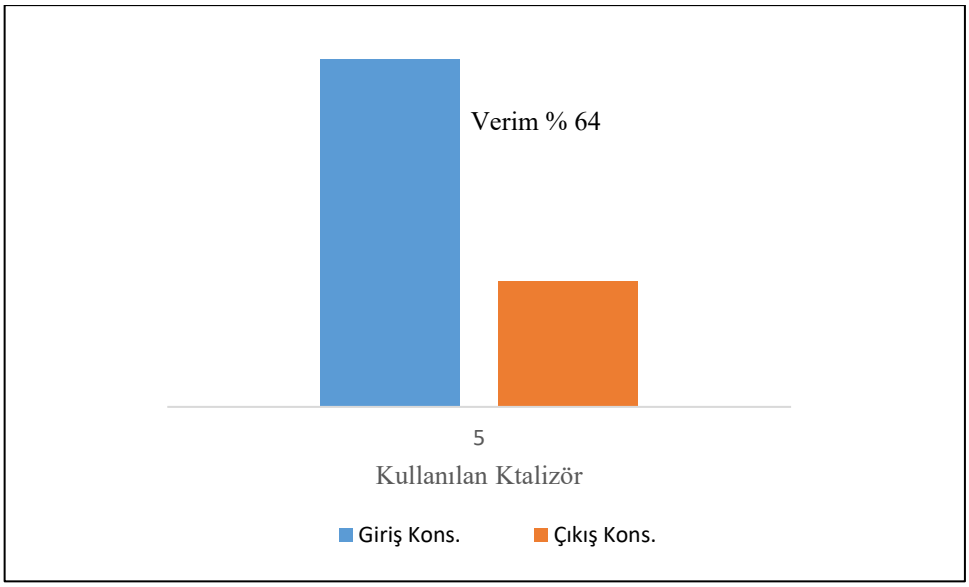
BR 18 ve Kafein içeren model atık suların sonokatalitik bozunma denemelerinde daha önce Tablo 4.8'de verilen adlandırmalar kullanılarak incelenmiştir.

Tablo 4.8 Bozunma denemeleri katalizör ve oksidant içerikleri

Deney No	Kirlilik	Katalizör
1	BR 18	S1-$Fe_3O_4@TiO_2$
2	BR 18	S1-$Fe_3O_4@TiO_2$ + H_2O_2
3	BR 18	S3-$Fe_3O_4@TiO_2$
4	BR 18	S3-$Fe_3O_4@TiO_2$ + H_2O_2
5	Kafein	S3-$Fe_3O_4@TiO_2$



Şekil 4.26 BR 18 için giriş ve çıkış absorbansları değişimi



Şekil 4.27 Kafein için giriş ve çıkış absorbans değişimi

Sonuçlara bakacak olursak, S1-Fe_3O_4@TiO_2 kompozit katalizöründe H_2O_2 ilavesi olmadığı halde Br 18'i %55 oranında verim ile bozunmaya uğratmıştır. H_2O_2 ilavesi ile verim %67 oranına yükselmektedir. S3-Fe_3O_4@TiO_2 kompozit katalizöründe H_2O_2 ilavesi olmadığı halde %82 oranında verim ile bozunma elde edilirken H_2O_2 ilavesi ile bozunma veriminde herhangi bir değişme (%81) kaydedilmemiştir. Bu sonuçlara göre, her iki Fe_3O_4@TiO_2 kompozit katalizörünün de BR 18 için çalışıp iyi sonuçlar verdiği yorumunu getirebiliriz.

Kafein için S3-Fe_3O_4@TiO_2 kompozit katalizörlerin performansında da olumlu sonuç vermiştir ve verim %64 olduğu görülmektedir.

5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, TiO_2 temelli magnetit ile modifiye edilmiş mezo gözenekli kompozit katalitik malzeme sentezlenmiştir. Magnetit (Fe_3O_4) demirin hem indirgenmiş hem de oksitlenmiş parçacıklarını içeren ve çeşitli uygulamalar için eşsiz fizikokimyasal özellikler sağlayan organik ve inorganik sentez yöntemleri ile üretilebilmektedir.

Çalışmanın ilk aşamasında Fe_3O_4 birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak pH değeri 11'de, oda sıcaklığında ve Fe^{+2}/Fe^{+3} oranın 1/2 olacak şekilde dört farklı sentez koşulunda sentezlenmiştir. Magnetit sentezinde; sentez atmosferi (oksidatif-inert) ve bazik ajan türünün değişiminin (NH_4OH-NaOH) etkileri detaylı olarak incelenmiştir.

Dört sentezde de siyah renkli çökeleklerin oluşmasından ve XRD, FT-IR analiz sonuçlarına göre elde edilen piklerin magnetitin literatür bilgileri ile örtüşmekte olduğu görülmektedir.

FE-SEM analiz sonuçları; S1, S2, S3 ve S4 tipik kübik ters spinel yapıda Fe_3O_4 ün iyi bir kristalize yapısını gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Magnetit sentezlerinde S1 ve S2'de ortam şartlarının etkisi NH_4OH bazı kullanımı ile açıkça görülmektedir. Hava atmosferinde çalışılan sentezde (S1), azot atmosferindekine (S2) göre daha küçük boyutlu magnetit oluşumu görülmektedir. Hava atmosferinde kısa patlamalı ve çekirdek büyümelerinin yavaş ve kontrollü yapılamamasından kaynaklı S2'de daha küçük kristalit elde edilmiştir. İnert ortam sayesinde Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı korunduğu bilindiği için azot ile sentezler yapılmıştır.

S3 ve S4'te ortam etkisinin kristalit boyutunu etkilemediği ve kullanılan kuvvetli bazın daha etken olduğu açıkça görülmektedir. S2 ve S3 kıyaslandığında ise inert azot ortamında kullanılan bazın önemi belirgin şekilde ortaya çıkmaktadır. Yine S1 ve S4 kıyaslandığında ise hava atmosferinde farklı kullanılan bazların etkisi görülmektedir. Bu durumda, NaOH bazı NH_4OH bazına göre kristalitit boyutunda daha etkili sonuçlar verdiği görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında, NH_4OH bazı kullanarak hava atmosferinde sentezlenen magnetit ve NaOH bazı kullanılarak azot ortamında

sentezlenen magnetitin yüzey alalarının daha büyük olduğunu kristalit yapılarının daha büyük olduğu BET analizi ile belirlenmiştir.

Magnetit nanopartiküllerin varlığı, Fe-O bağının parmak izi bölgesindeki piklerin varlığı ile doğrulanmıştır FT-IR sonuçlarına göre yapıda OH fonksiyonel grupları bulunmaktadır. Hemen hemen tüm sentezler için sonuçlar aynıdır. Ancak S4 için 2350 cm^{-1} yine OH grubuna atfedilmektedir.

Tüm sentezlenen Fe_3O_4 için süperparamanyatik özelliklerde ve ters spinel yapıya sahip nano boyutlarda olduğunu ve literatür ile uyumlu magnetizasyon sonuçlarında olduğunu söylenebilir Sadece S4'te NaOH bazının etkisi ile hava atmosferinde parçacık büyüme adımlarını kontrol etmek zor olduğu için yapıda kübik küresel nanopartiküller yanında lifli geometrik şekillerin var olduğu görülmektedir.

Doygunluk magnetizasyon değerininin oldukça yüksek olduğunu yapılan VSM analizi ile doğrulanmıştır. Bu özelliğinin güçlü olması, magnetit nanopartiküllerin manyetik ayırma işleminde başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Doygunluk magnetizasyonun nanopartükül boyutu ile doğru orantılı olarak değiştiğini ve literatür bilgisi ile uyumu tespit edilmiştir. Ayrıca parçacığın yüzeyindeki düzensiz oluşumlar ve çekirdek dönüşlerinin manyetik alan yönü boyunca hizalanamsının engellenmesinden dolayı küçük boyutlardaki magnetit nanopartiküllerde doygunluk magnetizasyonu azalır. Baz olarak NaOH kullanılmış sentezlerde (S3 ve S4) kristal boyutunun küçülmesine rağmen Ms değerinin yüksek olduğunu görmekteyiz. Bunun sebebi ise iyonik kuvvetin artmasıyla daha düzenli ve kontrollü çekirdeklenme sağlanmış olmasındandır. S4'te nispeten az olması küresel partiküllerin yanında lifli yapıların bulunmasında kaynaklanmaktadır.

N_2-Adsorpsiyon/Desorpsiyonu (BET) Analizine göre; NaOH ve NH_4OH bazları ile hava atmosferinde çalışıldığında sonuçlar yaklaşık aynı elde edilmiştir. Yani diyebiliriz ki hava atmosferinde çalışıldığında bazın değiştirilmesi sonuçları etkilememektedir. NaOH ve NH_4OH bazları ile azot atmosferinde çalışıldığında ise NH_4OH ile yapılan sentezde daha iyi sonuçlar alındığı görülmektedir. Azot atmosferinde bazın değiştirilmesi ile sentez sonuçları iyi yönde etkilenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında TiO_2 yarı iletkeninin sol-jel yöntemi ile sentezi başarılı şekilde yapılmıştır. En iyi sonuçların bulunduğu Fe_3O_4 ile TiO_2 core-shell yapısı oluşturulmuştur. Mezo gözenekli Fe_3O_4@TiO_2 katalizörünün karakterizasyon analizleri yapılarak incelenmiştir. FE-SEM görüntülerine göre çekirdek-kabuk yapısındaki

katalizörlerin kübik düzlemde ters spinel yapıda ve küresel olduğunu görülmektedir. TiO_2/Fe_3O_4 oranından kaynaklı mıknatıslanma özelliğinin düşmüş olmasına rağmen halen var olduğu ve yapıda TiO_2 ve Fe_3O_4'ün bulunduğu iyi bir kristal özellikli mezogözenekli kompozit katalizör olduğu görülmüştür.

Bu tez kapsamında katalizör performansı ses dalgaları (ultrason işlemi olarak adlandırılır) ile aktif hale getirilerek incelemiştir. Sonofotokatalitik bozunma yöntemi kullanılarak, $Fe_3O_4@TiO_2$ katalizörü ile BR 18 ve kafein içeren model atık suların arıtımı incelenmiştir. $Fe_3O_4@TiO_2$ katalizörü BR 18 ve kafein için iyi tepki verdiği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKÇA

[1] E. Mahmoudi and M.A. Behnajady, "Synthesis of Fe_3O_4@NiO core-shell nanocompaosite by the precipitation method and investigation of Cr(VI) adsorption efficiency'', Colloid Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 538, pp. 287-296, 2018, doi:10.1016/j. colsurfa.2017.11.020.

[2] Ali Bilgic & Aysel Cimen, "Synthesis, characterisation, adsorption studies and comparison of superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION) with three different amine groups functionalised with BODIPY for the removal of Cr (VI) metal ions from aqueous solutions'', International Journal of Environmental Analytical Chemistry, vol. 103, pp. 1866-1891, 2021, doi: 10.1080/03067319.2021.1884240.

[3] Andreas Bogen Kristiansen, Nathan Church, Seniz Ucar, "Investigation of magnetite particle characteristics in relation to crystallization pathways'', Powder Technology, vol. 415, 2023, https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.118145.

[4] M.A. Barakat, "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater'', Arabian Journal of Chemistry, 2010, doi: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019.

[5] Attarad Ali1, Hira Zafar, Muhammad Zia, Ihsan ul Haq, Abdul Rehman Phull, Joham Sarfraz Ali, Altaf Hussain, "Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles'', Nanotechnology Science and Applications, vol. 9, pp. 46-67, 2016, doi:10.2147/NSA.S99986.

[6] Rasha A. Al-husseiny, Shahlaa E. Ebrahim, "Effective Removal of Methylene Blue from Wastewater Using Magnetite/Geopolymer Composite: Synthesis, Characterization and Column Adsorption Study'', Inorganic Chemistry Communications, vol. 139, 2022, https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109318.

[7] Gopika M. Nair, T. Sajini, Beena Mathew, "Advanced green approaches for metal and metal oxide nanoparticles synthesis and their environmental applications",Elseiver, Talanta Open, vol. 5, 2022, https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100080.

[8] Is Fatimah, Eka Zunita Pratiwi, Wiyogo Prio Wicaksono, "Synthesis of magnetic nanoparticles using Parkia speciosa Hassk pod extract and photocatalytic activity for Bromophenol blue degradation'', The Egyptian Journal of Aquatic Research, vol. 46, pp. 35-40, 2020, https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.01.001.

[9] Fatemeh Azadi, Ayoub Karimi-Jashni, Mohammad Mahdi Zerafat, "Green synthesis and optimization of nano-magnetite using Persicaria bistorta root extract and its application for rosewater distillation wastewater treatment'', Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 165, pp. 467–475, 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.09.032.

[10] Amir Sheikhmohammadi, Esrafil Asgari, Heshmatollah Nourmoradi, Mehran Mohammadian Fazli, Mojtaba Yeganeh, "Ultrasound-assisted decomposition of metronidazole by synthesized TiO_2/Fe_3O_4 nanocatalyst: Influencing factors and mechanisms", Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 9, 2021, https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105844.

[11] Mostafa Mabrouk, Rasha M. Abd El-Wahab, Hanan H. Beherei, Mohamed M. Selim, Diganta B. Das, "Multifunctional magnetite nanoparticles for drug delivery:

Preparation, characterisation, antibacterial properties and drug release kinetics'', International Journal of Pharmaceutics, vol. 587, 2020, doi: 10.1016/j.ijpharm.2020.119658.

[12] A. Kumar Subramani, P. Rani, Pei-Hua Wang, Boe-Yann Chen, S. Mohan, Chang-Tang Chang, "Performance assessment of the combined treatment for oxytetracycline antibiotics removal by sonocatalysis and degradation using Pseudomonas aeruginosa'', Journal of Environmental Chem Engineering, vol. 7, 2019, https://doi.org/10.1016/j. jece.2019.103215.

[13] M.S. Nas, "$AgFe_2O_4$/MWCNT nanoparticles as novel catalyst combined adsorptionsonocatalytic for the degradation of methylene blue under ultrasonic irradiation'', Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 9, 2021, doi:10.1016/j.jece.2021.105207.

[14] Hossein Abdollahzadeh, Mehdi Fazlzadeh, Shirin Afshin, Hossein Arfaeinia, Abolfazl Feizizadeh, Yousef Poureshgh, Yousef Rashtbari, "Efficiency of activated carbon prepared from scrap tires magnetized by Fe_3O_4 nanoparticles: characterisation and its application for removal of reactive blue19 from aquatic solutions'', International Journal of Environmental Analytical Chemistry, vol. 102, pp. 1911-1925, 2022, doi:10.1080/03067319.2020.1745199.

[15] Jian Sun, Shaofeng Li, Zhilin Ran, Yingxue Xiang, "Preparation of Fe_3O_4@TiO_2 blended PVDF membrane by magnetic coagulation bath and its permeability and pollution resistance", Elseiver, Journal of Materials Research and Technology, vol. 9 (3), pp. 4951–4967, 2020, doi:10.1016/j.jmrt.2020.03.014.

[16] T.V. Gerasimova, O.L. Evdokimova (Galkina), A.S. Kraev, V.K. Ivanov, A.V. Agafonov, "Micro-mesoporous anatase TiO_2 nanorods with high specific surface area possessing enhanced adsorption ability and photocatalytic activity'', Microporous and Mesoporous Materials, vol.235, pp. 185-194, 2016, doi:10.1016/j.micromeso.2016.08.015.

[17] Xingye An, Dong Cheng, Lei Dai, Baobin Wang, Helen Julissa Ocampo, Joseph Nasrallah, Xu Jia, Jijun Zou, Yunduo Longb, Yonghao Ni, "Synthesis of nano-fibrillated cellulose/magnetite/titanium dioxide (NFC@Fe_3O_4@TNP) nanocomposites and their application in thephotocatalytic hydrogen generation'', Applied Catalysis B: Environmental, vol. 206, pp. 53-64, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.01.021.

[18] Lokesh Srinath Ganapathe, Mohd Ambri Mohamed, Rozan Mohamad Yunus and Dilla Duryha Berhanuddin, "Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles in Biomedical Application: From Synthesis to Surface Functionalisation'', Journals of Magnet to Chemistry, vol. 6, pp. 68, 2020; doi: 10.3390/magnetochemistry6040068.

[19] Donya Ramimoghadam, Samira Bagheri, S. Bee Abd Hamid, "Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles'', Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 368, pp. 207-229, 2014 doi: 10.1016/j.jmmm.2014.05.015.

[20] A.P.A. Faiyas, "Dependence of Handsurfactant effect in the synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles andits properties'', Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 322(4), pp. 400-404, 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2009.09.064.

[21] B. Kakavandi, N. Bahari, R. Rezaei Kalantary, E. Dehghani Fard, "Enhanced sono-photocatalysis of tetracycline antibiotic using TiO_2 decorated on magnetic activated

carbon (MAC@ T) coupled with US and UV: A new hybrid system'', Ultrasonics-Sonochemistry, vol. 55, pp. 75-85, 2019, doi:10.1016/j.ultsonch.2019.02.026.

[22] S. Nikolaou, J. Vakros, E. Diamadopoulos, D. Mantzavinos, "Sonochemical degradation of propylparaben in the presence of agro-industrial biochar'', Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 8, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104010.

[23] R. Das, M. Bhaumik, S. Giri, A. Maity, "Sonocatalytic rapid degradation of Congo red dye from aqueous solution using magnetic Fe^0/polyaniline nanofibers'', Ultrasonics- Sonochemistry, vol. 37, pp. 600-613, 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.02.022.

[24] Y. Areerob, J.Y. Cho, W.K. Jang, W.-C. Oh, "Enhanced sonocatalytic degradation of organic dyes from aqueous solutions by novel synthesis of mesoporous Fe_3O_4-graphene/ZnO@SiO_2 nanocomposites'', Ultrasonic Sonochemistry, vol. 41, pp. 267–278, 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.09.034.

[25] A. Khataee, A. Khataee, S. Karaca, C. Karaca, P. Gholami, "Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO_2 nanoparticles on montmorillonite'', Ultrasonic Sonochemistry, vol. 35, pp. 251–262, 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.09.027.

[26] S. Dehghan, B. Kakavandi, R.R. Kalantary, "Heterogeneous sonocatalytic degradation of amoxicillin using ZnO@Fe_3O_4 magnetic nanocomposite: influential factors, reusability and mechanisms'', Journal of Molecular Liquids, vol 264, pp. 98–109, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.05.020.

[27] A. Zanias, Z. Frontistis, J. Vakros, O.S. Arvaniti, R.S. Ribeiro, A.M. Silva, J.L. Faria, H.T. Gomes, D. Mantzavinos, "Degradation of methylparaben by sonocatalysis using a Co–Fe magnetic carbon xerogel'', Ultrasonic Sonochemistry, vol. 64, 2020, doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105045.

[28] M. Farzadkia, E. Bazrafshan, A. Esrafili, J.-K. Yang, M. Shirzad-Siboni, Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO_2 nanoparticles, Jornal of Environmental Health Science Engineering, vol. 13, pp. 35, 2015, doi: 10.1186/s40201-015-0194-y.

[29] Hermann, J. M.; M. N. Mozzanega and P. Pichat, "Oxidation of oxalic Acid in Aqueous Suspensions of Semiconductors Illuminated with UV or Visible Light'', Journal of Photochemstry, vol.22, pp. 333-343, 1983.

[30] A. Buthiyappan, A.R.A. Aziz, W.M.A.W. Daud, Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents, Rev. Chemical Engineering, vol. 32, pp. 1–47, 2015, doi: 10.1515/revce-2015-0034.

[31] A. Khataee, B. Kayan, P. Gholami, D. Kalderis, S. Akay, "Sonocatalytic degradation of an anthraquinone dye using TiO_2-biochar nanocomposite'', Ultrasonic Sonochemstry, vol. 39, pp.120–128, 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.04.018.

[32] J. Wang, R. Zhuan, "Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: an overview'', Science of The Total Environmental, vol. 701, 2020, doi:10.1016/j. scitotenv.2019.135023.

[33] H.U. Lee, G. Lee, J.C. Park, Y.-C. Lee, S.M. Lee, B. Son, S.Y. Park, C. Kim, S. Lee, S.C. Lee, "Efficient visible-light responsive TiO_2 nanoparticles incorporated

magnetic carbon photocatalysts'', Journal of Chemical Engineering, vol. 240, pp. 91–98, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.11.054.

[34] Özkan Açışlı, "Farklı Miktarlarda Demir İçeren Doğal Hematit, Siderit ve Magnetit Minarellerini Kullanarak Adsorpsiyon, Fenton ve Foto-Fenton Benzeri Proseslerle Asit Mavisi 185 Bpyar Maddesinin Giderim Etkinliğinin Karşılaştırılması'', Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 15, pp. 199-209, 2019, doi: 10.31590/ejosat.524132.

[35] J.F. Guayaquil-Sosaa, Benito Serrano-Rosalesc, P.J. Valadés-Pelayob, H. de Lasaa, "Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO_2 doped with Pt'', Applied Catalysis B Environmental, vol. 211, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.04.029.

[36] Xiangwei Tang, Rongdi Tang, Sheng Xiong, Jiangfu Zheng, Ling Li, Zhanpeng Zhou, Daoxin Gong, Yaocheng Deng ∗,Long Su, Chanjuan Liao, "Application of natural minerals in photocatalytic degradation of organic pollutants: A review'', Science of Total Environmental, vol. 812, 2022 doi:10.1016/j.scitotenv.2021.152434.

[37] H. Kisch, "What is Photocatalysis? Photochemistry'', Photocatalysis Fundemantals and Applications, edited by N. Serpone, E. Pelizzetri, J. Wiley & Son, New York, Ch 1, pp. 1-8, 1989.

[38] Burak Baykal, "Fonksiyonlaştırışmıı Nano TiO_2 Sentezi ve Fotokatalitik Uygulamaları'', Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Ankara Üniversitesi, 2015.

[39] An-Chun Chu, Rama Shanker Sahu, Tzu-Ho Chou, Yang-hsin Shih, "Magnetic Fe_3O_4@TiO_2 nanocomposites to degrade bisphenol A, one emerging contaminant, under visible and long wavelength UV light irradiation'', Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 9, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105539.

[40] Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, and John T. Yates, Jr., "Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results'', American Chemical Society Review, vol. 95, pp. 735-758, 1995, doi: 10.1021/cr00035a013.

[41] Mariana Borges Polla, J. Lucas Nicolini, Janio Venturini, Alexandre da Cas Viegas, Marcos Antonio Zen Vasconcellos, Oscar Rubem Klegues Montedo, Sabrina Arcaro, Low-temperature sol–gel synthesis of magnetite superparamagnetic nanoparticles: Influence of heat treatment and citrate–nitrate equivalence ratio, Ceramics International, vol. 49, pp. 7322-7332, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.10.182.

[42] Egor M. Kostyukhina and Leonid M. Kustov, "Microwave-assisted synthesis of magnetite nanoparticles possessing superior magnetic properties'', Science Drirect Mendeleev Communications, vol 28, pp. 559-561, 2018, doi: 10.1016/j.mencom.2018.09.038

[43] Andrew Mills, Stephen Le Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis'', Department of Chemistry, University of Wales Swansea, Singleton Park, Swansea SA2 8PP, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol.108, pp. 1-35, 1997.

[44] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R. Tilley, "A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts'', J. Solid State Chem., vol. 92, pp. 178, 1991.

[45] E.R. Carraway, A.J. Hoffmann and M.R. Hoffmann, “Photocatalytic Oxidation of Organic Acids on Quantum-Sized Semiconductor Colloids’’, Environ. Sci. Tech., vol. 28, pp. 786-793.,1994, doi: 10.1021/es00054a007.

[46] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, “Production of Hydrogen: Photocatalytic Decomposition of Dimethyl Ether over Metal-Promoted TiO_2 Catalysts’’, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis Chemical Reviews, vol. 95, pp.69-96, 1995, doi: 10.1021/cr00033a004.

[47] L. B. Khalil, W. E. Mourad and M. W. Rophael, “Photocatalytic Reduction of Environmental Pollutant Cr (VI) over some Semiconductors under UV/Visible Light Illumination’’, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 17, pp. 267-273, 1998, doi: 10.1016/S0926-3373(98)00020-4.

[48] T. Ohno, F. Tanigawa, S. Izumi and M. Matsumura, “Photocatalytic Oxidation of Water on TiO_2-coated WO_3 Particles by Visible Light Using Iron (III) Ions as Electron Acceptor’’, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 118, pp. 41-44, 1998, doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.02.017.

[49] A. P. Davis, and C. P. Huang, “The Photocatalytic Oxidation of Sulfur-containing Organic Compounds Using Cadmium Sulfide and the Effect on CdS Photocorrosion’’, Water Research, vol. 25, pp. 1273-1278, 1991, doi: 10.1016/0043-1354(91)90067-Z.

[50] L. B. Reutergardh and M. Iangphasuk, “Photocatalytic Decolorization of Reactive Azo Dye: A Comparison between TiO_2 and CdS Photocatalysis’’, Chemosphere, vol. 35, pp. 585- 596, 1997, doi: 10.1016/S0045-6535(97)00122-7.

[51] C. S. Turchi and D. F. Ollis “Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack’’, Journal of Catalysis, vol. 122, pp. 178-192, 1990, doi: 10.1016/0021-9517(90)90269-P.

[52] E. Pelizzetti, C. Minero, V. Maurino, A. Sclafani, H. Hidaka and N. Serpone, “Photocatalytic Degradation of Nonylphenol Ethoxylated Surfactants’’, Environmental Science Technology, vol. 23, pp. 1380-1385, 1993, doi: 10.1021/es00069a008.

[53] Yen Pin Yew, Kamyar Shameli, Mikio Miyake, Nurul Bahiyah Bt Ahmad Khairudin, Shaza Eva Bt Mohamad, Takeru Naiki, Kar Xin Lee, “Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe_3O_4 nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review’’, Arabian Journal of Chemistry, vol. 13, pp. 2287-2308, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2018.04.013.

[54] Lokesh Srinath Ganapathe, Mohd Ambri Mohamed, Rozan Mohamad Yunus and Dilla Duryha Berhanuddin, “Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles in Biomedical Application: From Synthesis to Surface Functionalisation’’ Journals of Magnet to Chemistry, vol. 6, pp. 68, 2020; doi:10.3390/magnetochemistry6040068.

[55] M. Yusefi, K. Shameli and A. F. Jumaat, “Preparation and Properties of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications: A Brief Review’’, Journal of Advanced Research in Materials Science, vol. 75 (1), pp. 10–18, 2020, doi: 10.37934/arms.75.1.1018.

[56] M. Bustamante-Torres, D. Romero-Fierro, J. Estrella-Nuñez, B. Arcentales-Vera, E. Chichande-Proaño, E. Bucio, S. José, & P. Yachay, “Polymeric Composite of

Magnetite Iron Oxide Nanoparticles and Their Application in Biomedicine: A Review'' Polymers, vol. 14, pp. 172, 2020, doi: 10.3390/polym14040752.

[57] Seema Joshi, V.K. Garg, Navish Kataria and K. Kadirvelu, "Applications of Fe3O4@AC nanoparticles for dye removal from simulated wastewater'', Chemosphere, vol. 236, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.07.011.

[58] M.A. Neouze, & U. Schubert, "Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands'', Monatshefte fur Chemiestry, vol. 139 (3), pp. 183–195,2008, doi: 10.1007/s00706-007-0775-2.

[59] Ziya Esen and Şakir Bor, "Characterization of Ti–6Al–4V alloy foams synthesized by space holder technique'', Materials Science and Engineering: A, vol. 528, pp. 3200-3209, 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.01.008.

[60] Markus Niederberger and Georg Garnweitner, "Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles'',vol. 12, pp. 7282-7302, 2006, doi:10.1002/chem.200600313.

[61] Xiaobo Chen and Samuel S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications'', Chemical Reviews, vol. 107, pp.2891-2959, 2007, doi: 10.1021/cr0500535.

[62] Vivekanand Dubeya, and Vivekanand Kaina, "Synthesis of magnetite by coprecipitation and sintering and its characterization'', Materials and Manufacturing Processes, vol. 33, pp. 835-839, 2017, doi: 10.1080/10426914.2017.1401720.

[63] Henam Sylvia Devi, Muzaffar Ahmad Boda, Mohammad Ashraf Shah, Shazia Parveen and Abdul Hamid Wani, "Green synthesis of iron oxide nanoparticles using Platanus orientalis leaf extract for antifungal activity'', Journal of Green Processing and Synthesis, 2018, doi: 10.1515/gps-2017-0145.

[64] Y.F. Shen, J. Tang, Z.H. Nie, Y.D. Wang, Y. Ren and L. Zuo, "Preparation and Application of Magnetic Fe_3O_4 Nanoparticles for Wastewater Purification", Separation and Purification Technology, vol. 68, pp. 312-319, 2009, doi: 10.1016/j.seppur.2009.05.020.

[65] Sorawit Amornwutiroja, Panlekha Manpetchb, Wadwan Singhapongb, Penjit Srinophakunc, and Angkhana Jaroenworaluckb, "Controllable synthesis of mesoporous magnetite/activated carbon composites as efficient adsorbents for hexavalent chromium removal'', Journal of Dispersion Science and Technology, vol. 41(10), pp. 1-18, 2019, doi: 10.1080/01932691.2019.1623690.

[66] Keshav K Singh, Akash Singh and Sarita Rai, "A study on nanomaterials for water purification", Materials Today: Proceedings, vol. 61, pp. 1157-1163, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.07.116.

[67] Sang-Eun Jo, Jung-Weon Choi, and Sang-June Choi, "Synthesis of Silver-Impregnated Magnetite Mesoporous Silica Composites for Removing Iodide in Aqueous Solution'', vol. 9, pp. 175, 2021, doi: 10.3390/toxics9080175.

[68] Prof. Dr. Bilsen Beşergil, Enstrümantal Analiz Kitabı, Bölüm Ultraviyole Görünür Spektrofotometre, sayfa 290-305.

[69] B. D. Cullity and C. D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, Second Edition, Hoboken: Published by John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2009.

[70] D. J. Griffiths, Elektromagnetik Teori, (Üçüncü Baskıdan Çeviri: Prof. Dr. Basri Ünal), Ankara: Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., 2005.

[71] Özgür Şentürk, "Biriktirme Oranı ve Döner Alt Tabaka Hızının, Püskürtme Metoduyla Ürteilen Fe, Cr, Ni, Cd Alaşım İnce Filmlerinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi'', Balıkesir Üniversitesi, YL Tezi, 2019.

[72] Saud Khashan, Sawsan Dagher, Nacir Tit, Anas Alazzamd, Ihab Obaidat, "Novel method for synthesis of Fe_3O_4@TiO_2 core/shell nanoparticles'', Surface & Coatings Technology, vol. 322, pp. 92–98, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.045.

[73] Mbolantenaina Rakotomalala Robinson , Mustapha Abdelmoula , Martine Mallet , Romain Coustel, "The role of starch in nano-magnetite formation: A spectrometric and structural investigation'', Materials Chemistry and Physics, vol. 297, pp. 127285, 2023 , doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.127285.

[74] Harith Rashid, Muhammad Adil Mansoor, Bilal Haider, Rizwan Nasir, Sharifah Bee Abd Hamid & Aymn Abdulrahman, "Synthesis and characterization of magnetite nano particles with high selectivity using in-situ precipitation method'', Separation Science and Technology, vol. 55 (6), pp. 1207-1215, 2020, doi: 10.1080/01496395.2019.1585876.

[75] F. Behrad, M. Helmi Rashid Farimani, N. Shahtahmasebi, M. Rezazee Roknabadi, and M. Karimipour, "Synthesis and characterization of Fe_3O_4/TiO_2 magnetic and photocatalyst bifunctional core-shell with superparamagnetic performance'', The European Physical Journal Plus, vol. 130, Article number: 144, 2015.

[76] Samet Sevinç, "Manyetik Mezogözenekli TiO_2 Fotokatalizörlerinin Hazırlanması ve Uygulanma Alanları'', Uludağ Üniversitesi, YL Tezi, 2022.

[77] T. V. Kusova, I. A. Yamanovskaya, N. S. Kopeikina, A. S. Kraev, and A. V. Agafonov, "Production of Mesoporous Materials Based on Titanium Dioxide Modified with Magnetite Particles with High Adsorption Capacity and Photocatalytic Activity", Inorganic Materials: Applied Research, vol. 12, no. 2, pp. 570–575, 2021.

[78] Hakan Kızıltaş," SiO_2, TiO_2, ZnO ve Ag Katkılı Manyetik Çekirdek-kabuk Yapılı Nanokompozit Katalizörlerin Üretimi, Karakterizasyonu, Fotokatalitik ve Antibakteriyel Aktivitelerinin İncelenmesi", Atatürk Üniversitesi, Doktara Tezi, 2018.

[79] Amir Homayoun Keihan, Hamed Veisi and Parsia Mohammadi Biabri, "Facile synthesis of PEG-coated magnetite (Fe_3O_4) and embedment of gold nanoparticle as a nontoxic antimicrobial agent'', vol. 31, 2017, doi: 10.1002/aoc.3873.

[80] Olga V. Alekseeva, Daria N. Smirnova, Andrew V. Noskov, Oleg Yu. Kuznetsov, Marina A. Kirilenko, Alexander V. Agafonov, "Mesoporous halloysite/magnetite composite: Synthesis, characterization and in vitro evaluation of the effect on the bacteria viability'', Materials Today Communications, vol. 32, 2022, 103877, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.103877.

[81] Erdem Alp, Nihal Aydogan, "A comparative study: Synthesis of superparamagnetic iron oxidenanoparticles in air and N_2 atmosphere'', Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Enginering Aspects, vol. 510, pp. 205-212, 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.06.033.

[82] L. Song, X. Zhao, L. Cao, J. W. Moon, B. Gu, and W. Wang, “Synthesis of rare earth doped TiO_2 nanorods as photocatalysts for lignin degradation’’, Nanoscale, vol. 7, pp. 16695–16703, 2015.

[83] Hakan Çiftçi, Muhammet Davut Arpa, Ismail Musab Gülaçar, Levent Ozcan, Bahri Ersoy, “Development and evaluation of mesoporous montmorillonite/magnetite nanocomposites loaded with 5-Fluorouracil’’, Microporous and Mesoporous Materials, vol. 303, 110253, 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110253.

[84] Zakiyyu I. Takai, Mohd K. Mustafa, Saliza Asman and Khairunnadim A. Sekak, “Preparation and Characterization of Magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles By Sol-Gel Method’’, International Journal of Nanoelectronics and Materials, vol. 12, pp. 37-46, 2019.

[85] Sedigheh Ehsanimehr, Peyman Najafi Moghadam, Wim Dehaen, Vahid Shafiei-Irannejad, “PEI grafted Fe_3O_4@SiO_2@SBA-15 labeled FA as a pH-sensitive mesoporous magnetic and biocompatible nanocarrier for targeted delivery of doxorubicin to MCF-7 cell line’’, vol. 615, 126302, 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126302.

[86] Mustafa Ersin Pekdemir, “Syntesis Investigation of Thermal and Electrical Properties Poly (Vinylchloridee)/Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticle Composites’’, AKÜ FEMÜBİD, vol. 20, pp. 802-809, 051202, 2020, dai: 10.35414/akufemubid.761853.

[87] Markus Niederberger and Georg Garnweitner, “Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles’’, Chemistry European Journal, vol. 12, pp. 7282 – 7302, 2006, doi: 10.1002/chem.200600313.

[88] Sophie Laurent, Delphine Forge, Marc Port, Alain Roch, Caroline Robic, Luce Vander Elst, and Robert N. Muller, “Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications’’, Chemical Reivews, vol. 108, pp. 2064–2110, 2008, doi: 10.1021/cr068445e.

[89] Wei Wu, Chang Zhong Jiang, and Vellaisamy AL Roy, “Designed synthesis and surface engineering strategies of magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications’’, Nanoscale, vol. 8(47), pp. 19421-19474, 2016, doi: 10.1039/C6NR07542H.

[90] Chang-Soo Lee, Hee Hyun Chang, Pan-Kee Bae, Juyeon Jung, Bong Hyun Chung, “Bifunctional Nanoparticles Constructed Using One-Pot Encapsulation of a Fluorescent Polymer and Magnetic (Fe_3O_4) Nanoparticles in a Silica Shella’’, vol. 13, pp. 321-331, 2013, doi: 10.1002/mabi.201200308.

[91] Chunqiang Yang, Gang Wang, Ziyang Lu, Jing Sun, Jiaqi Zhuang and Wensheng Yang, “Effect of ultrasonic treatment on dispersibility of Fe_3O_4 nanoparticles and synthesis of multi-core Fe_3O_4/SiO_2 core/shell nanoparticles’’, vol. 15, pp. 4252-4257, 2005, doi: 10.1039/B505018A.

[92] Shevchenko, Elena V., et al. Alivisatos “Tuning the Magnetic Properties of Metal Oxide Nanocrystal Heterostructures by Cation Exchange’’, Adv. Mater, vol. 20, pp. 4323-4329, 2013, doi: 10.1021/nl304115r.

[93] Xuefeng Zhang, Yuanyuan Liu, Gaowu Qin, “Break Snoek limit via superparamagnetic coupling in Fe_3O_4/silica multiple-core/shell nanoparticles’’, Applied Physics Letters, vol. 106.3, 2015, doi: 10.1063/1.4906519.

[94] H. Narayan, H. Alemu, L. Setofolo, and L. Macheli, “Visible light photocatalysis with rare earth ion doped TiO_2 nanocomposites’’, Internatinal Scholarly Res. Not., vol. 2012, art. ID 841521, 2012, doi: 10.5402/2012/841521.

[95] Numan BODUROĞLU, “Metal Doplanmış TiO_2 Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi’’, YL tezi, 2009.

[96] Q. Cheng, T.Z. Peng, and A.L. Liu, “Preparation of functional magnetic nanoparticles andits application in diagnostic analysis”, Chinese Chemical Letters, vol. 16(8), pp. 1059-1062 2005.

[97] Misaki Shibataa, Tomoyuki Ogawac, Masakazu Kawashitab, “Synthesis of iron nitride nanoparticles from magnetite nanoparticles of different sizes for application to magnetic hyperthermia’’, Ceramics International A review, vol. 45, pp. 23707–23714, 2019, doi:10.1016/j.ceramint.2019.08.086.

[98] Hamidreza Mohammadi, Elahe Nekobahr, Javad Akhtari, Majid Saeedi, Jafar Akbari, Ferişte Fathi, “Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles by co-precipitation method coated with biocompatible compounds and evaluation of in-vitro cytotoxicity’’, Toxicology Reports, vol. 8, pp. 331–336, 2021, doi: 10.1016/j.toxrep.2021.01.012.

[99] Jining Gao, Yingjuan He, Xianying Zhao, Xinze Ran, Yonghui Wu, Yongping Su, Jianwu Dai, “Single step synthesis of amine-functionalized mesoporous magnetite nanoparticles and their application for copper ions removal from aqueous solution’’, vol.481, pp.220-228, 2016, doi:10.1016/j.jcis.2016.07.057.

[100] Qiang Zhang, Yongsheng Sun, Shuai Wang, Yuexin Han, Yanjun Li, Peng Gao, “Growth behavior and kinetics of magnetite during magnetization roasting’’, vol.116, pp. 400-410, 2022, doi:10.1016/j.jiec.2022.09.030.

[101] Mariana Borges Polla, Jo˜ao Lucas Nicolini, Janio Venturini, Alexandre da Cas Viega, Marcos Antonio Zen Vasconcellos, Oscar Rubem Klegues Montedo, Sabrina Arcaro, “Low-temperature sol–gel synthesis of magnetite superparamagnetic nanoparticles: Influence of heat treatment and citrate–nitrate equivalence ratio’’, vol.49, pp. 7322-7332, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.10.182.

[102] Adelina-Gabriela Niculescu, Cristina Chircov, Alexandru Mihai Grumezescu, “Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review’’, vol. 199, pp. 16-27, 2021, doi:10.1016/j.ymeth.2021.04.018.

[103] K. Mondal, & A. Sharma, “Recent advances in the synthesis and application of photocatalytic metal-metal oxide core-shell nanoparticles for environmental remediation and their recycling process’’, RSC Advances. Royal Society of Chemistry, vol. 6, pp. 83589-83612, 2016, doi:10.1039/c6ra18102c.

[104] Jian Liu, et al. "Yolk/shell nanoparticles: new platforms for nanoreactors, drug delivery and lithium-ion batteries", Chemical Communications 47, pp. 12578-12591, 2011.

[105] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, “Theory of the Stability of Lyophobic Colloids’’, The Journal Physical Chemistry, vol.51, pp. 631-636, 1948, doi: 10.1021/j150453a001.

[106] Brian Vincent, John Edwards, Simons Emment, Andrew Jones, “Depletion flocculation in dispersions of sterically-stabilised particles (“soft

spheres")'', Colloids and Surfaces, vol. 18 (2-4), pp. 261-281, 1986, doi:10.1016/0166-6622(86)80317-1.

[107] O. Jarjayes, P.H. Fries, G. Bidan, "Magnetic properties of fine maghemite particles in an electroconducting polymer matrix'', Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol.137, pp. 205-218, 1994, doi: 10.1016/0304-8853(94)90207-0.

[108] A. G. Roca, R. Costo, A. F. Rebolledo, S. Veintemillas-Verdaguer, P. Tartaj, T. Gonzalez-Carreno, M. P. Morales and C. J. Serna, "Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine'', Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 42 (22), 2009 doi:10.1088/0022-3727/42/22/224002.

[109] Clara Pereira, AndréM. Pereira, Carlos Fernandes, Mariana Rocha, Ricardo Mendes, María Paz Fernández-García, Alexandra Guedes, Pedro B. Tavares, Jean Marc Grenèche, João P. Araújo, and Cristina Freire, "Superparamagnetic MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles: Tuning the Particle Size and Magnetic Properties through a Novel One-Step Coprecipitation Route'', Chemistry of Materials, vol.24, pp 1496-1504, 2012, doi: 10.1021/cm300301c

[110] Maria Cristina Mascola, Youngbing Pei, and T. A. Ring, "Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Mahnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases, Materials, vol.6, pp: 5549-5567, 2013, doi: 10.3390/ma6125549.

[111] Mohammad Niyaifar, Ahmad Hasanpour, Hory Mohammadpour, and Jamshid Amighian, Capped and coupled Fe_3O_4/TiO_2 nanopowder systems fabricated by sol–gel and a nonthermal method, Phys. Status Solid A, pp.1-5, 2013, doi: 10.1002/pssa.201228640.

[112] Charles Muzenda, Oluchi V. Nkwachukwu, Omotayo A. Arotiba, A magnatite catalysed heterogeneous solar photo elctro-Fenton system enchanged with lanthanum doped bismuth ferrite photooanode fort he degradation of asprin in water, Journal of water Process Engineering, vol. 56, 2023, doi: 10.1016/j.jwpe.2023.104370.

[113] Asma Khandan Barani, Ghodratollah Roudini, Farahnaz Barahuie, Siti Ujila Binti Masuri, "Design of Design of hydrophobic polyurethane–magnetite iron oxide-titanium dioxide nanocomposites for oil-water separation'', Heliyon, vol 9, 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e15580.

[114] Mahnaz Mahdavi, Mansor Bin Ahmad, Md Jelas Haron, Farideh Namvar, Behzad Nadi, Mohamad Zaki Ab Rahman and Jamileh Amin, "Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications'', molecules, vol. 18, pp:7533-7548, 2013, doi: 10.3390/molecules18077533.

[115] Wang, B.; Wei, Q.; Qu, S., "Synthesis and characterization of uniform and crystalline magnetite nanoparticles via oxidation-precipitation and modified co-precipitation methods.'', Int. J. Electrochem. Sci., vol. 8, pp: 3786–3793, 2013.

[116] Jianxuan Shi, Jinhua Zhang, Changze Wang, Yiwei Liu, Jinxiang Li, "Research progress on the magnetite nanoparticles in the fields of water pollution control and detection'', Chemosphere, vol. 336, 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.139220.

[117] Nition Viratchaiboott, Phimchanok Sakunpongpitiporn, Sumonman Niamlang, Anuva Sirivat, ''Release of 5-FU loaded peçtin/Fe3O4 from porous PBSA matrix

under magnetic and electric fields'', Journal of Alloys and Compounds, vol. 906,2022, doi: 10.1016/j.allcom.2022.164239.

[118] Tevhide Ozkayaa, Muhammet S. Toprakb, Abdulhadi Baykala, Hüseyin Kavas, Yüksel Köseoğluc, Bekir Aktas, "Synthesis of Fe3O4 nanoparticles at 100˚C and its magnetic characterization", Journal of Alloys and Compounds, vol. 472, pp: 18–23, 2009 doi:10.1016/j.jallcom.2008.04.101.

[119] Prof Dr. Arzu Ersöz, Aletli Analiz Kitabı, Anadolu Üniversitesi Yayını, Bölüm 3, Infrared (IR) Spektrofotometre, sayfa 60-78.

[120] Didin S. Winatapura, Sari H. Dewi dan Ridwan, "Sintesis dan Karakterisasi Komposit Fe_3O_4@ZnO Dengan Metoda Presipitasi'', Journal of Waste Manegement Technology, vol. 17, no:1, 2017.

[121] Goya, G.F.; Berquó, T.S.; Fonseca, F.C.; Morales, M.P. "Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles'', J. Appl. Phys., vol.94, pp:3520-3528,2003. doi: 10.1063/1.1599959.

[122] Nawal Ameur, Redouane Bachir, Sumeya Bedrane and Abderrahim Choukchou-Braham, "A Green Route to Produce Adipic Acid on TiO_2-Fe_2O_3 Nanocomposites", Journal of Chinese Chemical Society, 2017, doi: 10.1002/jccs.2017/700130.

[123] G´ecica Cardoso Bellettini, Leidy Johana Jaramillo Nieves, Adriano Michael Bernardin, "Synthesis of magnetite nanoparticles by controlled precipitation under oxidative atmosphere'', Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol.590, 2024, doi:10.1016/j.jmmm.2023.171633

[124] M. Stoia, R. Istratie, C. Pacurariu, "Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy'', J. Therm. Anal. Calorim., vol.125, pp: 1185–1198, 2016, doi: 10.1007/s10973-016-5393-y.

[125] Siham Mohammed Hassen Mohammed, "Characterization of Magnetite and Hematite Using Infrared Spectroscopy'', Journal of Engineering Sciences & Information Technology, vol.2, 2018, doi: 10.26389/AJSRP.S110318.

[126] M. Gotić, and S. Musić, "Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from $FeSO_4$ solutions''. Journal of Molecular Structure, vol. 834, pp:445-453, 2007, doi:10.1016/j.molstruc.2006.10.059.

[127] M. Srivastava, J. Singh, M. Yashpal, D. Kumar Gupta, R.K. Mishra, S. Tripathi, A. K. Ojha, "Synthesis of superparamagnetic bare Fe_3O_4 nanostructures and core/shell (Fe_3O_4/alginate) nanocomposites'', Carbohydrate Polym. Vol.89, pp:821–829, 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.04.016.

[128] M. Radpour, S. Alamolhoda, S.M. Masoudpanah, "Effects of pH value on the microstructure and magnetic properties of solution combusted Fe_3O_4 powders'', Ceram. Int., vol.43, pp:13729–13734, 2017 doi:10.1016/j. ceramint.2017.07.085.

[129] G. Gnanaprakash, S. Mahadevan, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, J. Philip, B. Raj, "Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles'', Materials Chemistry and Physics., vol.103, pp:168-175, 2007, doi:10.1016/j.matchemphys.2007.02.011.

[130] Wenguang Yu, Tonglai Zhang, Jianguo Zhang, Xiaojing Qiao, Li Yang, Yanhong Liu, "The synthesis of octahedral nanoparticles of magnetite'', Materials Letters, vol. 60, pp: 2998–3001, 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2006.02.032.

[131] Anuvat Sirivat, Nophawan Paradee, “Facile synthesis of gelatin-coated Fe_3O_4 nanoparticle: Effect of pH in single-step co-precipitation for cancer drug loading’’, Materials and Design, vol.181, 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.107942.

[132] R. Nicola, O. Costişor, S. Muntean, M. Nistor, A. Putz, C. Ianăşi, “Mesoporous magnetic nanocomposites: a promising adsorbent for the removal of dyes from aqueous solutions’’, Journal of Porous Materials, vol.27, pp:413-428,2020, doi: 10.1007/s10934-019-00821-y.

[133] Kübra Bilgin işcan, “Manyetik Mezogözenekli Çok Işlevli Nanokompozit Sentezi, Karakterizasyonu Ve Uygulamaları’’, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktara Tezi, 2022.

[134] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, second ed., IEEE Press, New Jersey, USA, 2008.

[135] Caio J. Perecin, Beatriz M. Tirich, Luiz C.C.M. Nagamine, Gabriela Porto, Fillipe V. Rocha, Nat´alia N.P. Cerize, Laudemir C. Varanda, “Aqueous synthesis of magnetite nanoparticles for magnetic hyperthermia: Formation mechanism approach, high water-dispersity and stability’’, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 627, 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127169.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Merve Özer, Yasemen Kalpaklı, "Hava Atmosferinde Fe_3O_4 Sentezi ve Karakterizasyonu: Baz Çeşidinin Etkisi'', 2. Uluslararası Mühendislik ve Fen Bilimleri Kongresi, 16-17 Aralık 2023, İstanbul, sayfa 767.

Projeler

1. KALPAKLI Y. ÖZER M. FLY-5031, TiO_2 Temelli Magnetit ile Modifiye Edilmiş Mezo Gözenekli Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Yükseköğretim Kurumları Destekli Proje, 2022 - Devam Ediyor.