DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAGNETİK ÖZELLİKLİ TAŞIYICILI NANOKATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Yıldıray ALDEMİR

Eylül, 2016
İZMİR

MAGNETİK ÖZELLİKLİ TAŞIYICILI NANOKATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Yıldıray ALDEMİR

Eylül, 2016

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

YILDIRAY ALDEMİR tarafından **PROF. DR. MÜRÜVVET YURDAKOÇ** yönetiminde hazırlanan **"MAGNETİK ÖZELLİKLİ TAŞIYICILI NANOKATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mürüvvet YURDAKOÇ

Yönetici

Prof. Dr. Melek Merdivan

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Sevil İrişli

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca her türlü olanak ve imkanı sağlayan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, çalışmamda büyük emeği geçen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mürüvvet YURDAKOÇ' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda deney düzeneğinden yararlandığım Prof.Dr. Elif SUBAŞI, yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Elif ANT BURSALI, Uzm. Dr. Pelin KÖSE YAMAN ve Uzm. Kazım ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Laboratuarlarında çalışmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığı'na ve D.E.Ü. Fen Fakültesi Dekanlığı'na teşekkürlerimi saygılarımla sunarım.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve Uzay Kampı Türkiye'deki tüm mesai arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Yıldıray ALDEMİR

MAGNETİK ÖZELLİKLİ TAŞIYICILI NANOKATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZ

Bu çalışmada organik ve anorganik taşıyıcı destek katısı içeren magnezyum ferrit nanotanecikli heterojen katalizörler birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. Taşıyıcı destek katısı olarak bentonit, organobentonit, çok duvarlı karbon nanotüp ve nano alüminyum oksit kullanılmıştır.

Hazırlanan katalizörler, X-ışını toz kırınımı(XRD), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopi (SEM)-enerji dağıtımlı spektroskopi (EDS) yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Örneklerin magnetik özellikleri, titreşimli örnek magnetometrisi (VSM) yöntemiyle incelenmiştir. Ayrıca, 77 K'de azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyonu ile elde edilen verilerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) çok nokta yöntemiyle değerlendirilmesinden özgül yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri elde edilmiştir.

XRD analizinde genelde magnezyum ferrit yapısı gözlenmiştir ve kristal boyut analizleri örneklerin nano büyüklükte olduklarını göstermektedir. FTIR verilerinde magnezyum ferrit'in karakteristik bandları belirlenmiştir. Taşıyıcılı katalizörlerde ise bu bantlarda bazı kaymalar ve bant şiddetlerinde değişmeler olmuştur. SEM analizinde magnezyum ferritte ve bentonitli katalizörde kümelenme (:agregat) oluşumu gözlenmemiştir, diğer katalizörlerde kümelenme gözlenmiştir. VSM analizinde ise histerezis oluşumu gözlenmemiş olup süperparamagnetik yapı bulunmuştur. Katalizörlerin BET özgül yüzey alanları, 38-101 gram başına metrekare aralığında belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Heterojen katalizör, nano parçacık, organokil, magnezyum ferrit.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SUPPORTED NANOCATALYSTS WITH MAGNETIC PROPERTIES

ABSTRACT

In this study, magnesium ferrite nanoparticles containing organic or inorganic support materials were prepared as heterogeneous catalysts by co-precipitation method. Bentonite, organobentonite, multi-walled carbon nanotube and aluminium oxide nanoparticles were used as catalysts support materials.

The characterization of the prepared catalyts were performed by X-ray powder diffraction (XRD), FTIR, emission scanning electronic microscope-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) methods. Magnetic properties of the samples were examined by vibrating sample magnetometry (VSM) techniques and Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. Furthermore, BET specific surface area and pore size distribution of the samples were determined from nitrogen adsorption-desorption data at 77K.

In XRD analysis, magnesium ferrite structures were generally observed and crystallite analysesshowedthat the samples are in nano-scale.FTIR analysis indicated characteristic magnesium ferrite bands. On the other hand, in the case of supported catalysts, wave number values and intensities of the bands were changed in some respect. SEM analysis revealed that formation of aggregates was not observed in magnesium ferrite and bentonit supported catalyst while the other catalysts showed aggregation. In VSM analysis, no hysteresis was seen and therefore superparamagnetic structure were observed. BET specific surface area values of the catalysts were determined in the range of 38-101 square meters per gram.

Keywords: Heterogeneous catalyst, nanoparticle, organoclay, magnesium ferrite

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU ii

TEŞEKKÜR iii

ÖZ iv

ABSTRACT v

ŞEKİLLER LİSTESİ viii

TABLOLAR LİSTESİ ix

BÖLÜM BİR-GİRİŞ 1

1.1 Ferritler ve Yapıları 2

1.1.1 Grena Ferritler 4

1.1.2 Hekzagonal Ferritler 5

1.1.3 Kübik Ferritler 5

1.1.3.1 Normal Spinel Ferritler 7

1.1.3.2 Karışık Spinel Ferritler 7

1.1.3.3 Ters Spinel Ferritler 7

1.2 Magnetik Hareketler 7

1.2.1 Diamagnetik 8

1.2.2 Paramagnetik 9

1.2.3 Ferromagnetik ve Ferrimagnetik 9

1.2.4 Antiferromagnetik 10

1.2.5 Süperparamagnetik 11

1.3 Ferritlerin Sınıflandırılması ve Uygulamaları 12

1.4 Karbon Nanotüpler 13

1.5 Kil Minarallerinin Tanımı 15

1.6 Bentonit 15

1.7 Çalışmanın Amacı 16

BÖLÜM İKİ-MATERYAL VE YÖNTEM 17

2.1 Materyal 17

2.1.1 Kimyasal Maddeler 17

2.2 Yöntem 17

2.2.1 Nanokatalizörlerin Sentezi 17

2.2.2Örneklerin Karakterizasyonu 18

BÖLÜM ÜÇ-DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA 20

3.1 FTIR Analizleri 20

3.2 SEM Analizleri 22

3.3 BET Analizleri 23

3.4 XRD Analizleri 26

3.5 Magnetik Özelliklerinin VSM Analizi 29

BÖLÜM DÖRT-SONUÇLAR 31

KAYNAKLAR 32

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Farklı tipteki spinel yapıların koordinasyon küresi tarafındaki iyonlar arası uzaklığı 6
Şekil 1.2 Magnetik alan uygulandığında magnetik indüksiyonun verdiği cevaplara göre magnetik materyallerin sınıflandırılması 8
Şekil 1.3 Bir diamagnetik materyal için atomik dipol düzeni 9
Şekil 1.4 Bir paramagnetik materyal için atomik dipol düzeni 9
Şekil 1.5 (a) Ferromagnetik ve (b) Ferrimagnetik materyallerin atomik dipol düzenleri 10
Şekil 1.6 Antiferro materyalin atomik dipollerinin düzeni 11
Şekil 1.7 Süperparamagnetik materyalin atomik dipollerinin düzeni 12
Şekil 1.8 C_{60} molekülü 13
Şekil 1.9 Karbon nanotüplerin karşılaştırılması (a) Elmas (b) Grafit (c) Lonsdaleit (d-f) Fulleren (C_{60}, C_{540}, C_{70}) (g) Amorf karbon 14
Şekil 2.1 Nanokatalizörlerin sentez düzeneği 18
Şekil 3.1 Örneklerin FTIR spektrumu 20
Şekil 3.2 Örneklerin SEM yüzey görüntüleri (x25000 büyütme) (a) B, (b) $MgFe_2O_4$/B, (c) HB-CTAB, (d) $MgFe_2O_4$/HB-CTAB, (e) MWCNT, (f) $MgFe_2O_4$/MWCNT, (g) NPs-Al_2O_3, (h) $MgFe_2O_4$/NPs-Al_2O_3 (ı) $MgFe_2O_4$. 22
Şekil 3.3 Örneklerin 77 K'de N_2 BET çok nokta adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri 26
Şekil 3.4 $MgFe_2O_4$' in XRD analizi 27
Şekil 3.5 $MgFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$/B ve $MgFe_2O_4$/HB-CTAB'ın XRD desenleri 27
Şekil 3.6 $MgFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$/MWCNT ve $MgFe_2O_4$/NPs-Al_2O_3'in XRD desenleri 28
Şekil 3.7 Örneklerin oda sıcaklığındaki mıknatıslanma eğrileri 30

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1 δ=u-3/8 fonksiyonu olarak spinel koordinasyon küresinin uzaklıkları..... 6
Tablo 1.2 Yumuşak ve sert magnetiklerin karşılaştırılması..... 12
Tablo 3.1 Örneklerin EDS sonuçları (%w)..... 23
Tablo 3.2 Örneklerin S_{BET}, gözenek hacmi (V_p) ve gözenek çapı değerleri..... 24
Tablo 3.3 Örneklerin kristal boyutları..... 29

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Son dönemlerde keşfedilen değişik kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı araştırmacıların ferritlere olan ilgisi artmaktadır. Moleküllerin, küçük parçacıklarda kimyasal ve fiziksel özelliklerin değişmesi atom yüzeyindeki iyon oranın artması ile açıklanabilir (Gubin ve ark., 2005;Baraton, 2002).

Nanotanecikler çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır. Nanometre boyutlu katalizör kullanılması katalitik aktiviteyi geliştirmektedir. Yeşil kimyanın önemli bir uygulaması yeni nanokatalizör kullanımı ve bunların geri dönüşümüdür. Bu kapsamda, magnetik metal oksit heterojen nanokatalizörler tepkime ortamından kolaylıkla uzaklaştırılabilmekte ve ürünlerden ayırt edilebilmektedir (Polshettiwar, 2010; Menini ve ark., 2008; Jacinto ve ark., 2009).

Katalizör bir kimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyon hızını arttıran ve reaksiyon sonrasında kimyasal yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelerdir. Kataliz olayı, katalizör ve girdiler aynı fazda ise homojen kataliz (ör: gaz-gaz, sıvı-sıvı, katı-katı), katalizör ve girdiler farklı fazda ise heterojen kataliz olarak adlandırılır(ör: gaz-sıvı, sıvı-katı, katı-gaz) (Sarıkaya, 2004).

Nanomateryaller özellikle göstermiş oldukları magnetik farklılıklardan dolayı diğer moleküllerden ayrışmaktadırlar. Nanoparçacıkların magnetik özellikleri kimyasal oranları, koordinasyon küresinin yapısı ve ligand sayısı, parçacık şekli ve boyutu, morfolojisi (homojen olmayan parçacıklar için), çevreleyen matriks boyutunun etkileşimi ve komşuluğundaki parçacıklar gibi birçok etkene bağlıdır. Nanoparçacıkların magnetik özelliklerini değiştirmek için bu parametrelerin değiştirilmesi gerekmektedir. Bunların yanı sıra sıcaklık, basınç gibi dış kaynaklı çevresel etmenlerinde kontrolü materyalin kristal veya amorf olma gibi özelliklerini belirlemektedir (Gubin ve ark., 2005).

Spinel ferritlerin genel formülleri $MeFe_2O_4$ (Me = Ni, Co, Mn, Cu ve Zn) şeklindedir. Kendine özgü kimyasal, elektriksel, mekanik, yapısal, termal ve magnetik özellikleri ile önemli bir magnetik malzeme olarak dikkat çeker (Maensiri ve ark., 2007). Ferrit nanopartiküller yüksek termodinamik kararlılık , yüksek elektrik iletkenlik ve yüksek korozyon direnci gibi özellikleri etkili olarak sergilemektedirler (Adam ve ark., 2009).

1.1 Ferritler ve Yapıları

Toz veya seramik halinde bulunabilen ferritler Fe_2O_3 ve FeO bileşikleri sayesinde magnetik özellik kazanırlar. Geçiş metal oksitleri ise diğer metal iyonları ile yer değiştirilerek ferrimagnetik özellik kazanırlar. Son dönemlerde demir oksitlere ve ferritlere özellikle magnetit (Fe_3O_4) ve maghemit (γ-Fe_2O_3) bileşikleri ile ilgili çalışmalar artmaktadır. Bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Hidrotermal yöntemle hazırlanan $Fe_2O_3/MgFe_2O_4$ katalizörü H_2O_2 ayrışmasında çok yüksek bir aktivite göstermiştir (El-Molla, 2013).

Kalsinasyon olmadan ters micelle proses kullanılarak oda sıcaklığında ortalama 7 nm boyutunda $Ni_{0.20}Zn_{0.44}Fe_{2.36}O_4$ katalizörü sentezlenmiştir (Morrison ve ark., 2004).

$MeFe_2O_4$ (Me:Mn,Co) %99,7 Metilen mavisi reaksiyon ortamından geri kazanılmış ve geri kazanılan miktarın %46,8 tamamen ayrıştırılmıştır (Liu ve ark., 2014).

Az miktarda yükseltgen kullanılarak yapılan çalışmada ise 4-klorofenolün tamamen ayrışması gerçekleştirilmiştir. Kirleticinin % 100'ü 300 mg $ZnFe_2O_4$ katalizör varlığında ayrıştırılmıştır (Kurian ve ark., 2014) ve ayrıca anorganik anyonlar (nitrat ve sülfat anyonları) kuru mineralizasyon üretim yöntemiyle tespit edilmiştir (Mahmoodi, 2013).

$CuFe_2O_4$ nanokatalizör kullanılarak gerçekleştirilen 9-sübstitüye aril-1,8-diokso, okta-hidro-ksantan tepkimesinde çok iyi ürün yüzdesi, ılımlı reaksiyon koşulları ve kısa tepki süreleri tespit edilmiştir (Murthy ve ark., 2014).

Elektrokataliz oksijen verme yöntemi ile düzensiz kristal morfolojisine sahip 8-30 nm aralığında $CaFe_2O_4$ nanoparçacıklar elde edilmiştir (Berchmans ve ark., 2011).

Değişmemiş kompleks ferrit, manyetit karışımı metanol ayrışma yöntemi ile katalizlendikten ($CoFe_2O_4$/Karbon) sonra Co-Fe alaşımı veFe_3C oluşmuştur (Genova ve ark., 2014).

Yağ içinde su mikroemisyon tekniği ile sentezlenen $MeFe_2O_4$ nanokatalizörler (Me:Mg,Cu,Zn,Ni) yüksek magnetizasyon davranışları göstermiştir (Hee ve ark., 2012). Ayrıca sol-jel tekniği kullanılarak sentezlenen $MeFe_2O_4$ nanoferrtiler (Me:Ni,Cu,Zn,) ile nitrofenollerin aminofenollere indirgenme tepkimesi katalizlenmiştir (Goyal ve ark., 2014).

Doğal bir bileşik olan karboksimetilselüloz (CMC) varlığında $MeFe_2O_4$ (Me:Mg,Mn,Ni) nano parçacıklar birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir (Pui ve ark., 2013). Aynı yöntem ile 6-8 nm boyutundaki kübik spinel yapıdaki nanokatalizör $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ hazırlanmıştır (Velmurugan ve ark., 2010).

Son yıllarda $MgFe_2O_4$ ile yapılan çalışmalar ise, birlikte çöktürme yöntemi ile çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak (MWCNT) yüksek magnetik özelliklere sahip nanokatalizör elde edilmiştir (Sheykhan ve ark., 2012).

Ultrosonik dalga yöntemi kullanılarak yüksek magnetik doygunlukta 20 nm boyutunda nanokatalizör sentezlenmiştir (Chen ve ark., 2013).

Şelatlayıcı ajan olarak hekzametilentetraamin ve selüloz kullanılan yöntemle $MgFe_2O_4$ üretilmiştir (Druc ve ark., 2013).

Yaklaşık 3,7 nm boyutunda kristallendirme ve büyütme yöntemi ile ultra küçük $MgFe_2O_4$ nanokristalleri sentezlenmiştir (Tang ve ark., 2013).

Birlikte çöktürme ve hidrotermal ayrıştırma yöntemi ile 45-60 nm aralağında $MgFe_2O_4$ nanokristalleri sentezlenmiştir (Ilhan ve ark., 2014).

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan $MgFe_2O_4$ nanoparçacıkları lityum-iyon şarj edilebilir bataryalarda kullanılmış ve geleneksel karbon materyaline göre daha iyi performans göstermiştir (Pan ve ark., 2013).

Çevre dostu erimiş tuz tekniği reaksiyonda kullanılarak mikronaltı küresel $MgFe_2O_4$ sentezlenmiştir (Lou ve ark., 2014).

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan 7-15 nm boyutlarında spesifik yüzey alanı 60,6 m^2/g olan $MgFe_2O_4$ nano boyutlu tozları elde edilmiştir (Köferstein ve ark., 2013).

Solvotermal yöntem ile sentezlenen $MgFe_2O_4$ mikroküreler sulu çözeltiden kurşun uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Uzaklaştırma kapasitesi 113,7 mg/g olduğu tespit edilmiştir (Kang ve ark., 2015).

Ferritlerin üç farklı yapı simetrisi bulunmaktadır; grena (garnet), hekzagonal ve kübik. Bu yapıların oluşumunda oksijen iyonuyla dengelenmiş metal iyonunun yükü, boyutu ve oransal miktarı önemlidir (Callister, 2003).

1.1.1 Grena Ferritler

Kapalı formülleri $Me_3Fe_5O_{12}$ olan Grena Ferritlerde Me; nadir elementler olan Y, La ve Gd elementlerinden biridir. Sekiz formülden oluşan kübik yapısında Grena Ferritler toplamda 160 atom içerirler ve 96 tane oksijen küplerin arasında yerleşmiş durumdadır. En iyi bilinenleri yttryum (itriyum) demir ($Y_3Fe_5O_{12}$) grenadır.

Spinellere göre katyon koordinasyonları daha kompleksdir. 24 tane Y^{3+} dodekhedral tarafta, 24 tane Fe^{3+} tetrahedral tarafta ve geriye kalan 16 tane Fe^{3+} ise oktehedral taraftadır. Benzer şekilde Spineller ve hekzagonal Ferritler, Y^{3+} veya Fe^{3+} elementlerinin yerine geçiş metal katyonları bulunmaktadır. Koordinasyon küresine metal iyonları dodekhedral, oktahedral ve tetrahedral tarafdan kabul edilir. V^{5+} ve As^{5+} gibi pentahedral yapılarda ise tetrahedral tarafdan, Ca^{2+} varken dodekhedral tarafından kaplanır (Winkler, 1971).

1.1.2 Hekzagonal Ferritler

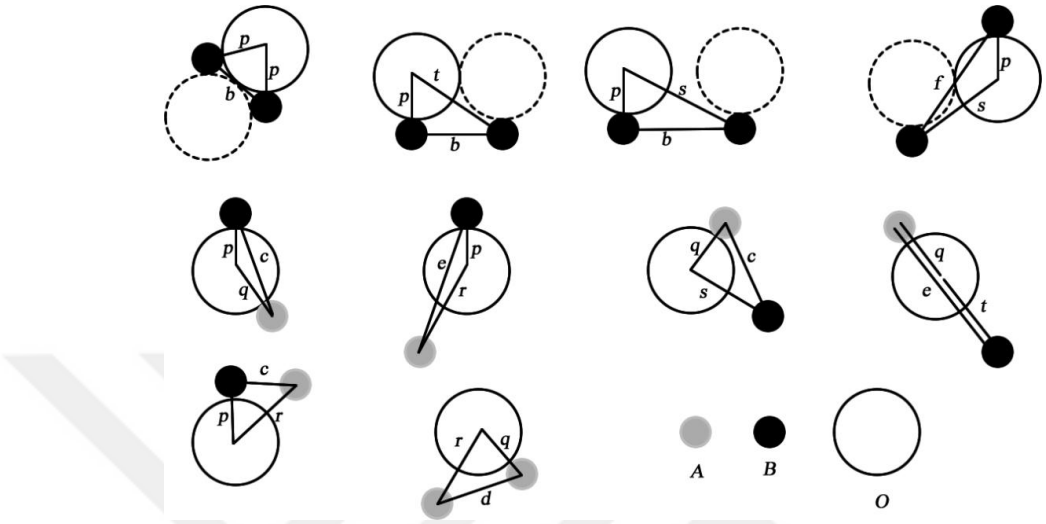
Hekzagonal ferritler sürekli mıknatıs olarak kullanılır ve sahip oldukları yüksek koersivite ile karakterize edilir. Genel formülleri $MeO.6Fe_2O_3$'dür. Burada Me: Ba, Sr veya Pb olabilir. Koordinasyon küresinde oksijen iyonları ile sık bir şekildedir ancak pratikte oksijen iyonlarına benzer yarıçapta bazı metal iyonları içeren tabakalar mevcuttur. Metaller koordinasyon küresini üç farklı taraftan kaplar; tetrahedral, oktahedral ve beş oksijen iyonuyla çevrelendiği durumdaki trigonal bi piramittir (Spaldin, 2003).

1.1.3 Kübik Ferritler

Spinel yapıda veya bu yapıya yakın kristalize olan materyallerin genel formülü AB_2O_4'dür. Burada A ve B sırasıyla yüzeydeki tetrahedral ve oktahedral katyonları, O ise anyon tarafındaki oksijeni temsil eder (Şekil 1.1). Spinel Ferritlerin genel formülü $MeO.Fe_2O_3$ veya $Me^{2+}Fe_2{}^{3+}O_4$'dür. Me^{2+}; Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mg, veya $(0.5Li^{+1} + 0.5Fe^{+3})$ gibi iki değerlikli (divalent) metal katyondur. Fe^{3+} ise Bragg tarafından tespit edilen mineral Spinel ($MgAl_2O_4$) ile aynı kristolagrafik yapıya sahip olan üç değerlikli demir katyondur (Mehdiyeve ark., 2008).

Spinel Ferritin birim hücresi kübik yapıya sahiptir. 8 tane $MeOFe_2O_3$ kediliğinden bir araya gelerek oluşturduğu yüzey merkezli küpte 32 tane oksijen anyonu bulunmaktadır. Me-O ve Me-O-Me aralıklarındaki mesafeler önemli rol oynamaktadır. Şekil 2.1'de 10 tane Me-O-Me için üçgensel yapıları gösterilmiştir.

En kısa mesafe den uzuna doğru p, q, r, s, ve t ile gösterilmiştir (Tablo 1.1). Uzaklık fonksiyonları değişkeni olarak δ=u−3/8 (δ oksijen parametresi olarak) kullanılmıştır (Gorter, 1954).



Şekil 1.1 Farklı tipteki spinel yapıların koordinasyon küresi tarafındaki iyonlar arası uzaklığı

Katyonların dağılımlarına göre normal, karışık ve ters Spinel yapılar mevcuttur. Bu yapıların oluşmasındaki ana etmenler A ve B nin düzeni ve iyon çeşitliliğidir (Daliya ve Juang, 2007).

Tablo 1.1 δ=u-3/8 fonksiyonu olarak spinel koordinasyon küresinin uzaklıkları

Me-O uzaklığı	Me-Me uzaklığı
$p = a\sqrt{\frac{1}{16} - \frac{1}{2}\delta + 3\delta^2}$	$b = \frac{a\sqrt{2}}{4}$
$q = (\frac{1}{8} + \delta)\sqrt{3}$	$c = \frac{a\sqrt{11}}{8}$
$r = a\sqrt{\frac{1}{24} - \frac{1}{4}\delta + 3\delta^2}$	$d = \frac{a\sqrt{3}}{4}$
$s = a\sqrt{\frac{3}{16} - \frac{1}{2}\delta + 3\delta^2}$	$e = \frac{a\sqrt{3}}{8}$
$t = a(\frac{1}{4} - \delta)\sqrt{3}$	$f = \frac{a\sqrt{6}}{4}$

1.1.3.1 Normal Spinel Ferritler

Normal Spinel Ferritler de A tarafından bütün Me^{2+} iyonları kaplar. Bu Ferritlerin yapısal formülü $Me^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4^{2-}$ şeklindedir. Çinko Ferritlerde ise bu dağılım $Zn^{2+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ şeklindedir.

1.1.3.2 Karışık Spinel Ferritler

Karışık Spinel yapılarda hem Me^{2+} hem de Fe^{3+} iyonları hem A hem B yüzeylerini kaplamaktadır. Bu ferritlerin yapı formülü $Me_{1-\delta}^{2+}Fe_{\delta}^{3+}[M_{\delta}^{2+}Fe_{2-\delta}^{3+}]O_4^{2-}$ şeklindedir. Burada δ inversiyon katsayısıdır. İnversiyon katsayısı δ=0,2 olan $MnFe_2O_4$ için yapı formülünde yerine konulursa $Mn_{0,8}^{2+}Fe_{0,2}^{3+}[Me_{0,2}^{2+}Fe_{1,8}^{3+}]O_4^{2-}$ şeklinde olur.

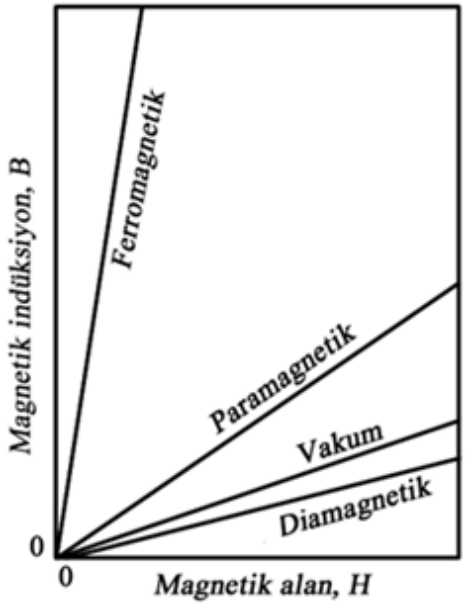
1.1.3.3 Ters Spinel Ferritler

Ters Spinel yapılarda M^{2+} B pozisyonunda, Fe^{3+} iyonları ise A ve B taraflarına eşit bir şekilde dağılmıştır. Bu Ferritlerin yapı formülleri $Fe^{3+}[Me^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ şeklindedir. Fe_3O_4 (Manyetit), $NiFe_2O_4$ ve $CoFe_2O_4$ ters Spinel yapılardandır. Ters Ferritlerde Fe^{3+} iyonunun yarısı A tarafında diğer yarısı da B tarafında yer almaktadır (Daliya ve Juang, 2007).

1.2 Magnetik Hareketler

Ferrit materyaller aralarındaki içsel ve dışsal akı farklarına ve çeşitli magnetizasyon (M) veya magnetik alan (H) uygulandığındaki magnetik indüksiyonlarına (B) göre sınıflandırılırlar (Şekil 1.2). M ve B'nin H ile ilişkisi iki nicelik ile açıklanır, hassaslık x ve mıknatıs geçirgenliği μ (Callister,2003).

$$x = \frac{M}{H} \text{ ve } \mu = \frac{B}{H} \qquad (1.1)$$

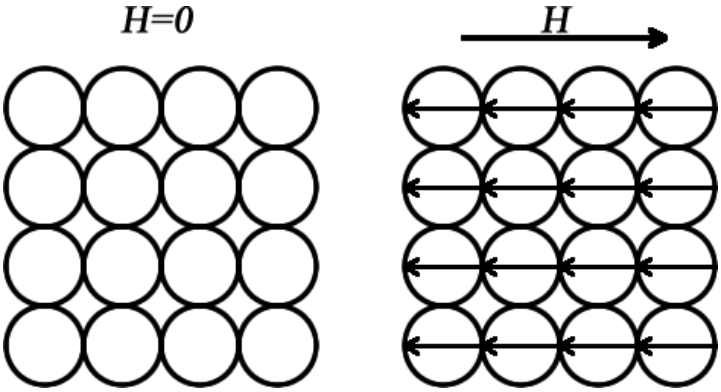


Şekil 1.2 Magnetik alan uygulandığında magnetik indüksiyonun verdiği cevaplara göre magnetik materyallerin sınıflandırılması

SI birim sisteminde μ Henry/m'dir. Hassaslık uygulanan alandan dolayı magnetik momenti artıran bir ölçüdür. Mıknatıs geçirgenliği, magnetik materyal varlığından kaynaklı akıda ki artışı temsil eder (Bozorth, 1993)

1.2.1 Diamagnetik

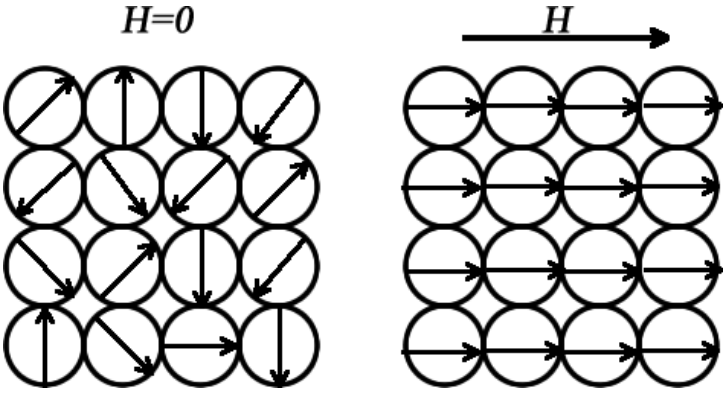
Diamagnetik, magnetik alandaki elektronların orbitallerdeki hareketlerinin sonucudur. Net magnetik momenti sıfır olan atomun elektron vermesidir. Bu sebeple orbital hareketi uygulanan alana zıt, negatif hassasiyet olarak tanımlanan, bir alan oluşturur (Şekil 1.3). Bu materyaller daha zayıf alan bölgelerine doğru gitme eğilimindedirler (Bozorth, 1993; Goldman, 1990).



Şekil 1.3 Bir diamagnetik materyal için atomik dipol düzeni

1.2.2 Paramagnetik

Paramagnetik materyaller, durdurulan elektron spinlerin ve/veya orbital magnetik momentlerin tamamlanmamasından kaynaklı bir sabit dipol momente sahip olmasıdır. Uygulanan magnetik alan yokluğunda dipol momentlerin rastgele yönelmesi nedeniyle materyalde net makroskopik magnetizasyonun olmamasına sebep olmaktadır. Alana moment uygulandığı zaman, bu momentler uygulanan alanla aynı hizaya yönelirler ve bir net magnetizasyonu olan materyal elde edilir (Şekil 1.4) (Callister, 2003).



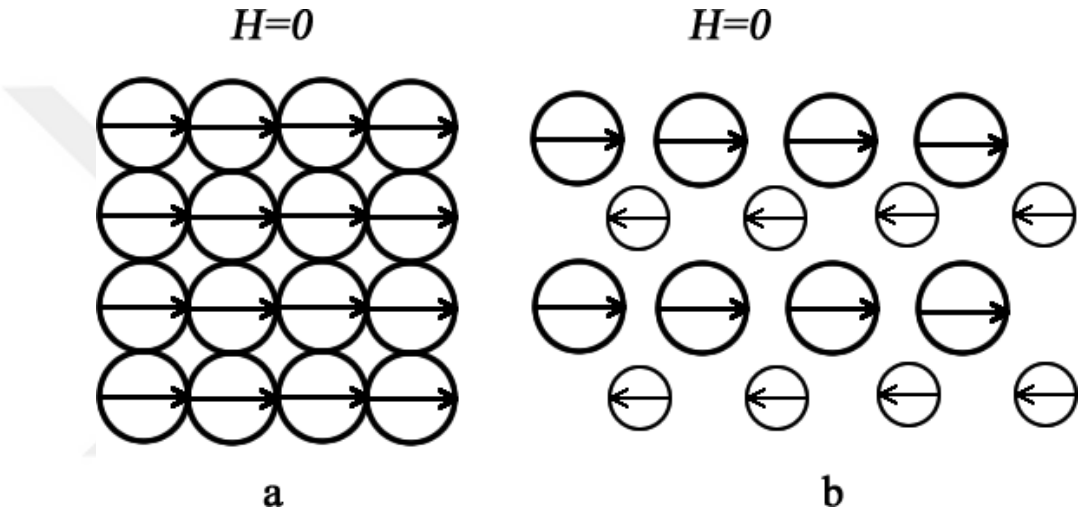
Şekil 1.4 Bir paramagnetik materyal için atomik dipol düzeni

1.2.3 Ferromagnetik ve Ferrimagnetik

Ferro ve ferri materyaller bir dış alan olmadığında magnetik momente ve çok büyük sürekli magnetizasyona sahiptirler. Ferromagnetik materyallerde bu sürekli

magnetik moment bütün spinlerin aynı yöne hareket ettiği bölgelerde, domain olarak adlandırılan yüksek sayıdaki atomik spinlerin etkileşimi sonucu oluşur. Diğer taraftan ferrimagnetik materyallerde magnetik dipollerinin tamamlanamamasının sonucunda düşük sürekli magnetizasyon oluşur (Şekil 1.5) (Goldman, 1990).

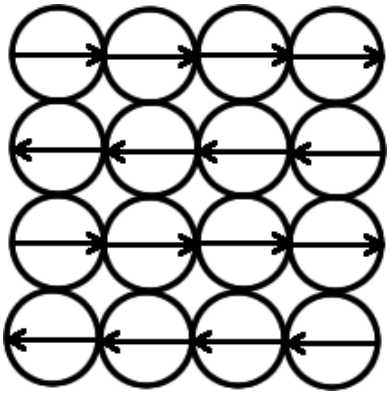
Ferri ve ferro materyallerin makroskopik magnetizasyonu, yapıyı oluşturan metal iyonlarının elektronlarının diziliminin bir özetidir. Ferrimagnetler, yalıtkan iyonik katılardır fakat çoğu ferromagnetler metaldir (iletken).



Şekil 1.5 (a) Ferromagnetik ve (b) Ferrimagnetik materyallerin atomik dipol düzenleri

1.2.4 Antiferromagnetik

Antiferromagnetik özellik gösteren materyaller, atomların veya moleküllerin magnetik momentleri genelde elektronların spinlerine bağlıdır. Spinler düzenli bir örüntü içerisinde ancak ters yöne doğrudur (Şekil 1.6). Bu ferri ve ferromagnetizma düzenindeki gibi görülür. Genelde antiferromagnetik düşük sıcaklıkta görülür. Eğer sıcaklık Neel sıcaklığı adı verilen sıcaklığın üzerine çıkarsa yapı magnetik özelliklerini kaybeder ve paramagnetik bir hal alır (Cullity, 1978).



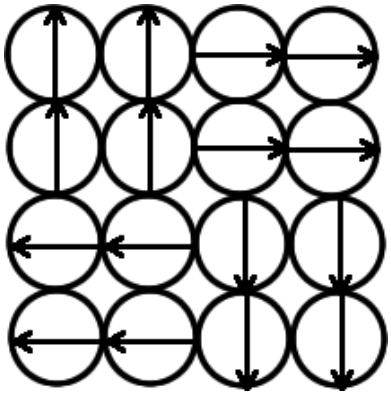
Şekil 1.6 Antiferro materyalin atomik dipollerinin düzeni

1.2.5 Süperparamagnetik

Süperparamagnetik, Neel veya Curie sıcaklığı altında paramagnetik materyallerle benzer özellikler gösteren olağanüstü magnetik materyallerdir. Curie sıcaklığı bir ferrimagnetik veya ferromagnetik materyalin paramagnetik hale getiren sıcaklıktır. Normalde çok yüksek magnetik alanlarda dizilen komşu atomların magnetik momentlerinin sebep olduğu magnetik materyallerdeki bağlama kuvvetleridir.

Curie sıcaklığının (veya antiferromagnetik materyaller için Neel sıcaklığının) üstündeki termal enerji, rastgele dalgalanmaların atomik magnetik momentleri bağlacı kuvvetlerin üzerindedir. Materyalde süperparamagnetik meydana geldiğinde çok küçük kristaller (100 nm nin altında) oluşur. Bu yüzden Curie veya Neel sıcaklığının altında komşu atomların bağlanma kuvvetine yetecek termal enerji olmasa bile bütün kristalin magnetizasyonunu yönlendirecek termal enerji mevcuttur.

Magnetizasyon alanındaki dalgalanmalar magnetik alanın ortalamasının sıfır olmasına sebep olmaktadır. Paramagnetizma tarzında davranan bütün kristalin magnetik momenti magnetik alanınkine doğrudur (Şekil 1.7). Bir kristalin magnetizasyon yönünün değiştirilmesi için gerekli olan enerji hem materyalin özelliklerine hem de kristalin boyutuna bağlıdır (Cao ve Gu, 2005).



Şekil 1.7 Süperparamagnetik materyalin atomik dipollerinin düzeni

1.3 Ferritlerin Sınıflandırılması ve Uygulamaları

Ferritler yumuşak ve sert olmak üzere iki şekilde gruplandırılırlar. Bu gruplandırma onların magnetizasyon ve demagnetizasyon olma yetenekleri ile ilgilidir. Girme veya aşınma sınıflandırmada önemli değildir. Sert materyaller sürekli magnetler olarak kullanılırken, yumuşak materyaller kolay magnetize ve demagnetize olduklarından elektromagnetler olarak kullanılırlar. Ayrıca sert ve yumuşak materyallerin mecburi alanlarına göre de sınıflandırılabilir. Yumuşak materyallerin histerisiz hattı küçük (düşük mecburi alan, yüksek magnetik boşluk), sert materyallerin ise büyüktür (yüksek mecburi alan). Tablo 1.2'de yumuşak ve sert materyallerin karşılaştırması verilmiştir (Daliya ve Juang, 2007).

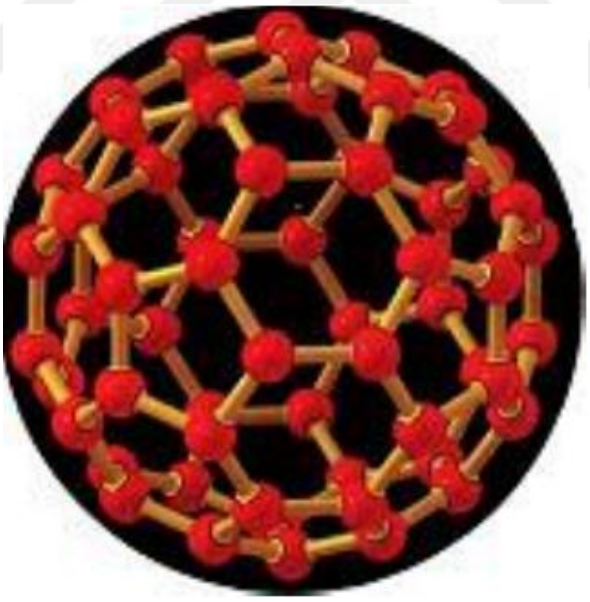
Tablo 1.2 Yumuşak ve sert magnetiklerin karşılaştırılması

Yumuşak Magnetik	**Sert Magnetik**
Yüksek magnetizasyon (1-2T)	Yüksek magnetizasyon (0,3-1,6T)
Düşük mecburi alan	Yüksek mecburi alan
Yüksek mıknatıs geçirgenliği	İhmal edilebilecek kadar düşük
Düşük anizotropi	Yüksek anizotropi
Düşük mıknatıssal büzülme	İhmal edilebilecek kadar düşük
Yüksek Curie sıcaklığı	Yüksek Curie sıcaklığı
Düşük kayıplar	Yüksek enerji üretimi
Yüksek elektrik özdirenci	İhmal edilebilecek kadar düşük

Sert manyetler iki farklı formdadır; izotropik ve yönlendirilmiş. İzotropiklere istenilen şekil ve kalıp verilir sonra magnetize edilir. Bunlar tutarlı magnetik alan gösterir ve bisiklet dinamolarında ve zil mıknatıslarında kullanılır. Yönlendirilmiş magnetler yüksek magnetik alan altında şekil verilir sonra katılaştırılır. Yüksek magnetik alan gösterdikleri için hoparlörlerde, engelli tekerlekli sandalyeleri gibi bir çok yerde kullanım alanı bulmuştur (Jiles, 1991).

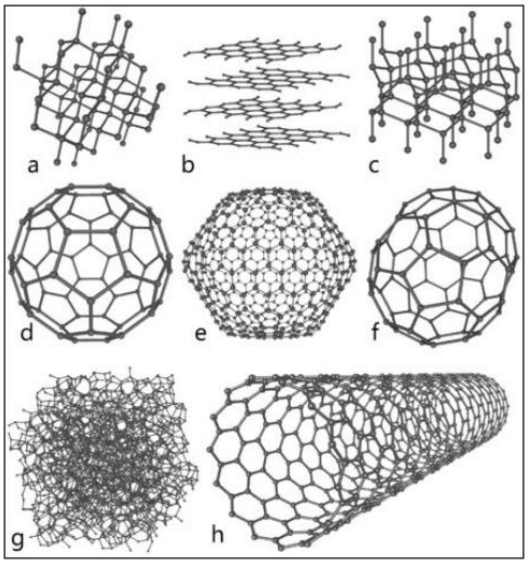
1.4 Karbon Nanotüpler

Nanoteknolojinin en önemli konularından biri karbon nanotüplerdir. Karbon nanotüpler grafit silindirden, karbon atomlarının birleşmesiyle oluşan futbol topu şeklinde yapılardır. Bu futbol şekilli molekül, C_{60} molekülü (Şekil 1.8) olarak bilinir. Bu topların diğer atom ve moleküllerle yaptığı bileşiklere fulleren denir.



Şekil 1.8 C_{60} molekülü

Karbon nanotüpler fulleren ve grafenlerden üretilebilirler. Bu iki malzeme de karbonun allotropudur. Karbonun çok sayıda allotropu vardır. Bu allotropların bazılarının özelliklerini şu şekilde ifade edebiliriz; Elmas, 3 boyutlu yarı iletkendir ve karbon atomları sp^3 şeklinde bağlanır. Grafit, 2 boyutlu ve yarı metaliktir. Karbon atomları sp^2 şeklinde bağlanır. Karbon nanotüp, 1 boyutlu iletken ve yarı iletken yapılardır. Karbon atomları sp^2 şeklinde bağlanır.Fulleren, 0 boyutlu yapılardır. En az 20 atomludurlar. 1000 atomlu olanları da gözlenebilir. Mekanik ve elektronik özelliği en iyi bilinen ve en sağlamı C_{60}'tır. Genel olarak fulleren denir (Şekil 1.9) (Hançer, 2010).



Şekil 1.9 Karbon nanotüplerin karşılaştırılması (a) Elmas (b) Grafit (c) Lonsdaleit (d-f) Fulleren (C_{60}, C_{540},C_{70}) (g) Amorf karbon

Karbon nanotüpler (CNT) Nanobilim ve nanoteknoloji alanlarında önemli potansiyel uygulamalar için en sık kullanılan yapıcı nanomalzemelerin biri haline gelmiştir (Lijima,1991). İlginç tek boyutlu tüpyapıları nedeniyle, CNT'ler yeni nanokompozit ve elektrik özellikleri olan nanoaygıtlar üretmek için kullanılabilir (Dai ve Mau, 2001) (Niyogi ve ark., 2002). CNT'ler potansiyel uygulamaları iyi duruma getirmek için ya da arzu edilen yapılara uygun nano moleküller, fonksiyonel gruplar ve nanopartiküller entegre etmek için gereklidir (Zhang ve ark., 2009).

1.5 Kil Minerallerinin Tanımı

Genel olarak kil minerali, tanecik büyüklüğü 2μ'dan küçük olan taneciklerin çoğunlukta olduğu, ısıtıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan, yapısında su molekülleri bulunan alüminyum silikat minerallerinden oluşan bir sistem olarak tanımlanmaktadır. Kil genellikle silikat tabakaları arasında çok miktarda su tutabilen fillosilikat mineralleri ile kil olmayan kuvars, mika ve demir oksit gibi minerallerden oluştur. Kil mineralleri sedimanter kayaların ve suların oluşturduğu koloidal boyuttaki sulu silikat ve alümina silikatlardır (Hunter ve ark., 1982).

1.6 Bentonit

Bentonit (B), alüminyum ve magnezyum bakımından zengin volkanik kül, tüf ve lavların kimyasal ayrışması ve bozunmasıyla oluşmuş çok küçük kristallere sahip kil minerallerinden (başlıcası montmorillonit) oluşan ve ağırlıklı olarak kolloidal silis yapıda, yumuşak, gözenekli ve kolayca şekil verilebilir açık renkli bir kaya olarak tanımlanır. Yumuşak, plastik, poroz, açık renkli yapıdadır. Montmorillonit $Na_{0,2}Ca_{0,1}Al_2Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)_{10}$ ampirik formülüne sahip bir mineraldir. Kristal yapısı monoklinik–prizmatik, beyazdan kahverengi–yeşilimsi sarıya kadar renklerde ortalama yoğunluğu 2,7 g/cm^3, molekül ağırlığı 549,07 g/mol olan ve 1,5-2 sertlikte çok ince tozdur. Tek başına montmorillonit kristalleri son derece ince, taneli ve pek düzenli olmayan dış çizgilere sahiptir. Bir montmorillonit kristali genellikle 15-20 silikat biriminden oluşur. Montmorillonitin su ile temasa geçtiğinde jel, çalkalandığında sıvı hale gelebilme özelliği vardır (Akbulut, 1996).

Çok geniş yüzey alanına sahip olan bentonit, suda içerisindeki üstün şişme yeteneği, asit ile aktive edilebilme özelliği ve petrol sondajlarında sondaj çamuru olarak 7 kullanılabilme özellikleri ile karakterize edilmektedir (Akbulut, 1996; Çinku, 1999).

Son yıllarda bentonit nano kompozit çalışmaları hız kazanmıştır. $MnFe_2O_4$/bentonit nano kompozit karışımı ile asit kırmızısı 138'in absorpsiyonunda

kullanılmış ve çalışmada nanokompozit karışımı yeni bir magnetik materyal olarak belirtilmiştir (Hashemian, 2010).

1.7 Çalışmanın Amacı

Boyutları 1-100 nm aralığında değişen magnetik nanotanecikler, yüksek katalitik aktiviteyi sahip oldukları ve bir mıknatıs yardımıyla tepkime ortamından kolaylıkla uzaklaştırılabildikleri için heterojen kataliz alanında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Magnetik ayırma, katalizör kaybına yol açan süzme, çöktürme gibi klasik yöntemlere göre kolay ayırma, ucuzluk, katalizörün yeniden kullanımı, zaman ve uygulama açısından üstünlük sağlayarak katalizör ömrünü arttırmaktadır.

Ferritler arasında nano magnezyum ferrit, yüksek-yoğunluklu kayıt ortamı, adsorpsiyon, sensör ve magnetik teknolojilerde kullanım potansiyeli olduğundan önemlidir. Fotoelektriksel özelliği, düşük mıknatıslanma doygunluğu, yüksek öz direnç, tekdüzelik ve yinelenebilir özelliklerinden dolayı organik sentezlerde geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Bu çalışmada, organik ve anorganik taşıyıcı destek katıları (bentonit, organobentonit, çok duvarlı karbon nanotüp ve nano alüminyum oksit) içeren magnetik özellikli heterojen magnezyum ferrit nanokatalizörler birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlandı. Örnekler, XRD, FTIR ve SEM/EDS yöntemleriyle karakterize edildi. Örneklerin magnetik özellikleri, VSM yöntemiyle incelenip özgül yüzey alanları ve gözenek boyutları analiz edildi.

BÖLÜM İKİ
MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

2.1.2 Kimyasal Maddeler

Çalışmada, Bentonit (B) (Enez/Edirne), Asit ile aktive edilmiş bentonit (HB), orgonobentonit (HB-CTAB), $FeCl_2.4H_2O$ (Merck, 1.03861), $FeCl_3.6H_2O$ (Merck, 1.03946), %25 NH_3 (Carlo Erba, 1336-21-6), $Mg(OAc)_2.4H_2O$ (Merck, 1.05819) , NaOH (Merck, 1.064062), HCl (Sigma-Aldrich, 07102), Nano-Al_2O_3 (Aldrich, 702129) ve Çok duvarlı karbon nano tüp (MWCNP, Aldrich, 724769). Heksadesiltrimetilamonyumbromür (CTAB) (Merck 8.14119) ve bütün reaktifler analitik saflıkta olup herhangi bir ön işlem yapılmadan kullanılmıştır.

2.2 Yöntem

2.2.1 Nanokatalizörlerin Sentezi

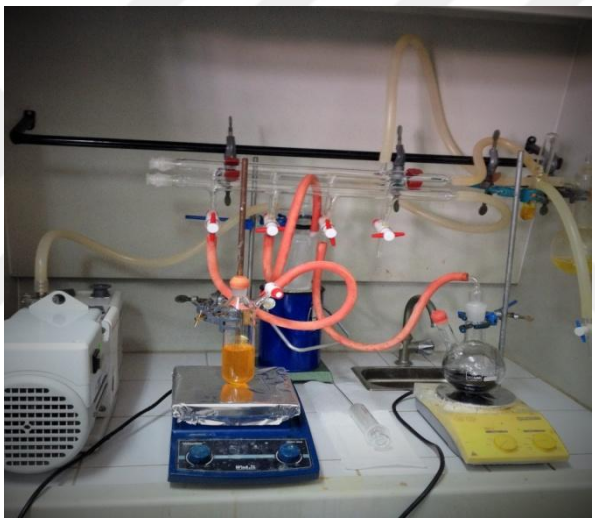
Magnetik nanotaneciklerin hava ile oksitlenmesini engellemek amacıyla oksijensiz ortamda sentezlenmiştir. Basit ve ürün dağılımının iyi olmasından dolayı da birlikte çöktürme yöntemi tercih edilmiştir.

368 mg (1,85 mmol) $FeCl_2.4H_2O$ ve 1g (3,7 mmol) $FeCl_3.6H_2O$' ın 30 mL deiyonize suda azot atmosferi altında hazırlanan çözeltisi, 1g destek maddesi (B, HB/CTAB, MWCNP veya NPs-Al_2O_3) içeren balona aynı atmosferde yavaş yavaş ilave edilmiştir. 10 dak sonra oda sıcaklığında %25' lik 10 mL NH_3 çözeltisi, oluşacak küçük Fe_3O_4 parçacıklarının aynı boyutta kalmasını sağlamak için akış hızı 2 mL/dak olacak şekilde süspansiyona eklenmiştir. Süspansiyon, 20 dak ve 700 rpm de karıştırılmıştır. 750 mg (3,5 mmol) $Mg(OAc)_2.4H_2O$, 10 mL deiyonize suda çözünmüş ve karışıma damla damla ilave edilmiştir. 1M NaOH çözeltisinin kontrollü ilavesiyle $Mg(OH)_2$ in çökmesi sağlanmıştır. Oluşan çökelek, deiyonize su ile

defalarca yıkanarak süzülmüştür ve etüvde kurutulmuştur. 550 °C de 6,5 saat kalsine edildikten sonra agat havanda öğütülmüştür. Sentezlenen örnekler, sırasıyla $MgFe_2O_4$/B, $MgFe_2O_4$/HB-CTAB,$MgFe_2O_4$/MWCNT, $MgFe_2O_4$/NPs-Al_2O_3 olarak isimlendirilmiştir. Magnetik nanokatalizörlerin sentez şeması, örnek olarak Bentonit (B) için aşağıda verilmiştir (Sheykhan ve ark, 2012).

$$FeCl_2\,4H_2O + 2FeCl_3\,6H_2O \xrightarrow[H_2O,\ \%25\ NH_3]{\text{Bentonit(B)}} Fe_3O_4/B \xrightarrow[H_2O,\ NaOH]{Mg(OAc)_2\,4H_2O} Fe_3O_4\text{-}Mg(OH)_2/B \xrightarrow[6,5\ saat]{550°C} MgFe_2O_4/B$$

Ayrıca deney düzeneği Şekil 2.1de verilmiştir.



Şekil 2.1 Nanokatalizörlerin sentez düzeneği

2.2.2 Örneklerin Karakterizasyonu

Örneklerin XRD desenleri, 0,4 derece/dak tarama hızı ile 2θ=10-90^o arasında aralığında Cu K_α ışını kullanılarak Rigaku-Rint 2200/PC (Ultima 3) Model XRD cihazında kaydedilmiştir.

Örneklerin FTIR spektrumu, 50 tarama ve 4 cm^{-1}çözünürlükte, 4000 ve 400 cm^{-1} aralığında KBr pellet tekniği kullanılarak Perkin Elmer Spectrum BX-II model Fourier Transform IR spektrometresi ile kaydedilmiştir.

Örneklerin yüzey morfolojisi, SEM FEI Quanta FEG 250 model cihaz kullanılarak 5 kV hızlandırma geriliminde alınmıştır. Ayrıca, element dağılımı SEM ile birlikte çalışan enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile belirlenmiştir.

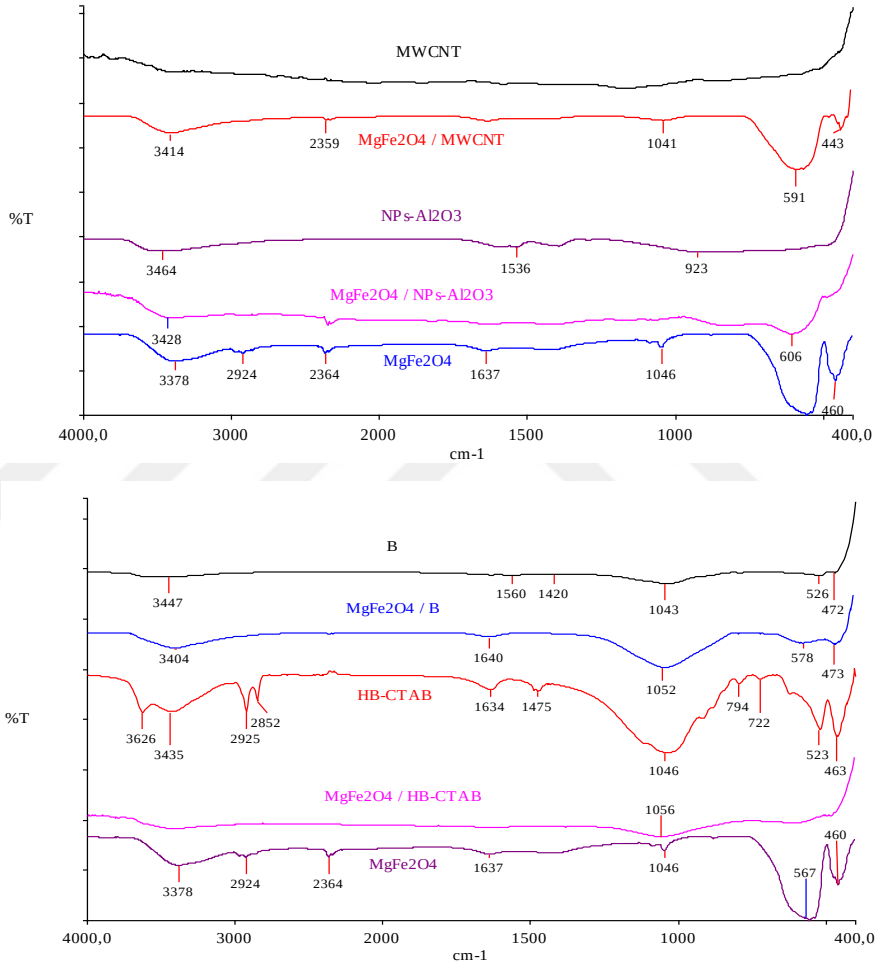
Magnetik ölçümler, Cryogenic Limited PPMS model cihazla ±5 T ya kadar bir magnetik alanla, titreşimli örnek magnetometresi (VSM) tekniği ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin özgül yüzey alanı değerleri, Autosorb-6 Qantachrome Corporation model cihaz kullanılarak 77 K'de N_2 gaz adsorpsiyon-desorpsiyon verilerinin B.E.T çok nokta yöntemine göre değerlendirilmesiyle belirlenmiştir.

BÖLÜM ÜÇ
DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1 FTIR Analizleri

Örneklerin FTIR spektrumları, 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında alınmış ve Şekil 3.1 de verilmiştir.



Şekil 3.1Örneklerin FTIR spektrumu

$MgFe_2O_4$'in spektrumunda, 3380 cm^{-1} ve 1637 cm^{-1} deki absorpsiyon bandları sırasıyla 550 °C de kalsinasyon sonrası kalan (-OH) hidroksil gerilme ve eğilme titreşimini karakterize etmektedir. 2924 cm^{-1} and 1046 cm^{-1} deki yayvan küçük bandlar ise sırasıyla C-H'ın gerilme ve eğilme bandlarını göstermektedir. 2364 cm^{-1} de gözlenen absorpsiyon, atmosferik CO_2 bandı olarak verilebilir (Kang ve ark., 2015; Hank ve ark., 2006).

567 cm^{-1} and 460 cm^{-1}'de gözlenen karakteristik bandlar sırasıyla tetrahedral ve oktahedral sitelerindeki metal-oksijen bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bunlar spinel $MgFe_2O_4$ yapısının (Khot ve ark., 2013; Sheykhan ve ark, 2012; Hoque ve ark, 2011) olduğunu ifade etmektedir. FTIR sonuçları, literatürdeki magnezyum ferrit yapısı ile uyuşmaktadır.

$MgFe_2O_4$'in spektrumu, $MgFe_2O_4$/MWCNT'ın spektrumu ile karşılaştırıldığında $MgFe_2O_4$ etkisiyle $MgFe_2O_4$/MWCNT'de 591 ve 443 cm^{-1}'de metal-oksijen bağlarının gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Bu bandların dalga sayılarında kaymalar olmuştur. $MgFe_2O_4$/NPs-Al_2O_3'in spektrumunda ise $MgFe_2O_4$'e göre sadece 3428 cm^{-1} deki bandın dalga sayısında artma ve metal-oksijen bağlarının band şiddetlerinde belirgin azalma meydana gelmiştir.

$MgFe_2O_4$/B'e ait bandlar incelendiğinde B'e ait bandların şiddetlerinde $MgFe_2O_4$ etkisiyle artış olduğu gözlenmiştir. B'de gözlenen 1043 cm^{-1}'deki band tetrahedral tabakadaki Si-O ve Si-O-Si gerilme bandlarını belirtmektedir. Bu band $MgFe_2O_4$ etkisiyle $MgFe_2O_4$/B'de 1052 cm^{-1}'de gözlenmiştir. 526 ve 472 cm^{-1}'deki bandlar, kilin yapısında bulunan Si-O-Al ve Si-O-Si eğilme bandı titreşimleridir. Bu bandların şiddetleri $MgFe_2O_4$/B'de $MgFe_2O_4$ etkisiyle artmıştır. $MgFe_2O_4$/B'deki 1640cm^{-1}'de gözlenen küçük band ise SiO-H deformasyon titreşim bandını belirtmektedir.

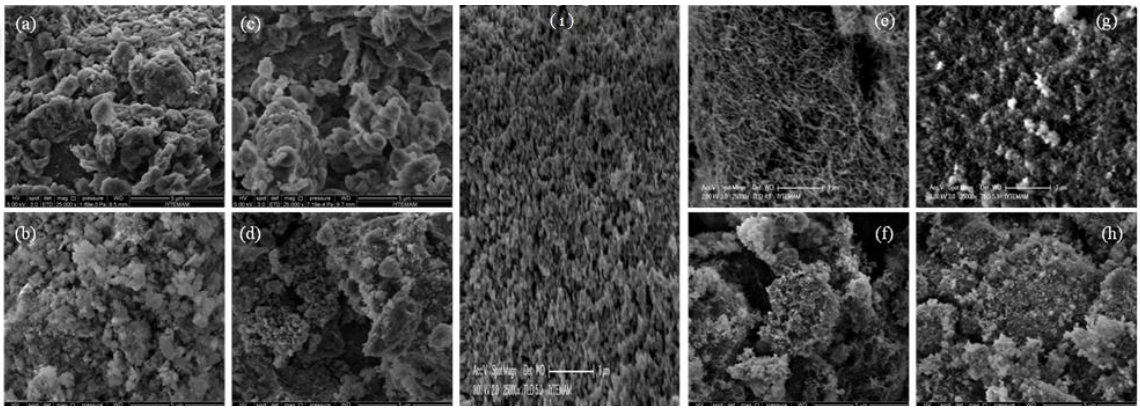
HB-CTAB'ın FTIR spektrumundaki 2925 ve 2852 cm^{-1}'deki bandlar CH_2 asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini ifade etmektedir. 794 ve 722 cm^{-1}'deki bandlar yine kilin yapısındaki Si-O-Si gerilmesini göstermektedir.

$MgFe_2O_4$/HB-CTAB'ın spektrumu $MgFe_2O_4$ ve HB-CTAB'ın spektrumları ile karşılaştırıldığında tüm bandların şiddetlerinin belirgin bir şekilde azaldığı ve 1056 cm^{-1}'deki band hariç diğer bandların gözlenmediği belirlenmiştir. B'de gözlenen 1043 cm^{-1}'deki Si-O ve Si-O-Si gerilme bandları, HB-CTAB'da 1046 cm^{-1}'de, $MgFe_2O_4$/HB-CTAB ise $MgFe_2O_4$ etkisiyle band şiddetinde belirgin bir azalma ile 1056 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Kilin yapısında bulunan Si-O-Al ve Si-O-Si eğilme bandı

HB-CTAB'da band şiddetlerinde belirgin bir artma göstererek 523 ve 453 cm^{-1}'de çıkmıştır. $MgFe_2O_4$/HB-CTAB ise bu bandlar $MgFe_2O_4$ etkisiyle kaybolmuştur (Xin ve ark., 2011; Huang ve ark., 2009). Görüldüğü gibi FTIR sonuçları katalizörlerin sentezlendiğini desteklemektedir.

3.2 SEM Analizleri

Örnekler ve destek katılarının SEM ve EDS analiz sonuçları sırasıyla Şekil 3.2 ve Tablo 3.1 de verilmiştir. SEM görüntüleri, x25000 büyütme olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Örneklerin SEM yüzey görüntüleri (x25000 büyütme) (a) B, (b) $MgFe_2O_4$/B, (c) HB-CTAB, (d) $MgFe_2O_4$/HB-CTAB, (e) MWCNT, (f) $MgFe_2O_4$/MWCNT, (g) NPs-Al_2O_3, (h) $MgFe_2O_4$/NPs-Al_2O_3 ve (ı) $MgFe_2O_4$.

$MgFe_2O_4$ in SEM görüntüsü incelendiğinde herhangi bir kümelenme görülmemektedir. $MgFe_2O_4$/HB-CTAB (Şekil 3.2d), $MgFe_2O_4$/MWCNT (Şekil 3.2f) ve $MgFe_2O_4$/NPs-Al_2O_3 (Şekil 3.2h) örneklerinde ise kümelenme gözlenmiştir. $MgFe_2O_4$/HB-CTAB ve $MgFe_2O_4$/MWCNT en fazla kümeler arası boşluklara sahiptir. $MgFe_2O_4$/B de ise kümelenme oluşmamıştır. B'nin SEM görüntüsü (Şekil 3.2a) ile karşılaştırıldığında taneciklerin çok küçük olması nedeniyle $MgFe_2O_4$ in yapıya daha çok etki ettiği söylenebilir (Şekil 3.2b).

Tablo 3.1 Örneklerin EDS sonuçları (%w)

Örnek	Mg	Fe	Al	C	O	Si
$MgFe_2O_4$	6,92	76,34	-	1,85	14,89	-
$MgFe_2O_4$/B	4,43	22,16	3,47	17,81	42,15	9,98
$MgFe_2O_4$/HB-CTAB	4,70	21,01	3,63	15,15	45,72	9,79
$MgFe_2O_4$ / MWCNT	8,53	41,81	-	13,38	36,28	-
$MgFe_2O_4$ / NPs-Al_2O_3	3,71	29,59	10,59	15,69	40,42	-

Tablo 3.1 deki veriler, elementlerin kütlece yüzdelerini göstermektedir. Tablodaki C değerleri, $MgFe_2O_4$'de SEM örneği hazırlamada kullanılan C şeritten; $MgFe_2O_4$/B büyük ölçüde doğal bentonitdeki kalsit ve karbonatlı yapılardan ileri gelmektedir. $MgFe_2O_4$ / NPs-Al_2O_3 de ise NPs-Al_2O_3'nin % 20 lik izopropanol içerisinde kullanılmasından kaynaklanabilir.

3.3 BET Analizleri

B, HB-CTAB, MWCNT, NPs-Al_2O_3, $MgFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$/B, $MgFe_2O_4$/HB-CTAB, $MgFe_2O_4$ / MWCNT ve $MgFe_2O_4$ / NPs-Al_2O_3 örneklerinin 77 K'de N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyonu sonucu elde edilen BET çok nokta özgül yüzey alanı ($S_{BET}(m^2/g)$), BJH gözenek hacimleri (Vp (cm^3/g)) ve BJH gözenek çapları (Å) Tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3.2 Örneklerin S_{BET}, gözenek hacmi (V_p)ve gözenek çapı değerleri

Örnek	S_{BET} m^2/g	(BJH)* Gözenek Hacmi, V_p cm^3/g	(BJH) Yöntemi Gözenek Çapı Å
B	65	0,1300	41,0
HB-CTAB	25	0,0774	14,5
MWCNT	232	3,6820	31,0
NPs-Al_2O_3	98	0,6928	305
$MgFe_2O_4$	27	0,2365	299
$MgFe_2O_4$/B	67	0,2176	38,6
$MgFe_2O_4$/HB-CTAB	101	0,2160	30,8
$MgFe_2O_4$ /MWCNT	38	0,0173	44,2
$MgFe_2O_4$ /NPs-Al_2O_3	66	0,4278	291

* Barrett, Joyner, ve Halenda (BJH) yöntemi, Kelvin Gözenek Dolum Yöntemi kullanılarak denel izotermlerden gözenek boyut dağılımını hesaplamadır. Yöntem sadece mezo ve küçük makro gözenek aralığınında uygulanmaktadır.

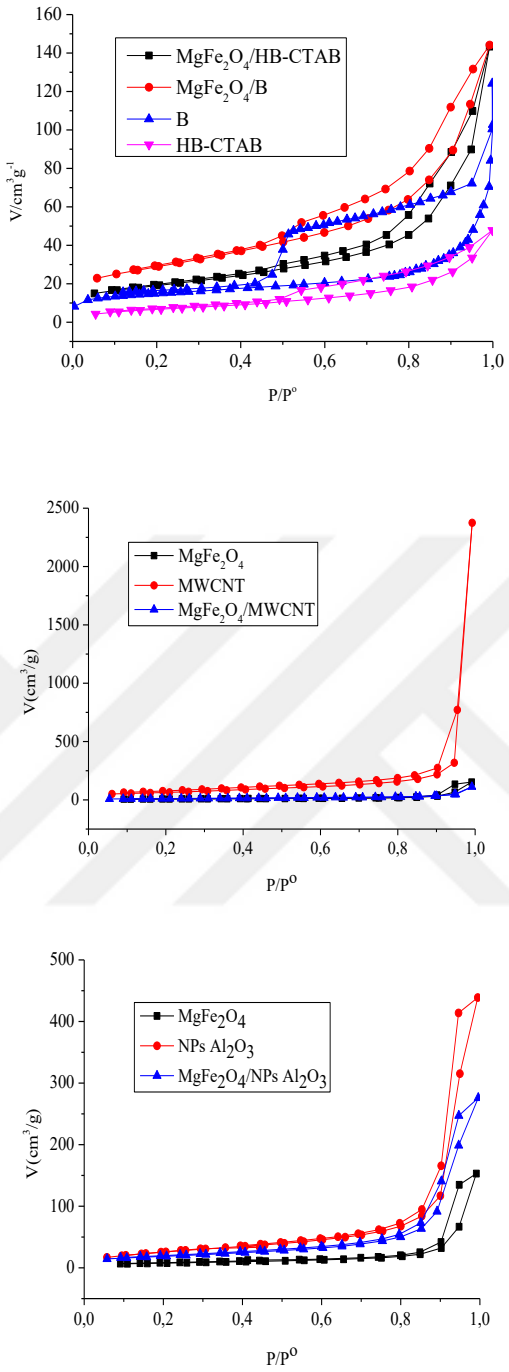
B ve HB-CTAB'nin özgül yüzey alanı değerleri karşılaştırıldığında (65-25 m^2/g), bir azalma gözlenmiştir. Bu azalma, B'nin asit aktivasyonuna uğraması, CTAB'ın tabakalar arasına girmesi ve gözeneklerin kısmen dolmasından kaynaklanabilir. Bu durum gözenek hacmi ve gözenek çapındaki belirgin azalmalarla da desteklenmektedir.

B ve $MgFe_2O_4$/B 'nin yüzey alanı değerlerinin birbirine yakınlığı, $MgFe_2O_4$'in tabakalar ya da bentonit'in gözenekli yapısını bozmadan muhtemelen yüzeyi üzerine yayılarak dağıtılmış olduğunu göstermektedir. Bu durum gözenek hacmindeki küçük bir artış ve gözenek çapındaki kısmi azalmalarla açıklanabilir.

Örnekler içerisinde en yüksek yüzey alanına $MgFe_2O_4$/HB-CTAB'ın sahip olması, artan gözenek hacmi ve gözenek çapıyla birlikte $MgFe_2O_4$'ün HB-CTAB'nin tabakaları arasına girmesi şeklinde açıklanabilir. Bu durum, XRD sonuçlarından da

görüleceği üzere asit aktifli bentonit (HB) ya da B'nin CTAB ile modifikasyonu işlemimde HB yani B'nin tabakaları arasındaki mesafenin (bazal açıklık) artmasından kaynaklanmaktadır. Bu bazal açıklık artışı, $MgFe_2O_4$/HB-CTAB'nin özgül yüzey alanının da artmasına yansımaktadır. Ayrıca, daha fazla azot gazının adsorplanarak gözenek hacminin ve ortalama gözenek çapının artması sonucu özgül yüzey alanının hesaplanmasında kullanılan tek tabaka kapasitesinin de artması özgül yüzey alanı değerinin artmasına da yol açmaktadır.

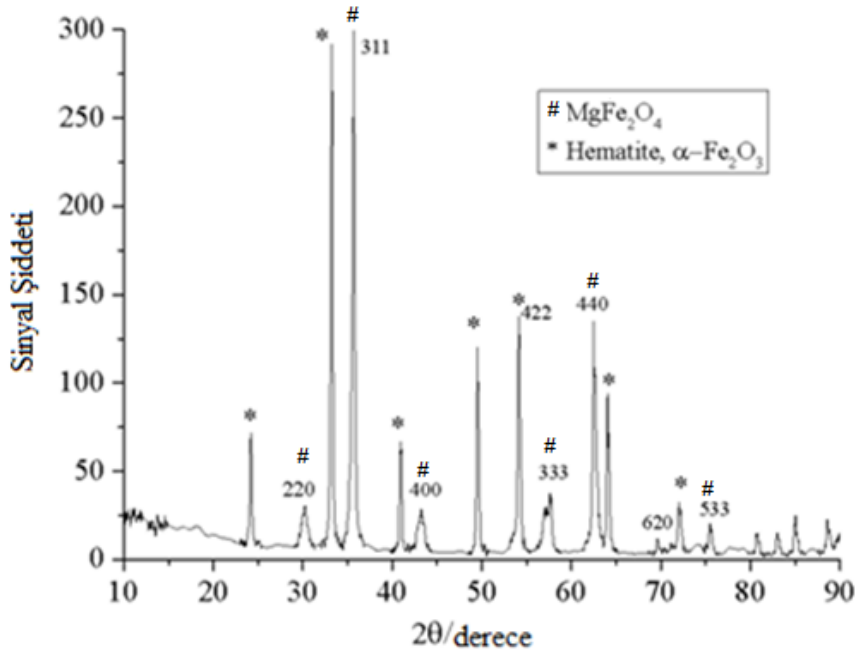
$MgFe_2O_4$/MWCNT ve$MgFe_2O_4$/NPs-Al_2O_3'da taşıyıcı destek katıları olan MWCNT ve NPs-Al_2O_3'ye göre özgül yüzey alanında anlamlı bir azalma gözlenmiştir. Bu durum gözeneklerin ya da tüplerin içerisinin $MgFe_2O_4$ tanecikleriyle dolmasından kaynaklanmış olabilir. Gözenek hacimleri, Tabloda görüldüğü gibi belirgin bir şekilde küçülmüştür. Gözenek çaplarındaki değişimler ise MWCNT ve NPs-Al_2O_3'in yapılarından kaynaklanabilir. Şekil 3.3'den görüleceği üzere, BET izotermleri IUPAC sınıflandırmasına göre S tipi, Tip II türü olup, gözeneksiz ya da mezo gözenekli bir yapıyı işaret etmektedir (Sing ve ark., 1985).



Şekil 3.3 Örneklerin 77 K'de N_2 BET çok nokta adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

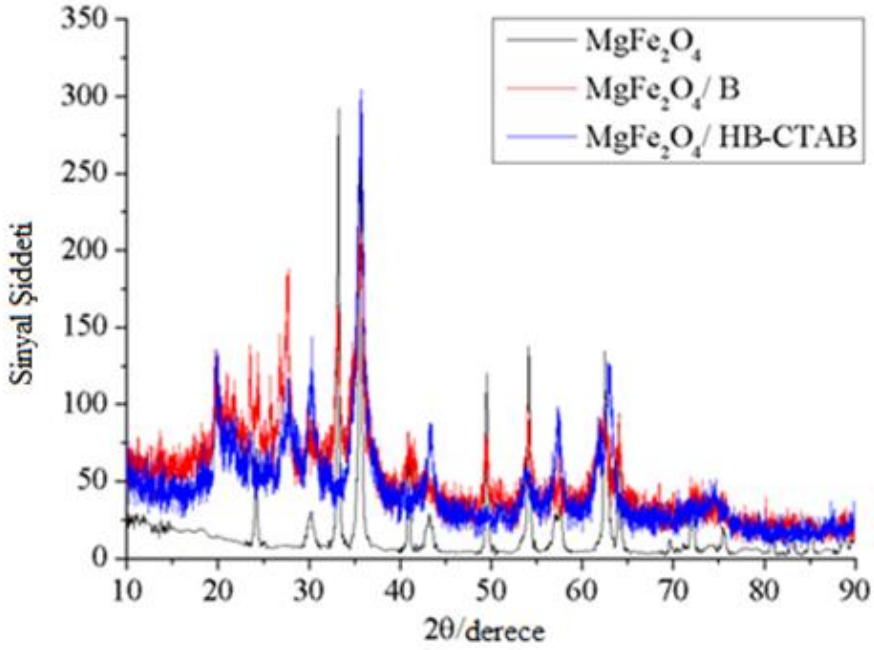
3.4 XRD Analizleri

$MgFe_2O_4$'ün X-Işını toz kırınım örüntüsü, JCPDS 17-0464'e göre değerlendirilmiş (Cross ve ark., 1999) ve safsızlık olarak hematit, α-Fe_2O_3 gözlenmiştir (Şekil 3.4) .

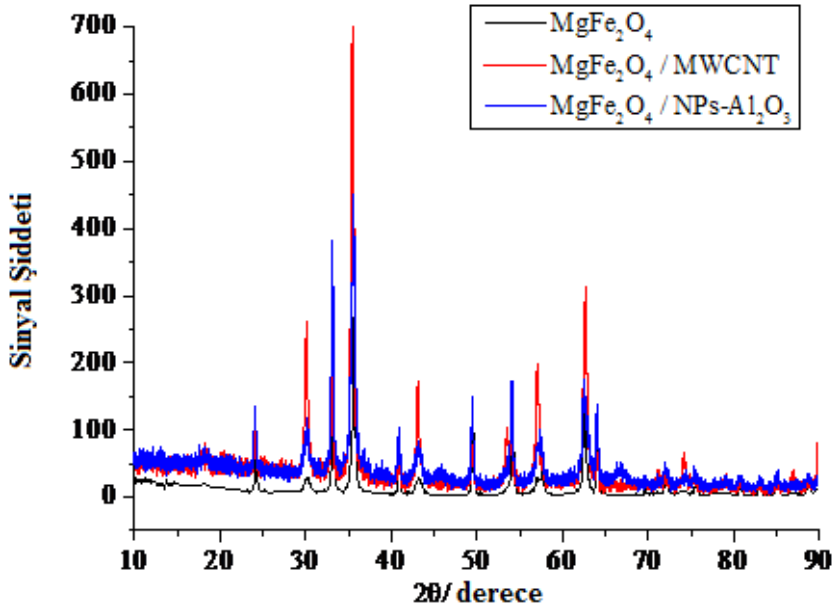


Şekil 3.4 $MgFe_2O_4$' in XRD analizi

Şekil 3.5'de ve Şekil 3.6'da tüm örneklerin XRD desenleri verilmiştir. Her iki şekilde de görüldüğü gibi örneklerdeki aktif bileşen $MgFe_2O_4$ yapısının korunduğu, $MgFe_2O_4$' in şiddetine göre $MgFe_2O_4$/B, $MgFe_2O_4$/HB-CTAB, $MgFe_2O_4$/MWCNT ve $MgFe_2O_4$/NPs-Al_2O_3'in XRD sinyal şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 3.5 $MgFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$/B ve $MgFe_2O_4$/HB-CTAB'ın XRD desenleri



Şekil 3.6 $MgFe_2O_4$,$MgFe_2O_4$/MWCNT ve $MgFe_2O_4$/NPs-Al_2O_3'in XRD desenleri

Katalizör örneklerinin XRD kırınım desenlerinde kristal yüzeylerine özgü sinyallerin $MgFe_2O_4$ ye göre artmış olması genel anlamda katalizörlerin hazırlandığını; destek katılarıyla beklenildiği gibi $MgFe_2O_4$'ün etkileşmediğini yani kimyasal tepkimeye girmediğini de göstermektedir.

Örneklerin XRD verilerine dayanılarak aşağıda verilen Scherrer denklemine göre hesaplanan kristal boyutları Tablo 3.3 de verilmiştir.

$$D_p = \frac{0{,}94\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta} \qquad (3.1)$$

Denklemde Dp, ortalama kristal boyutu; β1/2, radyan olarak yarı maksimumdaki pik genişlemesi; λ, X-ışını dalga boyu (Cu, Kα için λ=1,54056Å); θ=Bragg açısı olarak ifade edilmektedir.

Tablo 3.3 Örneklerin kristal boyutları

Örnek	Kristal boyutları (nm)
$MgFe_2O_4$	31
$MgFe_2O_4$/B	15
$MgFe_2O_4$/HB-CTAB	9
$MgFe_2O_4$ / MWCNT	25
$MgFe_2O_4$ / NPs-Al_2O_3	27

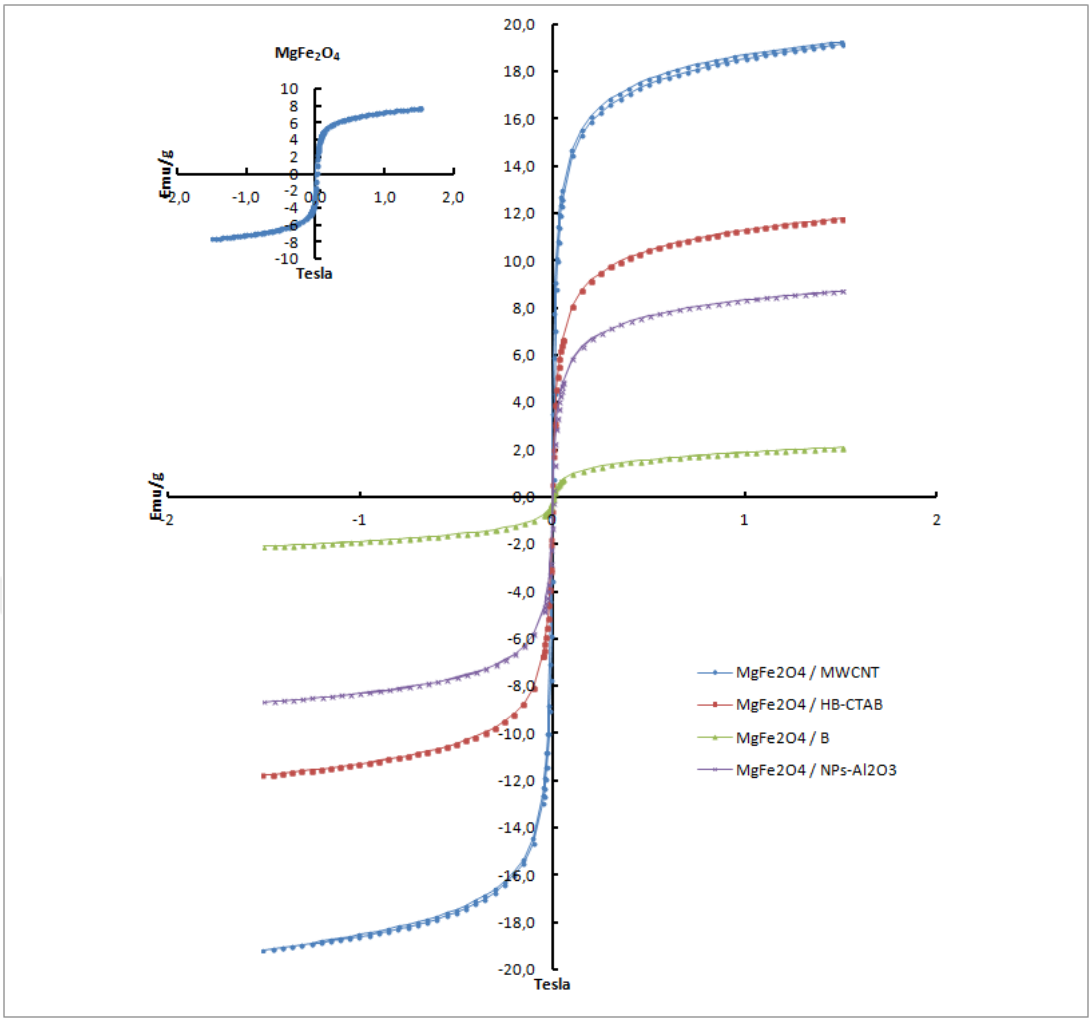
Tabloda görüldüğü gibi örneklerin kristal boyutları yaklaşık olarak 9-31 nm aralığında hesaplanmıştır. Bu sonuç örneklerimizin nano boyutta olduğunu göstermektedir.

3.5 Magnetik Özelliklerinin VSM Analizi

Örneklerin magnetik özellikleri VSM yöntemiyle analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 3.7'de verilmiştir. Örnekler, S şeklinde eğriler verirken histerezis gözlenmemiştir. Bu durum tipik süpermagnetik davranışı göstermektedir (Wang ve ark., 2010; Yu ve Kwak, 2011). Sahip olunan bu magnetik özellik, elde edilen nanotaneciklerin süspansiyonlarından kolaylıkla ve hızlı bir şekilde ayrıldığını göstermektedir (Nonkumwonga ve ark., 2015).

$MgFe_2O_4$/MWCNT, $MgFe_2O_4$/HB-CTAB, $MgFe_2O_4$/NPs-Al_2O_3, $MgFe_2O_4$/Bve $MgFe_2O_4$ örneklerinin doygunluk mıknatıslanma (M_s) değerleri, oda sıcaklığında sırasıyla 19,2; 11,8; 8,7; 2,1 ve 7,8 emu/g olarak belirlenmiştir.

$MgFe_2O_4$/MWCNT, $MgFe_2O_4$/HB-CTAB ve $MgFe_2O_4$/NPs-Al_2O_3 örnekleri $MgFe_2O_4$' den daha yüksek M_s değerleri verirken $MgFe_2O_4$/B örneğinin mıknatıslanma doygunluk değeri en düşüktür. M_s değerleri, aynı zamanda nanotaneciklerin kristallik özelliği ile de ilişkilidir (Nejati ve Zabihi, 2012).



Şekil 3.7 Örneklerin oda sıcaklığındaki mıknatıslanma eğrileri ($MgFe_2O_4$ sol üst kısımda verilmiştir.)

BÖLÜM DÖRT
SONUÇLAR

Örneklerin XRD analizinde genelde magnezyum ferrit yapısı gözlenmiştir. Debye-Scherrer denklemine göre kristal boyutları $MgFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$/B, $MgFe_2O_4$/HB-CTAB, $MgFe_2O_4$/MWCNT ve $MgFe_2O_4$/NPs-Al_2O_3 için sırasıyla 31, 15, 9, 25, 27 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç örneklerimizin nano boyutta olduğunu göstermektedir.

FTIR verilerinde magnezyum ferrit'in karakteristik bandları belirlenmiştir. Taşıyıcılı katalizörlerde ise bu bandlarda bazı kaymalar ve band şiddetlerinde değişmeler olmuştur. SEM analizinde magnezyum ferritte ve bentonitli katalizörde kümelenme gözlenmezken diğer katalizörlerde kümeleşme vardır. $MgFe_2O_4$/HB-CTAB ve $MgFe_2O_4$/MWCNT en fazla kümeler arası boşluklara sahiptir. VSM analizinde ise histerezis oluşumu gözlenmemiş olup süperparamagnetik yapı bulunmuştur. $MgFe_2O_4$/MWCNT, $MgFe_2O_4$/HB-CTAB, $MgFe_2O_4$/NPs-Al_2O_3, $MgFe_2O_4$/B ve $MgFe_2O_4$ örneklerinin doygunluk mıknatıslanma (M_s) değerleri, oda sıcaklığında sırasıyla 19,2; 11,8; 8,7; 2,1 ve 7,8 emu/g olarak belirlenmiştir.

$MgFe_2O_4$/B, $MgFe_2O_4$/HB-CTAB, $MgFe_2O_4$/MWCNT ve $MgFe_2O_4$/NPs-Al_2O_3 katalizörlerinin BET özgül yüzey alanları sırasıyla 67, 101, 38, 66 m^2/g olarak bulunmuştur. BET izotermleri IUPAC sınıflandırmasına göre S tipi, Tip II türündedir.

Tez sonucuna göre nano boyutlarda magnetik özellikli magnezyum ferrit katalizörler hazırlanmıştır. İlerki çalışmalarda hazırlanan bu katalizörlerin değişik kimyasal reaksiyonlarda kullanımı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Adam, A., Ali, Z., Abdeltwab, E. ve Abbas, Y. (2009). Magnetic and structural investigations of nanocrystalline nickel ferrite ($NiFe_2O_4$). *Journal of Ovonic Research, 5,* 157–165.

Akbulut, A. (1996). *Bentonit.* Ankara: MTA Yayınevi.

Berchmans, L. J., Karthikeyan R., Helan M., Berchmans S., Sepelak V. ve Becker K. D. (2011). Mechanochemical synthesis and electrochemical characterization of nanocrystalline calcium ferrite. *Catalysis Letters*, *141* (10),1451–1457.

Bozorth, R. M. (1993). *Ferromagnetism* (2.Baskı). New York: Wiley-IEEE Press.

Callister, W. (2003). *Materials science and engineering an introduction* (2.Baskı). New York: John Wiley & Sons, Inc.

Cao, X. ve Gu, L. (2005). Spindly cobalt ferrite nanocrystals: Preparation,characterization and magnetic properties. *Nanotechnology,16* (2), 180-185.

Chen, D., Li, D. Y., Zhang, Y. Z. ve Kang, Z. T. (2013). Preparation of magnesium ferrite nanoparticles by ultrasonic wave-assisted aqueous solution ball milling. *Ultrasonics Sonochemistry*, *20*(6), 1337–1340.

Cross, W. B., Affleck, L., Kuznetsov, M. V., Parkin, I. P. Ve Pankhurst, Q. A.(1999).Self-propagating high-temperature synthesis of ferrites $MeFe_2O_4$ (Me = Mg, Ba, Co, Ni, Cu, Zn); reactions in an external magnetic field.*Journal of Materials Chemistry,9*, 2545-2552.

Cullity, B. D. (1978). *Introduction to magnetic materials* (2.Baskı). London: Addison Wesley Publishing.

Çinku, K. (2000). Yazır (Trakya) *Bentonitlerinin boya sanayinde kıvamlastırıcıolarak kullanılmak üzere hazırlanması olanaklarının arastırılması.* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

Dai, L. A.W.H. (2001). Controlled synthesis and modification of carbon nanotubes and C60: Carbon nanostructures for advanced polymeric composite materials. *Advanced Materials*, *13* (12-13), 899-913.

Daliya S. M. ve Juang, R. S. (2007). An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical BEngineering Journal*, *129* (1-3), 51–65.

Druc, A., Dumitrescu, A., Borhan, A., Nica, V., Iordan, A. ve Palamaru, M. (2013). Optimization of synthesis conditions and the study of magnetic and dielectric properties for $MgFe_2O_4$ ferrite. *Open Chemistry, 11*(8), 1330-1342.

El-Molla, S. A., Fagal, G. A., Hassan N. A. ve Mohamed G. M. (2013). Effect of the method of preparation on the physicochemical and catalytic properties of nanosized Fe_2O_3/MgO. *Research on Chemical Intermediates,41,* 679–689.

Genova, I., Tsoncheva, T., Dimitrov, M., Paneva, D., Tsyntsarski, B., Ivanova, R. ve ark. (2014). Cobalt ferrite nanoparticles hosted in activated carbon from renewable sources as catalyst for methanol decomposition.*Catalysis Communications, 55,* 43–48

Goldman, A. (1990). *Modern ferrite technology* (2.Baskı). New York: Van Nostrand Reinhold.

Gorter, E. W. (1954). Saturation magnetizitation and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides. *Philips Research Reports, 9*, 321.

Goyal, A., Bansal, S. ve Singhal, S. (2014). Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of $MeFe_2O_4$ (Me = Ni, Cu, Zn) nano ferrites. *International Journal of Hydrogen Energy, 39*(10), 4895–4908.

Gubin, S. P., Koksharov, Y. A., Khomutov, G. B. ve Yurkov, G. Y. (2005). Magnetic nanoparticles: Preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews,74* (6), 489–520.

Hançer, S. (2010). *Çift duvarlı karbon nanotüplerin mekanik özelliklerinin incelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Hashemian, S. (2010). $MnFe_2O_4$/bentonite nano composite as a novel magnetic material for adsorption of acid red 138. *African Journal of Biotechnology,9* (50), 8667-8671.

Hee, A. C., Mehrali, M., Metselaar, H. S. C., Mehrali, M. ve Osman, N. A. A. (2012). Comparison of nanostructured nickel zinc ferrite and magnesium copper zinc ferrite prepared by water-in-oil microemulsion. *Electronic Materials Letters, 8*(6), 639–642.

Hoque, S. M., Hakim, M. A., Mamun, A., Akhter, S., Hasan, M. T., Paul, D. P., ve ark. (2011). Study of the bulk magnetic and electrical properties of $MgFe_2O_4$ synthesized by chemical method. *Materials Sciences and Applications, 2*(11), 1564.

Huang, X., Xu, S., Zhong, M., Wang, J., Feng, S., ve Shi, R. (2009). Modification of Na-bentonite by polycations for fabrication of amphoteric semi-IPN nanocomposite hydrogels. *Applied Clay Science, 42*(3), 455-459.

Huang, Y., Tang, Y., Wang, J. ve Chen, Q. (2006). Synthesis of $MgFe_2O_4$ nanocrystallites under mild conditions. *Materials Chemistry and Physics, 97*(2), 394-397.

Hunter, K. A.ve Liss, P. S. (1982). Organic matter and the surface charge of suspended particles in estuarine waters. *Limnology and Oceanography, 27*(2), 322-335.

Ilhan, S., Izotova, S. G. ve Komlev, A. A. (2015). Synthesis and characterization of $MgFe_2O_4$ nanoparticles prepared by hydrothermal decomposition of co-precipitated magnesium and iron hydroxides. *Ceramics International, 41*(1), 577-585.

Jacinto, M.J., Santos, O.H.C.F., Jardim, R.F., Landers, R. ve Rossi, L.M. (2009). Preparation of recoverable Ru catalysts for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A, 360,* 177–182.

Jiles, D. (1991). *Introduction to magnetism and magnetic materials*. London: Chapman & Hall.

Kang, D., Yu, X., Ge, M. ve Song, W. (2015). One-step fabrication and characterization of hierarchical $MgFe_2O_4$ microspheres and their application for lead removal. *Microporous and Mesoporous Materials, 207,* 170-178.

Khot, V. M., Salunkhe, A. B., Thorat, N. D., Phadatare, M. R. ve Pawar, S. H. (2013). Induction heating studies of combustion synthesized MgFe2O4 nanoparticles for hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 332,* 48-51.

Köferstein, R., Walther, T., Hesse, D. ve Ebbinghaus, S. G. (2013). Preparation and characterization of nanosized magnesium ferrite powders by a starch-gel process and corresponding ceramics. *Journal of Materials Science, 48*(19), 6509-6518.

Kurian, M. ve Nair, D.S. (2014). On the efficiency of cobalt zinc ferrite nanoparticles for catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol. *Journal of EnvironmentalChemical Engineering, 2*(1), 63–69.

Lijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature,354* (6348), 56-58.

Liu, S., Zhang, A., Yan, K. ve Ye, Y. (2014). Microwave-enhanced catalytic degradation of methylene blue by porous $MeFe_2O_4$ (Me = Mn, Co) nanocomposites: Pathways and mechanisms. *Seperation and Purification Technology, 135,* 35–41.

Lou, Z., He, M., Wang, R., Qin, W., Zhao, D., ve Chen, C. (2014). Large-scale synthesis of monodisperse magnesium ferrite via an environmentally friendly molten salt route. *Inorganic Chemistry*, *53*(4), 2053-2057.

Maensiri, S., Masingboon, C., Boonchomb, B. ve Seraphin, S. (2007). A simple route to synthesize nickel ferrite ($NiFe_2O_4$) nanoparticles using egg white. *Scripta Materialia,56,* 797–800.

Mahmoodi, N. M. (2013). Zinc ferrite nanoparticle as a magnetic catalyst: Synthesis and dye degradation. *Materials Research Bulletin*, *48*(10), 4255-4260.

Mehdiye, T.R., Gashimov, A.M., ve Habibzade, A.A. (2008). ElectromagneticProcesses in frequency-dependent resistor sheath. *Fizika,14* (3), 80-88.

Menini, L., Pereira, M.C., Parreira, L.A., Fabris, J.D. ve Gusevskaya, E.V. (2008). Cobalt- and manganese-substituted ferrites as efficient single-site heterogeneous catalysts for aerobic oxidation of monoterpenic alkenes under solvent-free conditions. *Journal of Catalysis,254,* 355–364.

Mohallem, N. D. S., Silva, J. B., Nascimento, G. L. T. ve Guimarães, V. L. (2012). Study of multifunctional nanocomposites formed by cobalt ferrite dispersed in a silica matrix prepared by sol-gel process.*Nanotechnology and Nanomaterials,18,* 457–482.

Murthy Y. L. N., Mahesh, P., Devi, B. R., Durgeswarai L. K. ve Mani, P. (2014). Synthesis and antibacterial assay of 9-substituted aryl-1,8-dioxo octahydroxanthenes. *Asian Journal of Chemistry, 26* (15), 4594–4598.

Nejati, K. ve Zabihi, R. (2012). Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method. *Chemistry Central Journal, 6*(1), 1.

Niyogi, S., Hamon, M. A., Hu, H., Zhao, B., Bhowmik, P., Sen, R., Itkis, M. E. ve Haddon R. C. (2002). Chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Research,35* (12), 1105-1113.

Nonkumwonga, J., Ananta, S., Jantaratana, P., Phumying, S., Maensiri, S. ve Srisombat, L. (2015). Phase formation, morphology and magnetic properties of $MgFe_2O_4$ nanoparticles synthesized by hydrothermal technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 381*, 226–234.

Pan, Y., Zhang, Y., Wei, X., Yuan, C., Yin, J., Cao, D., ve ark. (2013). $MgFe_2O_4$ nanoparticles as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta, 109*, 89-94.

Polshettiwar, V. ve Varma, R. S. (2010). Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chemistry, 12*, 743–754.

Pui, A., Gherca, D. ve Cornei, N. (2013). Synthesis and characterization of $MeFe_2O_4$ (Me=Mg, Mn, Ni) nanoparticles. *Materials Research Bulletin, 48*(4), 1357–1362.

Sarıkaya, Y., (2004). *Fizikokimya* (6.Baskı). Ankara: Gazi Kitapevi.

Sheykhan, M., Mohammadnejad, H., Akbari, J. ve Heydari, A. (2012). Superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles: A magnetically reusable and clean heterogeneous catalyst. *Tetrahedron Letters, 53*(24), 2959–2964.

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti., R. A., Rouquerol, J. ve ark. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry,57,* 603-619.

Spaldin, N. (2003). *Magnetic materials: Fundamentals and device aplications.* Cambridge: Cambridge University Press.

Tang, W., Su, Y., Li, Q., Gao, S., ve Shang, J. K. (2013). Well-dispersed, ultrasmall, superparamagnetic magnesium ferrite nanocrystallites with controlled hydrophilicity/hydrophobicity and high saturation magnetization. *RSC Advances, 3*(33),13961-13967.

Valenzuela, M. A., Bosch, P., Jimenez-Becerrill, J., Quiroz, O. ve Paez, A. I. (2002). Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe_2O_3 and $ZnFe_2O_4$. *Journal of Photochemistry and Photobiology A,148,* 177–182.

Velmurugan, K., Sangli, V., Venkatachalapathy, K. ve Sendhilnathan, S. (2010). Synthesis of nickel zinc iron nanoparticles by coprecipitation technique. *Materials Research, 13*(3), 299–303.

Wang, L., Ren, J., Wang, Y., Liu, X. ve Wang, Y. (2010). Controlled synthesis of magnetic spinel-type nickel ferrite nanoparticles by the interface reaction and hydrothermal crystallization. *Journal of Alloys and Compounds, 490*(1), 656-660.

Winkler, G. (1971). *Crystallography, chemistry and technology of ferrites. Magnetic properties of Materials*. New York: McGraw-Hill.

Xin, X., Si, W., Yao, Z., Feng, R., Du, B., Yan, L., ve ark. (2011). Adsorption of benzoic acid from aqueous solution by three kinds of modified bentonites. *Journal of Colloid and Interface Science, 359*(2), 499-504.

Yu, B. Y. ve Kwak, S. Y. (2011). Self-assembled mesoporous Co and Ni-ferrite spherical clusters consisting of spinel nanocrystals prepared using a template-free approach. *Dalton Transactions, 40*(39), 9989-9998.

Zhang, L., Zhou, X., Guo, X., Song, X. ve Liu, X. (2011). Investigation on the degradation of acid fuchsin induced oxidation by $MgFe_2O_4$ under microwave irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,335* (1-2), 31–37.

Zhang, Q., Zhu, M., Zhang, Q., Li, Y. ve Wang, H. (2009). Synthesis and characterization of carbon nanotubes decorated with manganese–zinc ferrite nanospheres. *Materials Chemistry and Physics, 116* (2–3), 658–662.