



**KARBON NANOTÜP/KOBALT FERRİT KOMPOZİT
NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE
FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

EMRAH BAYRAMOĞLU

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Hakkı KARAKAŞ
2022**

(Her Hakkı Saklıdır)

T.C.
BAYBURT ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**KARBON NANOTÜP/KOBALT FERRİT KOMPOZİT
NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

**(Synthesis of Carbon Nanotube/Cobalt Ferrite Nanocomposites and the
Investigation of their Photocatalytic Activities)**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emrah BAYRAMOĞLU

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Hakkı KARAKAŞ

Bayburt
Mart, 2022

ETİK ve TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “**Karbon Nanotüp/Kobalt Ferrit Kompozit Nanopartiküllerin Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi**” başlıklı çalışmanın tarafımdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını ve yararlandığım eserleri kaynakçada gösterdiğimi beyan ederim.

29.03.2022

Emrah BAYRAMOĞLU

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimine başladığım ilk günden itibaren bana yön gösteren, destek ve emeklerini esirgemeyen, beni yüreklendiren, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyacağım danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Hakkı KARAKAŞ 'a

Laboratuvar çalışmalarım süresince, çalışmalarımda büyük bir sabır, emek ve özveri ile yardımcı olan ve çalışmada büyük emeği olan ekip arkadaşım Yüksek Lisans öğrencisi Sayın Elif KILIÇ'a

Deneyisel çalışmaların yürütülmesi sürecinde, bana laboratuvar imkânlarını sunan ve analizlerin büyük bir bölümünü gerçekleştirerek çalışmama önemli katkılar sağlayan başta Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Müdürü Sayın Dr. Öğr. Üyesi Cihan PALOLUOĞLU olmak üzere Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nın tüm personeline

Çalışmamda kullandığımız fotokataliz deney düzeneklerini bize sağlayan Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim elemanı Sayın Dr. Zeynep KARCIOĞLU KARAKAŞ'a

Çalışmada kullanılan karbon nanotüpleri sağlayarak çalışmaya destek olan Atatürk Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL'a

Öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve hep yanımda olan aileme yürekten teşekkür ederim.

Emrah BAYRAMOĞLU
Bayburt, 2022

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON NANOTÜP/KOBALT FERRİT KOMPOZİT NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Emrah BAYRAMOĞLU

Mart 2022, 7 Sayfa

Su tüm canlıların yaşamsal faaliyetleri için vazgeçilmez ve yeri doldurulamaz bir kaynaktır. Ancak, suların çeşitli kaynaklardan gelen kimyasal kökenli kirlleticilerle veya mikrobiyal etkilerle kirlenmesi sonucu ortaya çıkan su kirliliği çağımızın en büyük çevre sorunlarından birisidir. Sulardaki kirliliklerin giderimi için mevcut giderim yöntemleri yetersiz kalabilmektedir. Dolayısıyla suların arıtımı için yeni arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi veya mevcut yöntemlerin iyileştirilmesi gerekmektedir. Birçok farklı alanda önemli katkılar sağlayan nanoteknoloji, su kirliliği problemlerinin çözümü içinde önemli alternatifler sunmaktadır. Son yıllarda, atıksuların arıtımı için, nanoteknoloji ürünü olan çeşitli yarı iletkenlerin fotokatalizör olarak kullanıldığı ileri oksidasyon yöntemleri büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmada, kobalt ferrit olarak bilinen bir nanopartikülün tekstil atıksularının arıtımındaki fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Buna göre, ilk olarak manyetik kobalt ferrit nanopartiküller hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen partiküllerin fotokatalitik aktivitelerini arttırmak için, tekli duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çoklu duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) üzerinde hareketsizleştirilerek iki farklı tür kompozit elde edilmiştir. Elde edilen tüm örneklerin çeşitli yapısal manyetik ve morfolojik özellikleri XRD, SEM, TEM, FT-IR, BET ve VSM gibi çeşitli tekniklerle kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. Daha sonra üretilen CoFe_2O_4 nanopartikülleri ve $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ ve $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompozitleri, sentetik olarak hazırlanmış ve 50 mg/L boyarmadde içeren model atıksuların fotokatalitik oksidasyonla arıtımı sürecinde fotokatalizör olarak kullanılmış ve fotokatalitik etkinlikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu denemelerde her bir katalizör için sırasıyla 0,010 g/L, 0,025 g/L, 0,050 g/L ve 0,10 g/L katalizör dozajlarında denemeler yapılmıştır. Her üç farklı katalizörle yapılan denemelerden elde edilen veriler, sulu çözeltideki boya içeriğinin tamamen giderilebildiğini göstermektedir. Ayrıca, elde edilen deneysel veriler kullanılarak yapılan hesaplamalar, tüm bu süreçlerin yalancı 1. derece kinetik model ile uyumlu olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: CoFe_2O_4 , tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT), çoklu duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), fotokataliz, giderim

ABSTRACT

MASTERS DISSERTATION

SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBE/COBALT FERRITE NANOCOMPOSITES AND THE INVESTIGATION OF THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES

Emrah BAYRAMOĞLU

March 2022, 78 pages

Water is an indispensable and irreplaceable resource for all living things. However, water pollution by chemical pollutants from various sources or by microbial effects, is one of the biggest environmental problems of our age. Traditional treatment methods may be insufficient for the removal of pollutants from water. Therefore, it is necessary to develop new treatment methods or improve existing methods for water treatment. Accordingly, nanotechnology offers essential alternative solutions to water pollution problems. In recent years, photocatalytic oxidation methods performed with various nano-sized semiconductors used as photocatalysts, have attracted great deal of interest in wastewater treatment. In this study, the photocatalytic activities of cobalt ferrite/CNT nanocomposites were investigated for the treatment of textile industry wastewater. Firstly, magnetic cobalt ferrite nanoparticles were synthesized by the hydrothermal synthesis method. Then, to increase the photocatalytic activities of the synthesized particles, two different composites were obtained by immobilizing on single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). The various structural, magnetic and morphological properties of all obtained samples were comprehensively characterized by using multiple techniques such as XRD, TEM, FT-IR, BET, and VSM. Later, CoFe_2O_4 nanoparticles, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$, and $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ nanocomposites were used as photocatalysts in treatment via the photocatalytic oxidation of synthetically prepared model wastewaters containing 50 mg/L dyestuffs, and their photocatalytic activities were comparatively investigated. Experiments were carried out at catalyst dosages of 0.010 g/L, 0.025 g/L, 0.050 g/L, and 0.10 g/L for each catalyst, respectively. The results obtained from the experiments show that the dye content in the aqueous solution was entirely removed. Additionally, calculations made using the experimental data obtained showed that all these processes were compatible with the pseudo-first-order kinetic model.

Keywords: CoFe_2O_4 , single-walled carbon nanotube (SWCNT), multi-walled carbon nanotube (MWCNT), photocatalysis, removal

İÇİNDEKİLER	
ETİK VE BİLDİRİM SAYFASI.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZ.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
TABLolar DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ.....	xi
BİRİNCİ BÖLÜM.....	1
Giriş.....	1
İKİNCİ BÖLÜM	3
Kuramsal Çerçeve ve Alan Yazın Derleme.....	3
Kuramsal Çerçeve.....	3
Spinel Ferritler.....	4
Karbon Nanotüpler	5
Karbon Nanotüplerin Yapısal Özellikleri.....	6
Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri.....	7
Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi.....	9
Ark deşarjı ve lazer buharlaştırma yöntemleri.....	9
Alan Yazın Derlemesi	10
Kobalt Ferrit Nanopartiküller.....	10
Ferrit/Karbon Nanotüp Kompozitleri ve Kullanım Alanları	11
Karbon Nanotüpler.....	14
Fotokataliz.....	15
Karbon Nanotüp/Metal Oksit Kompozitlerinin Sentezi.....	16
Karbon Nanotüp /Katalizör Nanokompozitlerinin Sentezi.....	17
Karbon Nanotüp/Katalizör Nanokompozitlerinin Uygulamaları.....	17
ÜÇÜNCÜ BÖLÜM.....	20
Materyal ve Metod.....	20
Malzemelerin Temini.....	20
Deneysel Çalışmalar.....	20
Hidrotermal sentez yöntemi.....	20
Kobalt Ferrit (CoFe ₂ O ₄) Nanopartiküllerin Sentezi.....	21
CoFe ₂ O ₄ @SWCNT ve CoFe ₂ O ₄ @MWCNT Kompozitlerin Sentezi.....	24

Karakterizasyon.....	26
Fotokataliz Deneylerinin Yapılışı	26
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM.....	29
Araştırma ve Bulgular.....	29
Kobalt Ferrit (CoFe_2O_4) Nanopartiküllerin Hidrotermal Sentez Yöntemiyle Sentezi	29
CoFe_2O_4 @MWCNT ve CoFe_2O_4 @SWCNT Kompozitlerinin Hidrotermal Sentez Yöntemiyle Tek Adımlı Sentezi	30
XRD analizi.....	31
FT-IR analizi.....	33
TEM analizi.....	36
BET analizi.....	40
VSM analizi.....	44
Fotokataliz Denemeleri.....	46
Kobalt Ferrit (CoFe_2O_4) Nanopartiküllerin Fotokatalitik Aktivitesi.....	46
CoFe_2O_4 @MWCNT Nanokompozitinin Fotokatalitik Aktivitesi.....	51
CoFe_2O_4 @SWCNT Nanokompozitinin Fotokatalitik Aktivitesi.....	56
Konsantrasyon Denemeleri	61
Fotokatalitik Aktivitelerin Karşılaştırılması	65
BEŞİNCİ BÖLÜM.....	68
Sonuç ve Öneriler.....	68
Sonuç.....	68
Öneriler.....	68
KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	78

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Tekli Duvarlı Karbon Nanotüpler ve Çoklu Duvarlı Karbon Nanotüplerin Önemli Özelliklerinin Karşılaştırması.....	7
Tablo 2. Hidrotermal Sentez Yöntemiyle Hazırlanan Kobalt Ferrit Nanopartiküllerin ve $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ ve $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ Kompozitlerinin Çeşitli Yüzey Özellikleri....	44
Tablo 3. Katalizör Olarak CoFe_2O_4 Kullanılan Deneylerde, Her Bir Katalizör Dozajı için Hesaplanan Giderim Verimleri ve Yalancı 1. Derece Kinetik Modele göre Hesaplanan, Hız Sabitleri ve Doğrulama Katsayıları.....	50
Tablo 4. Katalizör Olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ Kompoziti Kullanılarak Yapılan Deneylerde, Her Bir Katalizör Dozajı için Hesaplanan Giderim Verimleri ve Yalancı 1. Derece Kinetik Modele göre Hesaplanan, Hız Sabitleri ve Doğrulama Katsayıları.....	55
Tablo 5. Katalizör Olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ Kompoziti Kullanılarak Yapılan Deneylerde, Her Bir Katalizör Dozajı için Hesaplanan Giderim Verimleri ve Yalancı 1. Derece Kinetik Modele göre Hesaplanan, Hız Sabitleri ve Doğrulama Katsayıları.....	60
Tablo 6. Farklı Katalizörlerle Ve 100 Mg/L Kirletici Konsantrasyonu ile Yapılan Deneyler için Hesaplanan Giderim Verimleri ve Yalancı 1. Derece Kinetik Modele göre Hesaplanan, Hız Sabitleri ve Doğrulama Katsayıları.....	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Sentez çalışmalarında kullanılan reaktörün şematik çizimi.....	22
Şekil 2. CoFe ₂ O ₄ nanopartiküllerin sentezinde izlenen deneysel süreç.....	23
Şekil 3. CoFe ₂ O ₄ /CNT kompozitlerin sentezinde izlenen deneysel süreç.....	25
Şekil 4. Fotokataliz denemeleri için kullanılan düzenek.....	27
Şekil 5. Hidrotermal sentez tekniği ile hazırlanan örneğin X ışını kırınımı difraktogramı....	30
Şekil 6. CoFe ₂ O ₄ @MWCNT kompozitinin ve üretiminde kullanılan CoFe ₂ O ₄ ve çoklu karbon nanotüplerin (MWCNT) X ışını kırınım desenleri.....	31
Şekil 7. CoFe ₂ O ₄ @SWCNT kompozitinin ve üretiminde kullanılan CoFe ₂ O ₄ ve tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) X ışını kırınım desenleri.....	32
Şekil 8. CoFe ₂ O ₄ @MWCNT kompozitinin ve üretiminde kullanılan CoFe ₂ O ₄ ve çoklu duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) FT-IR spektrumları.....	34
Şekil 9. CoFe ₂ O ₄ @SWCNT kompozitinin ve üretiminde kullanılan CoFe ₂ O ₄ ve tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) FT-IR spektrumları.....	35
Şekil 10. Hidrotermal sentez tekniği ile üretilen saf kobalt ferrit nanopartiküller için elde edilen TEM görüntüleri.....	37
Şekil 11. Hidrotermal sentez tekniği ile üretilen kobalt ferrit ve çoklu duvarlı karbon nanotüp kompoziti (CoFe ₂ O ₄ @MWCNT) için elde edilen TEM görüntüleri.....	38
Şekil 12. Hidrotermal sentez tekniği ile üretilen kobalt ferrit ve tek duvarlı karbon nanotüp kompoziti (CoFe ₂ O ₄ @SWCNT) için elde edilen TEM görüntüleri.....	39
Şekil 13. Sentezlenen kobalt ferrit nanopartiküller için -196°C’ de ölçülen BET izotermi...	41
Şekil 14. Kompozit üretiminde kullanılan çoklu duvarlı karbon nanotüpler için -196°C’ de ölçülen BET izotermi.....	41
Şekil 15. Kompozit üretiminde kullanılan tek duvarlı karbon nanotüpler için -196°C’ de ölçülen BET izotermi.....	42
Şekil 16. Kobalt ferrit ve çoklu duvarlı karbon nanotüp kompoziti (CoFe ₂ O ₄ @MWCNT) için -196°C’ de ölçülen BET izotermi.....	42
Şekil 17. Kobalt ferrit ve tek duvarlı karbon nanotüp kompoziti (CoFe ₂ O ₄ @SWCNT) için -196°C’ de ölçülen BET izotermi.....	43
Şekil 18. Sentezlenen CoFe ₂ O ₄ nanopartiküller, CoFe ₂ O ₄ @SWCNT ve CoFe ₂ O ₄ @MWCNT kompozitleri için oda sıcaklığında ölçülen manyetik histeresiz döngüleri.....	45
Şekil 19. Katalizör olarak CoFe ₂ O ₄ kullanılan ve 0,010 g/L katalizör dozajı uygulanan deneme için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.....	46

Şekil 20. Katalizör olarak CoFe_2O_4 kullanılan ve 0,025 g/L katalizör dozajı uygulanan deneme için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.....	47
Şekil 21. Katalizör olarak CoFe_2O_4 kullanılan ve 0,050 g/L katalizör dozajı uygulanan deneme için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.....	47
Şekil 22. Katalizör olarak CoFe_2O_4 kullanılan ve 0,10 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.....	48
Şekil 23. Katalizör olarak CoFe_2O_4 kullanılan deneylerde her bir katalizör dozajı için elde edilen giderim verimlerinin zamana karşı değişimleri.....	49
Şekil 24. Katalizör olarak CoFe_2O_4 kullanılan deneylerde, her bir katalizör dozajı için yalancı 1. derece kinetik modele göre hesaplanan $\ln(\text{CA}/\text{Co})$ değerlerinin zamana karşı değişimleri.....	50
Şekil 25. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan ve 0, 010 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.....	51
Şekil 26. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan ve 0, 025 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.....	52
Şekil 27. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan ve 0, 050 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.....	52
Şekil 28. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan ve 0, 010 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.....	53
Şekil 29. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan deneylerde her bir katalizör dozajı için elde edilen giderim verimlerinin zamana karşı değişimleri.....	54
Şekil 30. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan deneylerde, her bir katalizör dozajı için yalancı 1. derece kinetik modele göre hesaplanan $\ln(\text{CA}/\text{Co})$ değerlerinin zamana karşı değişimleri.....	55
Şekil 31. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan ve 0, 010 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.....	56
Şekil 32. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan ve 0, 010 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.....	57

Şekil 33. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan ve 0, 010 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.....	57
Şekil 34. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan ve 0, 010 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.....	58
Şekil 35. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan deneylerde her bir katalizör dozajı için elde edilen giderim verimlerinin zamana karşı değişimleri.....	59
Şekil 36. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan deneylerde, her bir katalizör dozajı için yalancı 1. derece kinetik modele göre hesaplanan $\ln(\text{CA}/\text{Co})$ değerlerinin zamana karşı değişimleri.....	60
Şekil 37. Saf CoFe_2O_4 katalizörü ile ve 100 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimleri.....	61
Şekil 38. $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ katalizörü ile ve 100 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimleri.....	62
Şekil 39. $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ katalizörü ile ve 100 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimleri.....	62
Şekil 40. Üç farklı katalizörle, 100 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan denemelerde gözlemlen, zamana bağlı olarak giderim verimlerinin değişimleri.....	63
Şekil 41. Farklı katalizörlerle 100 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deneylerde, her bir katalizör dozajı için yalancı 1. derece kinetik modele göre hesaplanan $-\ln(\text{CA}/\text{Co})$ değerlerinin zamana karşı değişimleri.....	64
Şekil 42. Farklı katalizörler için 0.010 g/L katalizör dozajında gözlemlenen giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	65
Şekil 43. Farklı katalizörler için 0,025 g/L katalizör dozajında gözlemlenen giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	66
Şekil 44. Farklı katalizörler için 0,050 g/L katalizör dozajında gözlemlenen giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	66
Şekil 45. Farklı katalizörler için 0,100 g/L katalizör dozajında gözlemlenen giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	67

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

XRD	: X ışını kırınım sistemi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
BET	: Brunauer – Emmett – Teller
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
FT-IR	: Fourier infraed dönüşüm spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole görünür bölge spektrometresi
CNT	: Karbon nanotüp
MWCNT	: Çoklu duvarlı karbon nanotüp
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp

BİRİNCİ BÖLÜM

Giriş

Yirmi birinci yüzyılda yüzleşmekte olduğumuz çevre sorunları, yeryüzündeki yaşamın akışını değiştirme potansiyeline sahiptir. Küresel ısınma, zehirli atıklar, su ve hava kirliliği, asit yağmurları ve azalan enerji kaynaklarına karşın artan enerji talebi gibi problemler geleceğimizi tehdit etmektedir. Yaşadığımız yüzyılın en önemli çevre sorunlarından birisi de su kirliliğidir. Herhangi bir arıtım sürecine tabi tutulmadan alıcı ortamlara deşarj edilen atıksular, çok önemli çevre felaketlerine sebep olmaktadır. Dahası bu atıksular birçok temiz su kaynağını kullanılamaz hale getirmektedir. Akarsulardaki, denizlerdeki ve göllerdeki doğal yaşamın yok olmasına neden olmaktadır. Günümüzde artan endüstriyel faaliyetler ve bilinçsiz yapılan tarımsal faaliyetler çok büyük miktarlarda atıksuyun ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu atıksuların arıtımı için geleneksel metodlar yetersiz kalabilmektedir. Bu nedenle yenilikçi arıtım metodların geliştirilmesi gerekmektedir. İleri oksidasyon prosesleri, bu atıksuların arıtımı için son zamanlarda en yaygın kullanılan arıtım metodlarından birisidir. Özellikle görünür ışık destekli fotokatalitik oksidasyon prosesleri, çok çeşitli kaynaklardan salınan atıksuların arıtımı için ümit vericidir.

Su yaşamın devamı için gerekli ve yeri doldurulamaz bir kaynaktır. Dünya üzerinde çok fazla miktarda su bulunuyor olsa da, içilebilir suyun miktarı sınırlıdır. Sınırlı miktardaki bu su ise çeşitli kaynaklardan gelen birçok farklı türden kirletici nedeniyle her geçen gün kirlenmekte ve kullanılamaz hale gelmektedir. Dünya’da yaşayan insan popülasyonu sürekli bir şekilde artmaktadır. Bu artış nedeniyle tüketim artmakta ve her geçen gün daha fazla atık oluşmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, insan ve çevre sağlığı üzerine oldukça fazla olumsuz etkilere sahip kimyasal boyar maddelerin sulu ortamlardan kimyasal oksidasyonla uzaklaştırılmasını sağlamak üzere manyetik özellikli Nikel ferrit/CNT kompozit nanopartiküllerin üretimi ve katalizör olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Önerilen tez kapsamında yapılacak çalışmaların iki bölüm halinde yürütülmesi amaçlanmaktadır. İlk kısımda, manyetik özellikli nanopartiküllerin sentezi için kolay uygulanabilir, düşük maliyetli, yüksek verimli, çevre dostu ve bu maddenin standart kalitede ve bol miktarda üretimine imkân sağlayan bir sentez tekniği geliştirilmesi planlanmaktadır. Daha sonra sentezlenen bu partiküllerin atıksularda bulunan di

azo boyar maddelerin kimyasal oksidasyon metoduyla parçalanması suretiyle giderilmesi sürecinde katalitik etkileri araştırılacaktır.



İKİNCİ BÖLÜM

Kuramsal Çerçeve ve Alan Yazın Derleme

Kuramsal Çerçeve

Endüstriyel atıksularda boyalar, ağır metal iyonları, mikrobiyal kirleticiler ve sülfat partikülleri başlıca kirletici gruplarıdır. Bu kirleticilerin arıtımı için varolan metodların daha etkili hale getirilmesi ya da yeni ve yenilikçi arıtım metodlarının veya malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar büyük önem kazanmaktadır (Fu & Wang, 2011).

İleri oksidasyon prosesleri (AOP'ler) atıksularda bulunan organik kirleticilerin bozundurulması için son dönemlerde en yaygın kullanılan teknikler arasındadırlar (da Silva, Chiavone-Filho, de Barros Neto, & Foletto, 2015; Luna, Nascimento, Foletto, Moraes, & Chiavone-Filho, 2014; Rigo et al., 2017). İleri oksidasyon prosesleri çeşitli başlıklar altında incelenmektedir. Bu metodlar arasında heterojen demir bazlı katı katalizörlerin kullanıldığı fenton reaksiyonları, sunduğu önemli avantajlarla yaygın olarak kullanılan bir metod olarak öne çıkmaktadır. Sağladığı en önemli avantaj daha fazla yeniden kullanım için dışardan uygulanan bir manyetik alan yardımı ile çözeltiden kolayca geri kazanılmasıdır. Foto-Fenton reaksiyonu olarak bilinen proseste, bir ışık kaynağının varlığında kirleticinin bozunma hızı önemli ölçüde artar. Foto-fenton işleminde, oldukça yüksek oksidatif özellikli radikaller ($HO\bullet$) üretmek üzere asidik bir sulu ortamda ($pH \leq 3$) hidrojen peroksit, demir iyonları ve ışık ışınımının üçlü kombinasyonu birlikte uygulanmaktadır (Pignatello, 1992; Xiong, Fu, Wang, & Wang, 2012). Ortamda oluşan oksidatif radikaller ($HO\bullet$) kirletici moleküllerin bozulmasına yol açar. Buna göre, bir ışık radyasyonu altında organik kirleticilerin heterojen Foto-fenton metodu ile bozunması için basitleştirilmiş bir mekanizma, aşağıdaki gibi gösterilebilir (Pignatello, 1992).

Son zamanlarda, çoklu duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT'ler) ferit temelli yapılarla birleştirilmesi, organik kirleticinin bozundurulması amacıyla gerçekleştirilen proseslerde potansiyel bir katalizör olarak rapor edilmiştir. Bu birliktelik, katalizör partiküllerin üzerindeki elektron-boşluk çiftlerinin ayrılmasını destekleyebilir ve bunların

yeniden birleşmesini önleyerek çok daha fazla oksidatif radikalın (HO•) üretimine sebep olabilir ve dolayısıyla da partiküllerin katalitik performansına pozitif bir katkı yapar.

Spinel Ferritler

Günümüzde birçok farklı türü bulunan nanomalzemelerin en önemli türlerinden biriside spinel ferritlerdir. Spinel ferrit manyetik malzemeler, demir iyonları içeren önemli bir kompozit metal oksit sınıfıdır. Spinel ferritler, mükemmel manyetik özellikler, yüksek özgül yüzey alanı, yüksek kimyasal kararlılık, ayarlanabilir şekil ve boyut ve bunların değiştirilebilmesindeki veya fonksiyonelleştirilebilmesindeki kolaylık gibi eşsiz fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Spinel ferrit nanopartiküller sahip oldukları ferromanyetik özellikler ve sergiledikleri yarıiletken davranışlar nedeniyle başta manyetik materyaller, elektromanyetik sistemler ve telekomünikasyon ürünleri olmak üzere birçok farklı teknolojik uygulamalarda yaygın olarak bir kullanım alanı bulmaktadırlar. Bir spinel ferrite türü olan kobalt ferrit nanopartiküller en yaygın kullanım alanı bulmakta olan spinel partiküller arasındadır. Bu partiküller, oldukça iyi manyetik özellikler gösterirken, hem mekanik olarak hem de kimyasal olarak oldukça kararlı bir yapı sergilemektedirler (Karakas, 2021).

Ferritler, gelişmiş manyetik özellikleri, kimyasal termal ve mekanik açıdan kararlı yapıları ile, çok çeşitli elektronik cihazların yapısında yaygın olarak kullanımları ve dolayısıyla ticari açıdan önemli ve değerli olan seramik benzeri bir malzeme sınıfı olarak olarak tanımlanmaktadır. Ferritler kırılgan, sert, demir içeren ve genellikle siyah veya gri renklerde bir malzeme olup çok sayıda küçük kristalden oluşan polikristalli malzemelerdir.

Ferritler, kimyasal bileşimlerinde demir oksit ve bir veya daha fazla başka metalden içermektedirler. Genellikle ferrit türü malzemeler ferrimanyetik davranış sergilerler. Ferrimanyetizma, katılarda meydana gelen bir tür kalıcı manyetizmadır. Ferritlerde diğer birçok seramik malzeme gibi kırılgan, zayıf ve sert elektrik iletkenleridir.

Genel olarak, AB_2O_4 formülüne sahip olan ferritler spinel ferritler olarak tanımlanmaktadır. Bu formüle göre, spinel ferritlerin yapısında A sitesinde +2 değerlikli bir metal ikame olurken B sitesinde +3 değerlikli bir metal ikame olur. B sitesinde demir (Fe) iyonu ikame edilen spinel seramikler spinel ferrit olarak anılmaktadır. Genellikle, spinel ferritler, tetrahedral deliklerin sekizde birini işgal eden A katyonlarına ve oktahedral deliklerin yarısında yer alan B katyonlarına sahip kübik sıkı paketlenmiş oksitlerden (O^{2-}) oluşan bir kristal yapıya sahiptirler.

Manyetik özellikler açısından, spinel ferritler genellikle düşük veya yüksek manyetik zorlamalarına atıfta bulunan "yumuşak", "yarı-sert" veya "sert" olarak sınıflandırılır. Yumuşak ferritler elektromanyetik uygulamalarında veya transformatör çekirdeklerinde kullanılmaktadırlar. Genellikle çinko, nikel, manganez gibi metallerin ferrit formları (NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , MnFe_2O_4) yumuşak manyetik özellikler sergilemektedirler. Yumuşak ferritler düşük bir zorlayıcı kuvvet içerirler. Düşük zorlayıcılık, malzemenin manyetizasyonunun daha fazla enerji harcamadan (histerezis kayıpları) kolayca yönü tersine çevirebileceği anlamına gelir. Yüksek frekanslardaki nispeten düşük kayıpları nedeniyle, AM radyolarda kullanılan anahtarlamalı mod güç kaynakları ve antenler gibi uygulamalarda RF transformatörlerinde ve indüktör çekirdeklerinde yaygın olarak kullanılabilirler.

Fakat nanomalzemelerin özellikte endüstriyel ölçekte kullanılabilir olmalarının önündeki en büyük engel bu malzemeleri standart kalitede ve bol miktarda üretiminde karşılaşılan zorluklardır. Bu nedenle bu partiküllerin sentezi için hızlı, ucuz çevre dostu, basit ve etkili metotların geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalar literatürde oldukça ilgi çeken bir araştırma alanıdır (Karakas, 2021).

Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler (CNT'ler), 1.000.000'dan daha büyük bir uzunluk-çap oranına sahip olabilen bir nano yapıya sahip karbon allotroplarıdır. Ark deşarjı, lazer ablasyonu ve kimyasal buhar biriktirme dahil olmak üzere büyük miktarlarda nanotüp üretmek için teknikler geliştirilmiştir. Son birkaç yıldaki gelişmeler, nanomalzemelerin, özellikle biyomedikal görüntüleme, ilaç dağıtımı, biyolojide ve fonksiyonel nanokompozitlerin tasarımında potansiyel olarak devrim yaratan etkisini göstermiştir (Saifuddin, Raziah, & Junizah, 2013).

Japon bilim adamı Iijima tarafından (Iijima, 1991) 1991 yılında keşfedilen karbon nanotüpler (CNT'ler), günümüzde akademik araştırmalarda en ilgi çeken araştırma konularından birisi olarak görülmektedir. Karbon nanotüpler karbon allotroplarıdır ve grafenden oluşmaktadırlar. Çapları nanometre ölçeğinde ve uzunlukları birkaç milimetreye kadar ulaşabilen silindirik tüpler şeklindedirler (Iijima, 1991; Kroto, Heath, O'Brien, Curl, & Smalley, 1985). Oldukça küçük boyutları ve kütleleri, güçlü mekanik dayanımları ve yüksek elektriksel ve termal iletkenlikleri ile sıradışı yapısal, mekanik ve elektronik özelliklere sahiptirler (Iijima & Ichihashi, 1993). Karbon nanotüpler ilk olarak elektronik, optik, plastik ve nanoteknoloji alanlarındaki diğer malzemeler için çeşitli yapısal malzemelere katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar.

Karbon Nanotüplerin Yapısal Özellikleri

Karbon nanotüpler (CNT'ler), yalnızca bir dizi yoğunlaştırılmış benzen halkası içinde boru şeklinde bir yapıya sarılmış karbon atomlarından oluşur. Bu yeni yapay nanomateryal, sırasıyla hem doğal sp^2 (düzlemsel) hem de sp^3 (kübik) formlar olan grafit ve elmas ile birlikte karbonun üçüncü allotropik formu olan fullerenler ailesine aittir (Iijima, 1991; Kroto et al., 1985). Katman sayısına bağlı olarak, CNT'lerin yapıları tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) olmak üzere başlıca iki başlıkta incelenmektedir.

SWCNT'ler, çapları 0,4 ile 2 nm arasında değişen tek bir grafen silindirinden oluşur ve genellikle altıgen sıkı paketler halinde oluşur. MWCNT'ler, her biri içi boş bir çekirdeği çevreleyen tek bir grafen tabakasından oluşan iki veya daha fazla koaksiyel silindirden oluşur. MWCNT'lerin dış çapı 2 ila 100 nm arasında değişirken, iç çap 1-3 nm aralığındadır ve uzunlukları 0,2 ila birkaç μm arasındadır (Hirlekar, Yamagar, Garse, Vij, & Kadam, 2009; Iijima, 1991). Kimyasal reaktivite açısından, karbon nanotüpler uçlar ve yan duvarlar olmak üzere iki bölgeye ayrılabilir: Sahip oldukları benzersiz özellikleri kontrol eden önemli bir faktör, grafen tabakasının bir tüpe sarılmasının neden olduğu çeşitli tübül yapılarından gelir. SWCNT'lerin ve MWCNT'lerin yapıları ve karakterizasyonları, Tablo 1'de özetlenerek sunulmuştur (Saifuddin et al., 2013).

Tablo 1. *Tekli Duvarlı Karbon Nanotüpler ve Çoklu Duvarlı Karbon Nanotüplerin Önemli Özelliklerinin Karşılaştırması*

Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT)	Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT)
❖ Tek katmanlı grafenden oluşurlar. ❖ Sentezlenebilmeleri için katalizör kullanımı gereklidir. ❖ Sentezleri atmosferik koşullar üzerinde hassas bir kontrol gerektirdiğinden büyük miktarlarda üretimler zordur. ❖ Tamamen disperse olmazlar ve demetlenmiş yapılar formunda bulunurlar. ❖ Genellikle daha düşük elektrik direncine sahiptirler. ❖ Yüksek saflıkta üretilebilmeleri zordur. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle hazırlanan numunelerdeki tipik SWCNT içeriği ağırlıkça yaklaşık %30-50'dir. Ancak ark deşarj sentez yöntemi kullanılarak %80'e varan yüksek saflıklara ulaşılabilmektedir. ❖ İşlevselleştirme sırasında kusur oluşma olasılığı daha fazladır. ❖ Karakterizasyonu ve tanımlanması kolaydır. ❖ Kolayca bükülebilir ve nispeten daha esnektir.	❖ Çok katmanlı grafenden oluşur ❖ Katalizör kullanmadan da sentezlenebilirler. ❖ Büyük miktarlarda üretimleri nispeten daha kolaydır. ❖ Genellikle demet oluşturmada homojen bir şekilde disperse olurlar. ❖ Nispeten daha yüksek bir elektrik direncine sahiptirler. ❖ Yüksek saflıkta üretilebilmeleri kolaydır. CVD yöntemiyle hazırlanan numunelerdeki tipik MWCNT içeriği ağırlıkça yaklaşık %35–90'dır. ❖ Özellikle ark deşarj yöntemiyle üretildiklerinde kusur olasılığı daha azdır. ❖ Çok karmaşık bir yapıya sahiptirler. Bu nedenle karakterizasyonları nispeten daha zordur. ❖ Kolayca bükülemezler

Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri

SWCNT'ler ve MWCNT'lerin üretimi için genel olarak kullanılan üç ana teknik şunlardır: Ark Boşaltma Yöntemi, Lazer Ablasyon yöntemi (grafit kullanılarak) ve Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemleridir. Hazırlandıktan sonra, karbon nanotüpler, sentez sırasında katalizör olarak kullanılan amorf karbon, fullerenler ve geçiş metalleri gibi safsızlıkları ortadan

kaldırmak için asitle muamele, yüzey aktif madde destekli sonikasyon veya hava oksidasyon prosedürü ile saflaştırmaya tabi tutulur (Dai, 2002; Iijima & Ichihashi, 1993). Günümüzde karbon nanotüpler, dünya çapında birçok kimya firması tarafından standart kalitede sentezlenmekte ve pazarlanmaktadır.

Hem temel hem de teknolojik uygulamalar için yüksek kaliteli karbon nanotüp malzemeleri istenmektedir. Karbon nanotüpler için yüksek kalite, boru eksenleri boyunca önemli bir uzunluk ölçeğinde (örneğin 1-10 mikron) yapısal ve kimyasal kusurların olmaması olarak düşünülebilir. Karbon nanotüp sentezi ile ilgili patent ve yayın sayısı hızla artmaktadır. Bununla birlikte, karbon nanotüp senteziyle ilgili çözülmesi gereken birçok zorluk da vardır. Şu anda, nanotüp sentezi alanında dört ana zorluk vardır.

- (a) Seri üretim, yani SWCNT'ler dahil yüksek kaliteli nanotüplerin sentezi için düşük maliyetli, büyük ölçekli süreçlerin geliştirilmesi.
- (b) Seçici üretim, yani üretilen nanotüplerin yapısı ve elektronik özellikleri üzerinde kontrol.
- (c) Organizasyon, yani üretilen nanotüplerin düz bir substrat üzerindeki konumu ve oryantasyonu üzerinde kontrol.
- (d) Mekanizma, yani nanotüp büyüme süreçlerinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasının geliştirilmesi.

Büyüme mekanizması hala bir tartışma konusudur ve karbon nanotüplerin oluşumu sırasında birden fazla mekanizmanın etkin olabileceği tahmin edilmektedir. Laboratuvar miktarlarında farklı yapı ve morfolojiye sahip karbon nanotüpler üretmek için çeşitli teknikler geliştirilmiş olsa da karbon nanotüpleri sentezlemek için genel kabul gören ve yaygın olarak kullanılan üç temel sentez yöntemi vardır. Bunlar, ark deşarjı (Thomas W Ebbesen & Ajayan, 1992; Journet et al., 1997), lazer ablasyonu (Thess et al., 1996) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleridir (Bower, Zhou, Zhu, Werder, & Jin, 2000; Fan et al., 1999; Kong, Cassell, & Dai, 1998; Su, Zheng, & Liu, 2000). Nanotüplerin oluşumu için temel gereksinimler katalizör, karbon kaynağı ve yeterli enerjidir. Bu yöntemlerin ortak özelliği, karbon nanotüp oluşturmak üzere yeniden birleşebilen parçalar (gruplar veya tek C atomları) üretmek için bir karbon kaynağına enerji eklenmesidir. Enerji kaynağı ark deşarjı yöntemi için gelen elektrik, CVD için bir fırından gelen ısı (~900°C) veya bir lazer ablasyonu yöntemi için bir lazerden gelen yüksek yoğunluklu ışıktır.

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi.

CVD yöntemi, hem katalizör olarak kullanılan hem de karbon nanotüp büyümesinin gerçekleşmesi için çekirdeklenme bölgeleri olarak hizmet eden metalik nanopartiküller üzerinde, gaz halindeki veya uçucu bir karbon bileşiğinin ayrıştırılması suretiye ürüne dönüşmesini içeren bir süreçtir. Önceki iki yöntemin aksine, CVD'nin büyük ölçekli karbon nanotüp üretimi için en etkili ve dolayısıyla bu amaçla en yaygın kullanılan metod olduğu bilinmektedir (Dai, 2002), (Kumar & Ando, 2003). CVD yönteminde, karbon nanotüpler çoğunlukla bir hidrokarbon bileşiğinin (veya başka bir karbon kaynağından) bir katalizör varlığında ve 1200°C'den düşük sıcaklıklarda sentezlenir. Proseste, üretilen karbon nanotüplerin duvarlarının sayısı, silindir çapı ve uzunluğu gibi önemli yapısal özellikleri iyi ve oldukça hassas bir şekilde kontrol edilebilir. Dolayısıyla, Kimyasal buhar biriktirme yönteminin karbon nanotüp sentezi için basit, etkili, kolay uygulanabilir, düşük maliyetli ve kontrol edilebilir süreç avantajlarına sahip olduğu söylenebilir. Son yıllarda, nanotüplerin endüstriyel ölçekte üretimi için potansiyele sahip birkaç yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin hemen hemen tümü kimyasal buhar biriktirme yöntemine dayanmaktadır (Saifuddin et al., 2013).

Ark deşarjı ve lazer buharlaştırma yöntemleri.

Ark deşarjı ve lazer ablasyonu, SWCNT'lerin nispeten büyük (gram) miktarlarda sentezine izin veren ilk yöntemlerdir. Her iki yöntem de katı karbonun buharlaşmasından üretilen sıcak gaz halindeki karbon atomlarının yoğunlaştırılmasını içerir (Dai, 2002). Tek duvarlı boruların büyümesi için ark deşarj sisteminde bir metal katalizöre ihtiyaç vardır (Bethune et al., 1993). Yüksek kaliteli SWCNT'lerin 1-10 g ölçeğinde ilk kez üretimi lazer ablasyon (lazer fırını) yöntemi ile sağlanabilmiştir (Thess et al., 1996). Bununla birlikte, ekipman gereksinimleri ve bu yöntemlerle tüketilen büyük miktarda enerji, onları nanotüp üretimi için daha az elverişli hale getirir. Ark ve lazer yöntemleri ile sadece nanotüplerin demetler halinde bulunduğu toz halindeki numuneler üretilir. Ark deşarjı ve lazer ablasyon yöntemlerinin ortak özelliği, karbon atomlarının karbon nanotüplere yeniden düzenlenmesini indüklemek için yüksek miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmasıdır. Kullanılan sıcaklık 3000°C'den bile daha yüksek olabilmektedir. Her iki yöntem içinde, yüksek enerji tüketimi, yüksek sıcaklıklar, sürekli vakum ihtiyacı ve sürekli grafit target değiştirilmesi gereksinimi gibi problemler bu proseslerle ticari ölçekte karbon nanotüp üretimini sınırlandırmaktadır.

Alan Yazın Derlemesi

Kobalt Ferrit Nanopartiküller

CoFe_2O_4 kimyasal formülüne sahip kobalt ferrit, hem yumuşak hem de sert manyetik malzeme özellikleri sergileyebildikleri için yarı sert bir ferrit olarak değerlendirilmektedir. Büyük ölçüde aktüatörler ve sensörler gibi manyetostriktif uygulamaları için kullanılır. Kobalt ferritler, genellikle tüm ferritler arasında en yüksek doygunluk manyetizasyonu değerine sahiptirler.

Kobalt ferritlerin manyetik özellikleri yapıya başka metallerin eklenmesiyle kolaylıkla ayarlanabilir. Kalıcı ferrit mıknatıslar, manyetizasyondan sonra yüksek kalıcılık ve yüksek zorlayıcılık gibi davranışlar sergileyen sert ferritlerden üretilir. Sert ferrit mıknatısların üretiminde baryum ve demir oksit veya stronsiyum kullanılabilir. Yüksek zorlayıcılık, malzemelerin demanyetize olmaya karşı daha dirençli olması olarak tanımlanır, bu kalıcı bir mıknatıs için önemli bir özelliktir (Jauhar, Kaur, Goyal, & Singhal, 2016; Wu, Mendoza-Garcia, Li, & Sun, 2016) .

Nanoyapılı spinel kobalt ferrit (CoFe_2O_4), benzersiz özellikleri nedeniyle, manyetik veri depolama sistemleri (Hutlova, Niznansky, Reh Springer, Estournès, & Kurmoo, 2003; Manova et al., 2004), kataliz (Deng et al., 2013; Nasrollahzadeh, Bagherzadeh, & Karimi, 2016) biyomedikal (Long et al., 2015; Mameli et al., 2016) ve sensörleri (Jauhar et al., 2016; Wu et al., 2016) içeren çok çeşitli uygulamalarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Kübik ferritler arasında CoFe_2O_4 , en yüksek manyetokristal anizotropiye ve makul derecede yüksek manyetizasyona sahip malzemedir ve mükemmel kimyasal ve termal stabilite ve oldukça iyi mekanik özellikler gösterirler. Farklı yaklaşımlarla kolayca sentezlenebilirler.

Kobalt ferrit nanopartiküllerin sentezi için kullanılabilen, yakma metodu (Kanagesan et al., 2013), modifiye edilmiş pechini metodu (Vlazan & Stoia, 2018) çöktürme metodu (Houshiar, Zebhi, Razi, Alidoust, & Askari, 2014; Huixia, Baiyi, Deyi, Jianqiang, & Lin, 2014) hidrotermal sentez (Köseoğlu, Alan, Tan, Yilgin, & Öztürk, 2012; Q. Liu et al., 2008), sol-jel metodu (Sunny et al., 2018; Toksha, Shirsath, Patange, & Jadhav, 2008), solvothermal (Kalam et al., 2018) mikro emülsiyon metodu (Saha, Mukherjee, & Gayen, 2016), elektrokimyasal sentez metodu (Mazarío, Herrasti, Morales, & Menéndez, 2012) ve mekanik alaşımlama (Rashidi & Ataie, 2014), kompleksometrik sentez (Thang, Rijnders, & Blank, 2005) (Varma et al., 2008) gibi birçok farklı kimyasal ve fiziksel sentez yöntemi bulunmaktadır. Fakat bu metotların büyük bir bölümü düşük üretim miktarları, partikül boyut dağılımının homojen

olmaması, pahalı başlangıç kimyasalları, yüksek maliyet, tehlikeli atıklar vb. bir çok dezavantaja sahiptirler. Bu çalışmada önerilen metot kobalt ferrit nanopartiküllerin standart kalitede ve bol miktarda, düşük maliyetli ve çevre dostu bir şekilde üretilmesine olanak sağlamaktadır.

Ferrit/Karbon Nanotüp Kompozitleri ve Kullanım Alanları

Daha önce yapılan bazı çalışmalarda, ferrit/karbon nanotüp kompozitleri farklı uygulamalar için kullanılmıştır(Ensafi & Allafchian, 2013; Gabal, Al-Harthy, Al Angari, & Abdel Salam, 2014). (C.-H. Chen, Liang, & Zhang, 2010; Ensafi & Allafchian, 2013; Singh, Bansal, & Singhal, 2014; Singhal, Sharma, Singh, & Bansal, 2013; Sun et al., 2013; Wang, Li, & Chang, 2011; Yanling Zhang et al., 2010). Benzer şekilde, bu kompozitler bazı organik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri giderimine ilişkin uygulamalarda katalizör olarak kullanılmıştır (Singh, & Bansal, 2013; Sun et al., 2013; Wang, Li, & Chang, 2011; Zhang et al., 2010).

Xiong ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada (Xiong et.al. 2012) nikel ferrit (NiFe_2O_4)/çoklu duvarlı karbon nanotüp kompozitleri ($\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ 'ler), UV radyasyonu altında fenolün bozundurulması için fotokatalizör olarak kullanılmıştır.

Zhu ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, yine $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ kompozitleri, hidrotermal yöntemle 180°C 'de 20 saat boyunca tek adımda yürütülen bir sentez yaklaşımı ile hazırlandı ve Congo kırmızısı boyası içeren simule atıksulardan renk giderimi prosesinde fotokatalitik aktiviteleri araştırıldı.

Bununla birlikte, UV radyasyonu altında bir foto-fenton katalizörü olarak uygulama için mikrodalga yoluyla hazırlanan $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak henüz bir çalışma geliştirilmemiştir. Toz halindeki katalizörlerin hazırlanması için mikrodalga yolunun kullanımının kısa sentez süresi, katalitik amaçlar için büyük önem taşıyan yüksek yüzey alanlı parçacıkların üretimi gibi büyük avantajlara sahip olduğu bilinmektedir.

NiFe_2O_4 , tipik bir ters spinel yapıya sahip kübik bir oksittir ve büyüleyici manyetik ve elektromanyetik özellikleri nedeniyle çok ilgi çekerken, MWCNT'ler ise boya adsorbenti, enzim immobilizasyonu desteği ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadır.

Rigo ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada (Rigo et al., 2017), nikel ferrit (NiFe_2O_4)/karbon nanotüp (MWCNT) mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle hazırlanmış ve daha sonra UV radyasyonu altında heterojen foto-fenton prosesi ile amaranth boyanın

bozundurulmasında foto katalizör olarak kullanılmış. Araştırmacılar yaptıkları çalışmada, nikel ferritin MWCNT ile kompozitlenmesi ile hazırlanan katalizörün saf nikel ferrite göre çok daha yüksek bir fotokatalitik aktivite sergilediğini rapor etmişlerdir.

Son zamanlarda, yeni bir adsorbent grubu olarak spinel ferritler, kolay manyetik ayırma kabiliyeti, asidik ortamlarda yüksek kimyasal direnç, geniş yüzey alanı ve çok daha fazla sayıda yüzey aktif bölge içeren olağanüstü çok işlevsel özelliklerinin bir sonucu olarak demir bileşiklerine kıyasla daha çok tercih edilmektedir (Afkhami, Sayari, Moosavi, & Madrakian, 2015; Baikousi et al., 2015; Priyadharsini, Pradeep, Rao, & Chandrasekaran, 2009; Reddy & Yun, 2016). Bununla birlikte, bir adsorbent olarak ferritlerin doğrudan kullanımı, yüksek asidik koşullarda ferrit nanopartiküllerinin aglomerasyonu veya çözünmesi gibi bazı dezavantajlara sahip olabilmektedir (Baikousi et al., 2015). Bu nedenle, adsorban olarak kullanılmadan önce adsorptif performanslarını iyileştirmek için ferritlerin başka desteklerle desteklenmesi veya modifiye edilmesi gerekmektedir.

Özellikle, ferritlerin çoklu duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) gibi karbon bazlı malzemelerle çekirdek-kabuk şeklinde kompozitlenmesi ile üretilen adsorbanların sergiledikleri yüksek performans artışları, araştırmacıların ilgisini bu yöne doğru çekmektedir (Zhou et al., 2013).

Ferritlerin genellikle sergiledikleri, zengin kimyasal işlevsellikleri, geniş yüzey alanı özellikleri yüksek gözeneklilik, gibi sıradışı fiziksel özellikleri ve manyetik ayrıştırılabilirlik yetenekleri adsorban olarak onları ideal bir alternatif haline getirir (Z.-F. Yang, Li, Hsieh, & Juang, 2018). Bu nedenle, literatürde MWCNT/ferrit kompozitlerinin kontamine olmuş sulardan kirletici maddelerin giderilebilmesi için adsorbent olarak kullanıldıkları birçok farklı çalışmaya rastlamak mümkündür (Cao et al., 2007; Yanling Zhang et al., 2010; Zhou et al., 2013).

İlk kez, Gao ve arkadaşları (Y. Liu & Gao, 2005) yerinde birlikte çöktürme-hidrotermal yöntemlerini kullanarak iki aşamalı bir yöntemle MWCNT-NiFe₂O₄ kompozitinin üretimini rapor etmişlerdir.

Benzer içerikli bir başka çalışmada, Zhou ve arkadaşları, (Zhou et al., 2013) Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ /MWCNT kompozitinin kimyasal çökeltme-hidrotermal sentez metodlarının birleştirilerek uygulandığı bir yöntemle yaklaşımla tek adımla üretilebilirliğini incelemişlerdir. Araştırmacılar, söz konusu kompozitin, bu yöntemle tek adımda ve herhangi bir ek ısı işlemine gerek kalmadan sentezlenebileceğini rapor etmişlerdir.

Gabal ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada (Gabal et al., 2014), $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ -MWCNT kompozitlerini Zn-C bataryalarından geri kazanımla sentezlediler ve daha sonra kristal mor (Crystal violet) olarak bilinen bir tekstil boyasını içeren atıksulardan adsorpsiyon metoduyla renk gideriminde adsorbent olarak kullanılabilirliklerini araştırdılar. Araştırmacılar bu proste, adsorbent dozajı, temas süresi, pH ve sıcaklık gibi operasyonel parametrelerin giderim verimi üzerinde oldukça büyük bir etkiye sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Asadi et al. (Kafshgari, Ghorbani, & Azizi, 2017) tarafından yapılan bir çalışmada, araştırmacılar $MnFe_2O_4$ -MWCNT nanokompozitleri hidrotermal sentez tekniği kullanılarak sentezlemiş ve daha sonra DR16 ve Y40 ticari boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonla giderimi prosesinde, adsorban olarak kullanmışlardır. Araştırmacılar, DR16 ve Y40 boyalarının adsorpsiyonla gideriminde en yüksek giderim verimlerine sırasıyla pH 2 ve 6'da ulaşıldığını bildirmektedirler. Ayrıca, araştırmacılar, kullanılan adsorbanların her ikisi içinde proses kinetiğinin yalancı ikinci dereceden model uyumlu olduklarını rapor etmişlerdir.

Diğer bir araştırmada, Yang ve ark. (Z.-F. Yang et al., 2018) çekirdek-kabuk yapısında birlikte çökeltme yaklaşımıyla Fe_3O_4 /CNT kompozitini sentezlediler ve daha sonra adsorbsiyon metoduyla atık sulardan Cu^{+2} iyonlarının gideriminde, adsorban olarak kullanmışlardır. Çalışmadan elde edilen veriler, hazırlanan kompozitlerin atıksulardaki bakır iyonlarının hızlı bir şekilde giderilebilmesi için uygun bir manyetik adsorban olabileceğine işaret etmektedir.

Ahangari ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise(Ahangari, Raygan, & Ataie, 2019), araştırmacılar $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ve $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ /CNT kompozitlerini ters birlikte çöktürme metodu olarak bilinen bir metodla sentezlemiş ve daha sonra atıksulardan Arsenik (V) maddesinin seçimli olarak adsorbsiyonunda adsorban olarak kullanmış ve her iki malzemenin adsorptif aktivitelerini karşılaştırarak sunmuşlardır. Araştırmacılar, her iki adsorban 30 dakikalık temas süresi, 6g/L adsorban dozajı ve pH 2 de yaptıkları denemelerde, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaştıklarını rapor etmişlerdir. Bu şartlarda gözlemlenen adsorpsiyon kapasiteleri, $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ için 56 mg/g ve $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ /CNT kompoziti için ise 66 mg/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca araştırmacılar, her iki adsorbanla yapılan denemelerden elde edilen veriler, proseslerin Langmuir izoterm modeline ve yalancı ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduklarını belirlemişlerdir.

Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler (CNT'ler) 1990'lı yılların başlarında keşfedilmişlerdir. Bu tarihten günümüze kadar sahip oldukları sıradışı kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikler sayesinde, birçok bilimsel araştırma çalışmasında kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. (Iijima, 1991) Karbon nanotüpler boyutları itibariyle birkaç nanometreden birkaç milimetre uzunluğa kadar olabilmektedirler. Şekil olarak ise silindirlere sarılmış grafit levhalar formundadırlar. Karbon nanotüpler, sarmal sayılarına göre adlandırılırlar ve tek duvarlı nanotüpler (SWCNT'ler), çift duvarlı nanotüpler (DWCNT'ler) ve çoklu duvarlı nanotüpler (MWCNT'ler) olmak üzere 3 sınıfta incelenmektedirler. Üç veya daha fazla katmanlı yapıdan oluşan çoklu karbon nanotüpler (MWCNT'ler,) iç içe geçmiş eş merkezli silindirlerden oluşan çok sayıda grafit katmanından oluşmaktadır.

Karbon nanotüplerin senteziyle başlayan süreçte, bu konu üzerinde yapılan çalışmalar istenen boyut ve saflıkta ve bol miktarda karbon nanotüp üretmeye odaklanmıştır. Bu süreçte, karbon nanotüplerin sentezi için, ark deşarjı, grafitin lazerle ablasyonu, yüksek verimli kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve plazma destekli CVD yöntemi gibi çok çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bu çalışmalarda, kontrol edilebilir duvar kalınlığı ve uzunluğuna sahip karbon nanotüplerin, makul bir fiyat ile mümkün olan en yüksek saflıkta üretilebilmesi hedeflenmiştir.

Karbon nanotüpler üzerine bugüne kadar yapılan çalışmalar, bu malzemelerin sahip oldukları yüksek mekanik mukavemetleri nedeniyle gelişmiş kompozitlerin üretiminde önemli bir kullanım potansiyeline sahip olduklarını ortaya koymaktadır.

Karbon nanotüpler yapılarındaki katman sayılarına ve silindir çaplarına bağlı olarak yarı iletken, yarı metalik veya metalik olabilirler (T. W. Ebbesen et al., 1996; C. Yang et al., 2003). Yapısal ve morfolojik özelliklerine bağlı olarak, karbon nanotüpler yapılarındaki pi bağ elektronlarının delokalizasyonu sayesinde elektrik iletkenliği de kazanabilmektedirler (Agnihotri, Rostam-Abadi, & Rood, 2006).

Karbon nanotüpler, sundukları geniş spesifik yüzey alanları, içi boş ve çoklu katmanlı yapıları ve ayrıca yüzeylerindeki pi bağ elektronlarının varlığı gibi özellikleriyle oldukça iyi adsorpsiyon özellikleri sunmaktadırlar. Dahası, karbon nanotüpler üzerinde adsorpsiyon açısından çok fazla miktarda aktif bölgeler bulundurabilmektedirler. Bu özellikler, nanotüpleri çevresel problemlerin gideriminde önemli bir potansiyel malzeme haline getirmektedir.

Fotokataliz

Fotokatalitik oksidasyon, endüstriyel atıksularda çeşitli kirleticilerin bozunması için kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden biridir. Bu proseslerde, birçok yarı iletken malzeme fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Yarı iletken, bant aralığına eşit veya daha yüksek enerji içeriğine sahip fotonlara maruz kaldığında, fotonlar, değerlik bandı (VB) elektronlarını bant aralığı boyunca iletim bandına (CB) doğru hareketlendirir ve bu hareketin bir sonucu olarak ayrılan elektronlar değerlik bandında delikler bırakır. Bu süreçte, fotojenere edilmiş deliklerde gerçekleşen oksidasyon ve fotojenere edilmiş elektronlardan dolayı gerçekleşen indirgemeyi içeren en az iki reaksiyon eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir.

Oluşan delikler, su molekülleri veya hidroksit iyonları (OH^-) ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) üretirler. Bu tür radikallerin oluşumunda, ortamın pH değeri de oldukça etkili bir parametredir. Bu proseste, bozundurulması hedeflenen kirleticiler, katalizörün yüzeyinde adsorplanır ve daha sonra ortamda bulunan $\bullet\text{OH}$ radikalleri ile oksitlenecektir. Öte yandan, iletim bandına (CB) doğru hareketlenmek üzere uyarılmış olan elektronlar (e^-) hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) oluşturabilir ve ayrıca ortamdaki O_2 ile reaksiyona girebilirler. Bu sayede, hedef kirleticiyi oksitleyebilme kapasitesine sahip ve kimyasal açıdan oldukça reaktif olan süperoksit radikallerinin ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ortaya çıkmasına sebep olabilirler.

Bir yarı iletkenin bant aralığı genişliği, elektronik yapısı için karakteristik bir özelliktir. Bir yarı iletken malzemenin, değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji farkı (ΔE_g) olarak tanımlanır (Kamila Kočí et al., 2011).

Değerlik bandı, tüm enerji seviyelerinin elektronlar tarafından işgal edildiği en yüksek enerji bandı olarak tanımlanırken, iletim bandı elektronsuz en düşük enerji bandıdır. Bir fotokatalitik reaksiyonun hızı birkaç parametreye bağlıdır. Birincisi ve en önemlisi, fotokatalizör olarak kullanılan yarı iletkenin türüdür. İkinci faktör, kullanılan ışık radyasyonu veya fotonların akısıdır. Çünkü aşırı ışık güçlü bir ışık kaynağı elektron-delik yeniden birleşmesinin hızlanmasına neden olur (Kamila Kočí, Obalová, & Lacný, 2008). Üçüncü faktör ise, fotokatalizör olarak kullanılan yarı iletken malzemenin yüzeyinin kirletici maddenin molekülleri ile temas halinde olduğu ortamın pH değeridir. Reaksiyon hızını etkileyen dördüncü faktör, reaksiyon kinetiği üzerinde de oldukça etkili olan substratın konsantrasyonudur. Beşinci parametre, yüksek sıcaklıkların yarı iletken ve substrat arasında sık sık çarpışmaya neden olmasından dolayı ortamın sıcaklığıdır (K. Kočí et al., 2010).

Organik kirleticinin bozunma hızı, elektron deliği rekombinasyon hızının azaltılmasıyla partikül aglomerasyonunun önlenmesi ve fotokataliz sürecinin ilk adımı olan adsorpsiyon kapasitesinin artırılması ile artırılabilir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, fotokatalitik oksidasyon proseslerinde, verimi artırmak için çeşitli yöntemler araştırılmıştır. Bu yöntemler genellikle nano boyutlu fotokatalizörler sentezleyerek metal oksidin yüzey alanını artırılması; fotokatalizör olarak kullanılan yarı iletkenlerin metal veya diğer yarı iletkenlerle modifiye edilmesi veya katalizörün silika, alümina, zeolit ve kil gibi adsorban özellikli malzemelerle kompozitlenmesi üzerine yapılan çalışmaları kapsamaktadır (C. Yu, Zhang, & Yu, 2002; Rusu & Yates, 1997).

Kompozit malzemelerin yapısına karbon nanotüpler eklendiğinde ortaya çıkan karbon nanotüp bazlı kompozitler, sahip oldukları sıradışı özellikler ile oldukça ilgi çekici bir malzeme grubu olmuştur. Karbon nanotüplerin çeşitli fonksiyonlarının işlevselleştirilmesi amacıyla bireysel atomlar, moleküller veya çeşitli yapıların karbon nanotüplere bağlanması, bu yapıların kullanım alanlarını önemli ölçüde genişletmektedir (Burghard, 2005; T. Saleh, 2011). Bu uygulamalar arasında, karbon nanotüp/metal oksit kompozitlerinin kirlenmiş suların arıtılması amacıyla kullanılmasına ilişkin çalışmalar önemli bir yer tutmaktadır.

Karbon Nanotüp/Metal Oksit Kompozitlerinin Sentezi

Karbon nanotüp/katalizör nano kompozitlerinin sentezi için iki ana adım vardır. İlk adım, oksijen içeren grupların nanotüplerin yüzeyine aşılması ve ikinci adım ise, metal oksitlerin karbon nanotüplerin yüzeylerinde tutundurulmasını içermektedir.

Nanotüplerin yüzeyinde oksijen içeren grupların dahil edilmesi veya karbon nanotüplerin aktivasyonu oksidasyon süreci ile mümkündür. Oksidasyon süreci, nitrik asit, sülfürik asit veya her ikisinin karışımı gibi oksitleyici çözeltiler ile gerçekleştirilebilir.

Oksijen içeren grupların karbon nanotüplerin yüzeyine geçirilmesi için, karbon nanotüpler derişik asit çözeltilerinde sonikasyona tabi tutulur. Daha sonra karışım, 100-120°C sıcaklıkta kuvvetlice karıştırma altında riflax işlemine tabi tutulur. Riflax sürecinin sonunda, karışım oda sıcaklığına soğutulur. Oksitlenmiş karbon nanotüpler, distile su ile tekrar tekrar yıkanır ve santrifüjlenerek ayrıştırılır. Çözeltilerin pH değeri yaklaşık 5-6 olana kadar yıkama işlemine devam edilir. Bu sayede kalıntı asitler büyük ölçüde uzaklaştırılır. Asit gideriminden sonra, üretilen oksitlenmiş karbon nanotüpler bir gece boyunca 100°C'deki bir fırında kurutulur. Kurutulan oksitlenmiş karbon nanotüpler bir bilyalı değirmende öğütülerek toz haline getirilir (T. A. Saleh, 2013). Oksitlenmiş nanotüplerin yüzeyindeki oksijen içeren

grupların varlığı, Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışını toz kırınımı (XRD), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) gibi ileri analiz teknikleri karakterize edilebilir.

Karbon Nanotüp /Katalizör Nanokompozitlerinin Sentezi

Karbon nanotüp/metal oksit nanokompozitlerinin üretim yöntemleri iki temel sınıfta incelenebilir. Birinci yaklaşım, kovalent ya da kovalent olmayan etkileşimlerle yüzeyleri işlevselleştirilmiş karbon nanotüplere bağlanan nanopartiküllerin sentezini içerir (Eder, 2010; Hu, Hecht, & Grüner, 2010; Peng, Sfeir, Zhang, Misewich, & Wong, 2010). İkinci yaklaşım, nanopartiküllerin karbon nanotüp yüzeyinde doğrudan biriktirilmesini içermektedir. Bu yöntem, redoks reaksiyonları veya elektrokimyasal biriktirmeyle nanopartiküllerin karbon nanotüpler üzerinde yerinde biriktirilmesini temel alan tek adımlı bir yöntemdir (W. Chen, Pan, Willinger, Su, & Bao, 2006; Gavalas, Andrews, Bhattacharyya, & Bachas, 2001; J. Yang, Jiang, Zhang, & Gunasekaran, 2010). İkinci yaklaşımla sentezlenen karbon nanotüpler yüzeylerinde çok sayıda aktif bölgeye sahip olmaları ve tek tip nanomalzemelerin sentezlenebilmesine imkân sağlamalarından dolayı daha fazla tercih edilen yöntemlerdir.

Saleh ve arkadaşları karbon nanotüp/ZnO nanokompozitleri hazırladıkları bir çalışmalarında, (T. A. Saleh, Gondal, & Drmish, 2010) araştırmacılar çinko nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuzunu deiyonize suda çözündürmüş ve daha sonra bir manyetik karıştırıcı üzerinde sürekli karıştırarak üzerine damla damla amonyak çözeltisi ilave etmişlerdir. Daha sonra, çözeltiye MWCNT eklenmiş ve karışım 100°C 'de riflaksa tabi tutulmuştur. Son olarak elde ettikleri kompoziti önce 80°C 'de kurutmuş ve ardından 300°C 'de vakumda kalsine etmişlerdir.

Karbon Nanotüp/Katalizör Nanokompozitlerinin Uygulamaları

Karbon nanotüpler, katalizörler için iyi bir destek malzemesi olarak kabul edilirler, çünkü bunlar geniş yüzey alanı desteği sağlarlar ve ayrıca metal oksitlerden aktarılan elektronları yakalayarak yük ayrılmasını stabilize eder, böylece yükün yeniden birleşmesini engelleme potansiyeline sahiptirler (T. A. Saleh, 2013).

Karbon nanotüplerin kataliz desteği olarak kullanımı üzerine yapılan çalışmalar; genellikle TiO_2 /karbon nanotüp kompozitleri üzerine odaklanmaktadır (Huang & Gao, 2003; Jitianu et al., 2004; Woan, Pyrgiotakis, & Sigmund, 2009). Bu tür kompozitler yaygın olarak

atık sulardaki organik kirleticilerin fotokatalitik oksidasyonla bozundurulması üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda fotokatalizör olarak kullanılmaktadırlar.

Kompozitin yapısında bulunan karbon nanotüpler, katalizörün ultraviyole (UV) radyasyonun etkisi ile aktive olan bölgelerinin çevresinde, yüksek konsantrasyonda bozundurulması istenen hedef organik kirleticinin miktarını önemli derecede arttırırlar ve bu sayede kirletici ve katalizör arasında katalitik aktivite için oldukça yüksek bir yüzey teması sağlayarak fotokatalitik aktiviteyi destekleyen bir etkiye sebep olurlar. Fakat kompozitin yapısındaki, karbon nanotüp ve katalizör oranının dikkatli bir şekilde optimize edilmesi gerekmektedir. Kompozitin yapısında, katalizör miktarı düşük karbon nanotüp miktarı aşırı miktarda kullanıldığında, ortamdaki karbon nanotüpler fotonların kirletici ile etkili bir şekilde temasının engellenmesine ve dolayısıyla katalitik verimin düşmesine neden olabilmektedir (T. A. Saleh, 2013).

MWCNT/ZnO nanokompozitleri, model çözeltilerde asetaldehit ve siyanür gibi diğer kirleticilere karşı mükemmel fotokatalitik aktivite sergiler (T. A. Saleh et al., 2010; T. A. Saleh, Gondal, Drmash, Yamani, & Al-yamani, 2011). CNT'ler fotojenere elektron alıcısı olarak hareket eder ve fotoindüklenmiş elektron ve deliğin rekombinasyonunu geciktirir. Adsorpsiyon ve fotokatalitik aktivite testleri, CNT'lerin hem adsorban hem de görünür ışık fotokatalizörü olarak hizmet ettiğini gösterir. Deneysel sonuçlar, ZnO/MWCNTs nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesinin, muhtemelen farklı hazırlama işlemlerinden kaynaklanan yüzey durumlarının farklılığından kaynaklanan sentetik yola güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstermektedir (Jiang & Gao, 2005; Kim & Sigmund, 2002; W.-D. Zhang, 2006).

Bir fotokatalizör fotonlar tarafından bir ışımaya maruz kaldığında, katalizörün değerlik bandından iletim bandına doğru elektronlar (e^-) uyarılır. Bu uyarma sonucu katalizörün değerlik bandında bir yük kaybına veya çukura (h^+) neden olur. Burada oluşan yüklerin bazıları, kirletici maddenin fotokimyasal bozunması süreci gerçekleşmeden hızla yeniden birleşir. Böyle bir durumda, şayet katalizör olarak karbon nanotüple kompozitlenmiş bir malzeme kullanıldığında, karbon nanotüp ile metal oksit arasındaki güçlü etkileşim, elektronların nanotüp içine enjeksiyonunu geliştirerek elektron deliği yeniden birleşmesini azaltan bir bariyer oluşturur. Yarı iletkenler bir ışımaya maruz kaldıklarında ışınlama altında bir elektron donörü olarak hareket ederken, karbon nanotüpler, iyi bir elektron alıcısı gibi davranırlar ve bu sayede, arayüzey elektron transfer sürecini desteklemek için foto-üretilmiş bir elektron alıcısı olarak hareket ederler (Riggs, Guo, Carroll, & Sun, 2000; T. A. Saleh & Gupta, 2011). Nanotüpler üzerinde adsorblanan oksijen molekülleri, kirleticiyi oksitleyerek

parçalanmasını sağlayan çok reaktif süperoksit radikal iyonlarını ($O_2^{\cdot-}$) oluşturmak üzere elektronlarla reaksiyona girer. Diğer tarafta ise, delik (h^+), hedef kirleticiyi parçalayabilen hidroksil radikali ($\bullet OH$) oluşturmak amacıyla ortamdaki hidroksil gruplarını oksitler. Diğer tarafta, UV ışınması ile gerçekleştirilen uyarma sonucu ortaya çıkan delik (h^+), hedef kirleticinin etkili bir şekilde hidroksil radikali ($\bullet OH$) oluşturması için hidroksil gruplarını oksitleyebilmektedir (T. A. Saleh, 2013).



ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

Materyal ve Metod

Malzemelerin Temini

Bu çalışmada kobalt ferrit nanopartiküllerin ve onun tekli duvarlı ve çoklu duvarlı karbon nanotüplerle kompozitlerinin hidrotermal sentez metoduyla sentezlenmesi ve daha sonra atıksulardan fotokatalitik oksidasyonla boyar madde gideriminde fotokatalizör olarak kullanılması planlanmıştır. Bu amaçla, sentez reaksiyonunda başlangıç reaktifleri olarak kobalt nitrat hegzahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), demir III nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), etilen glikol kullanılmış olup tüm bu kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Ayrıca yıkama için kullanılan etil alkol ve fotokataliz denemelerinde kullanılan hidrojen peroksit (%30) çözeltisi de Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır ve herhangi bir ek saflaştırma uygulanmamıştır. Denemelerde kullanılan Procion Yellow HE-3G tekstil boyası Fluka'dan satın alınarak kullanılmıştır. Kompozit üretiminde kullanılan tek duvarlı (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) Sigma-Aldrich firmasından ticari olarak satın alınmış ve herhangi bir ek işlem uygulanmadan kullanılmışlardır. Tüm çözelti hazırlama ve yıkama süreçlerinde ultra saf su kullanılmıştır.

Deneysel Çalışmalar

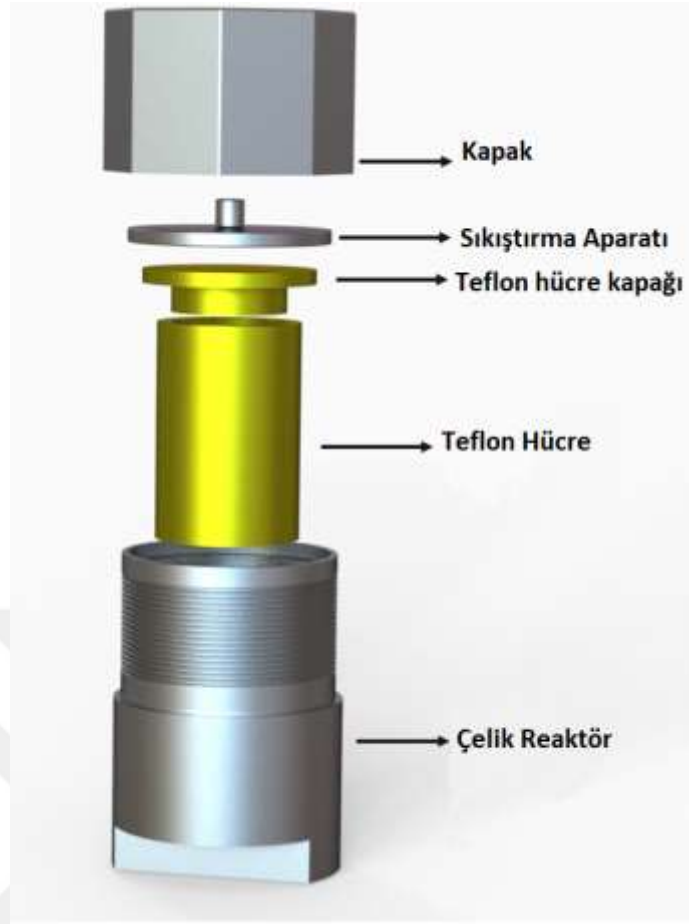
Hidrotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal sentez yöntemi, nanopartikül sentezinde yaygın olarak kullanılan reaktiflerin çözelti kullanılmasını temel alan bir sentez metodudur. Hidrotermal sentez yönteminde, sentez reaksiyonu yüksek basınçlı şartlar altında gerçekleşmektedir. Dolayısıyla bu yöntemde özel bir basınçlı reaksiyon kabı kullanılmalıdır. Başlangıç reaktiflerinin belirli konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri etkili bir şekilde karıştırılmaktadır. Elde edilen reaktif karışımı olası kimyasal etkileşimleri önlemek için iç yüzeyi teflondan imal edilmiş basınç dayanımlı bir reaktöre alınarak 100-300°C aralığında değişen sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutulmaktadır. Reaktörün hacmi sabit olduğu için ısıtılma işlemi altında çözeltilerdeki suyun sıcaklığı kaynama noktasının üzerine çıkmakta ve dolayısıyla kap içerisinde atmosfer basıncına

oranla çok daha yüksek basınç oluşmaktadır. Basınç ve yüksek sıcaklığın etkisiyle partikül oluşumu düşük sıcaklığa göre daha hızlı gerçekleşmekte ve elde edilen ürün nanopartiküller şekil ve boyut açısından daha homojen olabilmektedir. Reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi değişkenler ürün nanopartiküllerin kimyasal kompozisyonunu ve kristal yapısını etkilemektedir (Karcıoğlu Karakaş, 2015).

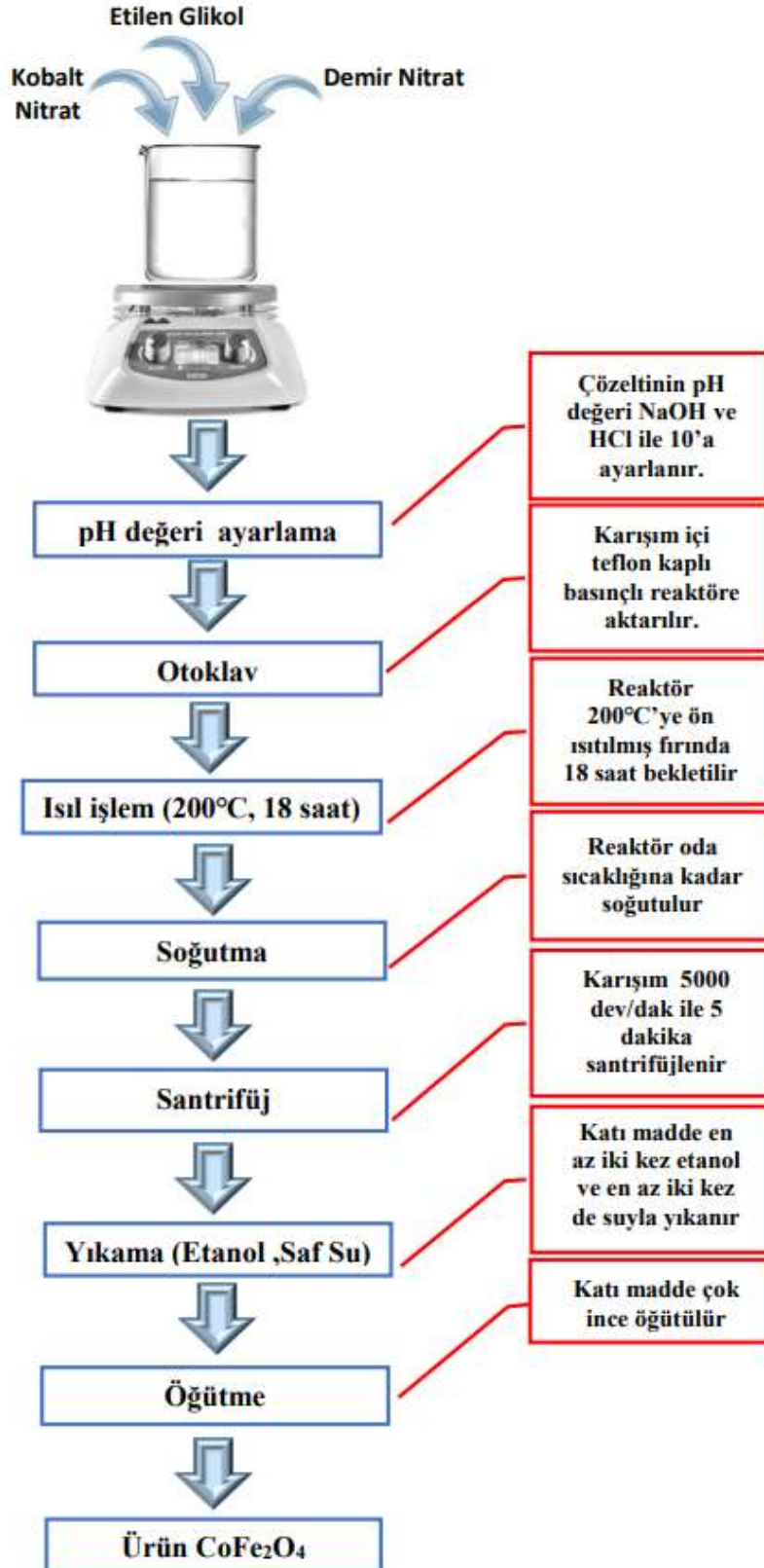
Kobalt Ferrit (CoFe₂O₄) Nanopartiküllerin Sentezi

Kobalt ferrit (CoFe₂O₄) nanopartikülleri sentezlemek için; 0,01 mol kobalt nitrat ve 0,02 mol demir nitrat içeren ayrı ayrı sulu çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden eşit hacimde alınarak üzerine 20 mL etilen glikol ilave edilmiştir. Daha sonra karışım bir manyetik karıştırıcı üzerine alınarak etkili bir karıştırma sağlanmıştır. Karıştırma esnasında karışımın pH değeri 11 oluncaya kadar üzerine 0,02 M NaOH çözeltisi damla damla ve yavaşça ilave edilmiştir. Sodyum hidroksit ilavesinden sonra karışımın rengi kahverengi-siyah bir renk almaktadır. Bu yoğun sıvı formdaki karışım içerisi teflonla kaplanmış çelik bir reaktöre alınmış ve 200°C sıcaklıktaki ön ısıtılmış fırında 18 saat bekletilmiştir. Denemelerde kullanılan reaktörün şematik çizimi Şekil 1’de sunulmaktadır.



Şekil 1. Sentez çalışmalarında kullanılan reaktörün şematik çizimi.

Fırından alınan reaktör oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve elde edilen karışım, santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. İlk santrifüj işleminden sonra koyu renkli bir katı madde formunda CoFe_2O_4 nanopartiküller elde edilmektedir. Ürün nanopartiküller en az 2 kez etil alkol ve ardından iki kezde saf su ile yıkanmış ve her defasında santrifüje tabi tutulmuşlardır. Yıkama işleminin etkinliğini arttırmak amacıyla, etil alkol ile yapılan yıkamalarda, ultrasonik dağıtıcı kullanılarak ultrases uygulanmıştır. Elde edilen son ürün 100°C 'de 24 saat kurutulmuştur. Sentez denemelerinde izlenen deneysel süreç aşağıda Şekil 2' de akış diyagramı şeklinde sunulmuştur.

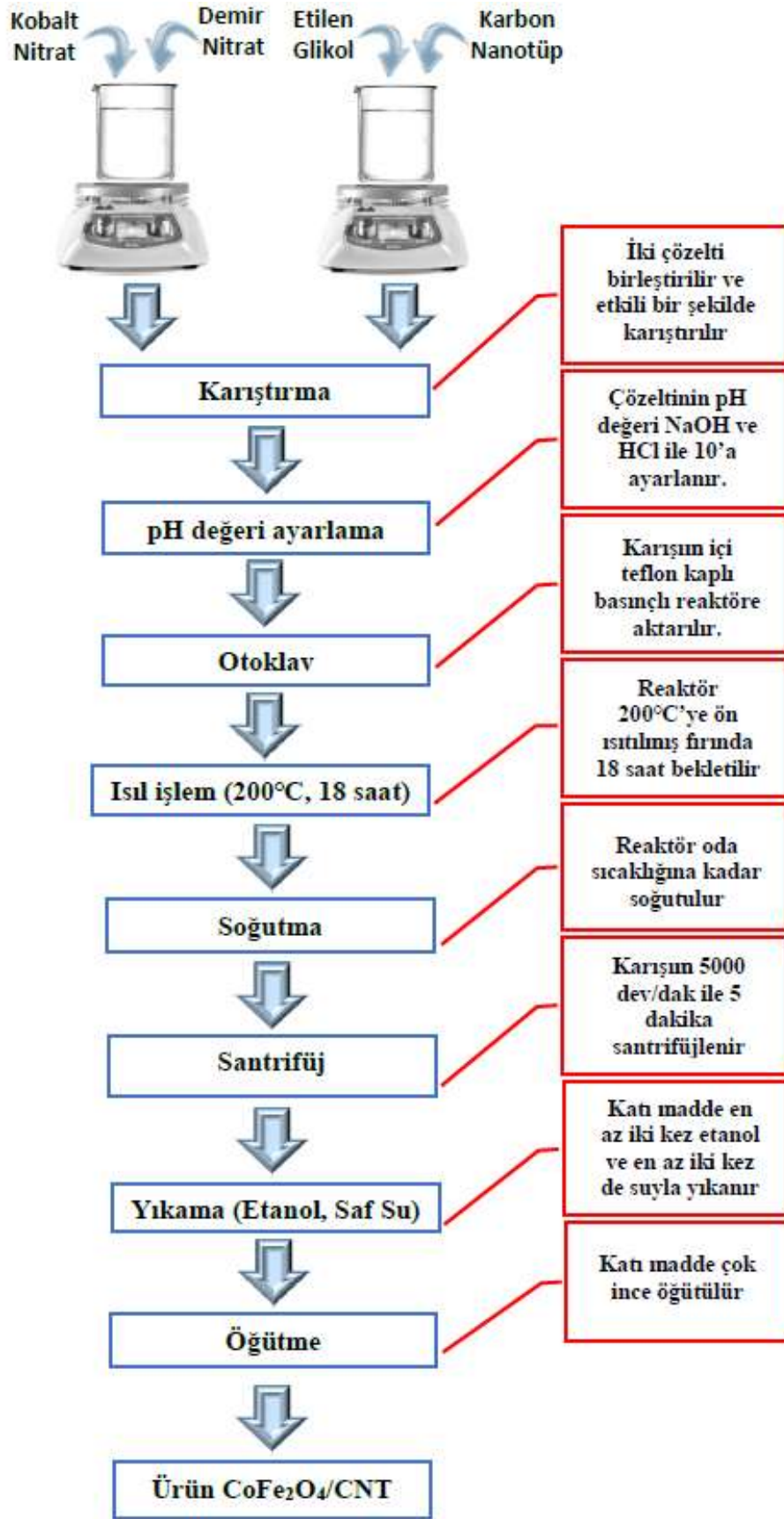


Şekil 2. CoFe_2O_4 nanopartiküllerin sentezinde izlenen deneysel süreç.

CoFe₂O₄@SWCNT ve CoFe₂O₄@MWCNT Kompozitlerin Sentezi

CoFe₂O₄@SWCNT ve CoFe₂O₄@MWCNT kompozit nanopartikülleri sentezlemek için; 0,01 mol kobalt nitrat ve 0,02 mol demir nitrat içeren ayrı ayrı sulu çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra, bir behere hazırlanan bu çözeltilerden belirli hacimlerde alınmış ve karışım etkili bir şekilde karıştırılmıştır. Diğer taraftan, bir diğer behere 20 mL etilen glikol alınmış ve üzerine belirli bir miktar kompoziti yapılacak olan toz formdaki karbon nanotüp ilave edilmiştir. Bu karışım da bir manyetik karıştırıcıya alınarak etkili bir karıştırma sağlanmıştır. Karbon nanotüplerin etilen glikol içerisindeki dispersiyonunu arttırmak için karışım ultrases etkisine maruz bırakılmıştır. Daha sonra her iki beherdeki karışımlar birleştirilerek elde edilen nihai karışımın pH değeri 10 oluncaya kadar üzerine 0,02 M NaOH çözeltisi damla damla ve yavaşça ilave edilmiştir. Sodyum hidroksit ilavesinden sonra karışımın rengi kahverengi-siyah bir renk almaktadır. Bu yoğun sıvı formdaki karışım içerisi teflonla kaplanmış çelik bir reaktöre alınmış ve 200°C sıcaklıktaki fırında 18 saat boyunca ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur.

Fırından alınan reaktör oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve elde edilen karışım, santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işlemi neticesinde, elde edilen kompozit nanopartiküller iki kez etil alkol ve hemen ardından da iki kez saf su ile yıkanmış ve santrifüj işlemine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen son ürün 100°C’de 24 saat kurutulmuştur. Kompozit nanopartiküllerin sentez süreci aşağıda Şekil 3’ te akış diyagramı şeklinde sunulmuştur.



Şekil 3. CoFe₂O₄/CNT kompozitlerin sentezinde izlenen deneysel süreç.

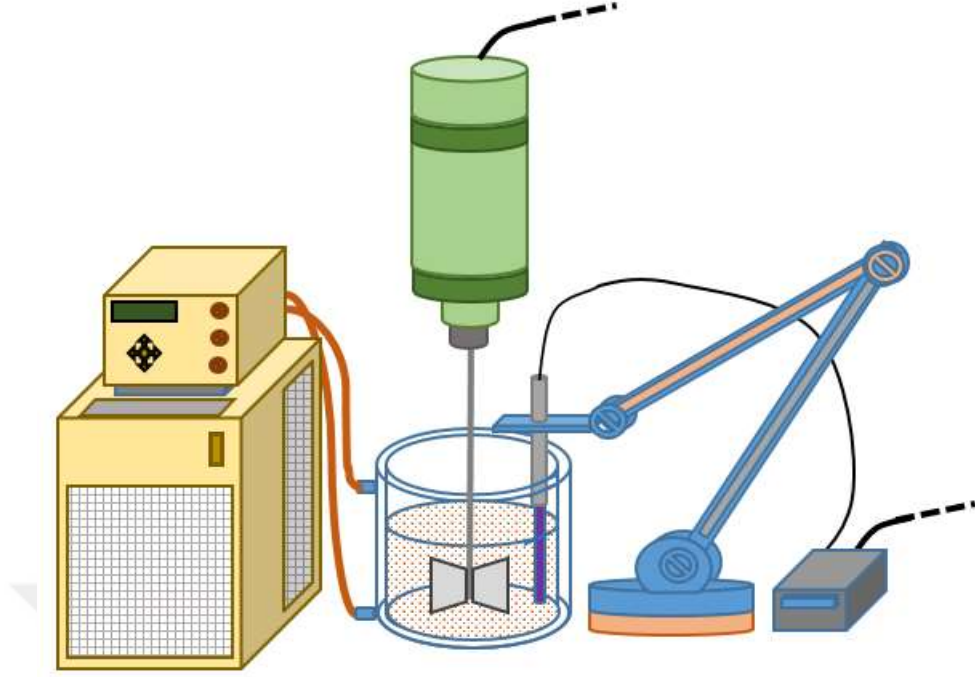
Karakterizasyon

Saf olarak üretilen kobalt ferrit nanopartiküller ve tek duvarlı ve çoklu duvarlı karbon nanotüplerle üretilen nanokompozit malzemelerin tüm yapısal, manyetik ve morfolojik özellikleri kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında, yapısal özelliklerin karakterizasyonu için XRD ve FT-IR, morfolojik özelliklerin karakterizasyonu için TEM, VSM ve BET teknikleri kullanılırken, manyetik özelliklerin analizi oda sıcaklığında manyetik histeresiz ölçümünü temel alan titreşen örnek manyetometresi (VSM) tekniği ile gerçekleştirilmiştir.

Söz konusu bu analizlerde, XRD analizi için Bruker D8 Discover model difraktometre, FT-IR ölçümleri için Perkin Elmer Spectrum Two model Spektrofotometre, yüzey alanlarının ve diğer yüzey özelliklerinin belirlenmesi için Micromeritics Gemini VI model yüzey analizörü, kullanılmıştır. Manyetik histeresiz ölçümleri PPMS marka titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ile yapılmıştır. Ayrıca TEM görüntüleri FEI Talos F200S (200 kV) model sistem ile toplanmıştır. Fotokataliz deneylerinde kirletici konsantrasyonundaki değişim PG Instrument T80 Plus model UV-Vis spektrofotometre ile takip edilmiştir.

Fotokataliz Deneylerinin Yapılışı

Fotokataliz deneyleri, sıcaklığı bir termostat tarafından sabit tutulan ceketli bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma manyetik olarak yapılmıştır. Dış ortamla olası ışık etkileşimlerini önlemek için reaktörün dış çevresi parlak ve opak bir folyo ile dikkatlice kaplanmıştır. Kullanılan ceketli cam reaktör 250 mL hacime sahip olup UV lambası çözeltiye tamamen daldırılarak kullanılmıştır. Fotokatalitik aktivite testleri için kullanılan deney düzeneği Şekil 4' te gösterilmiştir.



Şekil 4. Fotokataliz denemeleri için kullanılan düzenek.

İşlem süresince çözeltilerden belirli zaman aralıklarında numuneler alınmış ve boya konsantrasyonundaki değişim UV-Vis spektrofotometre ile renk ölçümüne dayalı teknikle analiz edilmiştir. Bu bölümde gerçekleştirilen deneylerde, katalizör dozajının giderim verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen verilerden zamana bağlı giderim verimleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda aşağıda Denklem 1 olarak verilen denklem kullanılmıştır.

$$\% \text{ Giderim Verimi} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Bu formülde C_o , başlangıç boya konsantrasyonuna (mg/L) atıfta bulunur ve C_e , denge konsantrasyonunu (mg/L) simgelemektedir. Bu prosese uygun kinetik modeli belirlemek için deneylerden elde edilen veriler kullanılmıştır. Bu amaçla elde edilen veriler yalancı birinci dereceden kinetik model ile uygunluğu araştırılmıştır. Yalancı birinci dereceden kinetik model aşağıdaki Denklem 1 ile verilen formülle ifade edilir (Kesarla et al., 2019; Phuruangrat, Thongtem, & Thongtem, 2017).

$$\ln C_A = -kt + \ln C_o \quad (2)$$

$$-\ln\left(\frac{C_A}{C_o}\right) = kt \quad (3)$$

Bu formüllerde, “ C_o ” kirletici maddenin başlangıç miktarına işaret ederken, C_A herhangi bir andaki kirletici konsantrasyonuna “ t ” zamana (dak) ve “ k ” ise yalancı 1. derece kinetik model için hız sabitine (dak^{-1}) işaret etmektedir. Bu formüle göre; $-\ln C_A/C_o$ değeri hesaplanarak zamana karşı grafiğe geçirildiğinde bir lineer doğru elde edilecektir. Elde edilen bu lineer doğrunun eğiminden hız sabiti hesaplanabilmektedir.



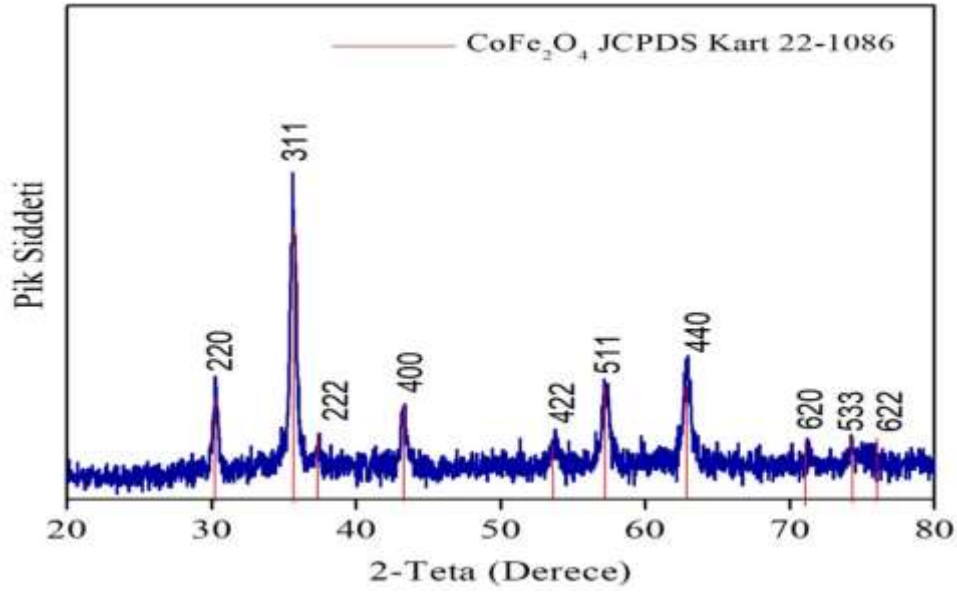
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

Araştırma ve Bulgular

Bu çalışmada, kobalt ferrit nanopartiküllerin, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ ve $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ hibridlerinin hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmesi ve daha sonrada üretilen bu partiküllerin atıksulardan fotokatalitik boya gideriminde fotokatalizör olarak kullanılması ve fotokatalitik performanslarının karşılaştırılması planlanmıştır. Buna göre, ilk olarak manyetik kobalt ferrit nanopartiküller hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiş ve sentezlenen partiküllerin yapısal, manyetik ve morfolojik özellikleri XRD, TEM, FT-IR, BET ve VSM gibi çeşitli tekniklerle kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir.

Kobalt Ferrit (CoFe_2O_4) Nanopartiküllerin Hidrotermal Sentez Yöntemiyle Sentezi

Hidrotermal sentez metoduyla kobalt ferrit nanopartikülleri sentezlemek amacıyla yapılan çalışmalarda hazırlanan reaktif karışımı pH ayarlaması yapıldıktan sonra otoklava alınmış ve otoklav 200°C 'deki fırında 18 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda, reaktör içeriği santrifüjlenerak katı partiküller ayrıştırılmıştır. Bu katı madde 2 kez etanol ve 2 kez de saf su ile yıkandıktan sonra koyu siyah tonlarda bir katı madde elde edilir. Bu katı maddede XRD analizi yapılmış ve elde edilen X ışını kırınımı grafiği Şekil 5'de sunulmuştur.



Şekil 5. Hidrotermal sentez tekniği ile hazırlanan örneğin X ışını kırınımı difraktogramı.

Şekil 5’te verilen X ışını kırınımı deseninin JCPDS veri tabanlarından yapılan karşılaştırmasında spinel kobalt ferrit için tanımlanan 22-1086 numaralı kart ile tam uyumlu olduğu görülmüştür. Elde edilen X ışını kırınım deseninin kobalt ferrit için daha önce yayınlanan benzer içerikli çalışmalarda verilen sonuçlarla uyumludur. Bu sonuca istinaden, aynı yöntemle kobalt ferrit ve karbon nanotüplerden oluşan kompozitin üretimi gerçekleştirilmiştir.

CoFe₂O₄@MWCNT ve CoFe₂O₄@SWCNT Kompozitlerinin Hidrotermal Sentez Yöntemiyle Tek Adımlı Sentezi

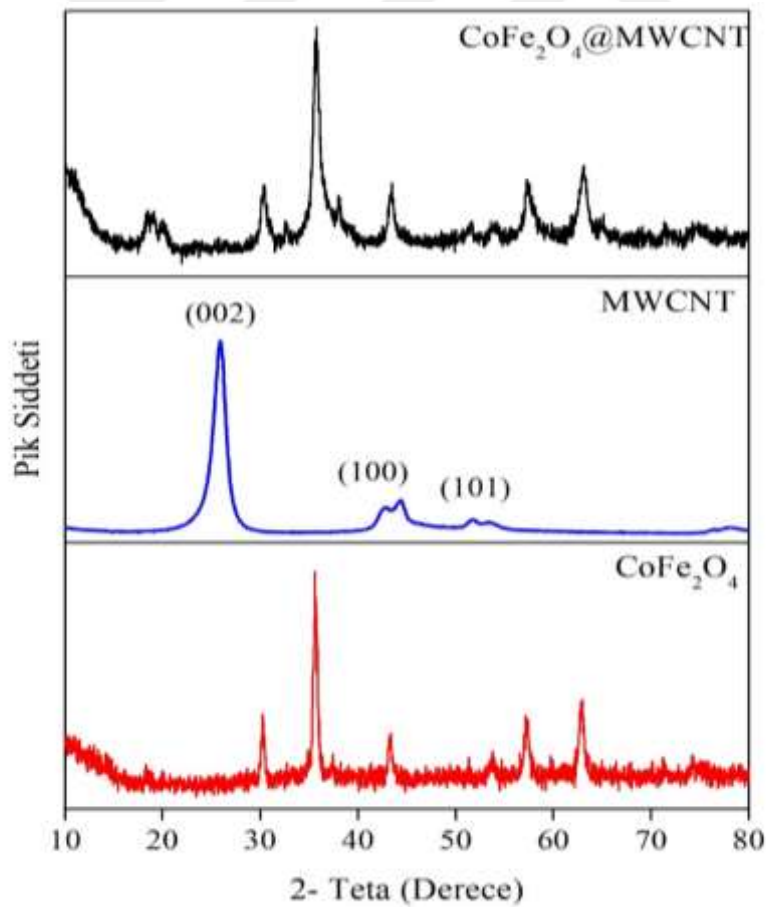
CoFe₂O₄@MWCNT ve CoFe₂O₄@SWCNT kompozitlerinin üretimi için saf kobalt ferrit üretimi için uygulanan yöntem ile hemen hemen aynı deneysel yöntem izlenmiştir. Burada, yüzey aktif madde olarak kullanılan etilen glikol içerisine, belirli bir miktar karbon nanotüp eklenerek bir süspansiyon hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyonda karbon nanotüplerin etilen glikol içerisinde dispersiyonunu arttırmak için bir ultrasonik prop vasıtasıyla ultrases uygulanmıştır. Daha sonra metal nitrat tuzları ile hazırlanan çözeltiler ve etilen glikol- CNT süspansiyonu birleştirilerek önce etkili bir şekilde karıştırılmış ve ardından karışımın pH değeri derişik HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak 11’e ayarlanmıştır. Elde edilen karışım etüvde 200°C’de 18 saat bekletilmiştir. Bu işlem sonunda edilen karışımındaki katı madde santrifüj yöntemiyle ayrıştırılmış ve hemen ardından etil alkol ve saf su birkaç tekrarlı olarak yıkanmıştır. Yıkama sonrası elde edilen ürünler 100°C’deki etüvde hava atmosferinde 12 saat kurutulmuştur. Aynı yöntemle, tekli duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT)

ve çoklu duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) kullanılarak iki farklı kompozit üretimi denemesi gerçekleştirilmiştir.

XRD analizi.

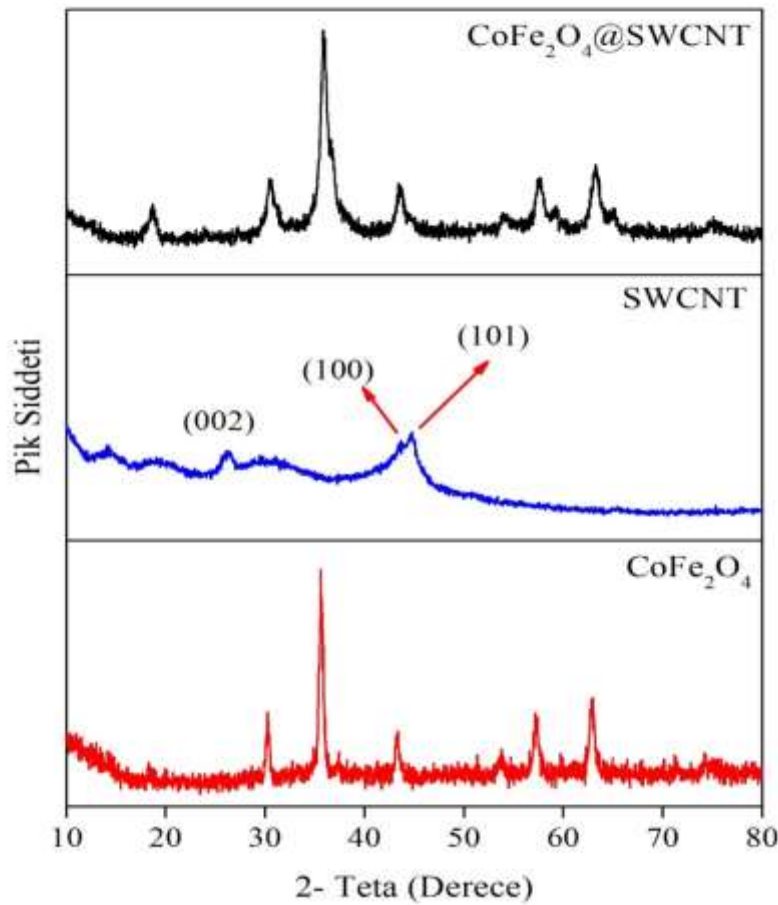
X-ışını kırınım tekniği (XRD), bir malzemenin kristalografik yapısını incelemek için malzeme biliminde en yaygın kullanılan tekniklerden birisidir. X-ışını kırınım tekniği (XRD), incelenen örnek üzerine X-ışınları gönderilir ve malzemeye çarparak tekrar geri saçılan X-ışınlarının yoğunluklarının ve saçılma açılarının ölçülmesi prensibi ile çalışır. Bu çalışmada, üretilen kobalt ferrit nanopartiküllerin ve karbon nanotüplerle oluşturduğu kompozitlerin yapısal karakterizasyonları ve kullanılan karbon nanotüpler ile kobalt ferritler arasındaki kristal yapıda değişime sebep olan etkileşimleri incelemek için XRD analizi yapılmıştır.

Buna göre, çoklu duvarlı karbon nanotüpler kullanılarak üretilen kompozit malzemenin X ışını kırınım deseni Şekil 6'da saf karbon nanotüp ve saf kobalt ferrit için ölçülen kırınım desenleri ile karşılaştırmalı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 6. $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompozitinin ve üretiminde kullanılan CoFe_2O_4 ve çoklu karbon nanotüplerin (MWCNT) X ışını kırınım desenleri.

Şekil 6’da karşılaştırmalı olarak sunulan $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompozitinin ve üretiminde kullanılan CoFe_2O_4 ve çoklu karbon nanotüplerin (MWCNT), X ışını kırınım desenleri birlikte incelendiğinde, karbon nanotüplerin kobalt ferrit nanopartiküllerin yapısal özellikleri üzerinde önemli bir değişime neden olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca gerek çoklu duvarlı karbon nanotüp ve gerekse de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti için ölçülen x ışını kırınım desenlerinin literatürde daha önce yayınlanmış benzer içerikli çalışmalarla birebir uyumlu olduğu görülmüştür (Khan, Younas, Khan, & Zia ur rehman, 2020). Bu sonuçlara göre, üretilmesi hedeflenen $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompozitinin tek adımda gerçekleştirilen hidrotermal sentez yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenebildiği görülmektedir. Aynı yöntemle, tekli duvarlı karbon nanotüplerle (SWCNT) gerçekleştirilen $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ üretimi denemesinden elde edilen $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ kompozitinin ve üretiminde kullanılan CoFe_2O_4 ve tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) X ışını kırınım desenleri Şekil 7’de karşılaştırmalı biçimde sunulmuştur.

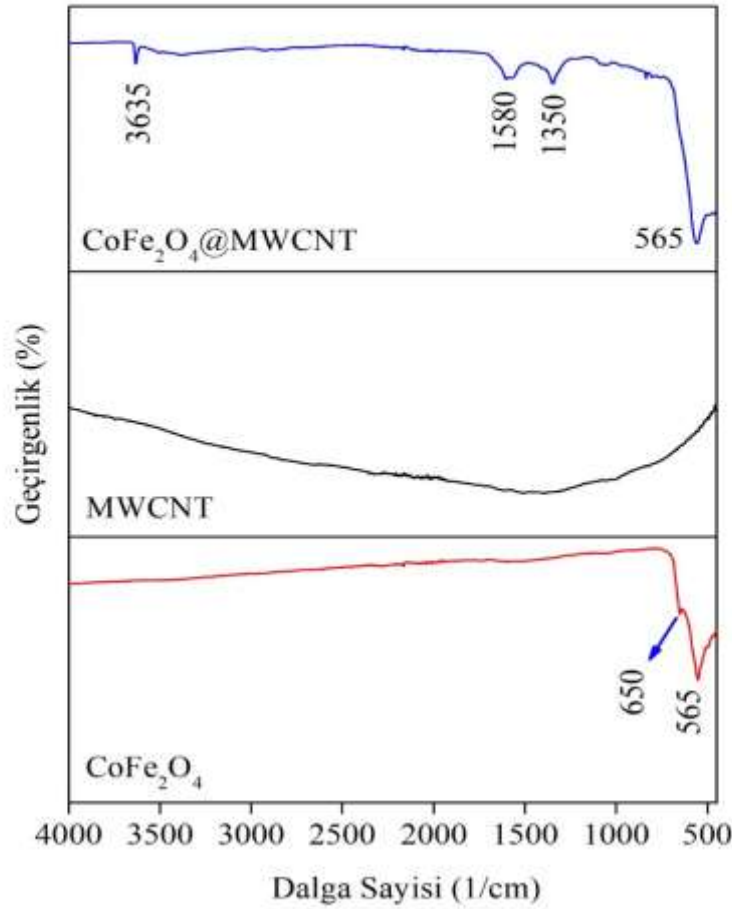


Şekil 7. $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ kompozitinin ve üretiminde kullanılan CoFe_2O_4 ve tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) X ışını kırınım desenleri.

Şekil 7’de karşılaştırmalı biçimde verilen $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ kompozitinin ve üretiminde kullanılan CoFe_2O_4 ve tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT), X ışını kırınım desenleri incelendiğinde, kullanılan tek duvarlı karbon nanotüplerin kobalt ferrit nanopartiküllerin yapısal özellikleri üzerinde önemli bir değişime neden olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, tek duvarlı karbon nanotüp ve $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ kompoziti için elde edilen X-ışını kırınım desenlerinin, benzer yapılar için literatürde daha önce yayınlanmış benzer içerikli çalışmalarda sunulan kırınım desenleri ile de uyumlu oldukları belirlenmiştir. Buna göre, üretilmesi hedeflenen $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ kompozitinin önerilen yöntemle tek adımda başarılı bir şekilde sentezlenebildiği değerlendirilmiştir.

FT-IR analizi.

FT-IR Analizi veya FT-IR Spektroskopisi olarak da bilinen Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi, organik, polimerik ve bazı durumlarda inorganik malzemeleri tanımlamak için oldukça yaygın bir şekilde uygulanmakta olan analitik bir tekniktir. FT-IR analiz yöntemi, örnekleri incelemek, yapısal ve kimyasal özellikleri gözlemlemek için elektromanyetik dalga spektrumunda kızılötesi olarak bilinen elektromanyetik dalga boyuna sahip ışığı kullanır. FT-IR analiz sisteminde, hazırlanan örnekler doğrudan kızılötesi (IR) ışımasına maruz bırakılır. Uygulanan IR radyasyonu incelenen numunedeki bir molekülün atomik titreşimleri üzerinde etkilere sahiptir ve bu etki sayesinde numune üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın ve dolayısıyla enerjinin, örneğin yapısal özelliklerine bağlı olarak spesifik bir absorpsiyonuna ve/veya iletimine neden olur. Burada, sentez prosesi süresince reaktif malzemelerin birbirleri ile olan etkileşimleri incelemek amacıyla tüm ürünlerde FT-IR analizi yapılmıştır. Ölçümlerde herhangi peletleme vb. bir özel numune hazırlama tekniği kullanılmamış, ölçümler Elmas-ATR kiti ile donatılmış bir FT-IR analiz sistemi kullanılarak doğrudan toz örnek üzerinde yapılmıştır. Buna göre, çoklu duvarlı karbon nanotüplerle (MWCNT) gerçekleştirilen $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ üretiminden elde edilen $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompozitinin ve bu maddenin üretiminde kullanılan CoFe_2O_4 ve çoklu duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) $450\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ölçülen FT-IR spektrumları Şekil 8’de verilmiştir.

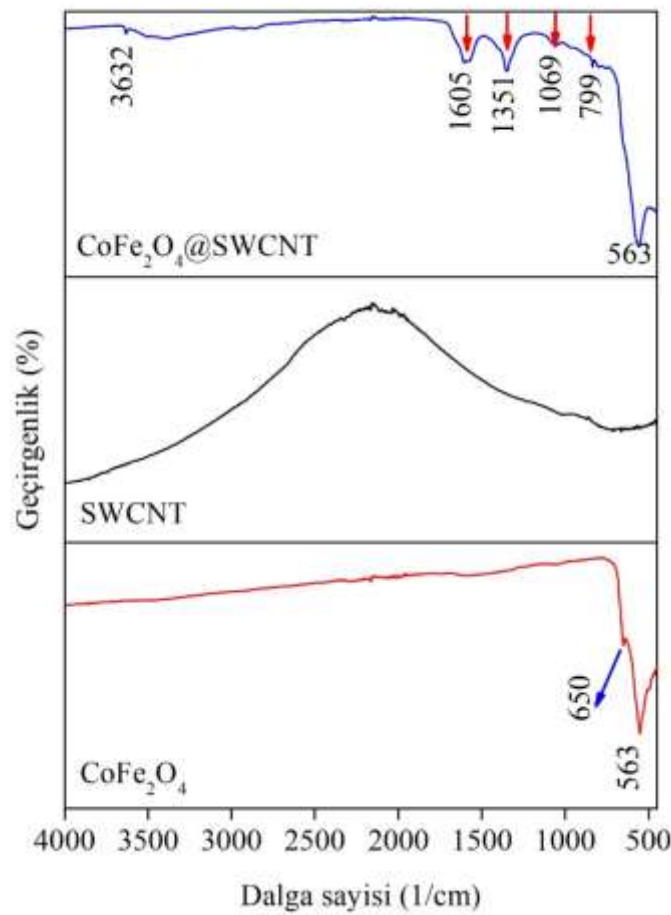


Şekil 8. CoFe₂O₄@MWCNT kompozitinin ve üretiminde kullanılan CoFe₂O₄ ve çoklu duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) FT-IR spektrumları.

Şekil 8'de verilen FT-IR spektrumları, otoklav içerisinde kobalt ferrit nanopartiküllerin oluşumu sırasında reaktif maddeler arasındaki etkileşimleri göstermesi açısından önemlidir. Saf kobalt ferrit için sunulan FT-IR spektrumunda 565 cm⁻¹'deki pikin varlığı Fe-O arasındaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır ve bu absorpsiyon bandı, saf spinel kobalt ferrit için tipik bir özellik olarak değerlendirilir (Karakas, 2021; Naseri; Silva, De Brito, & Mohallem, 2004). Isıl işlem görmeden üre ile hazırlanan numunenin FT-IR spektrumlarında absorpsiyon titreşimleri yaklaşık 560 cm⁻¹ ve 1350 cm⁻¹ olarak kaydedilmiştir. Katı maddelerin FT-IR soğurma titreşimleri genellikle kristallerin kafes yapısındaki iyonların titreşiminden kaynaklanır. 1360 cm⁻¹ civarında gözlenen bu pik, COO gruplarının asimetrik titreşimlerinden kaynaklanabilir ve karboksilat gruplarının ve metal iyonlarının bir karma yapı oluşturacak şekilde koordinasyonunu doğrulayan bir veridir (Gharagozlou, 2009; Rao, Choudary, Rao, & Sujatha, 2015). MWCNT karbon nanotüpler için sunulan FT-IR spektrumu literatürde saf MWCNT için daha önce sunulan spektrumlarla uyumludur. CoFe₂O₄@MWCNT için sunulan

spektrumun saf kobalt ferrit ve saf MWCNT için sunulan spektrumlardan oldukça farklı olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Aynı şartlarda ölçülen spektrumlardaki bu farklılık, sentez sürecinde karbon nanotüpler ile kobalt ferrit nanopartiküller arasında yapısal özellikler üzerinde önemli bir değişime sebep olabilecek düzeyde bir kimyasal etkileşimin olduğuna işaret etmektedir.

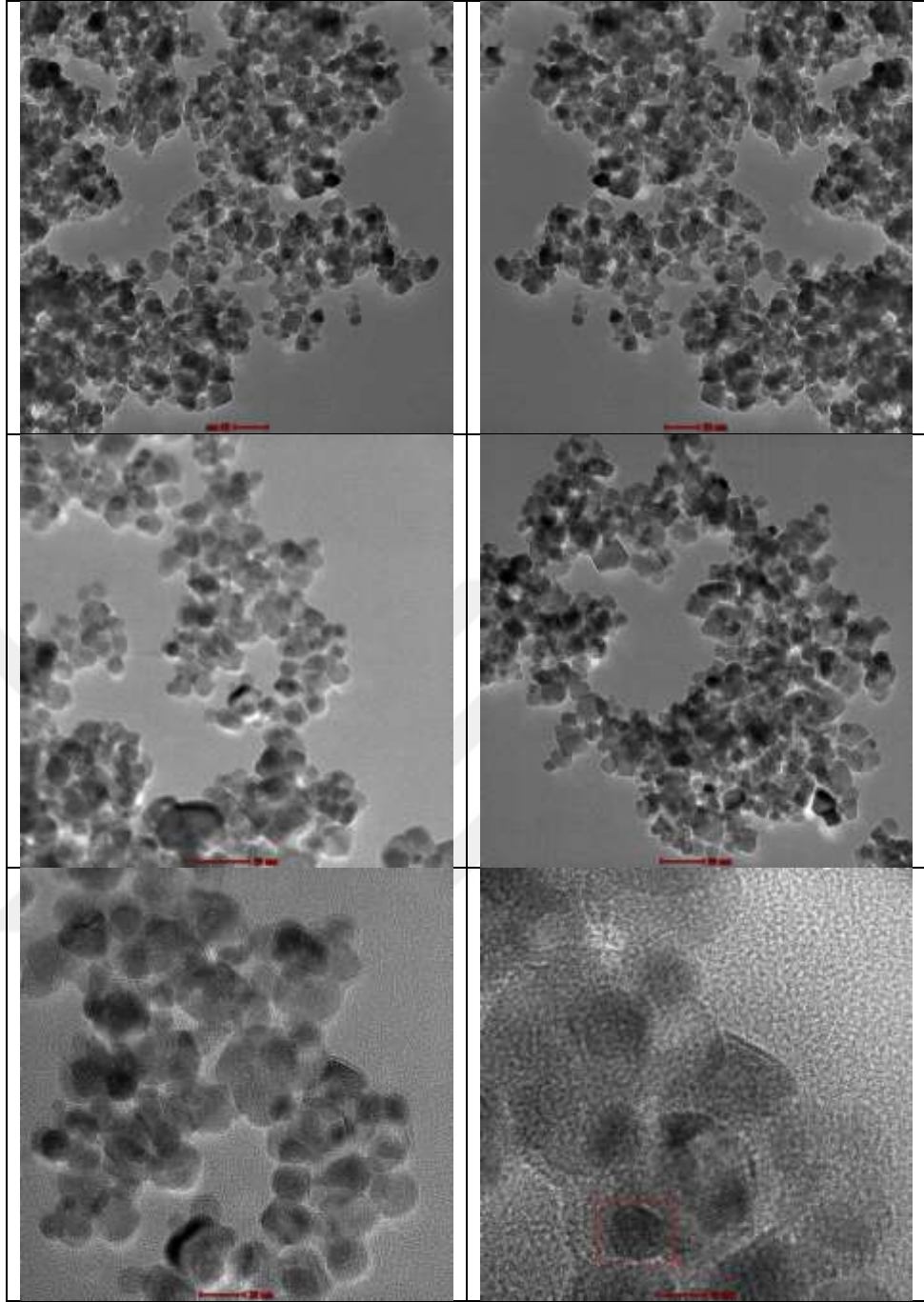
Tek duvarlı karbon nanotüplerle (SWCNT) ile gerçekleştirilen denemeden elde edilen $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ kompozitinin ve üretiminde kullanılan CoFe_2O_4 ve tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) FT-IR spektrumları Şekil 9'da sunulmuştur.



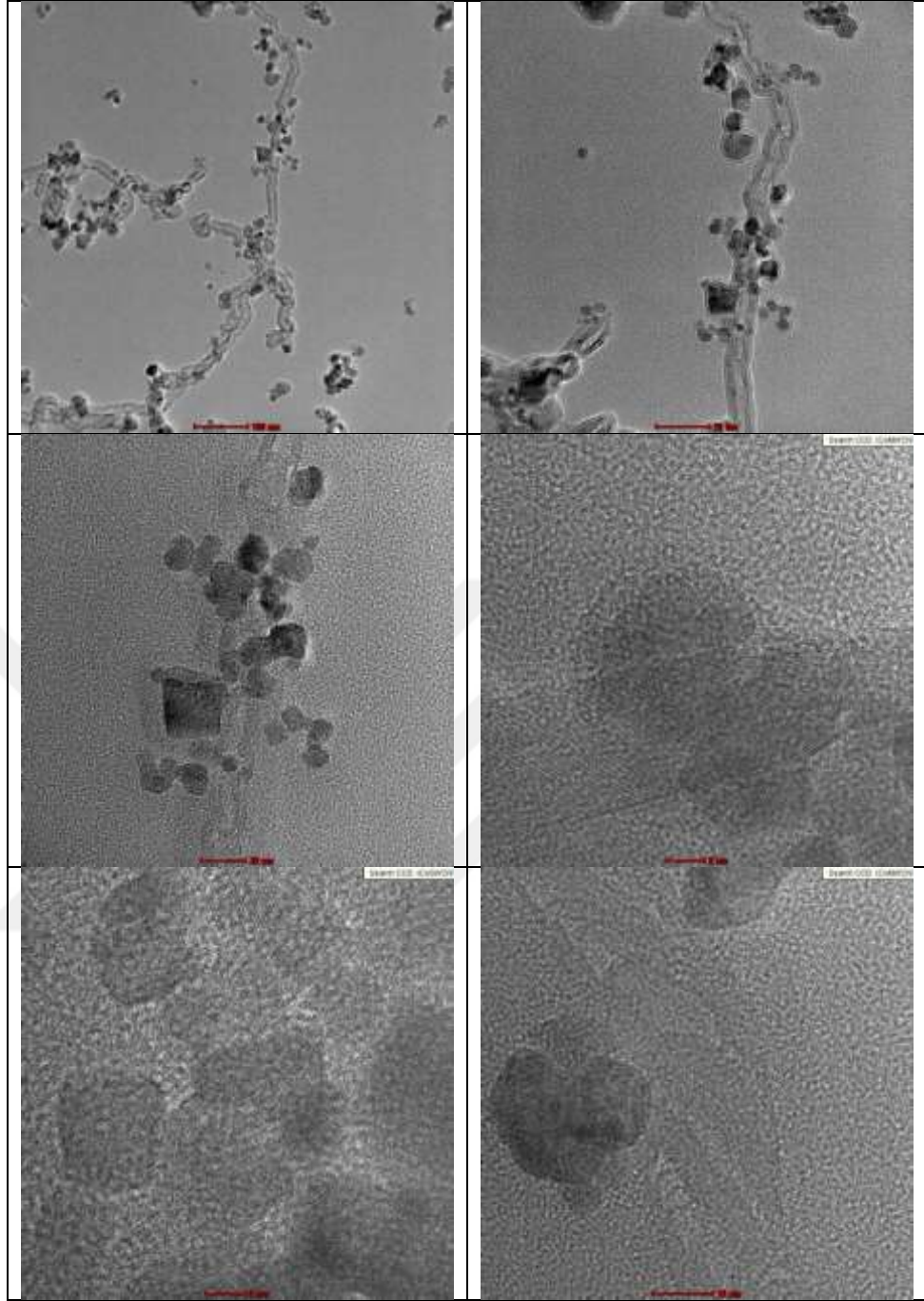
Şekil 9. $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ kompozitinin ve üretiminde kullanılan CoFe_2O_4 ve tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) FT-IR spektrumları.

TEM analizi.

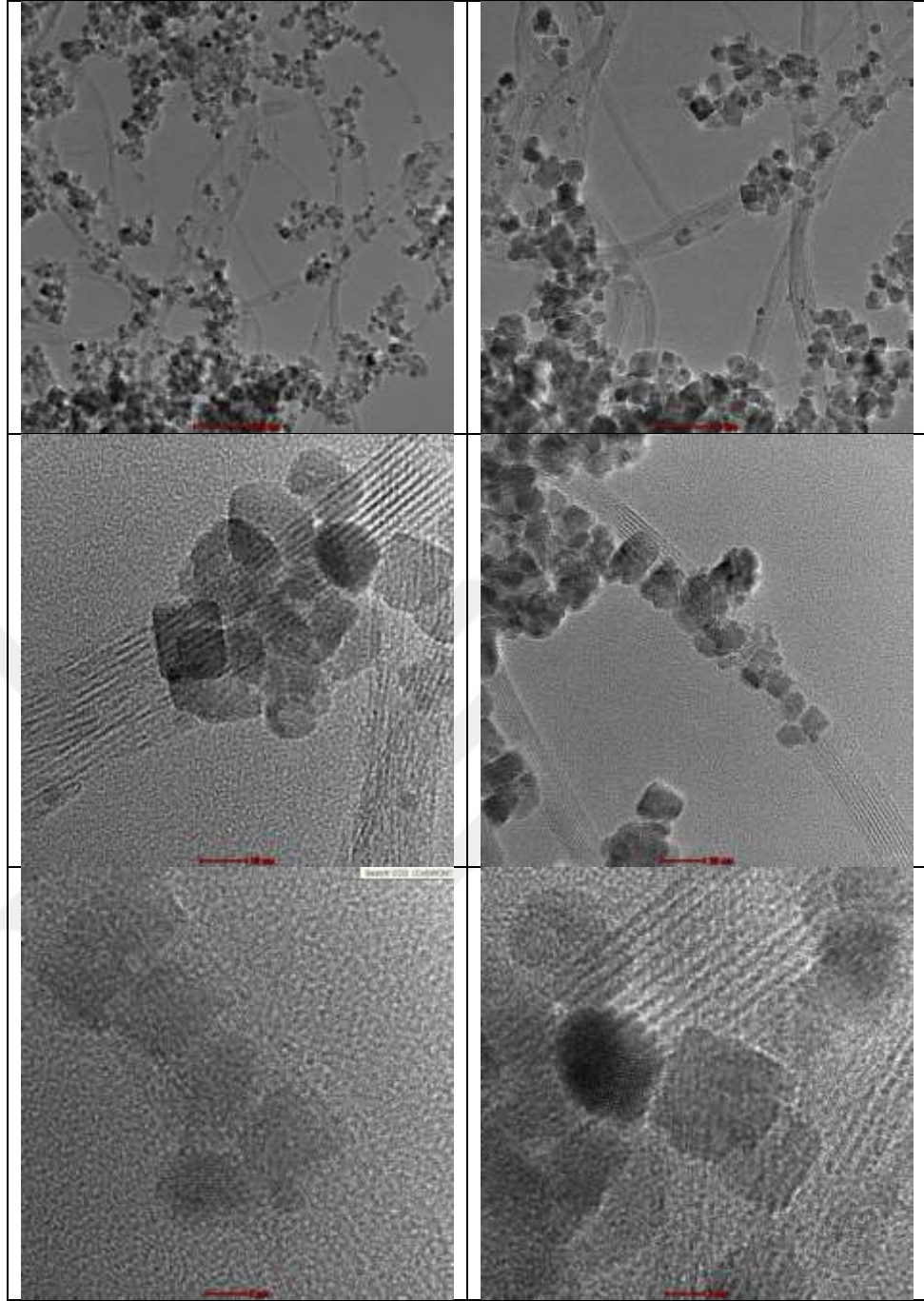
Nanomalzemelerin mikroyapılarını, kristal özelliklerini ve partiküller arası etkileşimlerini incelemek için kullanılabilecek en güvenilir ve en fazla veriyi sağlayan analizlerden biriside TEM (Transmission Electron Microscopy) tekniğidir. Geçirimli elektron mikroskobu, malzeme bilimi için çok güçlü bir araçtır. Yüksek enerjili bir elektron demeti çok ince bir numuneden geçirilir ve elektronlar ve atomlar arasındaki etkileşimler, kristal yapı, partikül şekli ve boyutu, yapıdaki dislokasyonlar ve tane sınırları gibi özellikleri gözlemlemeyi mümkün kılar. Bu çalışma kapsamında üretilen saf CoFe_2O_4 , tek duvarlı karbon nanotüp ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$) ve kobalt ferrit kompoziti ve çoklu duvarlı karbon nanotüp ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$) ve kobalt ferrit kompoziti ürünlerinin bütününde TEM görüntülemesi yapılmıştır. Her üç yapı için elde edilen TEM görüntüleri, sırasıyla, saf kobalt ferrit için Şekil 10'da, çoklu duvarlı karbon nanotüp ve kobalt ferrit kompoziti için ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$) için Şekil 11'de ve de tek duvarlı karbon nanotüp ve kobalt ferrit kompoziti ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$) için Şekil 12'de sunulmuştur.



Şekil 10. Hidrotermal sentez tekniği ile üretilen saf kobalt ferrit nanopartiküller için elde edilen TEM görüntüleri.



Şekil 11. Hidrotermal sentez tekniği ile üretilen kobalt ferrit ve çoklu duvarlı karbon nanotüp kompoziti ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$) için elde edilen TEM görüntüleri.



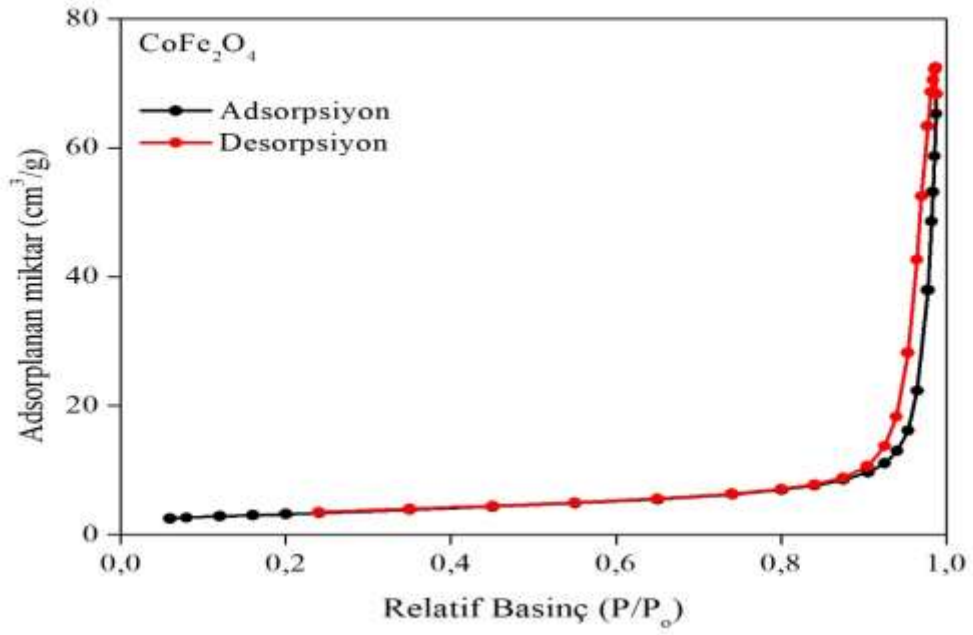
Şekil 12. Hidrotermal sentez tekniği ile üretilen kobalt ferrit ve tek duvarlı karbon nanotüp kompoziti ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$) için elde edilen TEM görüntüleri.

Yukarıda Şekil 12’de sunulan verilen TEM görüntülerinden, üretilen kobalt ferrit nanopartiküllerin yaklaşık 20-40 nm aralığında bir boyut dağılımına sahip olduğu, sentezlenen kobalt ferrit nanopartiküllerin nispeten düzgün kübik şekilli partiküllerden oluştuğu söylenebilir.

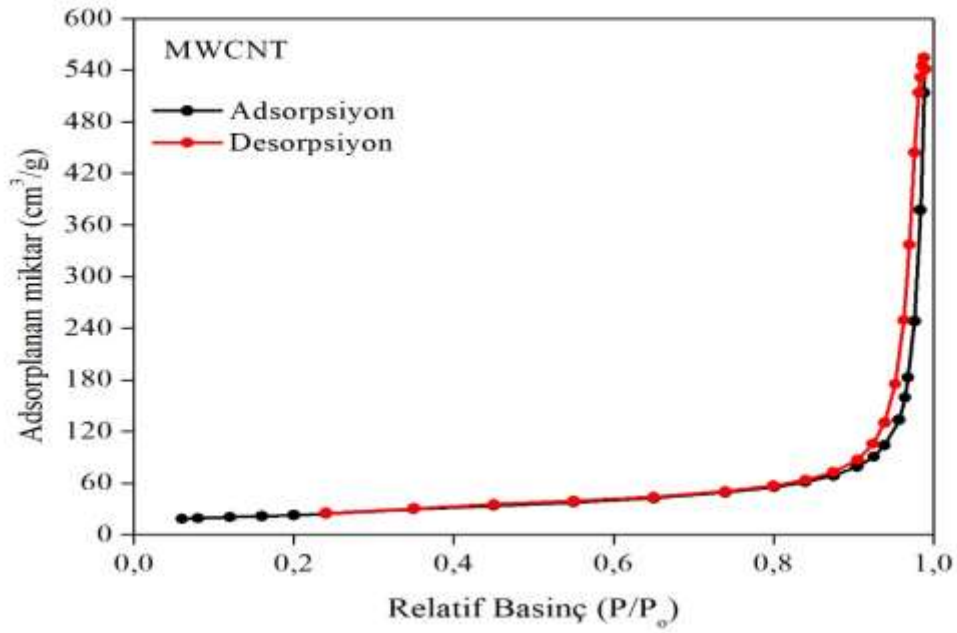
BET analizi.

Katalizör olarak kullanılmak üzere sentezlenen malzemelerin yüzey alanı, onların katalitik performansları üzerinde en etkili karakteristiklerden birisidir. Katalitik reaksiyonların genellikle ilk adımı organik kirleticinin katalizör yüzeyinde absorplanması ile başlar. Bu nedenle yüzey alanının artması katalizör yüzeyinde daha fazla reaktantın adsorplanmasına ve dolayısıyla katalizörün yüzeyinde daha fazla reaksiyon gerçekleşir. Bu sayede katalizörün reaksiyon hızı üzerindeki etkisinin artmasına neden olur.

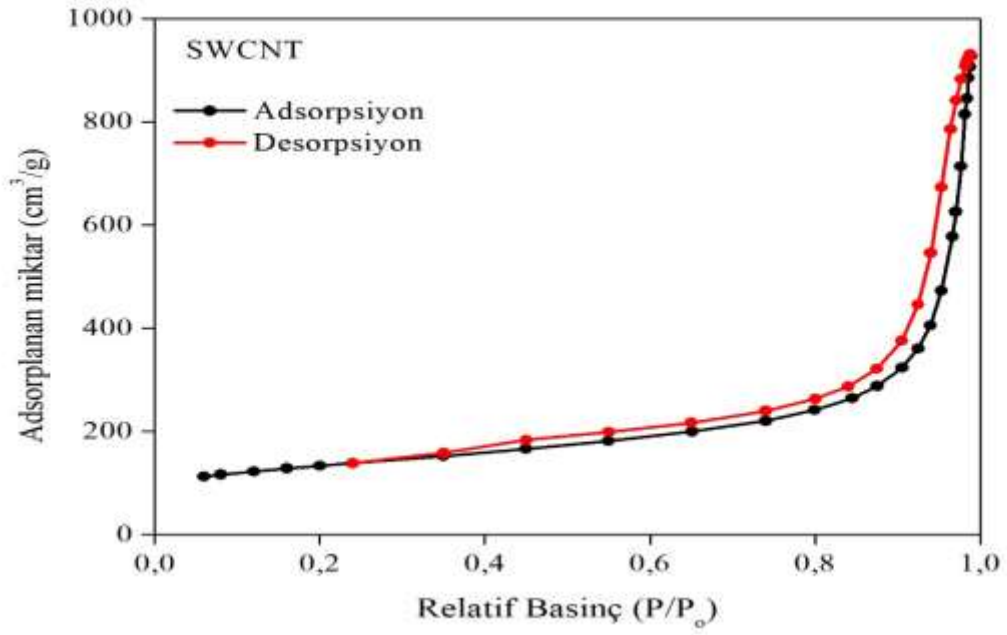
Toz haldeki katı maddelerin yüzey alanı ölçümleri Brunauer-Emmet-Teller (BET) teorisi olarak bilinen bir teoriye göre belirlenir. Bu yöntem, yüzey alanı bilinen gaz taneciklerinin katı madde yüzeyinde adsorplanması prensibine dayanır. Analit yüzeyinde adsorplanan gazın miktarı madde üzerindeki serbest yüzeylerin miktarına, sıcaklığa, gaz basıncına ve gaz ile katı arasındaki etkileşimin gücüne bağlıdır. BET yüzey alanı analizinde, yüksek saflıkta ve kolaylıkla bulunabilmesi, maliyetinin düşük olması, moleküler boyutlarının iyi biliniyor olması, inert olması ve birçok katı ile güçlü etkileşim kurabilmesi gibi önemli üstünlüklerinden dolayı genellikle azot kullanılır. Gaz ve katı fazlar arasındaki etkileşim genellikle zayıf olduğundan, tespit edilebilir miktarda adsorpsiyon elde etmek için yüzey sıvı N₂ kullanılarak soğutulur. Bilinen miktarlarda nitrojen daha sonra numune hücreğine adım adım salınır. Kısmi vakum koşulları oluşturularak, atmosferik basınçtan daha düşük nispi basınçlar elde edilir. Doyma basıncından sonra, basınçtaki herhangi bir artıştan bağımsız olarak artık daha fazla adsorpsiyon gerçekleşmez. Sistem üzerinde bulunan son derece hassas ve doğru basınç sensörleri, adsorpsiyon sürecinden kaynaklanan basınç değişikliklerini izler. Adsorpsiyon katmanları oluşturulduktan sonra, numune nitrojen atmosferinden çıkarılır ve adsorblanan nitrojenin malzemeden desorpsiyonunu sağlamak üzere ısıtılır. Toplanan veriler, bağıl basıncın bir fonksiyonu olarak adsorblanan gaz miktarını gösteren bir BET izotermi biçiminde görüntülenir. Buna göre, hazırlanan örneklerin BET teorisine göre yapılan ölçümlerden elde edilen izotermiler, kobalt ferrit nanopartiküller için Şekil 13'te, çoklu duvarlı karbon nanotüpler için Şekil 14'te, tek duvarlı karbon nanotüpler için Şekil 15'te, kobalt ferrit ve çoklu duvarlı karbon nanotüp kompoziti (CoFe₂O₄@MWCNT) için Şekil 16'da, kobalt ferrit ve tek duvarlı karbon nanotüp kompoziti (CoFe₂O₄@SWCNT) için Şekil 17'de sunulmuştur.



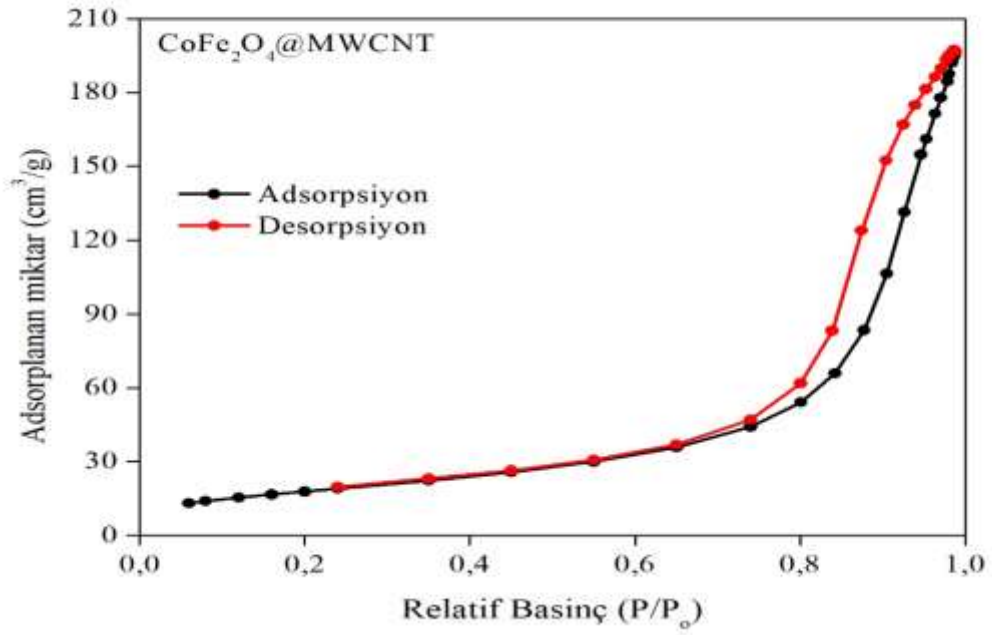
Şekil 13. Sentezlenen kobalt ferrit nanopartiküller için -196°C ' de ölçülen BET izotermi.



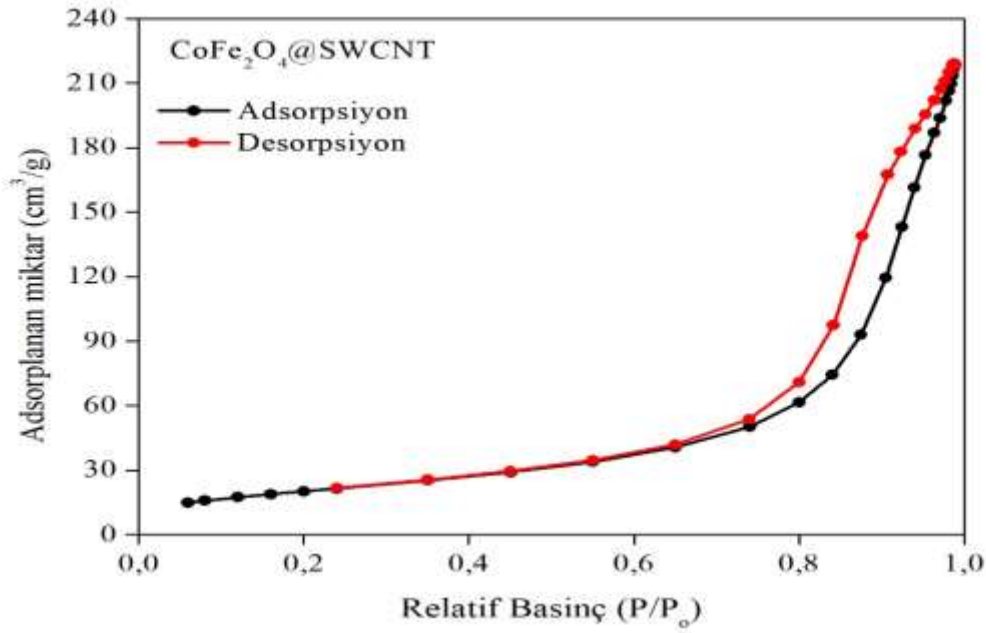
Şekil 14. Kompozit üretiminde kullanılan çoklu duvarlı karbon nanotüpler için -196°C ' de ölçülen BET izotermi.



Şekil 15. Kompozit üretiminde kullanılan tek duvarlı karbon nanotüpler için -196°C ' de ölçülen BET izotermi.



Şekil 16. Kobalt ferrit ve çoklu duvarlı karbon nanotüp kompoziti ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$) için -196°C ' de ölçülen BET izotermi.



Şekil 17. Kobalt ferrit ve tek duvarlı karbon nanotüp kompoziti (CoFe₂O₄@SWCNT) için -196°C’ de ölçülen BET izotermi.

Adsorpsiyon histerezis döngüleri için Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından yapılan sınıflandırma, birçok araştırmacı tarafından yaygın olarak kabul edilen bir yaklaşımdır. De Boer (Alothman, 2012; K. S. W. Sing, 1985; K.S.W. Sing et al., 2008) tarafından yapılan önceki bir sınıflandırmaya dayanan IUPAC sınıflandırması, histerezis döngülerinin ampirik bir sınıflandırmasıdır. Bu sınıflandırma, mezo gözenekli bir malzemenin histerezis döngüsünün şekli ile malzemenin gözenek boyutu, dağılımı, gözenek geometrisi vb. yüzey özellikleri arasında bir korelasyon olduğunu iddia eder (Alothman, 2012). Yukarıdaki şekillerde sunulan adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde, saf kobalt ferrit nanopartiküller ve saf karbon nanotüpler için elde edilen izotermilerin IUPAC sınıflamasına göre Tip II izoterm ile benzerlik gösterirken, bu malzemelerin bir araya getirilmesi ile hazırlanan CoFe₂O₄@MWCNT ve CoFe₂O₄@SWCNT için elde edilen izotermilerin Tip 3 izotermine büyük ölçüde benzer olduğu belirlenmiştir. Tip II, genellikle gözenek boyutu dağılımı ve gözenek şekli düzensiz olan adsorbanları tanımlamak için kullanılır. Hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan kobalt ferrit nanopartiküllerin ve CoFe₂O₄@MWCNT ve CoFe₂O₄@SWCNT kompozitlerinin çeşitli yüzey özellikleri Tablo 2’de sunulmuştur.

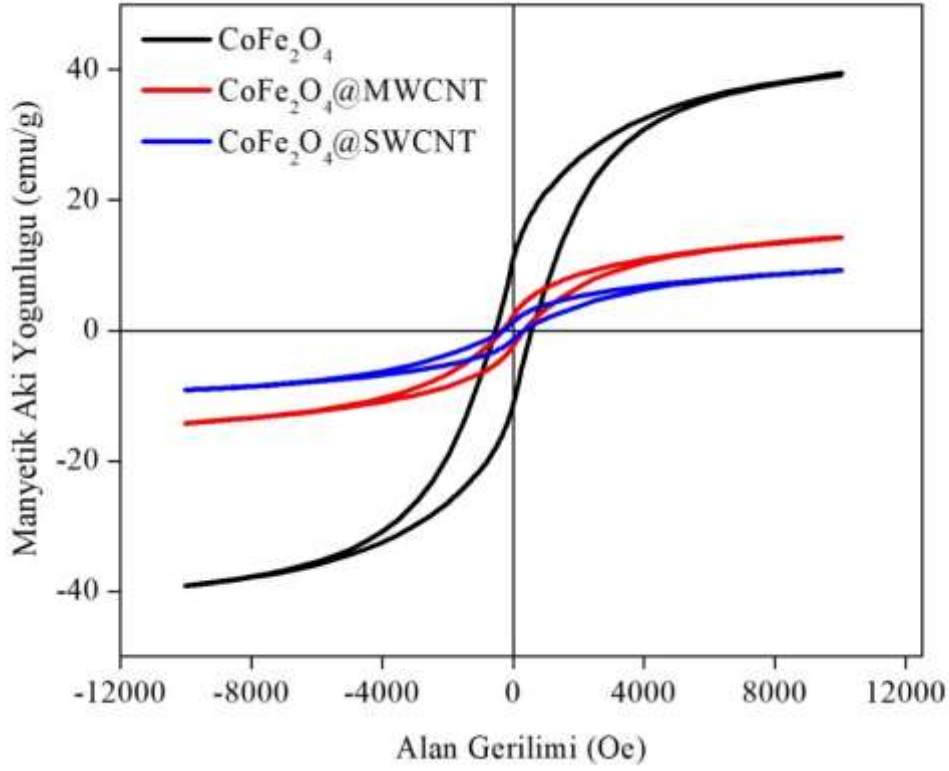
Tablo 2. *Hidrotermal Sentez Yöntemiyle Hazırlanan Kobalt Ferrit Nanopartiküllerin ve CoFe₂O₄@MWCNT ve CoFe₂O₄@SWCNT Kompozitlerinin Çeşitli Yüzey Özellikleri*

Örnek	Tek Nokta Yüzey Alanı (m ² /g)	BET yüzey Alanı (m ² /g)	Langmuir Yüzey Alanı (m ² /g)	t-Plot Yüzey Alanı (m ² /g)
CoFe ₂ O ₄	11.1207	11.4441	15.6790	9.8124
MWCNT	79.0493	80.1375	109.0228	70.130
SWCNT	464.4876	467.0529	630.2453	308.7598
CoFe ₂ O ₄ @SWCNT	70.1008	73.8848	102.9389	77.2336
CoFe ₂ O ₄ @MWCNT	62.1610	65.6792	91.5711	69.6838

Tablo 2 de verilen veriler incelendiğinde tekli duvarlı karbon nanotüplerin oldukça yüksek bir yüzey alanına sahip iken kobalt ferrit ile kompozit oluşturduğunda yüzey alanında önemli bir azalma göze çarpmaktadır. Benzer sonuçlar çoklu duvarlı karbon nanotüp içinde gözlemlenmiştir.

VSM analizi.

Manyetik bir numunenin manyetik akı yoğunluğu ve alan gerilimi arasındaki gösteren grafik manyetik histeresiz eğrisi olarak bilinmektedir. Bu çalışmada sentezlenen kobalt ferrit, nanopartiküllerin ve tekli duvarlı karbon nanotüplerle (SWCNT) ve çoklu duvarlı karbon nanotüplerle üretilen kompozitlerinin manyetik histeresiz eğrilerinin belirlenmesi amacıyla oda sıcaklığında titreşen örnek manyetometresi ölçümleri yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen histeresiz eğrileri Şekil 18’de verilmiştir.



Şekil 18. Sentezlenen CoFe₂O₄ nanopartiküller, CoFe₂O₄@SWCNT ve CoFe₂O₄@MWCNT kompozitleri için oda sıcaklığında ölçülen manyetik histeresiz döngüleri.

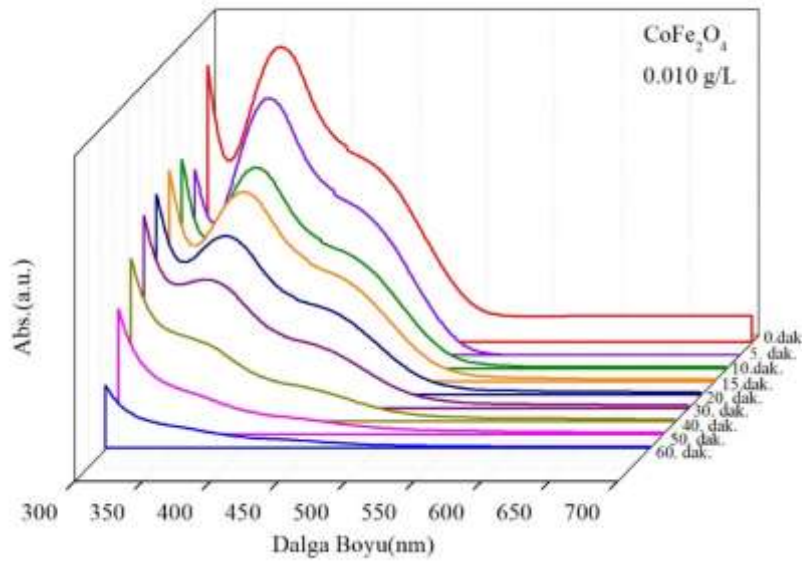
Nanopartiküller ile sulu ortamda yapılan çalışmalarda karşılaşılan en önemli problemlerden biri kullanılan partiküllerin ortamdan ayrılmasıdır. İncelenen sistemde fotokatalizör olarak kullanılan nanopartiküllerin manyetik ayırma teknikleri ile sulu ortamdan ayrılması amaçlanmaktadır. Manyetik ayırmanın uygulanabilmesi için sentezlenen nanopartiküllerin doygunluk manyetizasyon değerinin belirli bir büyüklüğe ulaşması gerekmektedir (Karcioğlu Karakaş, Boncukcuoğlu, & Karakaş, 2018; Yu Zhang, Yang, & Huang, 2003). Sentezlenen saf kobalt ferrit örnekleri için doygunluk manyetizasyon değeri 38,10 emu/g olarak ölçülürken, bu değer CoFe₂O₄@SWCNT ve CoFe₂O₄@MWCNT kompozitleri için, sırasıyla, 9,20 emu/g ve 14,25 emu/g olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada elde edilen verilere göre; sentezlenen saf kobalt ferrit nanopartiküllerin ve kompozit malzemelerin iyi olarak değerlendirilebilecek düzeyde bir doygunluk manyetizasyon değerine sahip oldukları ve buna manyetik olarak ayırtırmaya uygun oldukları düşünülmektedir.

Fotokataliz Denemeleri

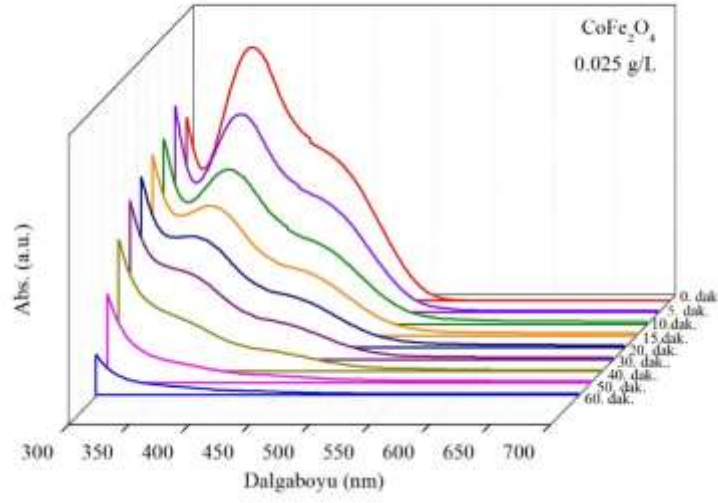
Çalışmanın ikinci bölümü olan fotokataliz bölümünde, üretilen CoFe_2O_4 nanopartikülleri ve $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ ve $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompozitleri, sentetik olarak hazırlanmış ve 50 mg/L boyarmadde içeren model atıksuların fotokatalitik oksidasyonla arıtımı sürecinde fotokatalizör olarak kullanılmış ve fotokatalitik etkinlikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu denemelerde her bir katalizör için sırasıyla 0,010 g/L, 0,025 g/L, 0,050 g/L ve 0,1000 g/L katalizör dozajlarında denemeler yapılmıştır.

Kobalt Ferrit (CoFe_2O_4) Nanopartiküllerin Fotokatalitik Aktivitesi

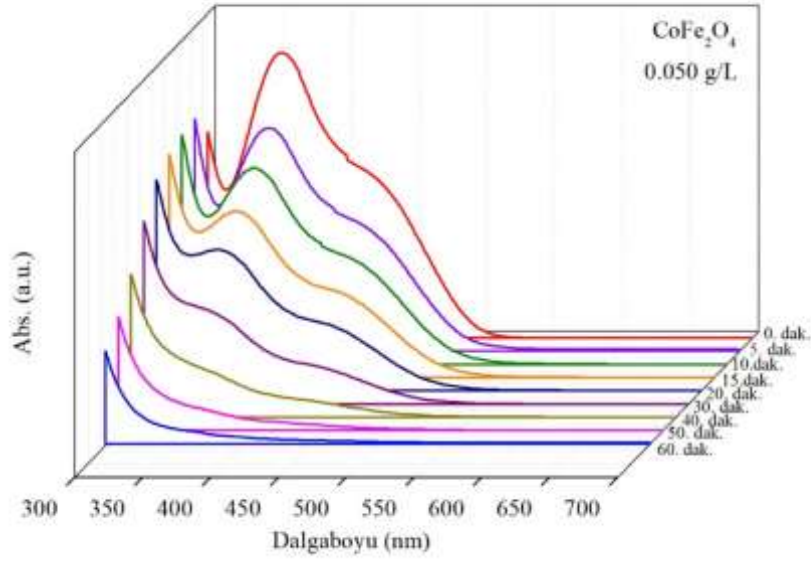
Üretilen CoFe_2O_4 nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesini incelemek amacıyla yapılan deneylerde, boya çözeltisinden 100 mL ölçülerek alındı ve üzerine belirlenen miktarda katalizör ve 2 mL H_2O_2 çözeltisi ilave edildi. Bu çalışmalarda, başlangıç kirletici konsantrasyonu 50 mg/L ve karıştırma hızı 400 dev/dak olarak uygulanmıştır. Çözeltinin pH değeri değiştirilmemiş ve tüm deneyler çözeltinin kendi doğal pH değerinde yapılmıştır. Deneylerde belirli aralıklarla alınan numunelerde yapılan spektrum taramasından elde edilen veriler, 0,010 g/L katalizör dozajı için Şekil 19’da, 0,025 g/L katalizör dozajı için Şekil 20’de, 0,050 g/L katalizör dozajı için Şekil 21’de ve 0,10 g/L katalizör dozajı için Şekil 22’de verilmiştir.



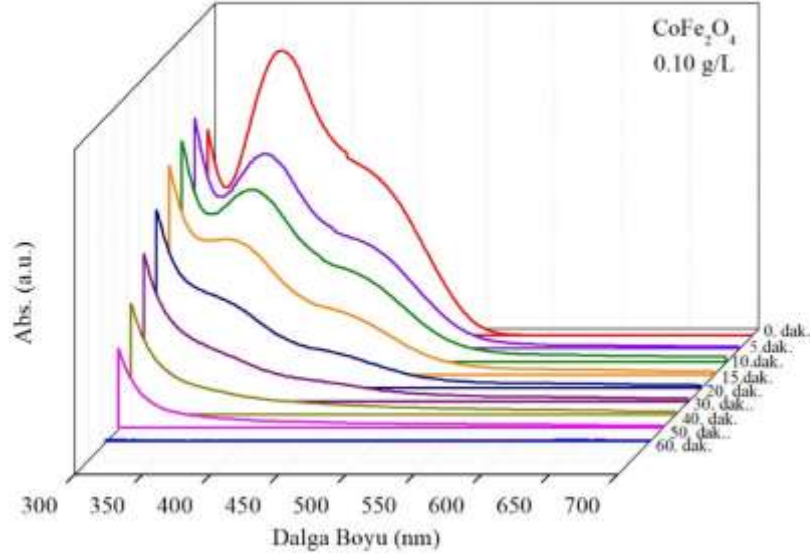
Şekil 19. Katalizör olarak CoFe_2O_4 kullanılan ve 0,010 g/L katalizör dozajı uygulanan deneme için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.



Şekil 20. Katalizör olarak CoFe_2O_4 kullanılan ve 0,025 g/L katalizör dozajı uygulanan deneme için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.

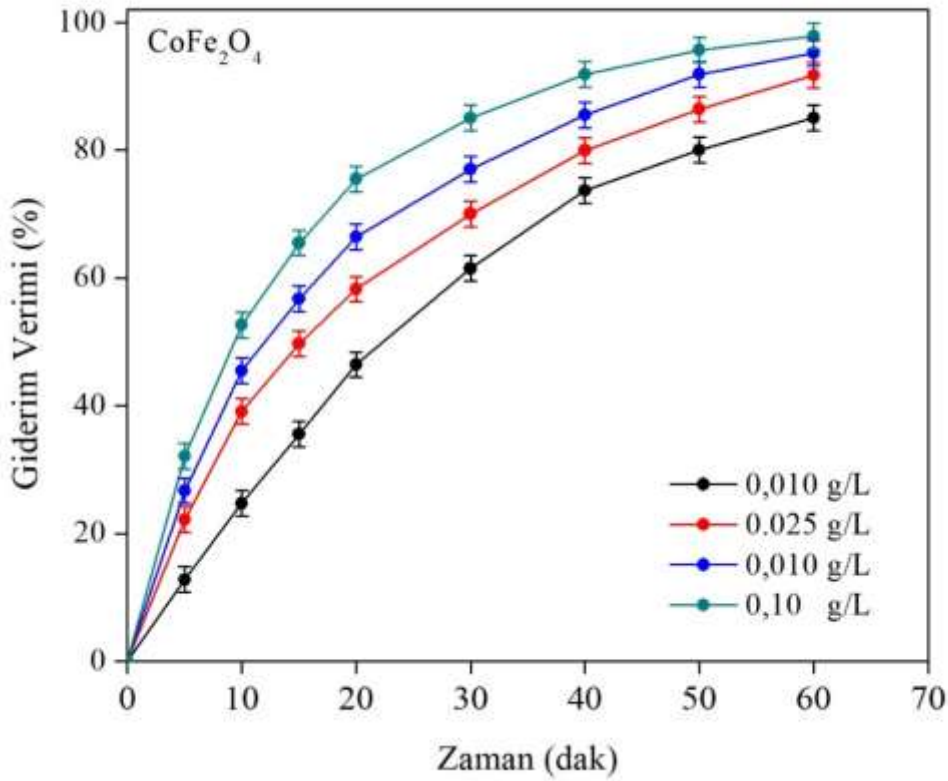


Şekil 21. Katalizör olarak CoFe_2O_4 kullanılan ve 0,050 g/L katalizör dozajı uygulanan deneme için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.



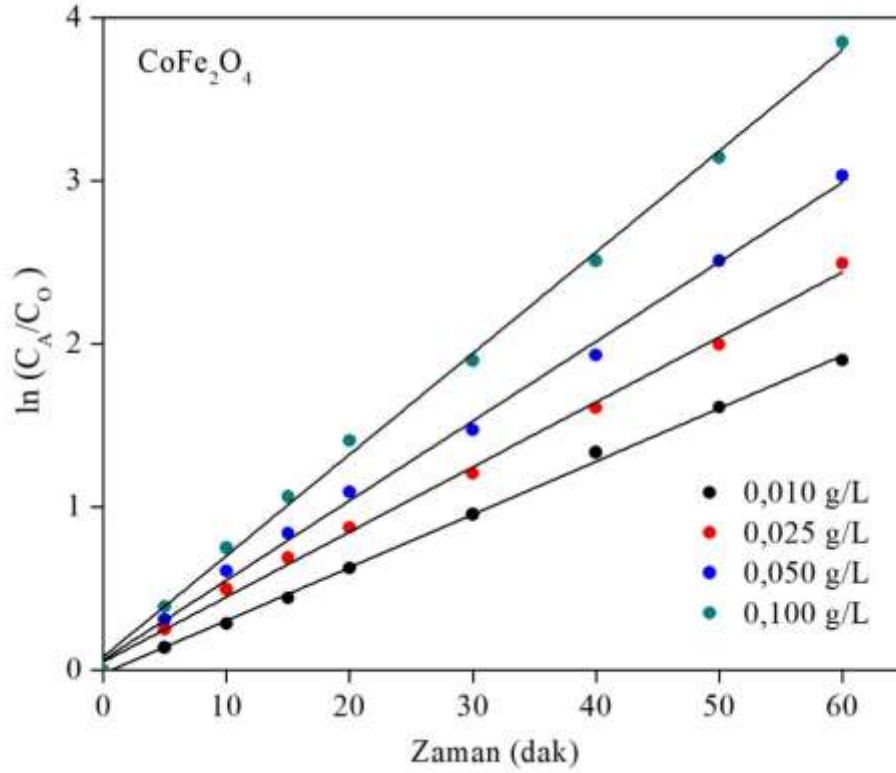
Şekil 22. Katalizör olarak CoFe_2O_4 kullanılan ve 0,1000 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.

Yukarıda verilen grafikler incelendiğinde, hemen hemen tüm katalizör dozajları ile yapılan deneylerde çözeltilerdeki boyar madde konsantrasyonunda kayda değer bir azalma göze çarpmaktadır. Renk giderimi organik boyar maddenin kimyasal olarak bozunmasının bir sonucu olarak ortaya çıktığı düşünülürse bu sonuçlar çözeltideki organik kirleticide önemli bir giderim olduğuna işaret etmektedir. Buna göre, renk giderimi esas alınarak oluşturulan ve her bir katalizör dozajı için giderim verimlerinin zamana karşı değişimlerini gösteren grafik Şekil 23'te sunulmuştur.



Şekil 23. Katalizör olarak CoFe₂O₄ kullanılan deneylerde her bir katalizör dozajı için elde edilen giderim verimlerinin zamana karşı değişimleri.

Yukarıda sunulan giderim verimlerine göre, katalizör dozajının giderim verimi üzerindeki pozitif etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Bu sonuç, bu proses için beklenen bir gözlemdir. Çünkü, fotokataliz prosesi, katalizör olarak kullanılan partikül maddenin yüzeyinde gerçekleşir ve bu nedenle ortamdaki katalizör miktarının artması doğal olarak bir verim artışına neden olur. Elde edilen verilerle kinetik analizler de yapılmış ve prosesin yalancı 1. derece kinetik model ile uyumlu olup olmadığı incelenmiştir. Bu amaçla, her bir katalizör dozajı için $\ln C_A/C_0$ değerine karşı zaman grafiği çizilmiştir. Oluşturulan grafik Şekil 24'te sunulmuştur.



Şekil 24. Katalizör olarak CoFe_2O_4 kullanılan deneylerde, her bir katalizör dozajı için yalancı 1. derece kinetik modele göre hesaplanan $-\ln(C_A/C_0)$ değerlerinin zamana karşı değişimleri.

Yukarıda Şekil 24'te sunulan veriler; katalizör olarak CoFe_2O_4 kullanılarak gerçekleştirilen fotokataliz denemelerinin için yalancı 1. derece kinetik model ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Buna göre; bu proseste çalışılan her bir katalizör dozajı için belirlenen giderim verimleri ve yalancı 1. derece kinetik modele göre hesaplanan, hız sabitleri ve doğrulama katsayıları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Katalizör Olarak CoFe_2O_4 Kullanılan Deneylerde, Her Bir Katalizör Dozajı için Hesaplanan Giderim Verimleri ve Yalancı 1. Derece Kinetik Modele göre Hesaplanan, Hız Sabitleri ve Doğrulama Katsayıları

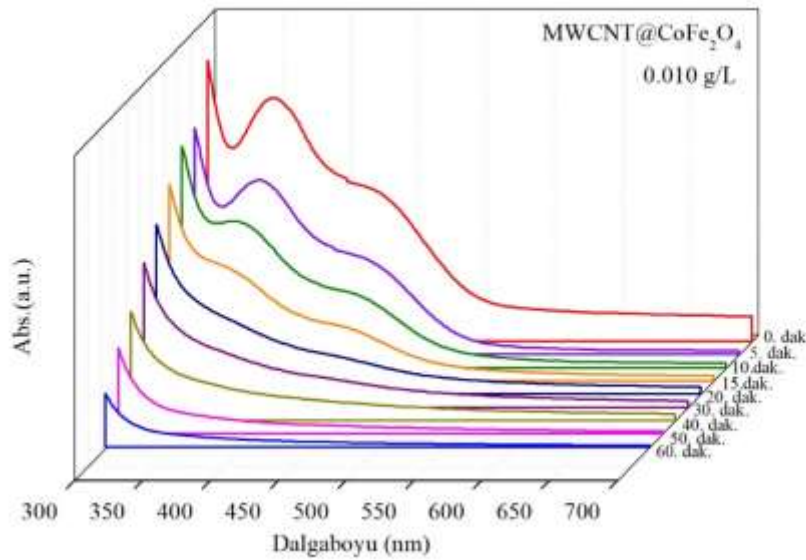
Katalizör Dozajı (g/L)	Giderim verimi (%)	Giderim Süresi (dak)	Hız sabiti k , (dak^{-1})	R^2
0,0100	85,02	60	$5,42 \cdot 10^{-04}$	0,9985
0,0250	91,75	60	$6,63 \cdot 10^{-04}$	0,9973
0,0500	95,17	60	$8,13 \cdot 10^{-04}$	0,9972
0,1000	97,87	60	$1,04 \cdot 10^{-03}$	0,9980

Tablo 3'te sunulan verilerde, yüksek doğrulama katsayıları modele uygunluğu gösterirken katalizör dozajının artması ile hız sabitinde kayda değer bir artış göze çarpmaktadır.

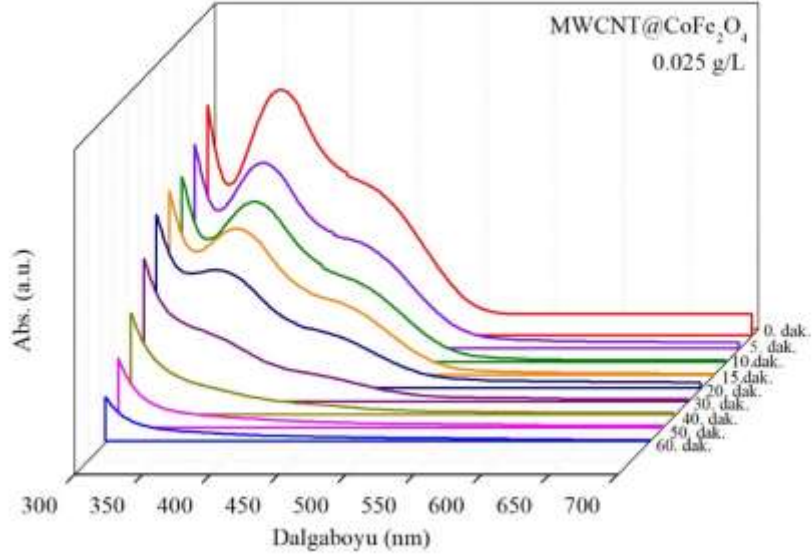
Ayrıca elde edilen sonuçlar, bir saatte ortamdaki boyar maddenin yüksek oranlarda giderilebilir olduğu göstermektedir.

CoFe₂O₄@MWCNT Nanokompozitinin Fotokatalitik Aktivitesi

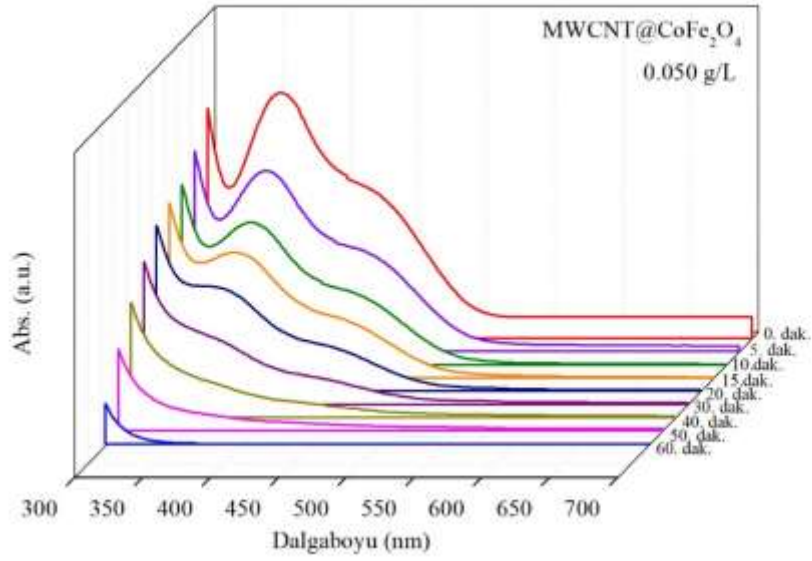
Hidrotermal sentez tekniği ile tek adımda sentezlenen CoFe₂O₄@MWCNT kompozitinin fotokatalitik etkinliğini araştırmak amacıyla yapılan deneylerde, 50 mg/L boya içeren sentetik çözeltiden 100 mL'lik bir hacim ölçülerek alındı ve üzerine parametre miktarı kadar katalizör malzeme ve 2 mL H₂O₂ çözeltisi eklendi. Reaktör çevresi ışık geçirmeyecek şekilde dış ortamdan iyice izole edildi. Bu çalışmalarda da, başlangıç kirletici konsantrasyonu karıştırma hızı 400 dev/dak olarak uygulanmıştır. Çözeltinin pH değeri değiştirilmemiş ve deney çözeltinin kendi doğal pH değerinde yapılmıştır. Deneylerde yine belirli zaman aralıklarıyla alınmış ve alınan her bir örnekte spektrum taraması yapılarak boya konsantrasyonundaki değişim izlenmiştir. Elde edilen veriler, 0,010 g/L katalizör dozajı için Şekil 25'te, 0,025 g/L katalizör dozajı için Şekil 26'da, 0,050 g/L katalizör dozajı için Şekil 27'de ve 0,10 g/L katalizör dozajı için Şekil 28'de verilmiştir.



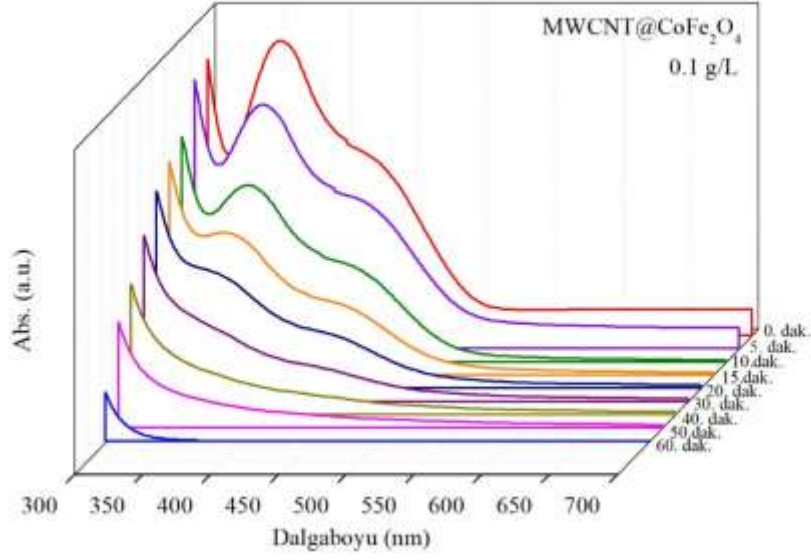
Şekil 25. Katalizör olarak CoFe₂O₄@MWCNT kompoziti kullanılarak yapılan ve 0,010 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorpsiyon verilerinin zamana göre değişimi.



Şekil 26. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan ve 0,025 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.

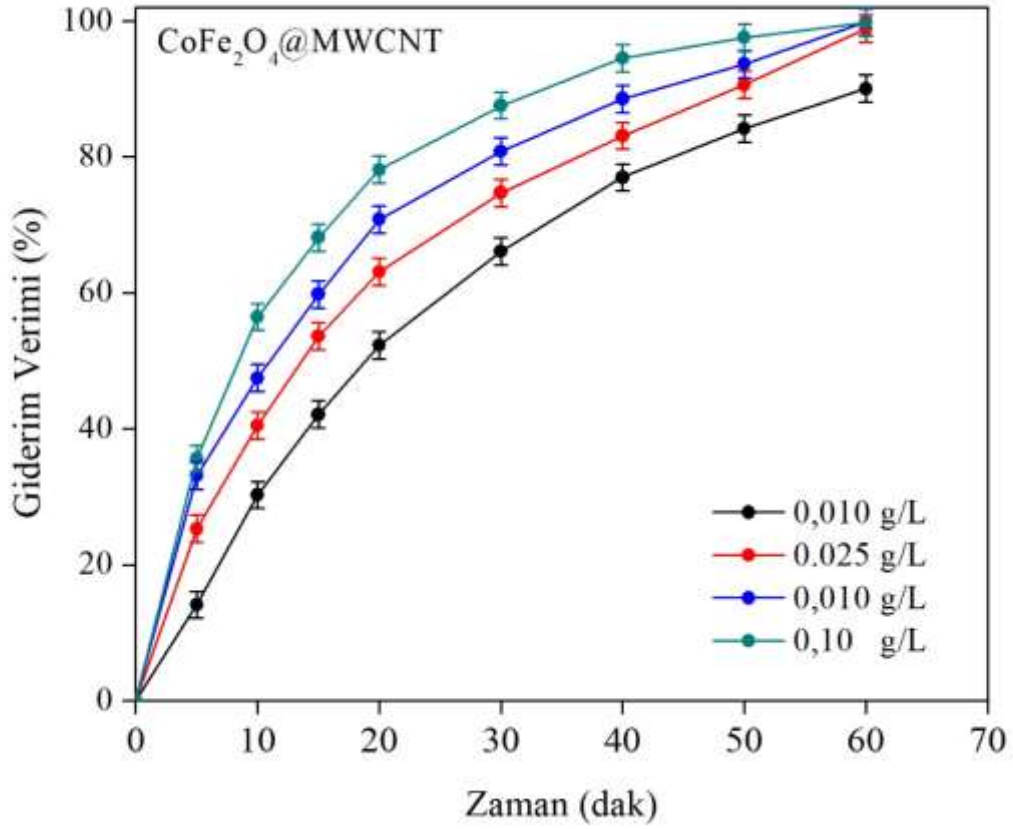


Şekil 27. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan ve 0,050 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.



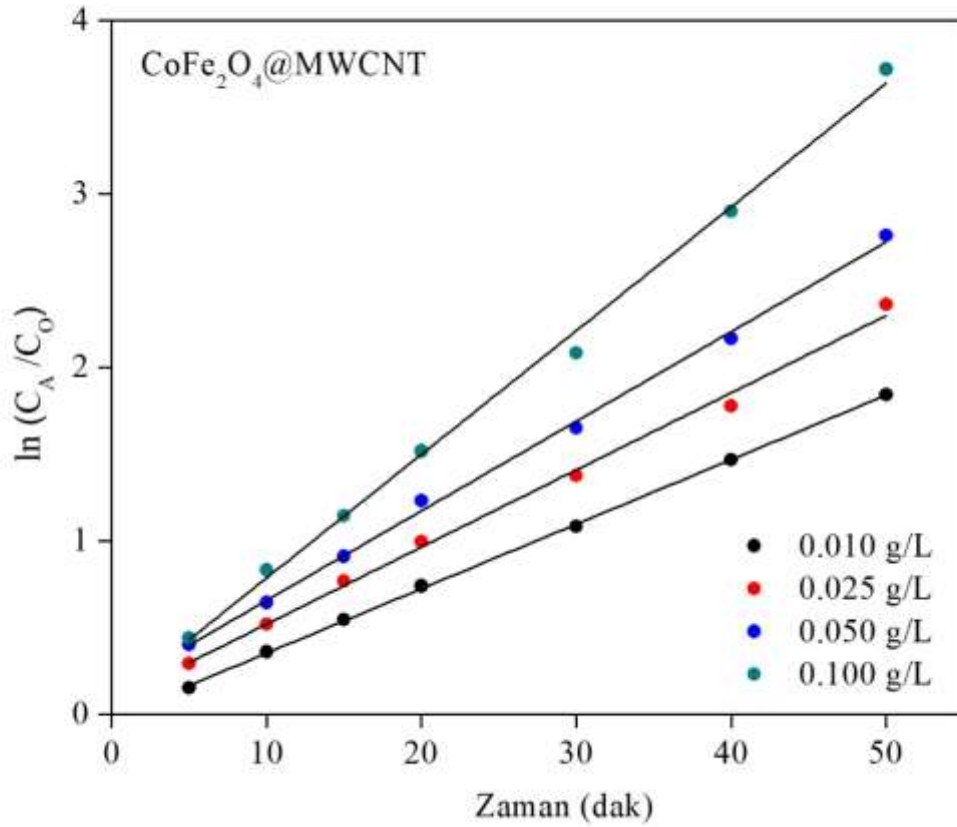
Şekil 28. Katalizör olarak CoFe₂O₄@MWCNT kompoziti kullanılarak yapılan ve 0,10 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.

Yukarıda verilen grafiklere göre, CoFe₂O₄@MWCNT katalizörlüğünde çözeltilerdeki boyar kirleticinin önemli oranda giderilebildiği görülmektedir. Buna göre, her bir katalizör dozajı için giderim verimlerinin zamana karşı değişimlerini gösteren grafik Şekil 29’da sunulmuştur.



Şekil 29. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan deneylerde her bir katalizör dozajı için elde edilen giderim verimlerinin zamana karşı değişimleri.

Farklı katalizör dozajlarında $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan denemelerden elde edilen veriler, katalizör dozajının artmasıyla giderim veriminin arttığını göstermektedir. 0,10 g/L katalizör dozajı ile yapılan denemede ilk 50 dakikalık sürede çözeltideki boya içeriği tamamen giderilmiştir. Diğer taraftan, 0,025 g/L ve 0,050 g/L katalizör dozajları ile yapılan denemelerde de yaklaşık 60 dakikalık süre sonunda çözeltideki boyanın tamamen giderilmiş olduğu görülmektedir. Yapılan kinetik hesaplamalar sonucu elde edilen grafik Şekil 30'da sunulmuştur.



Şekil 30. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan deneylerde, her bir katalizör dozajı için yalancı 1. derece kinetik modele göre hesaplanan $-\ln(C_A/C_0)$ değerlerinin zamana karşı değişimleri.

Yukarıda Şekil 30’da sunulan verilerde; katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak gerçekleştirilen fotokataliz denemelerinin için yalancı 1. derece kinetik model ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Buna göre; bu proste çalışılan her bir katalizör dozajı için belirlenen giderim verimleri ve yalancı 1. derece kinetik modele göre hesaplanan hız sabitleri ve doğrulama katsayıları Tablo 4’de verilmiştir.

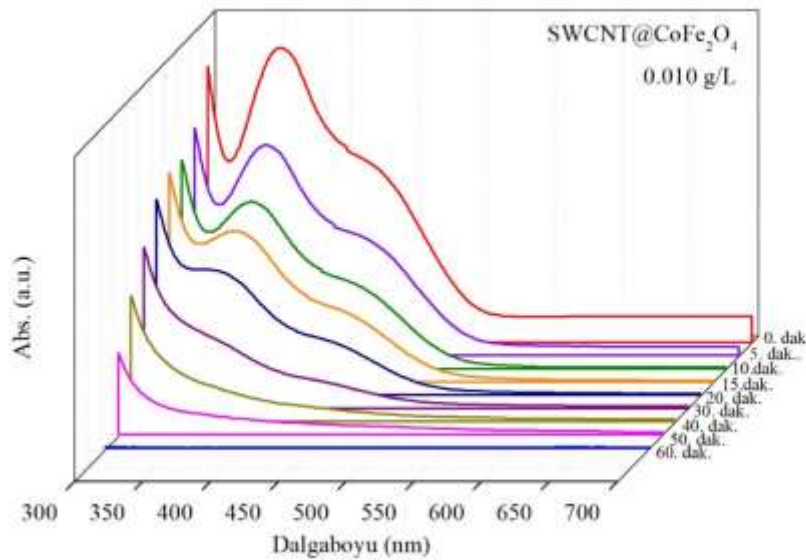
Tablo 4. Katalizör Olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ Kompoziti Kullanılarak Yapılan Deneylerde, Her Bir Katalizör Dozajı için Hesaplanan Giderim Verimleri ve Yalancı 1. Derece Kinetik Modele göre Hesaplanan Hız Sabitleri ve Doğrulama Katsayıları

Katalizör Dozajı (g/L)	Giderim verimi (%)	Giderim Süresi (dak)	Hız sabiti k, (dak ⁻¹)	R ²
0,0100	90,02	60	$7,44 \cdot 10^{-04}$	0,9968
0,0250	98,88	50	$8,90 \cdot 10^{-04}$	0,9962
0,0500	99,88	50	$1,03 \cdot 10^{-03}$	0,9981
0,1000	99,99	50	$1,43 \cdot 10^{-03}$	0,9997

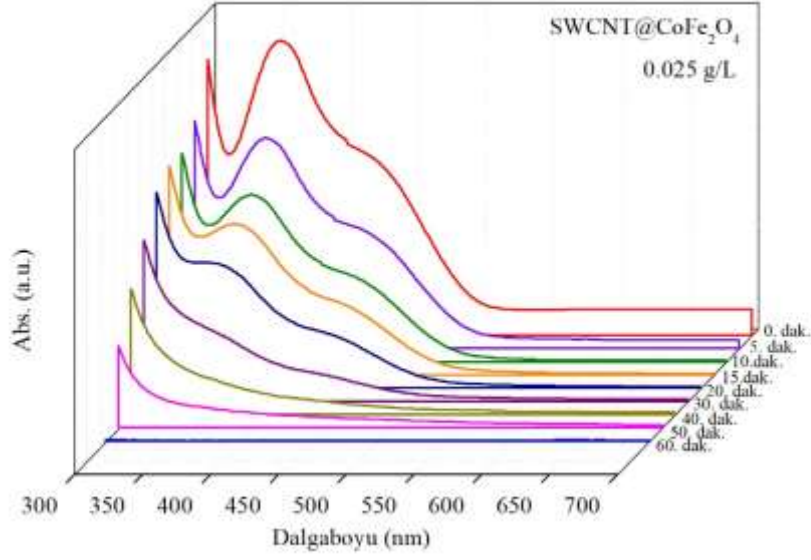
Tablo 4’te verilen sonuçlara göre, bu prosesin oldukça yalancı 1. derece kinetik model ile uyumlu olduğu görülmektedir. Giderim verimleri incelendiğinde ise yaklaşık 50 dakikada ortamdaki boyanın hemen hemen tamamen giderilebilir olduğunu göstermektedir. Ayrıca, katalizör dozajının artmasıyla hız sabiti de artmaktadır.

CoFe₂O₄@SWCNT Nanokompozitinin Fotokatalitik Aktivitesi

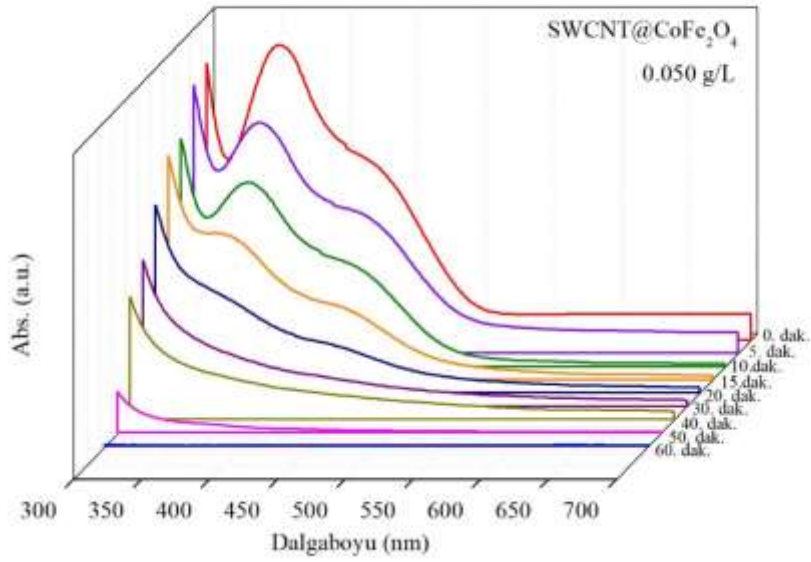
Çalışmada kullanılan ve yine tek adımda gerçekleştirilen hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan CoFe₂O₄@SWCNT kompoziti, atıksulardaki organik kirleticilerin fotokatalitik olarak gideriminde fotokatalizör olarak kullanılmış ve bu malzemenin fotokatalitik performansı incelenmiştir. Buna göre, yapılan deneysel çalışmalarda, hazırlanan 50 mg/L boya içeren çözeltiden 100 mL ölçülde ve bir behere alındı. Çözeltiye önceden belirlenen miktarda CoFe₂O₄@SWCNT kompoziti ve 2 mL hidrojen peroksit çözeltisi eklenmiştir. Organik kirletici konsantrasyonu karıştırma hızı 400 dev/dak olarak belirlenmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla örnek alınarak spektrum taramaları yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar, 0,010 g/L katalizör dozajı için Şekil 31’de, 0,025 g/L katalizör dozajı için Şekil 32’de, 0,050 g/L katalizör dozajı için Şekil 33’te ve 0,10 g/L katalizör dozajı için Şekil 34’te verilmiştir.



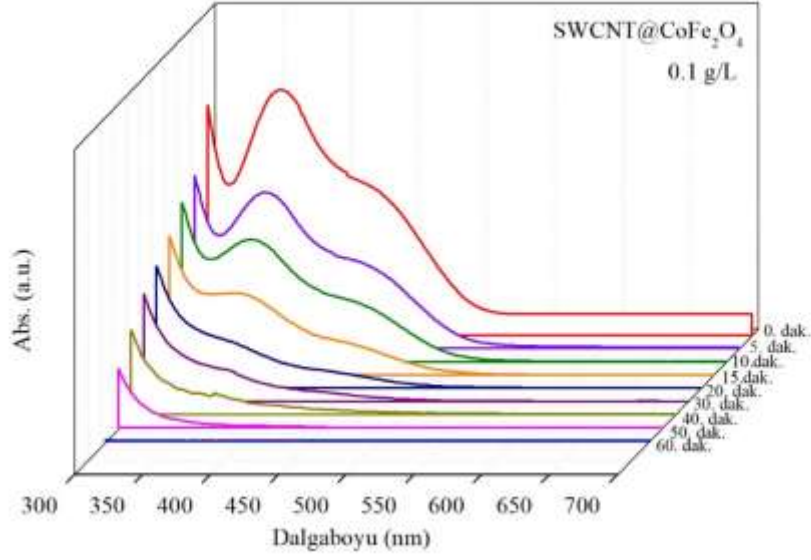
Şekil 31. Katalizör olarak CoFe₂O₄@SWCNT kompoziti kullanılarak yapılan ve 0,010 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.



Şekil 32. Katalizör olarak CoFe₂O₄@SWCNT kompoziti kullanılarak yapılan ve 0,025 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.

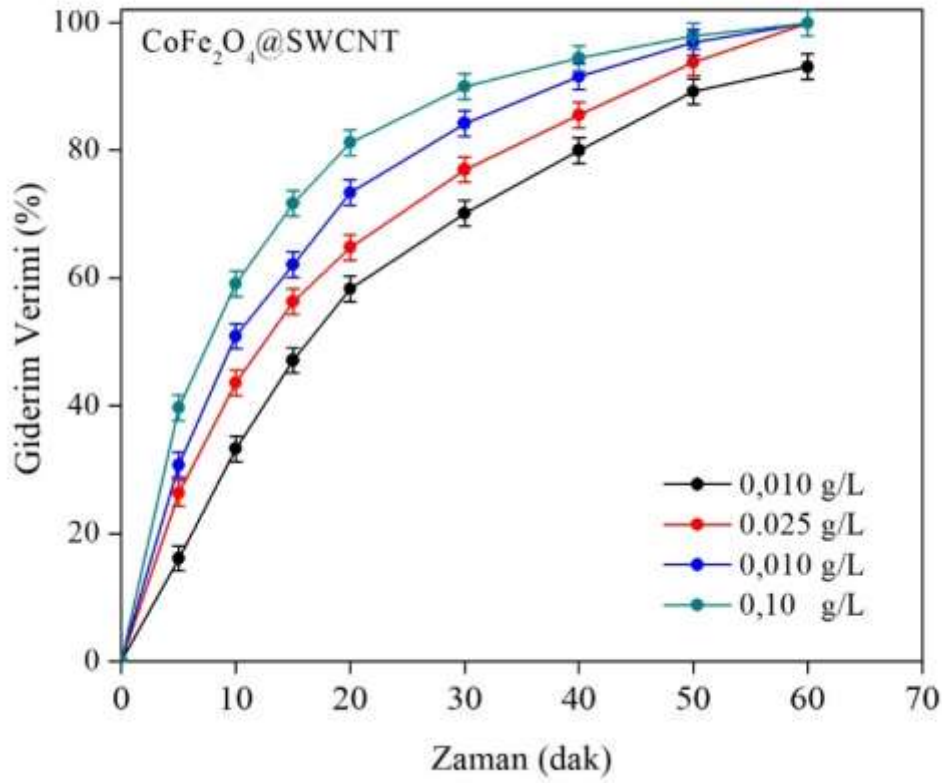


Şekil 33. Katalizör olarak CoFe₂O₄@MWCNT kompoziti kullanılarak yapılan ve 0,050 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.



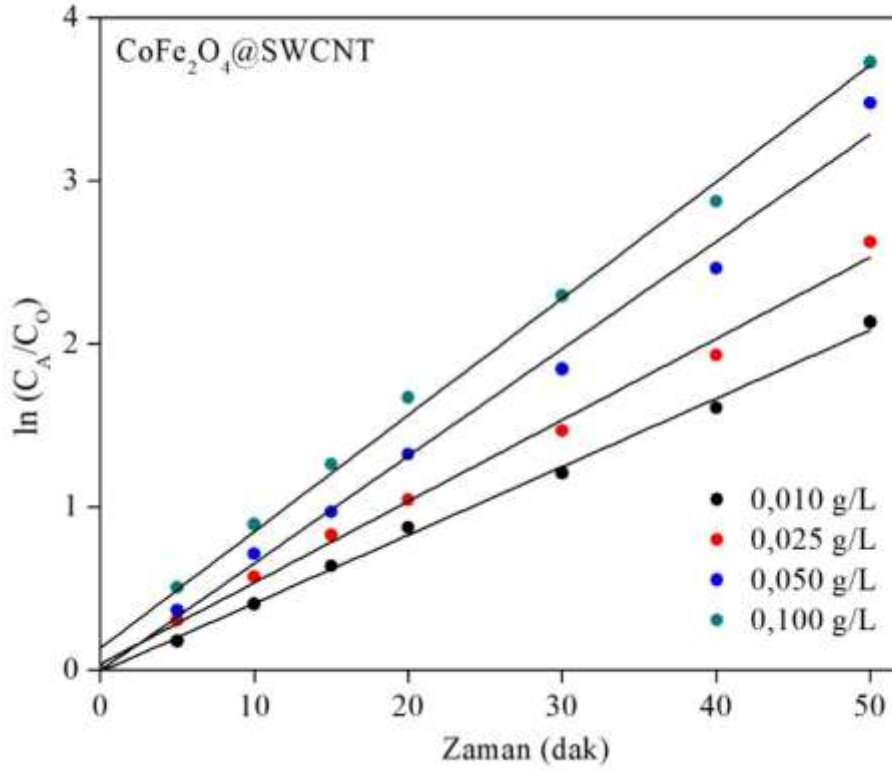
Şekil 34. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan ve 0,100 g/L katalizör dozajı uygulanan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimi.

Yukarıda sunulan grafiklerde, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ kompozitinin fotokatalizör olarak etkinliği açık bir şekilde görülmektedir. Yaklaşık 60 dakikalık sürede çözeltilerdeki kirletici maddenin konsantrasyonunda önemli bir azalma gözlemlenmiştir. Buna göre farklı $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ dozajları ile yapılan denemeler için hesaplanan giderim verimleri Şekil 35'te sunulmuştur.



Şekil 35. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan deneylerde her bir katalizör dozajı için elde edilen giderim verimlerinin zamana karşı değişimleri.

Farklı $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ dozajları ile yapılan denemelerden elde edilen veriler, kullanılan fotokatalizör miktarının artmasıyla giderim veriminde bir artış meydana gelmektedir. Yapılan denemelerde, yaklaşık 60 dakikalık süre sonunda çözeltideki boyanın tamamen giderildiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen verilerle yapılan kinetik hesaplamalardan elde edilen veriler Şekil 36'da sunulmuştur.



Şekil 36. Katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ kompoziti kullanılarak yapılan deneylerde, her bir katalizör dozajı için yalancı 1. derece kinetik modele göre hesaplanan $-\ln(C_A/C_0)$ değerlerinin zamana karşı değişimleri.

Yukarıda Şekil 36’da sunulan verilerde; katalizör olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ kompoziti ile yapılan fotokataliz denemelerinin yalancı 1. derece kinetik model ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Buna göre; bu proste çalışılan her bir katalizör dozajı için belirlenen giderim verimleri ve yalancı 1. derece kinetik modele göre hesaplanan, hız sabitleri ve doğrulama katsayıları Tablo 5’te verilmiştir.

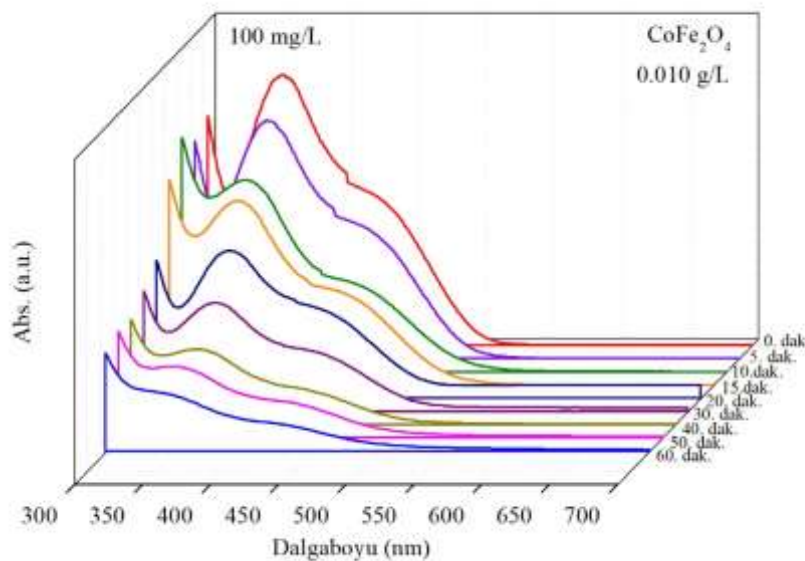
Tablo 5. Katalizör Olarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ Kompoziti Kullanılarak Yapılan Deneylerde, Her Bir Katalizör Dozajı için Hesaplanan Giderim Verimleri ve Yalancı 1. Derece Kinetik Modele göre Hesaplanan, Hız Sabitleri ve Doğrulama Katsayıları

Katalizör Dozajı (g/L)	Giderim verimi (%)	Giderim Süresi (dak)	Hız sabiti k , (dak^{-1})	R^2
0,0100	93,02	50	$8,38 \cdot 10^{-04}$	0,9968
0,0250	99,88	50	$9,98 \cdot 10^{-04}$	0,9962
0,0500	99,90	50	$1,32 \cdot 10^{-03}$	0,9981
0,1000	99,99	50	$1,43 \cdot 10^{-03}$	0,9997

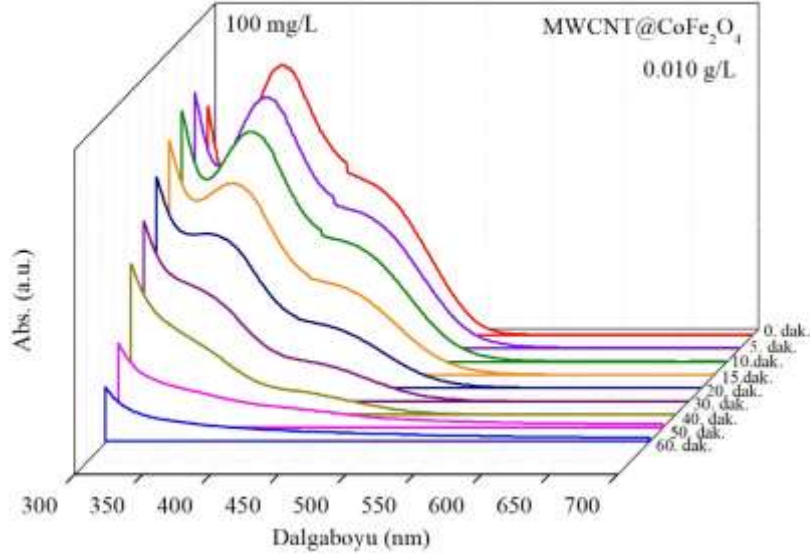
Tablo 5’te verilen sonuçlar incelendiğinde, bu proses için tüm katalizör dozajlarında oldukça yüksek doğrulama katsayılarının elde edildiği görülmektedir. Bu sonuçlar, prosesin yalancı 1. derece kinetik model ile uyumunu açık bir şekilde göstermektedir. Giderim verimleri açısından değerlendirildiğinde ise, sürecin ilk 50 dakikasında çözeltideki boyanın tamamen giderilebildiği görülmektedir.

Konsantrasyon Denemeleri

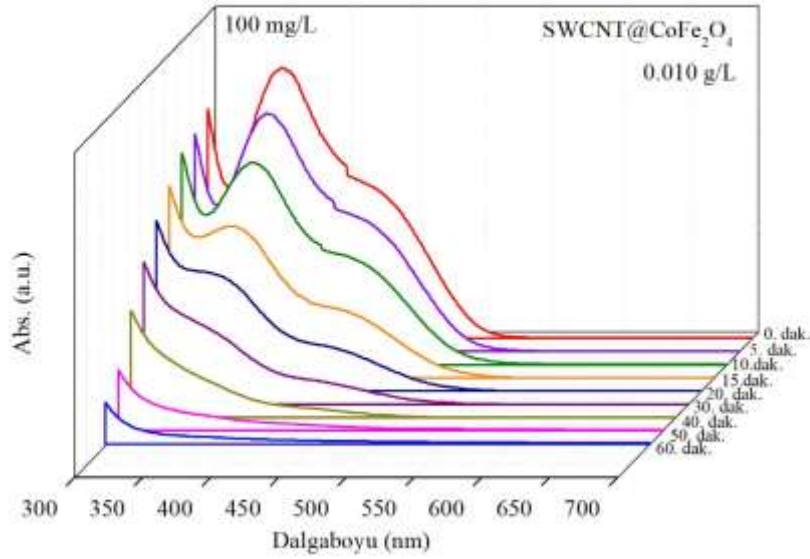
Yukarıda verilen sonuçlara göre, elde edilen kompozitlerin fotokatalitik aktivite açısından birbirlerine yakın performanslar sergiledikleri görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde, fotokatalitik performans açısından daha doğru bir değerlendirme yapabilmek için daha zorlu koşullar altında malzemelerin katalitik özelliklerinin test edilmesi gerektiği kanaati hasıl olmuştur. Buna göre, mevcut kirletici konsantrasyonu için kullanılan katalizör miktarı azaltılabilir ya da çözeltideki kirletici yükü arttırılarak mevcut katalizör dozajı ile çalışılabilir. Bu çalışmada, kullanılan en düşük katalizör dozajı (0,01 g/L) için üretilen üç farklı katalizörün herbiri ile çözeltideki kirletici konsantrasyonu 2 kat arttırılarak (100 mg/L) fotokataliz deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde, katalizör dozajı 0,01 g/L olarak uygulanmıştır. Deneylerden elde edilen spektrum tarama verileri, saf CoFe_2O_4 nanopartiküller için Şekil 37’de, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MWCNT}$ nanokompozitler için Şekil 38’de, ve $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$ nanokompozitler için Şekil 39’da verilmiştir.



Şekil 37. Saf CoFe_2O_4 katalizörü ile ve 100 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimleri.

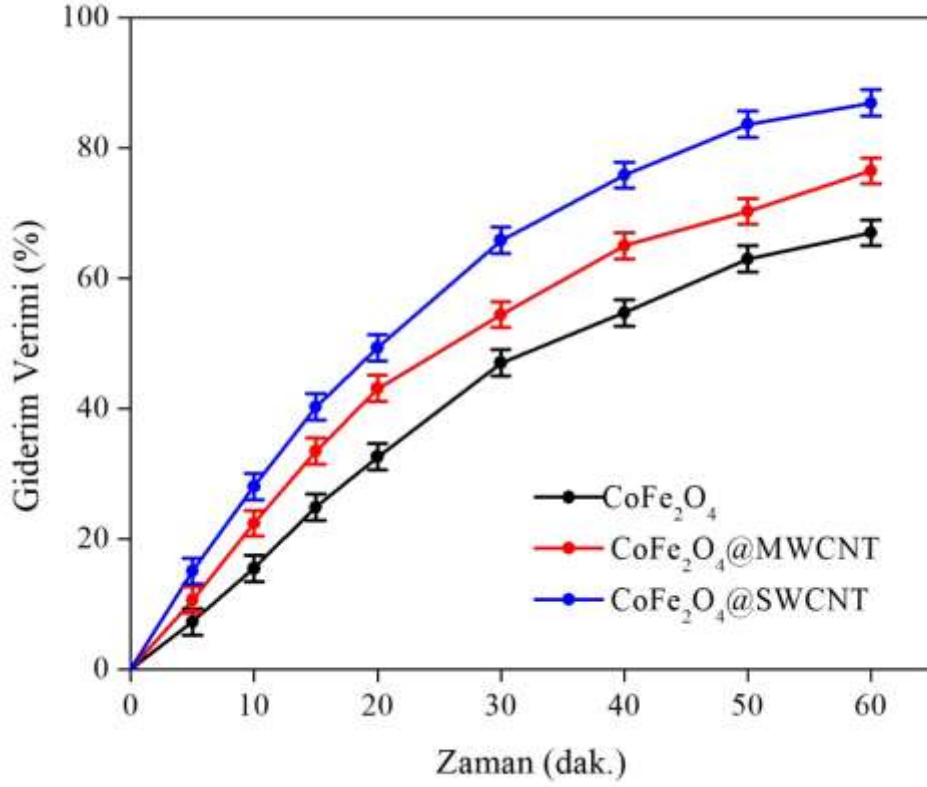


Şekil 38. CoFe₂O₄@MWCNT katalizörü ile ve 100 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimleri.



Şekil 39. CoFe₂O₄@SWCNT katalizörü ile ve 100 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için elde edilen absorbans verilerinin zamana göre değişimleri.

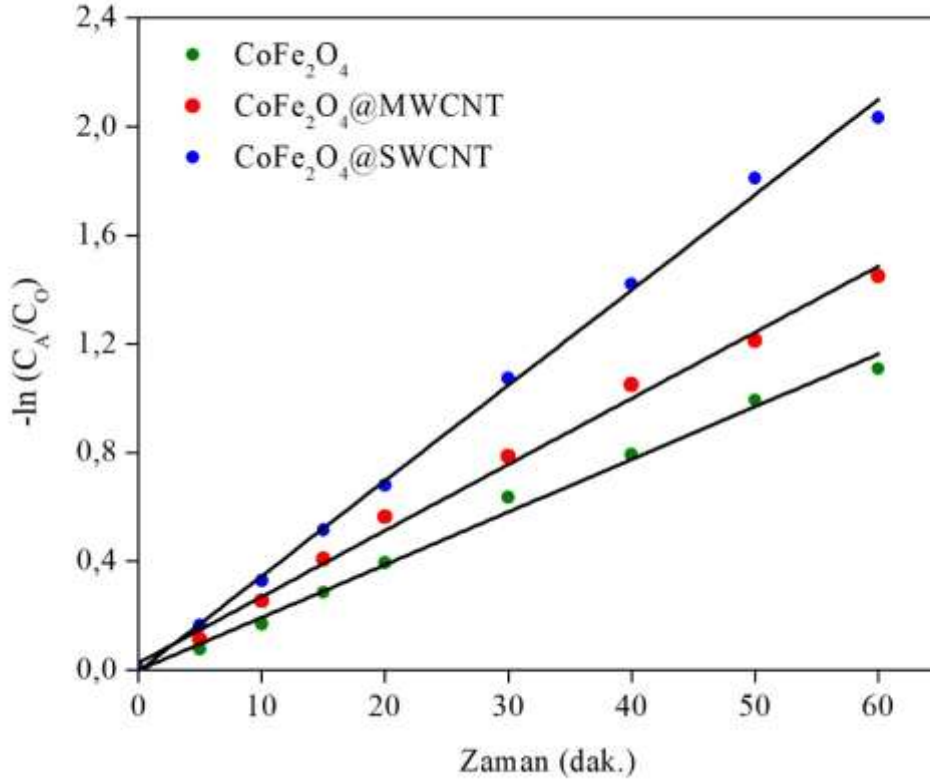
Bu deneyler UV-Vis spektrometresi ile yapılan spektrum taramalarından elde edilen spektrum verilerinde zamanla giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Fakat yaklaşık bir saatlik süre sonunda çözeltideki boyarmaddenin tamamen giderilemediği görülmektedir. Her üç farklı katalizörle, 100 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan denemelerde, zamana bağlı olarak giderim verimlerinin değişimlerini gösteren grafik Şekil 40'ta sunulmuştur.



Şekil 40. Üç farklı katalizörle, 100 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan denemelerde gözlemlen, zamana bağlı olarak giderim verimlerinin değişimleri.

Yukarıda verilen grafiklerde sunulan sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, 50 mg/L kirletici konsantrasyonu ile gerçekleştirilen denemelerden elde edilen verilerle benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre, her üç katalizörle yapılan denemelerde bu şartlar altında tam giderim gözlemlenemediği buna karşın CoFe₂O₄@SWCNT nanokompozitini diğerlerine oranla nispeten daha yüksek bir katalitik aktivite sergilediği gözlemlenmiştir. Bu sonuç, CoFe₂O₄@SWCNT nanokompozitinin fotokatalitik aktivite açısından, saf kobalt ferrit ve CoFe₂O₄@MWCNT nanokompozitinden çok daha yüksek bir reaktiviteye sahip olduğunu açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Bu farkın tek duvarlı karbon nanotüpün yüksek yüzey alanı ve kimyasal açıdan daha yüksek bir yüzey reaktivitesine sahip olmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Bu denemelerden elde edilen verilerin yalancı birinci derece kinetik modele uyumluluğu da test edilmiştir. Buna göre, her üç farklı katalizör ile yapılan deneme için oluşturulan zamana (t) karşı $-\ln(C_A/C_0)$ grafikleri Şekil 41’de verilmiştir.



Şekil 41. Farklı katalizörlerle 100 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deneylerde, her bir katalizör dozajı için yalancı 1. derece kinetik modele göre hesaplanan $-\ln(C_A/C_0)$ değerlerinin zamana karşı değişimleri.

Sentezlenen üç farklı katalizörün her birisi ile 100 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan denemelerden elde edilen verilerle yapılan kinetik hesaplamalar sonucunda, yalancı 1. derece kinetik model ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, deneylerde incelenen her bir katalizör dozajı için belirlenen giderim verimleri ve yalancı 1. derece kinetik modele göre hesaplanan, hız sabitleri ve doğrulama katsayıları Tablo 6’da verilmiştir.

Tablo 6. Farklı Katalizörlerle ve 100 Mg/L Kirletici Konsantrasyonu ile Yapılan Deneyler için Hesaplanan Giderim Verimleri ve Yalancı 1. Derece Kinetik Modele göre Hesaplanan, Hız Sabitleri ve Doğrulama Katsayıları

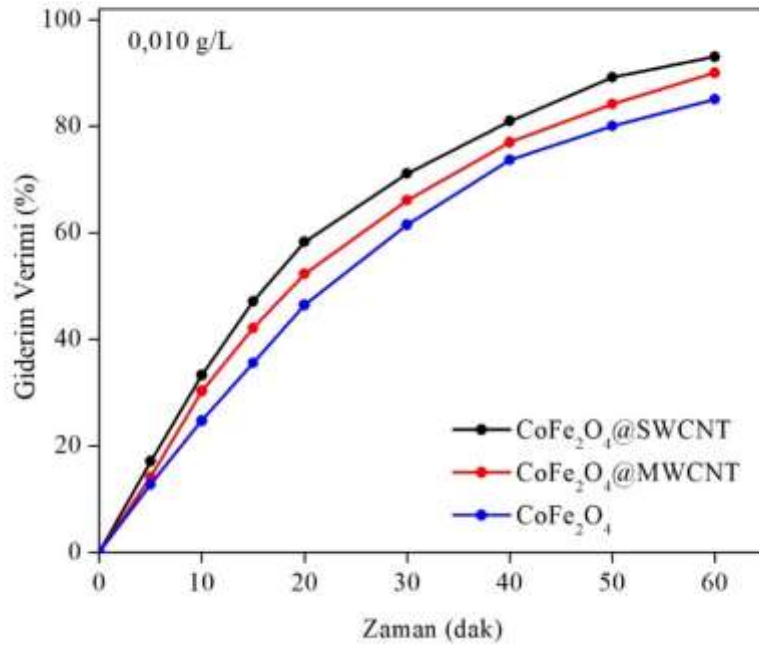
Katalizör	Katalizör Dozajı (g/L)	Giderim verimi (%)	Giderim Süresi (dak)	Hız sabiti k, (dak ⁻¹)	R ²
CoFe ₂ O ₄	0,01	67,01	60	5,85.10 ⁻⁰⁴	0,9970
CoFe ₂ O ₄ @MWCNT	0,01	76,50	60	4,02.10 ⁻⁰⁴	0,9939
CoFe ₂ O ₄ @SWCNT	0,01	86,80	60	3,23.10 ⁻⁰³	0,9924

Tablo 6’da sunulan verilere göre, farklı katalizörlerle ve 100 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deneylerde, deneyler için yüksek doğrulama katsayılarının elde

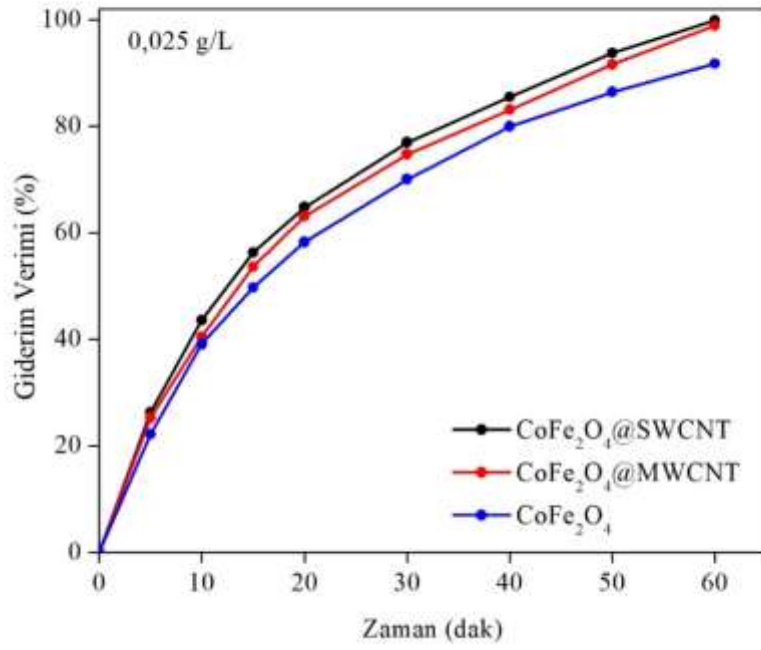
edildiği görülmektedir. Bu sonuçlar, prosesin yalancı 1. derece kinetik model ile tam uyumlu olduğunu göstermektedir.

Fotokatalitik Aktivitelerin Karşılaştırılması

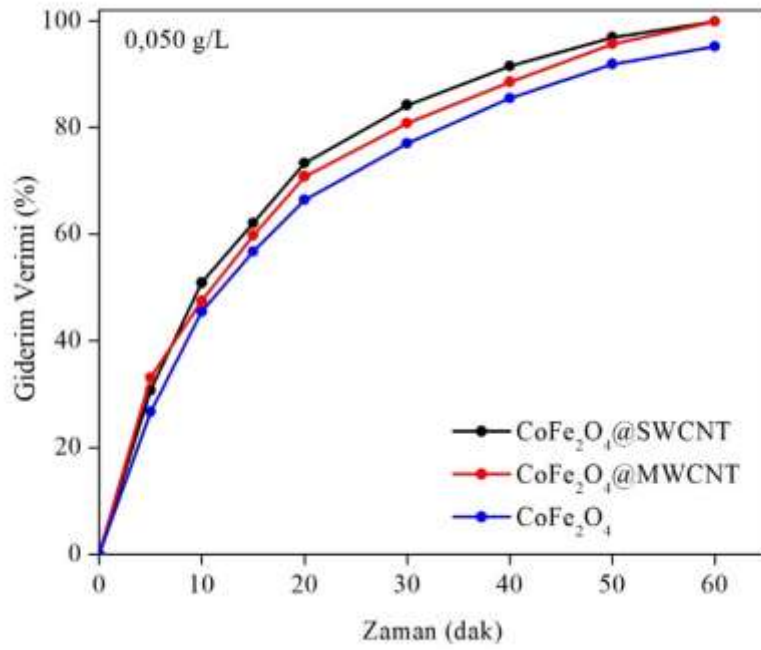
Çalışmanın önceki bölümlerinde hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen saf kobalt ferrit nanopartiküller ve aynı yöntemle sentezlenen tek duvarlı ve çoklu duvarlı karbon nanotüplerle olan kompozitlerinin fotokatalitik aktiviteleri incelendi. Kompozitin yapısında kullanılan karbon nanotüp türünün fotokatalitik aktiviteye etkisini araştırmak için saf kobalt ferrit ve tek duvarlı ve çoklu duvarlı karbon nanotüplerle olan kompozitleriyle yapılan fotokataliz denemelerinden elde edilen giderim verimleri karşılaştırmalı olarak grafiğe geçirilmiştir. Buna göre, 0,010 g/L katalizör dozajı ile yapılan denemeler için Şekil 41’de, 0,025 g/L katalizör dozajı ile yapılan denemeler için Şekil 42’de, 0,050 g/L katalizör dozajı ile yapılan denemeler için Şekil 43’te ve 0,100 g/L katalizör dozajı ile yapılan denemeler için Şekil 44’te sunulmaktadır.



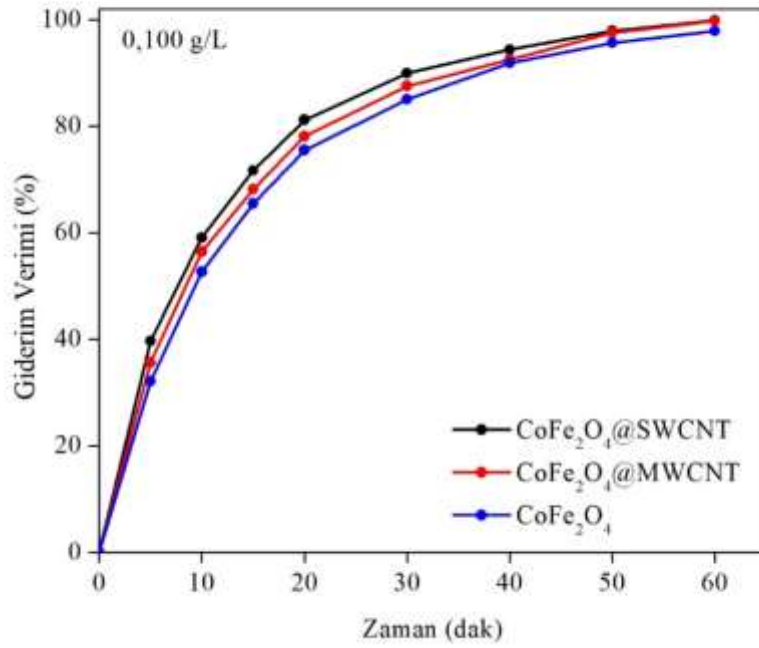
Şekil 42. Farklı katalizörler için 0.010 g/L katalizör dozajında gözlemlenen giderim verimlerinin karşılaştırılması.



Şekil 43. Farklı katalizörler için 0,025 g/L katalizör dozajında gözlemlenen giderim verimlerinin karşılaştırılması.



Şekil 44. Farklı katalizörler için 0,050 g/L katalizör dozajında gözlemlenen giderim verimlerinin karşılaştırılması.



Şekil 45. Farklı katalizörler için 0,100 g/L katalizör dozajında gözlemlenen giderim verimlerinin karşılaştırılması.

Yukarıda verilen grafiklerde, kobalt ferrit (CoFe_2O_4) ve tek duvarlı karbon nanotüp kompozitinin ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SWCNT}$) tüm katalizör dozajlarında daha yüksek bir fotokatalitik aktivite sergilediği görülmektedir. Bununla beraber, özellikle nispeten yüksek katalizör dozajları ile yapılan denemelerde her üç malzemenin de birbirlerine yakın bir fotokatalitik performans sergilediği görülecektir. Kobalt ferrit ve tek duvarlı karbon nanotüp kompozitinin nispeten daha yüksek olan fotokatalitik performansının sahip olduğu yüksek yüzey alanından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Kompozitin yapısında bulunan kobalt ferrit fotokatalizör olarak etki gösterirken karbon nanotüp ise kirletici madde ile fotokatalizör arasındaki etkileşimi arttırarak proses veriminin artmasına katkı sağlamaktadır. Kompozitlerle yapılan denemelerde, kompozitlerin yapısında azalan kobalt ferrit miktarına rağmen saf kobalt ferrit ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir verim elde ediliyor olması fotokataliz sürecinde karbon nanotüplerin destekleyici etkisini açık bir şekilde göstermektedir.

BEŞİNCİ BÖLÜM

Sonuç ve Öneriler

Sonuç

Bu çalışmada, kobalt ferrit nanopartiküller ve kobalt ferritin tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerle oluşturduğu kompozitlerin hidrotermal sentez metoduyla tek adımlı sentezi ve daha sonra üretilen kobalt ferrit ve kompozitlerin atıksulardan organik kirleticilerin gideriminde fotokatalitik performanslarının karşılaştırılması amaçlanmıştır. Buna göre, elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir.

- Kobalt ferrit nanopartiküller ve kobalt ferritin tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerle oluşturduğu kompozitler, hidrotermal sentez metoduyla başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.
- Sentezlenen nanopartiküller, kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, gerek kobalt ferrit nanopartiküllerin gerekse de kobalt ferrit ve karbon nanotüp kompozitlerinin başarılı bir şekilde üretildiğini doğrulamaktadır.
- Sentezlenen malzemelerin fotokatalitik performanslarını değerlendirmek için yapılan denemeler, kobalt ferrit nanopartiküllerin ve kobalt ferrit ile karbon nanotüp kompozitlerinin oldukça iyi bir fotokatalitik aktivite sergilediklerini göstermiştir. Her üç katalizörle yapılan denemelerde de tam giderimin sağlanabileceği belirlenmiştir.
- Fotokataliz denemelerinde en yüksek fotokatalitik aktivite kobalt ferrit ile tek duvarlı karbon nanotüpten oluşan kompozit için gözlemlenmiştir.
- Fotokataliz denemelerinden elde edilen verilerle yapılan kinetik incelemelerde her üç malzeme ile gerçekleştirilen deneylerinde yalancı 1. derece kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir.

Öneriler

Bu çalışmadan elde edilen verilere göre, bu prosesin atık sulardaki boyar maddelerin gideriminde uygulanabilme potansiyeli olduğu değerlendirilmiştir. Bununla beraber, gerek karbon nanotüplerin gerekse de kobalt ferrit nanopartiküllerin yüksek üretim maliyetlerinin

azaltılması amacıyla, yüksek verimli, düşük maliyetli ve çevre dostu yeşil üretim metodlarının geliştirilmesi önem arz etmektedir. Fotokataliz denemelerinde, belirli dalga boylarında yayınım yapan ışık kaynakları yerine gün ışığıyla aktiveleşen fotokatalizörlerin kullanılmasının prosesin büyük ölçekli sistemlerde kullanılabilirliğini arttırabileceği düşünülmektedir. Buna göre, üretilen malzemelerin gün ışığıyla fotokatalitik etkinliklerinin de incelenmesi önerilmektedir. Ayrıca kullanılan katalizörlerin atıksudan ayrıştırılarak tekrar kullanılabilirliklerinin ve ardışık kullanımlardan sonra fotokatalitik aktivitelerindeki değişimlerin incelenmesi önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- Afkhami, A., Sayari, S., Moosavi, R., & Madrakian, T. (2015). Magnetic nickel zinc ferrite nanocomposite as an efficient adsorbent for the removal of organic dyes from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 920-924. doi:https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.04.033
- Agnihotri, S., Rostam-Abadi, M., & Rood, M. (2006). Adsorption site analysis of impurity embedded single-walled carbon nanotube bundles. *Carbon*, 44, 2376-2383. doi:10.1016/j.carbon.2006.05.038
- Ahangari, A., Raygan, S., & Ataie, A. (2019). Capabilities of nickel zinc ferrite and its nanocomposite with CNT for adsorption of arsenic (V) ions from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103493. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103493
- Allothman, Z. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 5, 2874-2902. doi:10.3390/ma5122874
- Baikousi, M., Georgiou, Y., Daikopoulos, C., Bourlinos, A. B., Filip, J., Zbořil, R., . . . Karakassides, M. A. (2015). Synthesis and characterization of robust zero valent iron/mesoporous carbon composites and their applications in arsenic removal. *Carbon*, 93, 636-647. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.081
- Bethune, D., Kiang, C. H., De Vries, M., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., & Beyers, R. (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363(6430), 605-607.
- Bower, C., Zhou, O., Zhu, W., Werder, D., & Jin, S. (2000). Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 77(17), 2767-2769.
- Burghard, M. (2005). Electronic and vibrational properties of chemically modified single-wall carbon nanotubes. *Surface Science Reports - SURF SCI REP*, 58. doi:10.1016/j.surfrep.2005.07.001
- C. Yu, J., Zhang, L., & Yu, J. (2002). Rapid synthesis of mesoporous TiO₂ with high photocatalytic activity by ultrasound-induced agglomeration. *New Journal of Chemistry*, 26(4), 416-420. doi:10.1039/B109173E
- Cao, H., Zhu, M., Li, Y., Liu, J., Ni, Z., & Qin, Z. (2007). A highly coercive carbon nanotube coated with Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanocrystals synthesized by chemical precipitation–hydrothermal process. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(11), 3218-3223. doi:https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.08.018
- Chen, C.-H., Liang, Y.-H., & Zhang, W.-D. (2010). ZnFe₂O₄/MWCNTs composite with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 501(1), 168-172. doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.072
- Chen, W., Pan, X., Willinger, M.-G., Su, D. S., & Bao, X. (2006). Facile Autoreduction of Iron Oxide/Carbon Nanotube Encapsulates. *Journal of the American Chemical Society*, 128(10), 3136-3137. doi:10.1021/ja056721l
- da Silva, S. S., Chiavone-Filho, O., de Barros Neto, E. L., & Foletto, E. L. (2015). Oil removal from produced water by conjugation of flotation and photo-Fenton processes. *Journal*

- of *Environmental Management*, 147, 257-263.
doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.021
- Dai, H. (2002). Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*, 500(1-3), 218-241.
- Deng, J., Shao, Y., Gao, N., Tan, C., Zhou, S., & Hu, X. (2013). CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 836-844.
doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.049
- Ebbesen, T. W., & Ajayan, P. M. (1992). Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 358(6383), 220-222.
- Ebbesen, T. W., Lezec, H. J., Hiura, H., Bennett, J. W., Ghaemi, H. F., & Thio, T. (1996). Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, 382(6586), 54-56.
doi:10.1038/382054a0
- Eder, D. (2010). Carbon Nanotube–Inorganic Hybrids. *Chemical Reviews*, 110(3), 1348-1385.
doi:10.1021/cr800433k
- Ensafi, A. A., & Allafchian, A. R. (2013). Multiwall carbon nanotubes decorated with NiFe₂O₄ magnetic nanoparticles, a new catalyst for voltammetric determination of cefixime. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102, 687-693.
doi:https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.09.037
- Fan, S., Chapline, M. G., Franklin, N. R., Tomblor, T. W., Cassell, A. M., & Dai, H. (1999). Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. *Science*, 283(5401), 512-514.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011
- Gabal, M. A., Al-Harthy, E. A., Al Angari, Y. M., & Abdel Salam, M. (2014). MWCNTs decorated with Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ nanoparticles for removal of crystal-violet dye from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 255, 156-164.
doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.019
- Gavalas, V. G., Andrews, R., Bhattacharyya, D., & Bachas, L. G. (2001). Carbon Nanotube Sol–Gel Composite Materials. *Nano Letters*, 1(12), 719-721. doi:10.1021/nl015614w
- Gharagozlou, M. (2009). Synthesis, characterization and influence of calcination temperature on magnetic properties of nanocrystalline spinel Co-ferrite prepared by polymeric precursor method. *Journal of Alloys and Compounds*, 486(1-2), 660-665.
- Hirlekar, R., Yamagar, M., Garse, H., Vij, M., & Kadam, V. (2009). Carbon nanotubes and its applications: a review. *Asian journal of pharmaceutical and clinical research*, 2(4), 17-27.
- Houshiar, M., Zebhi, F., Razi, Z. J., Alidoust, A., & Askari, Z. (2014). Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 371, 43-48.
doi:https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.059

- Hu, L., Hecht, D. S., & Grüner, G. (2010). Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, 110(10), 5790-5844. doi:10.1021/cr9002962
- Huang, Q., & Gao, L. (2003). Immobilization of rutile TiO₂ on multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 13(7), 1517-1519. doi:10.1039/B303857B
- Huixia, F., Baiyi, C., Deyi, Z., Jianqiang, Z., & Lin, T. (2014). Preparation and characterization of the cobalt ferrite nano-particles by reverse coprecipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 356, 68-72. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.12.033
- Hutlova, A., Niznansky, D., Rehspringer, J.-L., Estournès, C., & Kurmoo, M. (2003). High Coercive Field for Nanoparticles of CoFe₂O₄ in Amorphous Silica Sol–Gel. *Advanced Materials*, 15(19), 1622-1625. doi:https://doi.org/10.1002/adma.200305305
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56-58. doi:10.1038/354056a0
- Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603-605.
- Jauhar, S., Kaur, J., Goyal, A., & Singhal, S. (2016). Tuning the properties of cobalt ferrite: a road towards diverse applications. *RSC Advances*, 6(100), 97694-97719. doi:10.1039/C6RA21224G
- Jiang, L. Q., & Gao, L. (2005). Fabrication and characterization of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes with enhanced photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*, 91, 313-316. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.11.028
- Jitianu, A., Cacciaguerra, T., Benoit, R., Delpeux, S., Béguin, F., & Bonnamy, S. (2004). Synthesis and characterization of carbon nanotubes–TiO₂ nanocomposites. *Carbon*, 42(5), 1147-1151. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.041
- Journet, C., Maser, W., Bernier, P., Loiseau, A., de La Chapelle, M. L., Lefrant, d. S., . . . Fischer, J. (1997). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388(6644), 756-758.
- Kafshgari, L. A., Ghorbani, M., & Azizi, A. (2017). Fabrication and investigation of MnFe₂O₄/MWCNTs nanocomposite by hydrothermal technique and adsorption of cationic and anionic dyes. *Applied Surface Science*, 419, 70-83. doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.019
- Kalam, A., Al-Sehemi, A. G., Assiri, M., Du, G., Ahmad, T., Ahmad, I., & Pannipara, M. (2018). Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H₂O₂/visible light. *Results in Physics*, 8, 1046-1053. doi:https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.01.045
- Kanagesan, S., Hashim, M., Tamilselvan, S., Alitheen, N. B., Ismail, I., Syazwan, M., & Zuikimi, M. M. M. (2013). Sol-gel auto-combustion synthesis of cobalt ferrite and its cytotoxicity properties. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 8(4), 1601-1610. Retrieved from <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84887420343&partnerID=40&md5=059a58cdfc64f41b55ec67d1cec19e20>
- Karcıoğlu Karakaş, Z., (2015) Nikel Ferrit (NiFe₂O₄) Nanopartiküllerin Sentezi ve Atıksuların Arıtımında kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 205, Erzurum

- Karakas, İ. H. (2021). The effects of fuel type onto the structural, morphological, magnetic and photocatalytic properties of nanoparticles in the synthesis of cobalt ferrite nanoparticles with microwave assisted combustion method. *Ceramics International*, 47(4), 5597-5609. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.144>
- Karcioğlu Karakaş, Z., Boncukcuoğlu, R., & Karakaş, İ. H. (2018). Antimony removal from aqueous solutions using magnetic nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles. *Separation Science and Technology*, 54(7), 1141-1158. doi:10.1080/01496395.2018.1532962
- Kesarla, M. K., Fuentez-Torres, M. O., Alcudia-Ramos, M. A., Ortiz-Chi, F., Espinosa-González, C. G., Aleman, M., . . . Godavarthi, S. (2019). Synthesis of g-C₃N₄/N-doped CeO₂ composite for photocatalytic degradation of an herbicide. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 1628-1635. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.11.008>
- Khan, L., Younas, M., Khan, S., & Zia ur rehman, M. (2020). Synthesis and Characterization of CoFe₂O₄/MWCNTs Nanocomposites and High Frequency Analysis of Their Dielectric Properties. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 251-258. doi:10.1007/s11665-020-04572-9
- Kim, H., & Sigmund, W. (2002). Zinc oxide nanowires on carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 81(11), 2085-2087. doi:10.1063/1.1504877
- Kočí, K., Matějů, K., Obalová, L., Krejčíková, S., Lacný, Z., Plachá, D., . . . Šolcová, O. (2010). Effect of silver doping on the TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(3), 239-244. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.030>
- Kočí, K., Obalová, L., & Lacný, Z. (2008). Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts. *Chemical Papers*, 62, 1-9. doi:10.2478/s11696-007-0072-x
- Kočí, K., Reli, M., Kozák, O., Lacny, Z., Placha, D., Praus, P., & Obalová, L. (2011). Influence of reactor geometry on the yield of CO₂ photocatalytic reduction. *Catalysis Today*, 176, 212-214. doi:10.1016/j.cattod.2010.12.054
- Kong, J., Cassell, A. M., & Dai, H. (1998). Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, 292(4-6), 567-574.
- Köseoğlu, Y., Alan, F., Tan, M., Yilgin, R., & Öztürk, M. (2012). Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles. *Ceramics International*, 38(5), 3625-3634. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.001>
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042), 162-163.
- Kumar, M., & Ando, Y. (2003). Camphor—a botanical precursor producing garden of carbon nanotubes. *Diamond and related materials*, 12(3-7), 998-1002.
- Liu, Q., Sun, J., Long, H., Sun, X., Zhong, X., & Xu, Z. (2008). Hydrothermal synthesis of CoFe₂O₄ nanoplatelets and nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 108(2-3), 269-273. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.09.035
- Liu, Y., & Gao, L. (2005). A study of the electrical properties of carbon nanotube-NiFe₂O₄ composites: Effect of the surface treatment of the carbon nanotubes. *Carbon*, 43(1), 47-52. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.019>

- Long, N. V., Yang, Y., Teranishi, T., Thi, C. M., Cao, Y., & Nogami, M. (2015). Biomedical Applications of Advanced Multifunctional Magnetic Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(12), 10091-10107. doi:10.1166/jnn.2015.11691
- Luna, A. J., Nascimento, C. A. O., Foletto, E. L., Moraes, J. E. F., & Chiavone-Filho, O. (2014). Photo-Fenton degradation of phenol, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol mixture in saline solution using a falling-film solar reactor. *Environmental Technology*, 35(3), 364-371. doi:10.1080/09593330.2013.828762
- Mameli, V., Musinu, A., Ardu, A., Ennas, G., Peddis, D., Niznansky, D., . . . Cannas, C. (2016). Studying the effect of Zn-substitution on the magnetic and hyperthermic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Nanoscale*, 8(19), 10124-10137. doi:10.1039/C6NR01303A
- Manova, E., Kunev, B., Paneva, D., Mitov, I., Petrov, L., Estournès, C., . . . Kurmoo, M. (2004). Mechano-Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Nanoparticles of Cobalt Ferrite, CoFe_2O_4 . *Chemistry of Materials*, 16(26), 5689-5696. doi:10.1021/cm049189u
- Mazário, E., Herrasti, P., Morales, M. P., & Menéndez, N. (2012). Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 ferrite nanoparticles obtained by an electrochemical method. *Nanotechnology*, 23(35), 355708. doi:10.1088/0957-4484/23/35/355708
- Naseri, G. M. et al, 2010. Simple synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles by a thermal treatment method. *J. Nanomater*, 8, 907686.
- Nasrollahzadeh, M., Bagherzadeh, M., & Karimi, H. (2016). Preparation, characterization and catalytic activity of CoFe_2O_4 nanoparticles as a magnetically recoverable catalyst for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and reduction of organic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 465, 271-278. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.074
- Peng, X., Sfeir, M. Y., Zhang, F., Misewich, J. A., & Wong, S. S. (2010). Covalent Synthesis and Optical Characterization of Double-Walled Carbon Nanotube–Nanocrystal Heterostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(19), 8766-8773. doi:10.1021/jp100580h
- Phuruangrat, A., Thongtem, S., & Thongtem, T. (2017). Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of CeO_2 nanowires for using as a photocatalytic material. *Materials Letters*, 196, 61-63. doi:https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.013
- Pignatello, J. J. (1992). Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26(5), 944-951. doi:10.1021/es00029a012
- Priyadharsini, P., Pradeep, A., Rao, P. S., & Chandrasekaran, G. (2009). Structural, spectroscopic and magnetic study of nanocrystalline Ni–Zn ferrites. *Materials Chemistry and Physics*, 116(1), 207-213. doi:https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.03.011
- Rao, K., Choudary, G., Rao, K., & Sujatha, C. (2015). Structural and magnetic properties of ultrafine CoFe_2O_4 nanoparticles. *Procedia Materials Science*, 10, 19-27.
- Rashidi, S., & Ataie, A. (2014) One-step Synthesis of CoFe_2O_4 nano-particles by mechanical alloying. In: Vol. 829. *Advanced Materials Research* (pp. 747-751).

- Reddy, D. H. K., & Yun, Y.-S. (2016). Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? *Coordination Chemistry Reviews*, 315, 90-111. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012>
- Riggs, J. E., Guo, Z., Carroll, D. L., & Sun, Y.-P. (2000). Strong Luminescence of Solubilized Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 122(24), 5879-5880. doi:10.1021/ja9942282
- Rigo, C., Severo, E. d. C., Mazutti, M. A., Dotto, G. L., Jahn, S. L., Gündel, A., . . . Foletto, E. L. (2017). Preparation of Nickel Ferrite/Carbon Nanotubes Composite by Microwave Irradiation Technique for Use as Catalyst in Photo-Fenton Reaction. *Materials Research*, 20(suppl 2), 311-316. doi:10.1590/1980-5373-mr-2016-0672
- Rusu, C. N., & Yates, J. T. (1997). Defect Sites on TiO₂(110). Detection by O₂ Photodesorption. *Langmuir*, 13(16), 4311-4316. doi:10.1021/la9702648
- Saha, M., Mukherjee, S., & Gayen, A. (2016). Microstructure, optical and magnetic properties of inverse spinel CoFe₂O₄ synthesized by microemulsion process assisted by CTAB and AOT. *J. Aust. Ceram. Soc.*, 52, 150-162.
- Saifuddin, N., Raziah, A. Z., & Junizah, A. R. (2013). Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *Journal of Chemistry*, 2013, 676815. doi:10.1155/2013/676815
- Saleh, T. (2011). The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄. *Applied Surface Science - APPL SURF SCI*, 257, 7746-7751. doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.020
- Saleh, T. A. (2013). The Role of Carbon Nanotubes in Enhancement of Photocatalysis. In S. Suzuki (Ed.), *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*: Intech Open.
- Saleh, T. A., Gondal, M. A., & Drmish, Q. A. (2010). Preparation of a MWCNT/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for the removal of cyanide from water using a laser. *Nanotechnology*, 21(49), 495705. doi:10.1088/0957-4484/21/49/495705
- Saleh, T. A., Gondal, M. A., Drmish, Q. A., Yamani, Z. H., & Al-yamani, A. (2011). Enhancement in photocatalytic activity for acetaldehyde removal by embedding ZnO nano particles on multiwall carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 407-412. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.070>
- Saleh, T. A., & Gupta, V. K. (2011). Functionalization of tungsten oxide into MWCNT and its application for sunlight-induced degradation of rhodamine B. *Journal of Colloid and Interface Science*, 362(2), 337-344. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.06.081>
- Silva, J. B., De Brito, W., & Mohallem, N. D. (2004). Influence of heat treatment on cobalt ferrite ceramic powders. *Materials Science and Engineering: B*, 112(2-3), 182-187.
- Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603. doi:<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska, T. (2008). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (pp. 1217-1230).
- Singh, C., Bansal, S., & Singhal, S. (2014). Synthesis of Zn_{1-x}CoxFe₂O₄/MWCNTs nanocomposites using reverse micelle method: Investigation of their structural,

- magnetic, electrical, optical and photocatalytic properties. *Physica B: Condensed Matter*, 444, 70-76. doi:<https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.03.033>
- Singhal, S., Sharma, R., Singh, C., & Bansal, S. (2013). Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using ZnFe₂O₄/MWCNT Composite Synthesized by Hydrothermal Method. *Indian Journal of Materials Science*, 2013, 356025. doi:10.1155/2013/356025
- Su, M., Zheng, B., & Liu, J. (2000). A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity. *Chemical physics letters*, 322(5), 321-326.
- Sun, C., Liu, Y., Ding, W., Gou, Y., Xu, K., Xia, G., & Ding, Q. (2013). Synthesis and Characterization of Superparamagnetic CoFe₂O₄/MWCNT Hybrids for Tumor-Targeted Therapy. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(1), 236-241. doi:10.1166/jnn.2013.6711
- Sunny, A., K.S, A. K., Karunakaran, V., Aathira, M., Mutta, G. R., Maiti, K. K., . . . Vasundhara, M. (2018). Magnetic properties of biocompatible CoFe₂O₄ nanoparticles using a facile synthesis. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 16, 69-76. doi:10.1016/j.nanoso.2018.04.003
- Thang, P. D., Rijnders, G., & Blank, D. H. A. (2005). Spinel cobalt ferrite by complexometric synthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 295(3), 251-256. doi:10.1016/j.jmmm.2005.01.011
- Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., . . . Rinzler, A. G. (1996). Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273(5274), 483-487.
- Toksha, B. G., Shirsath, S. E., Patange, S. M., & Jadhav, K. M. (2008). Structural investigations and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by sol-gel auto combustion method. *Solid State Communications*, 147(11), 479-483. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.06.040>
- Varma, P. C. R., Manna, R. S., Banerjee, D., Varma, M. R., Suresh, K. G., & Nigam, A. K. (2008). Magnetic properties of CoFe₂O₄ synthesized by solid state, citrate precursor and polymerized complex methods: A comparative study. *Journal of Alloys and Compounds*, 453(1-2), 298-303. doi:10.1016/j.jallcom.2006.11.058
- Vlazan, P., & Stoia, M. (2018). Structural and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanopowders, prepared using a modified Pechini method. *Ceramics International*, 44(1), 530-536. doi:10.1016/j.ceramint.2017.09.207
- Wang, W., Li, Q., & Chang, C. (2011). Effect of MWCNTs content on the magnetic and wave absorbing properties of ferrite-MWCNTs composites. *Synthetic Metals*, 161(1), 44-50. doi:<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.10.032>
- Woan, K., Pyrgiotakis, G., & Sigmund, W. (2009). Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO₂ Composites. *Advanced Materials*, 21(21), 2233-2239. doi:<https://doi.org/10.1002/adma.200802738>
- Wu, L., Mendoza-Garcia, A., Li, Q., & Sun, S. (2016). Organic Phase Syntheses of Magnetic Nanoparticles and Their Applications. *Chem Rev*, 116(18), 10473-10512. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00687
- Xiong, P., Fu, Y., Wang, L., & Wang, X. (2012). Multi-walled carbon nanotubes supported nickel ferrite: A magnetically recyclable photocatalyst with high photocatalytic activity

- on degradation of phenols. *Chemical Engineering Journal*, 195-196, 149-157. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.007>
- Yang, C., Wohlgenannt, M., Vardeny, Z. V., Blau, W. J., Dalton, A. B., Baughman, R., & Zakhidov, A. A. (2003). Photoinduced charge transfer in poly(p-phenylene vinylene) derivatives and carbon nanotube/C60 composites. *Physica B: Condensed Matter*, 338(1), 366-369. doi:<https://doi.org/10.1016/j.physb.2003.08.022>
- Yang, J., Jiang, L.-C., Zhang, W.-D., & Gunasekaran, S. (2010). A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on a simple two-step electrodeposition of cupric oxide (CuO) nanoparticles onto multi-walled carbon nanotube arrays. *Talanta*, 82, 25-33. doi:[10.1016/j.talanta.2010.03.047](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.03.047)
- Yang, Z.-F., Li, L.-Y., Hsieh, C.-T., & Juang, R.-S. (2018). Co-precipitation of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles onto carbon nanotubes for removal of copper ions from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 82, 56-63. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.11.009>
- Zhang, W.-D. (2006). Growth of ZnO nanowires on modified well-aligned carbon nanotube arrays. *Nanotechnology*, 17, 1036-1040. doi:[10.1088/0957-4484/17/4/032](https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/4/032)
- Zhang, Y., Yang, M., & Huang, X. (2003). Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent. *Chemosphere*, 51(9), 945-952. doi:[10.1016/s0045-6535\(02\)00850-0](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00850-0)
- Zhang, Y., Zhu, M., Zhang, Q., Yu, H., Li, Y., & Wang, H. (2010). Solvothermal one-step synthesis of MWCNTs/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ magnetic composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(14), 2006-2009. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.01.023>
- Zhou, X., Shen, L., Li, L., Zhou, S., Huang, T., Hu, C., . . . Huang, Q. (2013). Microwave sintering carbon nanotube/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ composites and their electromagnetic performance. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(11), 2119-2126. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.017>

ÖZGEÇMİŞ

..... tarihinde’ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimlerini’ta tamamladıktan sonra yılında Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde Lisans eğitime başladı. yılında Lisans derecesini aldı. Mezuniyet sonrasında özel sektörde kimyager olarak görev yaptı. yılında Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitime başladı.

