



**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT/NİKEL FERRİT  
KOMPOZİT NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE  
FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Elif KILIÇ**

**Yüksek Lisans**

**Kimya Ana Bilim Dalı**

**Doç. Dr. İbrahim Hakkı KARAKAŞ**

**2023**

**(Her Hakkı Saklıdır)**

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

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT/NİKEL FERRİT KOMPOZİT  
NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN  
İNCELENMESİ**

(Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Nickel Ferrite Composite Nanoparticles and  
Investigation of its Photocatalytic Activity)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif KILIÇ

Doç. Dr. İbrahim Hakkı KARAKAŞ

BAYBURT

Ocak, 2023

## KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Doç. Dr. İbrahim Hakkı KARAKAŞ danışmanlığında, 192224006 numaralı Elif KILIÇ tarafından hazırlanan “İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT/NİKEL FERRİT KOMPOZİT NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ ” başlıklı bu çalışma, 12.01.2023 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği/oy çokluğu ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından KİMYA Ana Bilim Dalı, Kimya Programında Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Serkan BAYAR .....

Üye : Doç. Dr. İbrahim Hakkı Karakaş .....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Cihan PALOLUOĞLU .....

Bu tezin Bayburt Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

...../...../.....

Doç. Dr. Murat KUL  
Enstitü Müdürü

## ETİK ve BİLDİRİM SAYFASI

Bayburt Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Doç. Dr. İbrahim Hakkı KARAKAŞ danışmanlığında hazırlamış olduğum “**İndirgenmiş Grafen Oksit/Nikel Ferrit Kompozit Nanopartiküllerin Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi**” başlıklı yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

12.01.2023

Elif KILIÇ

## TEŞEKKÜR SAYFASI

Yüksek Lisans sürecinde değerli görüş ve katkıları ile çalışmama katkı sağlayan ve ayrıca bana her konuda destek olan ve sürekli olarak motive eden danışman hocam Sayın Doç. Dr. İbrahim Hakkı KARAKAŞ 'a teşekkürlerimi sunarım.

Fotokataliz testlerinde kullandığımız deneysel malzemeleri temin ederek ve deney tasarımlarında değerli görüş ve katkıları ile çalışmama katkı sağlayan Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Dr. Öğr. Üyesi Zeynep KARCIOĞLU KARAKAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında bana her türlü desteği sağlayan Öğretim Görevlisi Hümeysra İSPİRLİ' ye ve ekip arkadaşım Nariye ÖZEL' e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda birlikte çalıştığım, tüm ekip arkadaşlarıma ve özellikle büyük bir sabır, emek ve özveri ile her konuda yardımını esirgemeyen Sayın Emrah BAYRAMOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

İndirgenmiş grafen oksit sentezinde bizimle bilgi ve deneyimini paylaşarak bu süreci oldukça pratik bir şekilde yürütmemize katkı sağlayan Çankırı Karatekin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Dr. Öğr. Üyesi Haluk KORUCU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca beni her konuda maddi manevi destekleyen aileme yürekten teşekkür ederim.

Elif KILIÇ

## ÖZ

# YÜKSEK LİSANS TEZİ İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT/NİKEL FERRİT KOMPOZİT NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Elif KILIÇ

Ocak 2023, 76 sayfa

Bu çalışmada, hidrotermal sentez metoduyla  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartiküller ve indirgenmiş grafen oksit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ ) kompozitlerinin üretilmesi ve daha sonra bu malzemelerin atıksulardan fotokatalitik oksidasyon metoduyla boyar madde gideriminde fotokatalizör olarak kullanılması ve fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması planlanmıştır. Buna göre, çalışma üç aşamalı olarak planlanmıştır. Birinci bölümde, modifiye edilmiş hummers metoduyla grafit tozundan başlanarak önce grafen oksit daha sonra indirgenmiş grafen oksit üretilmiştir. İkinci aşamada hidrotermal sentez metoduyla indirgenmiş grafen oksit ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartiküllerden oluşan kompozit bir malzeme üretilmiştir. Çalışmanın üçüncü aşamasında ise hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen saf  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  indirgenmiş grafen oksit kompoziti, procion yellow HE-3G olarak bilinen bir tekstil boyasının fotokatalitik oksidasyonla bozundurulması prosesinde fotokatalizör olarak kullanılmış ve her iki malzeme için gözlemlenen giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Toz haldeki indirgenmiş grafen oksit, modifiye edilmiş hummers metoduyla başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Elde edilen indirgenmiş grafen oksit üzerinde hidrotermal sentez yöntemiyle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartiküller sentezlenmiştir. Elde edilen tüm ürünlerin yapısal ve morfolojik özellikleri, XRD, FT-IR, SEM, TEM, BET ve VSM teknikleri ile kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartiküllerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve ürün nanopartiküllerin yaklaşık 10-20 nm partikül boyutuna sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartiküllerin indirgenmiş grafen oksit ile güçlü ve kararlı kompozitler oluşturdukları belirlenmiştir. Üretilen  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartiküller ve  $\text{rGO}@\text{NiFe}_2\text{O}_4$  kompozit nanopartiküller, boya içeren atıksulardan boyarmaddelerin fotokatalitik oksidasyonla giderimi prosesinde fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Üretilen partiküllerin fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi için, her iki katalizör ile 0,010 g/L, 0,025 g/L, 0,050 g/L ve 0,10 g/L katalizör dozajları ile deneyler yapılmıştır. Elde edilen veriler her iki katalizöründe boya gideriminde oldukça iyi bir fotokatalitik aktivite sergiledikleri ve yaklaşık 60 dakikada çözeltideki boyarmaddenin tamamen giderilebildiği görülmüştür. Nikel ferrit ve indirgenmiş grafen oksit ( $\text{rGO}@\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) kompozitinin çok daha etkili bir fotokatalitik aktivite sergilediği gözlemlenmiştir. Ayrıca, fotokataliz deneylerinden elde edilen deneysel verilere göre, bu prosesin yalancı birinci dereceden kinetik model ile tam uyumlu olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** İndirgenmiş grafen oksit, nikel ferrit, fotokataliz, giderim.

## ABSTRACT

M. Sc. Thesis

### SYNTHESIS OF REDUCED GRAPHENE OXIDE/NICKEL FERRITE COMPOSITE NANOPARTICLES AND INVESTIGATION OF ITS PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

Elif KILIÇ

January 2023, 76 pages

In this study, it is planned to produce nickel ferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles and nickel ferrite/reduced graphene oxide ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ ) composites by hydrothermal synthesis method. Then these materials were used as photocatalysts in the removal of dyes from wastewater by photocatalytic oxidation method and to compare their photocatalytic activities. Accordingly, the study was planned in three stages. In the first part, first graphene oxide and then reduced graphene oxide were produced starting from graphite powder by the modified hummers method. In the second stage, pure  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles and a composite material consisting of reduced graphene oxide and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles the was produced by hydrothermal synthesis method. In the third stage of the study, pure  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  composite nanoparticles produced by hydrothermal synthesis method was used as a photocatalyst in the photocatalytic oxidation of a textile dye known as procion yellow HE-3G, and the observed removal efficiencies for both materials were compared. Reduced graphene oxide powder was successfully synthesized by the modified Hummers method.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles were synthesized by hydrothermal synthesis method on the obtained reduced graphene oxide. The structural and morphological properties of the products obtained were comprehensively characterized by XRD, FT-IR, SEM, TEM, BET and VSM techniques. The results obtained showed that  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles were successfully synthesized and the product nanoparticles had a particle size of approximately 10-20 nm. In addition, it was determined that the synthesized  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles formed strong and stable composites with reduced graphene oxide. Then pure  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  composite nanoparticles were used as photocatalysts in the photocatalytic oxidation removal of dyestuffs from dye-containing wastewater. In order to compare the photocatalytic activities of the produced particles, experiments were carried out with both catalysts with catalyst dosages of 0.010 g/L, 0.025 g/L, 0.050 g/L and 0.10 g/L. The data obtained demonstrated that both catalysts exhibited a very good photocatalytic activity in dye removal and the dyestuff in the solution could be completely removed in about 60 minutes. It was observed that the composite of nickel ferrite and reduced graphene oxide ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4 @ \text{rGO}$ ) exhibited a much more effective photocatalytic activity. In addition, according to the experimental data obtained from the photocatalysis experiments, it was determined that this process is fully compatible with the Pseudo-first-order kinetic model.

**Keywords:** Reduced graphene oxide, nickel ferrite, photocatalysis, removal.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ETİK ve BİLDİRİM SAYFASI.....                                                       | i   |
| TEŞEKKÜR SAYFASI.....                                                               | ii  |
| ÖZ .....                                                                            | iii |
| ABSTRACT .....                                                                      | iv  |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                    | v   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                                                | vii |
| TABLolar DİZİNİ.....                                                                | x   |
| KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ.....                                                 | xi  |
| BİRİNCİ BÖLÜM.....                                                                  | 1   |
| Giriş .....                                                                         | 1   |
| İKİNCİ BÖLÜM .....                                                                  | 4   |
| Kuramsal Çerçeve ve Alan Yazın Derleme.....                                         | 4   |
| Nikel ferrit. ....                                                                  | 8   |
| Atıksu arıtımı. ....                                                                | 12  |
| Biyolojik atıksu arıtma yöntemleri. ....                                            | 12  |
| Fiziksel atıksu arıtma yöntemleri. ....                                             | 13  |
| Kimyasal atıksu arıtma yöntemleri.....                                              | 15  |
| Fotokatalitik oksidasyonun mekanizması.....                                         | 17  |
| Fotokatalizör Olarak TiO <sub>2</sub> .....                                         | 20  |
| Grafenin özellikleri.....                                                           | 22  |
| Grafenin kullanım alanları.....                                                     | 23  |
| ÜÇÜNCÜ BÖLÜM.....                                                                   | 25  |
| Materyal ve Metod.....                                                              | 25  |
| Grafitten hummers yöntemi ile GO sentezi.....                                       | 25  |
| Grafen oksitten kimyasal indirgeme metodu ile İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi..... | 26  |
| Nikel ferrit (NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) nanopartiküllerin sentezi.....     | 26  |
| İndirgenmiş grafen oksit ve nikel ferrit kompozitinin sentezi.....                  | 28  |

|                                                                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Karakterizasyon. ....                                                                                        | 29        |
| X- ışını difraktometresi (XRD sistemi). ....                                                                 | 30        |
| Geçirimli elektron mikroskobu. ....                                                                          | 30        |
| Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM). ....                                                                     | 31        |
| Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi. ....                                              | 32        |
| Yüzey alanı ve porozite ölçümü. ....                                                                         | 32        |
| Fotokataliz denemeleri. ....                                                                                 | 33        |
| <b>DÖRDÜNCÜ BÖLÜM. ....</b>                                                                                  | <b>35</b> |
| Araştırma ve Bulgular ....                                                                                   | 35        |
| İndirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu. ....                                                   | 35        |
| Hidrotermal sentez yöntemiyle nikel ferrit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanopartiküllerin sentezi. ....     | 39        |
| Nikel ferrit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi. .... | 51        |
| $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi. ....        | 56        |
| Fotokatalitik aktivitelerin karşılaştırılması. ....                                                          | 61        |
| <b>BEŞİNCİ BÖLÜM. ....</b>                                                                                   | <b>64</b> |
| Sonuç ....                                                                                                   | 64        |
| <b>KAYNAKÇA. ....</b>                                                                                        | <b>65</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ. ....</b>                                                                                        | <b>76</b> |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1. Grafen'in moleküler yapısının temsili görünümü. ....                                                                                                                                                                    | 21 |
| Şekil 2. $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanopartiküllerin sentezinde takip edilen deneysel prosedür. ....                                                                                                                             | 27 |
| Şekil 3. $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ kompozitlerin sentezinde takip edilen deneysel prosedür. ....                                                                                                                      | 29 |
| Şekil 4. $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ kompozitlerin sentezinde takip edilen deneysel prosedür. ....                                                                                                                      | 34 |
| Şekil 5. İndirgenmiş grafen oksit sentezi için uygulanan sentez sürecinin şematik gösterimi. ....                                                                                                                                | 35 |
| Şekil 6. Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) yapıları için elde edilen X-ışını difraktogramları. ....                                                                                                         | 36 |
| Şekil 7. Kullanılan grafit ve bu malzemeden üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örnekleri için elde edilen FT-IR spektrumları. ....                                                                                | 37 |
| Şekil 8. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen nikel ferrit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanopartiküllerin X ışını difraktogramı. ....                                                                  | 40 |
| Şekil 9. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle tek adımda üretilen $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ hibrit nanopartiküller, saf nikel nikel ferrit ve saf rGO için elde edilen X ışını difraktogramları. .... | 41 |
| Şekil 10. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle tek adımda üretilen $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ hibrit nanopartiküller, saf nikel nikel ferrit ve saf rGO için elde edilen FT-IR spektrumları. ....      | 42 |
| Şekil 11. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanopartiküllerin TEM görüntüleri. ....                                                                                        | 43 |
| Şekil 12. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle tek adımda üretilen $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ nanokompozitlerin TEM görüntüleri. ....                                                                  | 44 |
| Şekil 13. Modifiye Hummers yöntemiyle üretilen grafen oksit örneği için 77 K'de ölçülen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ....                                                                                                   | 46 |
| Şekil 14. Modifiye Hummers yöntemiyle üretilen indirgenmiş grafen oksit örneği için 77 K'de ölçülen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi. ....                                                                                      | 47 |
| Şekil 15. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanopartiküller için 77 K'de ölçülen adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi. ....                                                 | 47 |
| Şekil 16. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ nanokompoziti için 77 K'de ölçülen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi. ....                                          | 48 |

|                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 17. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanopartiküller ve $\text{NiFe}_2\text{O}_4 @\text{rGO}$ nanokompoziti için oda sıcaklığında ölçülen manyetik histeresiz eğrileri. .... | 49 |
| Şekil 18. $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanopartiküller ve $\text{NiFe}_2\text{O}_4 @\text{rGO}$ nanokompoziti için oda sıcaklığında ölçülen manyetik histeresiz eğrilerinin orjin bölgeleri genişletilerek yeniden oluşturulan formu. ....   | 50 |
| Şekil 19. Sentezlenen nikel ferrit nanopartiküllerle 0,010 g/L katalizör dozajı ile yapılan deneyde, ölçülen absorbands değerlerinde zamana bağlı olarak gözlemlenen değişimler. ....                                                     | 51 |
| Şekil 20. Sentezlenen nikel ferrit nanopartiküllerle 0,025 g/L katalizör dozajı ile yapılan deneyde, ölçülen absorbands değerlerinde zamana bağlı olarak gözlemlenen değişimler. ....                                                     | 52 |
| Şekil 21. Sentezlenen nikel ferrit nanopartiküllerle 0,050 g/L katalizör dozajı ile yapılan deneyde, ölçülen absorbands değerlerinde zamana bağlı olarak gözlemlenen değişimler. ....                                                     | 52 |
| Şekil 22. Sentezlenen nikel ferrit nanopartiküllerle 0,10 g/L katalizör dozajı ile yapılan deneyde, ölçülen absorbands değerlerinde zamana bağlı olarak gözlemlenen değişimler. ....                                                      | 53 |
| Şekil 23. Farklı konsantrasyon dozajları ile yapılan denemelerde farklı katalizör dozajları için hesaplanan giderim verimleri. ....                                                                                                       | 54 |
| Şekil 24. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen nikel ferrit nanopartiküller için yalancı 1.derece kinetik modele göre hesaplanan $-\ln C_A/C_o$ grafikleri. ....                                              | 55 |
| Şekil 25. Atık suya 0,010 g/L konsantrasyonunda $\text{NiFe}_2\text{O}_4 @\text{rGO}$ nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbands eğrilerinin zamana bağlı değişimi. ....                                                          | 56 |
| Şekil 26. Atık suya 0,025 g/L konsantrasyonunda $\text{NiFe}_2\text{O}_4 @\text{rGO}$ nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbands eğrilerinin zamana bağlı değişimi. ....                                                          | 57 |
| Şekil 27. Atık suya 0,050 g/L konsantrasyonunda $\text{NiFe}_2\text{O}_4 @\text{rGO}$ nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbands eğrilerinin zamana bağlı değişimi. ....                                                          | 57 |
| Şekil 28. Atık suya 0,10 g/L konsantrasyonunda $\text{NiFe}_2\text{O}_4 @\text{rGO}$ nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbands eğrilerinin zamana bağlı değişimi. ....                                                           | 58 |
| Şekil 29. $\text{NiFe}_2\text{O}_4 @\text{rGO}$ nanokompoziti ile gerçekleştirilen fotokataliz denemelerinde, belirli zaman aralıklarında ölçülen giderim verimlerinin zamana bağlı değişimleri. ....                                     | 59 |

|                                                                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 30. $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ nanokompoziti ile gerçekleştirilen fotokataliz denemelerinde, yalancı birinci derece kinetik model için oluşturulan zamana karşı $-\ln C_A/C_o$ grafikleri.....           | 60 |
| Şekil 31. $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ Nanopartiküller ve $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,1 g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması..... | 61 |
| Şekil 32. $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ Nanopartiküller ve $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,1 g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması..... | 62 |
| Şekil 33. $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ Nanopartiküller ve $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,1 g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması..... | 62 |
| Şekil 34. $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ Nanopartiküller ve $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,1 g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması..... | 63 |

## TABLÖLAR DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 1. <i>Sentezlen Örneklerin Farklı Teorilere göre Tanımlanan Yüzey Alanları</i> .....                                                                                                                      | 46 |
| Tablo 2. <i>Histeresiz Eğrisinden Örneklerin Kalıntı Manyetizasyonu, Zorlayıcı Kuvvet ve Doygunluk Manyetizasyon Değerleri</i> .....                                                                            | 50 |
| Tablo 3. <i>Nikel Ferrit Nanopartiküller ile Farklı Katalizör Dozajlarında Yapılan Denemeler için Hesaplanan Yalancı Birinci Derece Kinetik Model Hız Sabitleri</i>                                             | 55 |
| Tablo 4. <i>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO Nanokompoziti ile Gerçekleştirilen Fotokataliz Denemelerinde Elde Edilen Verilerle Hesaplanan Giderim Verimleri ve Yalancı Birinci Derece Hız Sabitleri</i> ..... | 60 |

## KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

|               |                                                  |
|---------------|--------------------------------------------------|
| <b>GO</b>     | : Grafene Oksit                                  |
| <b>rGO</b>    | : İndirgenmiş Grafen Oksit                       |
| <b>TEM</b>    | : Geçirimli Elektron Mikroskobu                  |
| <b>BET</b>    | : Brunauer – Emmett – Teller Yöntemi             |
| <b>XRD</b>    | : X ışını Difraksiyon Sistemi                    |
| <b>IUPAC</b>  | : Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği |
| <b>SEM</b>    | : Taramalı Elektron Mikroskobu                   |
| <b>FT-IR</b>  | : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi    |
| <b>UV-Vis</b> | : Ultraviyole Görünür Bölge Spektrometresi       |

## BİRİNCİ BÖLÜM

### Giriş

Hâlihazırda yaşadığımız Dünya’da tüm insanlığı ilgilendiren birçok ortak sorun bulunmaktadır. Temiz içme suyuna erişim de bu problemlerden biridir. Artan insan nüfusunun bir sonucu olarak tüketim de artmaktadır. Bu tüketimi karşılayabilmek için tarımsal faaliyetlerde verim arttırmak için ilaç ve gübre kullanımı artmakta ve diğer taraftan da sanayi faaliyetleri artmakta ve çeşitlenmektedir. Kullanılan tarım ilaçları ve gübrelerle kirletilen veya çeşitli sanayi kollarından herhangi bir arıtıma tabi tutulmadan alıcı ortamlara deşarj edilen atıksular akarsuları gölleri nehirleri ve hatta yer altı sularını kirletmekte veya kullanılamaz hale getirmektedir. Bu durumun önlenmesi için atıksuların ve kirlenmiş içme sularının arıtımı ve yeniden kullanılabilir forma dönüştürülmeleri için yenilikçi, temiz, hızlı, etkili çevre dostu ve düşük maliyetli arıtım teknolojilerinin geliştirilmesi büyük önem arz eden bir araştırma alanıdır. İçme suyunda bulunan kirleticiler iki ana sınıfa ayrılabilir. Bunlar (i) patojenler ve (ii) organik bazlı bileşiklerdir. Bu safsızlıklar farklı şekillerde giderilebilir. Geçtiğimiz birkaç on yılda yarı iletken malzeme bazlı fotokataliz prosesleri, özellikle organik bazlı safsızlıkları H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub> gibi toksik olmayan bileşiklere dönüştürmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Fotokataliz prosesleri, çeşitli organik kirleticilerle kirlenmiş havanın veya suların arıtımında kullanılmakta ve bu konuda geleceğe dair ümit veren oldukça iyi sonuçlar elde edilmektedir.

Su, Dünya’daki en önemli, bozulabilir ve değerli kaynaktır. Su olmadan hiçbir canlı hayatını devam ettiremez. Dünya’nın hemen hemen dörtte üçü kadarı sularla kaplıdır. Dünya’daki suyun büyük bir bölümü, okyanuslarda, denizlerde, nehirlerde, göllerde, göletlerde ve dünya ve ayrıca dünya yüzeyinin altında yeraltı suları şeklinde bulunur. Bu kaynaklar Dünya’nın başlıca su kaynaklarıdır. Deniz suyu, Dünya’daki suyun yaklaşık %96’sına denk gelmektedir. Kalan kısım ise donmuş haldeki sular, yeraltındaki su kaynaklarındaki sular ve çeşitli yüzey sularından ibarettir. Dünya’daki toplam su kütesinin sadece %2,5’i tüketilebilir tatlı sudur ve bu kütlesi Dünya’da bulunan toplam yüzey suyu kütesinin yaklaşık %1,2’sine tekabül etmektedir. Temiz veya içilebilir özellikteki suyun kalan kısmı buzullar formunda ve toprak tarafından tutulan sulardır. Göllerde bulunan sular, yüzey sularındaki tatlı suyun yaklaşık %20,9’unu oluştururken, nehirlerdeki kısım ise %0,49’unu içerir. Günümüzde, insanlar ihtiyaç duydukları temiz suyun çok büyük bir bölümünü nehirlerden ve göllerden karşılamaktadır (Moustafa, & Satesh, 2018).

Diğer taraftan su insan vücudunun da en temel bileşenlerinden birisidir. İnsan beyninin

yaklaşık %95'i, akciğerlerin %90'ı ve kanın %82'si sudan oluşmaktadır. Bu miktarlar, bir yetişkinin toplam vücut ağırlığının yaklaşık %60'lık bir kısmını oluşturur. Çocukların ve yaşlıların vücutlarında farklı miktarlarda su bulunur. Bir çocuğun vücudundaki su içeriğinin oranı bir yetişkininkinden daha yüksektir. İnsanların su tüketimleri, vücut ağırlığına, cinsiyete, yaşa ve diğer faktörlere göre değişkenlik gösterebilmektedir. Bu nedenle, standart bir değer belirlemek hemen hemen imkânsız olsa da 19 yaşın üzerindeki erkeklerin günde ortalama 3,7 L, emzirmeyen kadınların 2,7 L ve hamile veya emziren kadınların ise günde 3–3,8 L suya gereksinim duydukları rapor edilmektedir. Bu gereksinimlerin, bir bölümü doğrudan su tüketimi ile karşılanırken bir kısmı da gün boyunca tüketilen yiyecek ve diğer içeceklerden elde karşılanabilmektedir. Su insan vücudundaki her hücrede çok önemli bir bileşen olduğu için, canlılar için en temel yapı malzemesi olarak görülmektedir (J'équier, & Constant, 2010).

Tüm bu rakamlar göstermektedir ki, su insanların sağlıklı bir yaşam sürdürebilmesi için gereken en temel bileşendir. Vücudumuzdaki birçok temel organının faaliyetlerini doğru ve sağlıklı bir şekilde devam ettirebilmesi su sayesinde mümkün olmaktadır. Örneğin, tükürük önemli miktarda su içerir su vücudumuzdaki tükürük üretimine yardımcı olur. Tükürük, yemeklerin sindirimine yardımcı olan elektrolitler, mukus ve enzimler içerir. Sıcak bir ortamda vücut ısını korumak ve yorucu efor sırasında terlemek, susuz kalmayı gerektirir. Su vücudumuzda yağlayıcı ve sıcaklık düzenleyici görevi görür. Su kilo vermeye, cildin parlaklığına, canlılığına, kan oksijen dolaşımının iyileşmesine, hastalıkların önlenmesine ve terleme, idrar ve dışkı yoluyla atıkların atılmasına yardımcı olur.

Diğer taraftan su, yemek pişirme, temizlik, tarım ve imalat da dâhil olmak üzere birçok çeşitli yaşamsal faaliyetler içinde kullanılmaktadır. Dolayısıyla açık bir şekilde görülmektedir ki, su, insan vücudunun ve yaşamı için en temel ve en çok işlevli bileşenidir (J'équier, & Constant, 2010). Su, tüm canlılar için yaşamsal faaliyetlerin devam ettirebilmeleri için en temel gereksinimdir. Günümüz modern insanları su döngüsü ile yaşam döngüsünün ayrılmaz bir şekilde birbirleri bağlantılı olduğu gerçeğini genellikle göz ardı etmektedirler. Ancak, artan sanayileşmenin bir sonucu olarak çok çeşitli boyalar, organik çözücüler, petrol ürünleri, ağır metaller, çeşitli kimyasallar ve katı atıklar alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Bu atıklar suların kirlenmesine, ekosistemin bozulmasına ve dolayısıyla da çeşitli hastalıkların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu sorunun temelinde, endüstriyel faaliyetler sonucu açığa çıkan atıksuların etkili bir şekilde arıtılmadan alıcı ortamlara verilmesinden bulunmaktadır. Bu nedenle ekosistemi korumak ve aynı zamanda da insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri minimize edebilmek için atıksuların arıtılması büyük önem arz etmektedir. Son yıllarda, atıksuların arıtımında en fazla ilgi gören proseslerin başında fotokatalitik oksidasyon süreçleri gelmektedir.

Fotokatalitik aktiviteye sahip olan metallere veya metal içeren nanokompozitlere, yarı iletken nanokompozitlere veya polimerlere, grafen, grafen oksit, MXene gibi 2 boyutlu malzemelerle birleştirildiklerinde, kirleticilerin ışıkla yok edilmesine yönelik fotokatalitik aktivitenin büyük ölçüde arttığı rapor edilmektedir. Özellikle, grafen bazlı fotokatalizörler, olağanüstü fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı atıksu arıtma proseslerinde oldukça fazla ilgi görmektedirler. Grafen bazlı fotokatalizörlerde, yapıya dahil edilen grafen, fotokatalizöre olağanüstü bir elektron iletkenliği, geniş bir ışık absorpsiyon aralığı, geniş bir yüzey alanı ve yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi sağlayarak fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde geliştirmektedirler.

Bu çalışmada, yeni bir fotokatalizörün geliştirilmesi ve fotokatalitik özellikleri araştırılması üzerine araştırmalar yapılacaktır. Bu sayede hem önemli bir çevre probleminin çözümü için alternatif bir metod önerilecektir.

## İKİNCİ BÖLÜM

### Kuramsal Çerçeve ve Alan Yazın Derleme

#### Ferritler ve Genel Özellikleri

Manyetik malzemeler, dış bir manyetik alana maruz bırakıldıklarında mıknatıslanan malzemelerdir. Manyetik malzemeler, keşfedildikleri günden bu yana, sergiledikleri olağanüstü özellikleriyle insanları etkilemektedirler. Bu malzemeler insanoğlu tarafından önceleri sadece yön bulmak için kullandılar (Pullar, 2012). Sahip oldukları manyetik özelliklere bağlı olarak, bu malzemeler dış manyetik alan tarafından çekilmekte veya itilmektedir. Manyetik malzemeler sahip oldukları duyarlılığa bağlı olarak sınıflandırılmaktadırlar. Bu sınıflandırmaya göre manyetik malzemeler, diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik, ferrimanyetik ve anti-ferromanyetik malzemeler olmak üzere beş temel kategoriye ayrılmaktadırlar (Narang, & Pubby, 2021).

Ferritler, ferrimanyetik malzeme grubunun birer üyesi olarak değerlendirilmektedir. Yapılarında bulunmakta olan metal katyonları ve oksijen anyonları kristal kafes içerisinde farklı geometrik konfigürasyonlar oluşturmak için bir araya gelmekte ve düzenlenmektedirler (Pardavi-Horvath, 2000). Ferritler hem elektriksel olarak iletken özellikler sergilerken aynı zamanda da manyetik olarak da ferrimanyetik davranış sergileyebilmektedirler (Babu vd., 2017; Narang, & Pubby, 2021). Doğada doğal olarak bulunabilmekle beraber çok çeşitli örneklerinin çeşitli kimyasal yöntemlerle sentezlenebilmekte olduğu bilinmektedir. Ferrit bileşikleri kimyasal olarak ilk kez Tokyo Teknoloji, Enstitüsü'nden Yogoro Kato ve Takeshi Takei tarafından 1930 yılında sentezlenmişlerdir (Narang, & Pubby, 2021). Kimyasal ve mekanik açıdan oldukça kararlı bir yapıya sahip olan bu malzemeler, günümüzde geliştirilen yeni sentez yöntemleri sayesinde çok çeşitli özellikler sahip olarak üretilmektedirler. Bu malzemeler sahip oldukları sıradışı özellikler sayesinde, birçok yeni ileri teknolojik uygulamada kullanım alanı bulmaktadırlar. Bu uygulamalardan bazıları kalıcı mıknatıslar, transformatör çekirdekleri, anten çubukları, bellek yongaları, dönüştürücüler, etkinleştiriciler, manyetik kaydediciler, bilgisayar bileşenleri, ilaç dağıtım sistemleri ve mikrodalga cihazları olarak verilebilir (Sousa vd., 2001). Bu malzemelerin oldukça geniş bir alanda endüstriyel amaçlarla kullanılabilir olmaları, kapsamı, malzeme bilimi üzerinde çalışma yapmakta olan araştırmacılarının ilgisini çekmektedir. Her geçen gün ferritlerin özelliklerini daha da geliştirmek üzerine yapılan birçok yeni araştırma makalesi yayınlanmaktadır.

Bu günlerde mikrodalga teknolojisi, daha yüksek bant genişlikleri ve daha yüksek

frekanslara taşınmaktadır. Teknolojinin hızına ayak uydurabilmek için, malzeme bilimi ve mühendisliği yeni ve uygulanabilir yeni seçenekler ortaya koymak zorundadır. Bu açıdan, Ferritler sahip oldukları sıradışı elektriksel, manyetik ve kimyasal özellikler nedeniyle, tüm bu yeni nesil mikrodalga uygulamaları için en iyi çözüm alternatifi olarak değerlendirilmektedirler (Pardavi-Horvath, 2000).

Oldukça yüksek özgül dirençleri, güçlü manyetik özellikleri ve bu manyetik özelliklerin uyarlanması esneklikleri, üretimlerinin kolay ve nispeten düşük maliyetli olması gibi önemli üstünlükleri bu malzemeleri, gerek teknik gerekse de fiyat ve performans değerlendirmeleri açısından bu malzemeleri neredeyse rakipsiz bir hale getirmektedir.

Ferritler, kristal yapılarına göre genel olarak dört ayrı gruba ayrılmaktadırlar. Bu kategoriler; garnet türü ferritler, orto-ferritler, hekza ferritler ve spinel ferritlerdir. Garnet türü ferritler, “sert manyetik” özelliklere sahip bir ferrit sınıfıdır ve genel kimyasal formülleri  $R_3(Fe_5O_{12})$  şeklinde olup, burada R nadir toprak elementlerini simgelemektedir. Garnet türü ferritler, üç tür farklı kristalografik bölgeye sahiptirler. Bu bölgeler tetrahedral, oktahedral ve dodekahedral bölgelerdir. Yttrium garnet, garnetlerin en yaygın örneğidir (Tolani, Golhar, & Rewatkar, 2019).

Orto-ferritler, ortorombik bir kristal yapıya ve Pbnm uzay grubuna sahiptir. Bu ferritlerin kimyasal formülü  $RFeO_3$  olup burada, R, nadir toprak elementlerini nitelemektedir. Orto-ferritler genellikle zayıf ferromanyetik malzemelerdir.  $LaFeO_3$  ve  $DyFeO_3$  ortoferritlerin en yaygın örnekleridir (Tolani vd., 2019).

Heksa ferritler, kimyasal formülü  $MFe_{12}O_{19}$  şeklinde olan ferritlerdir. Burada M baryum, stronsiyum, kalsiyum veya kurşun gibi bir metali simgelemektedir. Heksa-ferritlerde tetrahedral ve oktahedral olmak üzere iki tür kristalografik bölge vardır. Heksa-ferritler karmaşık bir kristal yapıya sahiptirler. Bu ferritler manyetik olarak sert manyetik malzemelerdir (Narang, & Pubby, 2021).

Dördüncüsü, en önemli ferrit kategorisi olan spinel ferritlerdir. “Spinel” terimi, kübik yapı için kullanılan bir teknik terimdir. Spinel yapı malzemelerin genel kimyasal formülleri  $AB_2O_4$  şeklindedir (Jalaiah, & Vijaya Babu, 2017). Burada, A iki değerlikli katyonu ve B ise üç değerlikli bir katyonu temsil etmektedir. Bu formülde, B sitesine üç değerlikli katyon olarak demir ( $Fe^{+3}$ ) geldiğinde, elde edilen spinel malzemeler, genel olarak spinel ferritler olarak adlandırılmaktadır. Bu tanıma göre, spinel ferritlerin genel formülü  $AFe_2O_4$  olarak tanımlanabilmektedir (Atiq vd., 2017; Ditta vd., 2017; Jalaiah, & Vijaya Babu, 2017).

Bu formülde A sitesine iki değerlikli bir katyon olarak nikel, çinko, kobalt, mangan, magnezyum, bakır kadmiyum veya bunların kombinasyonları vb. gibi bir metal gelebilmektedir.

Bu ferritler isimlerini doğada doğal olarak oluşan bir mineral olan  $MgAl_2O_4$  ile yapısal olarak benzerliğine dayanarak 'spinel' olarak adlandırılmaktadır. Bu ferritler ayrıca ferrosipinel veya kübik ferritler olarak da adlandırılmaktadırlar. Bu malzemelerin doğal halleri genellikle yarı iletken davranışlar sergilemektedirler (Ditta vd., 2017; Jalaiah, & Vijaya Babu, 2017).

Spinel ferritler, yüksek doygunluk manyetizasyonu, büyük manyetokristal anizotropi, düşük koersif kuvvet (Heiba, Mohamed, Hamdeh, & Ahmed, 2015), düşük eddy akımı kayıpları, yüksek Curie sıcaklığı ve mekanik sertlik (Ghasemi, & Mousavinia, 2014), gibi birçok önemli özelliğinden ötürü malzeme bilimi araştırmacıları tarafından büyük ilgi görmektedirler. Spinel ferritler, güçlü manyetik özellikleri ve yüksek elektriksel dirençleri sayesinde mikrodalga absorblama sistemlerinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Xie vd., 2007). Spinel ferritler 3–30 GHz gibi nispeten yüksek frekans aralığındaki uygulamalarda dahi kullanım alanı bulabilmektedirler. (Pardavi-Horvath, 2000) Ayrıca bu malzemeler, yüksek termodinamik kararlılık, yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek korozyon direnci gibi özelliklere sahiptirler. Bu sayede bu malzemeler, metalurjik süreçlerde ve/veya yüksek sıcaklık içeren diğer birçok uygulamada kullanılabilirler. (Olsen, & Thonstad, 1999; Berchmans, Selvan, & Augustin, 2004) Uygulama tasarımcıları heksoferritlere kıyasla spinel ferritleri kullanmayı çok daha fazla tercih etmektedirler (Stergiou, 2016). Çünkü spinel ferritler ve hekso ferritler arasında bir karşılaştırma yapıldığında, heksoferrit türlerinin kompleks kristal yapıları ve kimyasal kompozisyonlarından dolayı spinel türlerine oranla termal ve kimyasal açıdan daha az kararlı (stabil) bir yapıya sahip oldukları söylenebilir. Ayrıca, heksoferrit malzemelerin saf olarak üretimi, zor ve kompleks süreç modifikasyonları, çoklu öğütme ve sinterleme döngüleri gibi işlemler içerdiğinden zaman alıcı, maliyetli ve her zaman başarılı olmayabilen bir takım prosedürler içerebilmektedir. Dolayısıyla bu durum da bu malzemelerin spinel ferritlere göre tercih edilebilirliklerini önemli derecede sınırlandırmaktadır.

Bir spinel ferritin yapısında farklı değerliklere sahip iki farklı katyon (+2 ve +3) bulunduğundan, kristal üzerinde iki tip kristalografik bölge bulunmaktadır. Bu bölgelerden ilki, dört oksijen iyonu ile çevrili bir dört yüzlü olan tetrahedral “A” bölgesi iken diğeri, altı oksijen iyonu ile çevrili olan oktahedral “B” bölgesidir. Buna göre, bir spinel birim hücresinde toplamda 8 adet A-sitesi ve 16 adet de B-sitesi bulunmaktadır. Bu iyonlardan tetrahedral sitelerde bulunanlar “ağ oluşturmalar” (network formers) olarak bilinirken, oktahedral sitelerde bulunanlar “ağ değiştiricileri” (network modifiers) olarak tanımlanmaktadır (Rodrigues vd., 2015). Bu şekilde bir kristal yapı, spinel ferritlere benzersiz elektromanyetik özellikler kazandırmaktadır (Aakash, Choubey, & Mukherjee, 2016; Yan, & Luo, 2017).

İki katyonik bölgedeki, iki değerlikli metal iyonlarının ve üç değerlikli demir iyonlarının

yapı üzerindeki dağılım ve yerleşimlerine göre spinel ferritler, genel olarak iki ayrı kategoriye ayrılmaktadır (Pardavi-Horvath, 2000). Buna göre, bu kategorilerden ilki normal spinel ferritler olarak anılırken diğer grup ters (inverse) spinel ferritler olarak anılmaktadır. Normal spinel ferritler, bir birim hücresinde toplam 8 adet A sitesinin tümünde iki değerlikli metal katyonunu bulundururken toplam 16 adet B sitelerinin tümünde 3 değerlikli  $Fe^{+3}$  iyonu bulunan ferritlerdir. En yaygın örnekleri çinko ferrit ( $ZnFe_2O_4$ ) ve kadmiyum ferrit ( $CdFe_2O_4$ )'tir.

Ters spinel ferritler ise bir birim hücrede bulunan 8 adet A sitesinin tümünde üç değerlikli demir iyonu bulunan ve toplam 16 adet olan B sitelerinden 8 tanesinde yine üç değerlikli demir iyonu bulundururken kalan 8 adet B sitesinde iki değerlikli metal katyonu bulunduran spinel ferritlerdir. En yaygın karşılaşılan örnekleri nikel ferrit ( $NiFe_2O_4$ ) ve kobalt ferrit ( $CoFe_2O_4$ )'tir. Ayrıca yapılarında çinko ve nikelin bir arada bulunduğu kompleks ferritlerde (Ni-Zn) ters spinel yapı oluşturmaktadırlar.

İki değerlikli katyon olarak nikel (Ni) içeren spinel ferritler nikel ferrit olarak adlandırılmaktadır. Nikel ferrit, direnci  $109 \Omega$ 'den büyük olan elektriksel olarak oldukça dirençli bir malzemedir. Nikel ferrit ters spinel ferritler grubunun bir üyesidir. Nikel ferritin kristal örgüsündeki 8 tetrahedral boşlukta (A-siteleri)  $Fe^{+3}$  iyonları tarafından ve 16 oktahedral boşlukta (B-siteleri) eşit oranda  $Fe^{+3}$  ve  $Ni^{+2}$  iyonları bulunmaktadır. Saf nikel ferritler için inversiyon derecesi 1'dir. Nikel ferritler, yüksek elektrik direnci, düşük zorlayıcılık (koersif kuvvet), orta seviyede bir doygunluk manyetizasyonu ve düşük histerezis kayıpları nedeniyle yumuşak ferritler sınıfına girer (Grigorova vd., 1998; Ishaque vd., 2010). Bu yumuşak manyetik malzemeler ayrıca yüksek frekansta yüksek geçirgenlik, yüksek mekanik sertlik, elektrokimyasal kararlılık, makul maliyet ve düşük dielektrik ve eddy (girdap) akımı kayıpları gibi önemli avantajlara da sahiptir (Ishino, & Narumiya, 1987; Ditta vd., 2017) Tüm bu özelliklerinden dolayı, nikel ferritler katalizörler (Ramankutty, & Sugunan, 2001; Rawat, Rana, Srivastava, & Misra, 2007), sirkülatörler (Belavi vd., 2012), bilgisayar bellekleri (Chavan vd., 2017; Dhaou vd., 2017), elektrikli cihazlar (Mathe, & Kamble, 2013), elektrometalurjik uygulamalar özellikle alüminyum Hall-Heroult süreci (Olsen, & Thonstad, 1999; Berchmans vd., 2004), enerji süper kapasitörde depolama, biyoteknoloji (Rawat vd., 2007; Misra, 2010), ferro-sıvılar (Sousa vd., 2001), gaz sensörler (Chen, Dai, Shen, & Bai, 2010), yüksek yoğunluklu bilgi depolama (Köseoğlu vd., 2009; Maaz vd., 2009; Shanmugavel vd., 2015; Akhtar vd., 2017; Ali vd., 2017), yüksek kalite filtreler, izolatörler, kalıcı mıknatıslar (Rajarajan, & Saravanan, 2015), indüktörler, AC/DC dönüştürücüler, elektromanyetik gürültü bastırıcılar (Ghodake vd., 2016), faz kaydırıcılar (Chavan vd., 2017), yüksek frekanslı transformatörler (Dhaou vd., 2017), endüksiyonlu ısıtma (Gao vd., 2013), internet (Liu vd., 2017), mikrodalga cihazları (Ashiq vd., 2009), manyetik dolgu maddeleri (Sözeri vd.,

2016), manyetik kayıt ortamları (Jung, & Kang, 2009; Hussain vd., 2012), manyetik sıvılar (Huo, & Wei, 2009), manyetik rezonans görüntüleme (Chen vd., 2017), manyetik sensörler (Jia, & Misra, 2011), manyeto-direnç kafaları (Pikula vd., 2008; Kambale vd., 2010), manyeto-kalorik soğutma (Chen, & Zhang, 1998), manyetik ayırma (Sozeri vd., 2012), tıpta manyetik ilaç taşıyıcı ve hipertermi ajanı (Ashiq vd., 2009; Seongtae vd., 2009), mikrodalga absorpsiyonu (Gore vd., 2015; Pubby vd., 2018; Pubby vd., 2020), çok katmanlı çip indüktörler (Dhaou vd., 2017), güç uygulamaları (Ji vd., 2010), radyo frekansı devreleri (Sinfrônio vd., 2017), telekomünikasyon uygulamaları, transformatör çekirdekleri (Rahman vd., 2014; Hcini vd., 2017), spintronik ve aktüatörler, katı oksit yakıt hücreleri (Liu vd., 2016; Mani, & Soibam, 2017), su arıtma yöntemler (Rana vd., 2005) ve çok daha fazla uygulamada geniş uygulama yelpazesi ile başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu kadar geniş bir uygulama yelpazesine sahip olmalarından dolayı, spinel nikel ferritler, uzun yıllar boyunca araştırmalarını ferritler üzerine yoğunlaştıran çok sayıdaki bilim adamının odak noktası olarak kalmıştır.

### **Nikel ferrit.**

Farklı uygulamalar için nikel ferritlerin üretimi için farklı sentez teknikleri uygulanmıştır. Literatürde, nikel ferritler, katı hal reaksiyonu (Ajmal, & Maqsood, 2007; Kambale vd., 2010; Melagiriappa vd., 2014; Chavan vd., 2017; Salazar-Tamayo vd., 2019), çift sinterleme kullanan katı hal (Wei vd., 2001; Shaikh vd., 2010; Belavi vd., 2012; Ramesh vd., 2015; Liu vd., 2017), yüksek enerjili bilyalı öğütme (Jovalekić vd., 1995; Shi vd., 2000; Dey vd., 2013), sol-jel (Liu vd., 2005; Hankare vd., 2013; Mathe, & Kamble, 2013), Pechini sol-jel (Gore vd., 2015; Pubby vd., 2018), hidrotermal sentez (Saito, & Takei, 1966; Hu vd., 2004; Aziz vd., 2016; Nikzad vd., 2018), bozunma (Kenfack, & Langbein, 2006), kimyasal birlikte çöktürme (Wolska vd., 1992; Lee vd., 2001; Khan vd., 2012; Dalawai vd., 2014), yanma (Yousefi vd., 2010), mikro emülsiyon (Misra vd., 2003; Ali vd., 2014; Abbas vd., 2017), sono-kimyasal (Shafi vd., 1997), ultra hızlı piro-sentez (Preetham vd., 2016), kimyasal indirgeme (Carta vd., 2008), RF magnetron püskürtme (Solís vd., 2014), plazma ark yöntemi (Wei vd., 2006; Gabal vd., 2014; Safari vd., 2017), sprey pirolizi (Wei vd., 2006), şiddetli plastik deformasyon konsolidasyonu (Ünal vd., 2016), inert gaz yoğunlaşması (Schaefer vd., 1992), elektro-birikim (Erb, 1995) ve oksidatif çökeltme (Sartale, & Lokhande, 2000) gibi çok sayıda farklı metodla üretilebildiği rapor edilmektedir. Katı hal reaksiyon yöntemi, ferrit parçacıklarının yüksek enerjili bilyalı değirmenler vb. öğütücüler kullanılarak hazırlandığı yukarıdan aşağıya doğru üretimi esas alan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım basit, ucuz, daha az zaman alan ve ticari amaçlar için yüksek miktarlarda üretim için kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Ancak uzun öğütme süreleri boyunca, malzemelerde öğütme sistemlerindeki aşınmalardan kaynaklanan safsızlıklardan dolayı üretilen malzemenin kirlenme olasılığı vardır. Sol-jel yöntemi,

metal alkoksit çözeltisinin jel üretmek için hidroliz ve yoğunlaşma polimerizasyon reaksiyonuna girdiği ıslak kimyasal bir yöntemdir. Proseste elde edilen jel, uçucu safsızlıkları gidermek için ayrıca ısıtılır. Bu yöntem, şekil ve boyut açısından daha iyi bir homojenlik sağlama kimyasal kompozisyonun daha hassas bir biçimde kontrol edilebilmesi ve nispeten düşük sıcaklıklarda dar bir parçacık boyutu dağılımı sağlama gibi önemli avantajları nedeniyle spinel ferritleri yüksek bir kalite ile üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi de birlikte çökeltme yöntemidir. Bu yöntem ile spinel ferritler, nispeten daha kısa sürelerde büyük miktarlarda üretilebilmektedir. Birlikte çöktürme yöntemi, alkali ortamda metal tuzlarının bir araya getirilmesi ile elde edilen karışımların sürekli ve etkili bir şekilde karıştırılmasını içerir. Fakat proses ile spinel ferritlerin yüksek saflıkta üretilebilmesi için pH'ın proses süresince dikkatli bir şekilde izlenmesi gerekmektedir. Mikro emülsiyon yöntemi, yüzey aktif maddeler kullanılarak termodinamik olarak stabilize edilmiş, nispeten karışmayan iki sıvının birbiri ile karıştırılmasını içerir. Sentez sırasında kullanılan yüzey aktif maddelerin birkaç döngüde tekrar tekrar kullanılmasına izin verdiğinden çevre dostu bir metod olarak değerlendirilmektedir.

Günümüzde, çeşitli ticari kullanım amaçları ve diğer özel uygulamalar için kullanıcılardan gelen taleplere göre, bilim adamları yenilikçi, basit, hızlı, daha çevreci, daha yüksek verimli, daha düşük maliyetli yeni metodların geliştirilmesi üzerine araştırma geliştirme çalışmalarına devam etmektedirler.

Spinel nikel ferritler hakkındaki ilk yayın Hastings ve Corliss tarafından 1953'te yayınlanmıştır (Hastings, & Corliss, 1953) 1961'den 1990'lara kadar, bu ferritler araştırmacılar ve bilim adamları arasında pek popüler değildi. Ancak 1990'lardan sonra araştırmacıların spinel nikel ferritlere olan ilgisi artmaya başlamıştır. Son dönemlerde ortaya çıkan, manyetik ayırma, atık su arıtma, ferro-sıvılar, katalizörler, gaz sensörleri, ilaç hedefleme, enerji depolama, mikrodalga absorpsiyonu, anten üretimi vb. gibi yeni uygulama alanları nikel ferritlere olan ilginin daha da artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle gerek sentez yöntemleri gerekse de yeni uygulama alanlarının geliştirilmesini hedefleyen araştırmaların sayısı hergeçen gün hızla artmaktadır.

## **Su Kirliliği**

Su vücudumuzdaki her bir hücre için gerekli ve temel bir gereksinimdir. Ancak yaşadığımız yüzyılda, Dünya'mızın sahip olduğu su kaynakları kentleşme, sanayileşme ve küreselleşme gibi faktörlerin etkisi ile her geçen gün daha fazla kirlenmektedir. Nehirler, göller, akarsular, yeraltı su kütleleri, denizler ve okyanuslar gibi su kütlelerinde bulunan suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik niteliklerinde meydana gelen değişikliklere genel olarak "su kirliliği" denir. Birçok atıksuyun yaklaşık olarak %99,9 oranında su ve sadece %0,1 istenmeyen kirletici maddeler

içerdiği bilinmektedir. Fakat bu çok küçük miktarlardaki kirlilik bile insan sağlığı çevre üzerinde çok zararlı etkilerin ortaya çıkmasına neden olabilmektedir. Su kirliliği başlıca evsel (kanalizasyon), çöp ve katı atıklar veya endüstriyel sıvı atıklardan kaynaklanabilmektedir. Sularda bulunan kirleticiler, organik kirleticiler (boyalar, hidrokarbonlar), inorganik kirleticiler (ağır metaller) ve biyolojik kirleticiler (mikroorganizmalar) olmak üzere genel olarak üç başlık altında incelenmektedir. Evsel atıksular ve kanalizasyon sistemleri, petrol sızıntıları, tarımsal faaliyetler, denizlere atılan çöpler, küresel ısınma, çeşitli kaynaklardan salınan radyoaktif atıklar, endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan fabrika atıkları ve su kütlelerine boşaltılan hayvan atıkları gibi etkenler büyük miktarlardaki su kütlelerinin kirlenmesine ve/veya kullanılamaz gelmesine neden olmaktadır (Anna 2020).

Artan insan nüfusu ve sürekli değişen tüketim alışkanlıkları sanayi ve üretim faaliyetlerinin hem çeşitlenmesini hem de artmasını beraberinde getirmektedir. Artan endüstriyel faaliyetler ise, çok çeşitli boyalar, organik çözücüler, petrol ürünleri, ağır metaller, kimyasallar ve patojenler içeren oldukça fazla miktarlarda katı ve sıvı atıkların oluşmasına ve önemli bir hava kirliliğine neden olmaktadır. Tüm bu atıklar canlı hayatını ve çevreyi olumsuz bir şekilde etkilemektedir (Inyinbor vd., 2018; Huang, & Xia, 2001).

Su kirliliğine neden olan bir diğer önemli faktör ise tarımsal sulamadır. Tarımsal atıklar Dünya'daki suyun hemen hemen %70'lik kısmını kirletmektedir. Gereksiz ve aşırı miktarda kullanılan kimyasal gübreler ve zirai ilaçlar, tarımsal ürünlere zarar vermenin yanında önemli bir su kirleticisine dönüşmektedirler. Toprağın yüzeyine aşırı miktarda püskürtülerek kullanılan gübre ve pestisitler yağmur suları tarafından akarsulara, göllere ve nehirlerle taşınmaktadır. Yine sulama ya da yağmur gibi etkenlerle toprağa nüfuz ederek yeraltında bulunan su kütlelerine taşınarak ciddi bir su kirliliği yaratmaktadırlar. Endüstriyel faaliyetler de su kirliliğine neden olan en önemli faktörlerden birisidir. Günümüzde çeşitli fabrikalardan, çok çeşitli atık sular herhangi bir arıtım sürecine tabi tutulmadan doğrudan alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Bu atıksulardaki kirleticilerin türü ve miktarı endüstriye göre değişkenlik göstermektedir. Çeşitli endüstrilerden salınan atıksularda bulunan bazı kirleticilerin türleri Tablo 1'de özet halinde sunulmuştur.

Petrol sızıntıları ve radyoaktif atıklarda önemli su kirleticilerdir. Petrol sızıntıları okyanus kirliliğinin başlıca nedenidir. Petrol ürünlerinin gemilerde taşınması sırasında benzin ve motorin gibi petrol ürünlerinin okyanusa sızması sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. Bu gibi durumlarda yüzeydeki atık madde temizlense bile, artık yağlar zamanla pul ve çamur şeklinde su yüzeyinde birikir. Bu durumda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) değerleri yükselmektedir. Ayrıca nükleer santrallerde kullanılan radyoaktif elementler okyanuslara veya yeryüzündeki özel alanlara deşarj edilmektedir. Sonuç olarak, radyoaktif atıklar su ile temas etmesi

halinde radyasyon suya karışmakta ve bu radyasyon insanlarda sağlık sorunlarına, hatta kansere neden olabilmektedir. Ancak tehlike düzeyi radyasyon miktarına ve maruz kalma süresine bağlı olarak farklılık göstermektedir (EPA Raporu, 2016).

Sular, suyun pH seviyesini etkileyen çeşitli nedenlerle de kirlenebilmektedir. Hindistan Standartlar Enstitüsü (ISI), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Ulusal Geçiş Birincil İçme Suyu Standartları (NIPDWS), içme suyunun pH değerinin 6 ile 9 arasında olmasını tavsiye etmektedir (Turkar vd., 2011).

Sudaki organik kirleticiler çok çeşitli kimyasal yapılara sahip olabilmektedirler. Bu kirleticiler, genellikle boyalar, fenolik bileşikler, yüzey aktif maddeler, organo halojenürler, hidrokarbonlar ve plastikleştiriciler olarak sınıflandırılabilirler. Kimyasal olarak kararlı, zehirli, hatta kanserojen ve suda parçalanması zor olan bu organik kirleticiler büyük sağlık sorunlarına sebep olma potansiyeline sahiptirler.

Boyalar, bir maddeye renk vermek veya var olan rengini değiştirmek için kullanılan doğal veya sentetik bileşiklerdir. Boyalar yapılarında çoğunlukla benzidin ve naftalin gibi kanserojen özellikleri olan kimyasal yapıları içermektedirler. Çeşitli ticari amaçlar için kullanılmakta olan 100.000'den fazla boya türünün olduğu tahmin edilmektedir. Boyalar genellikle tekstil, matbaa, kağıt, kauçuk, boya, plastik, kozmetik, ilaç, deri ve gıda sektörlerinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadırlar ve bu boyaların bir kısmı atıksular şeklinde alıcı ortamlara deşarj edilmektedir (Ren vd., 2021). Tekstil endüstrisinde, uygulanmakta olan boyama işleminin verimsizliği nedeniyle, boyama işlemleri esnasında her yıl yaklaşık 200.000 tona kadar boyarmadde atık sulara karışarak kaybedilmektedir. Karmaşık ve kimyasal açıdan oldukça kararlı yapıları nedeniyle birçok boyanın rengini gidermek zordur (Robinson vd., 2001). Özellikle tekstil endüstrisinde yoğun kullanılmakta olan Rodamin B (RhB), Metil Turuncu (MO) ve Metilen Mavisi (MB) gibi boyaların çoğu suda oldukça iyi çözünen ve biyolojik olarak parçalanamayan bir yapıya sahiptirler. Bu boyalar atıksular vasıtasıyla akarsulara ve göllere ulaştıklarında çevre açısından önemli tehdit oluşturmalar.

Sonuç olarak, boyalar çevresel açıdan önemli ve mutlaka giderilmesi gereken organik kirleticilerdir. Az miktardaki bir boya bile hayvanlar, insanlar ve diğer biyolojik sistemler için oldukça zararlı etkilere sebep olabilir ve güneş ışığının suya geçişini engelleyerek su bitkilerine ve diğer su canlılarına da zarar verebilir (Santhanam vd., 2013). Bu nedenle, boyaların atık sulardan uzaklaştırılması çevre için çok önemli bir problem hale gelmiştir. Rodamin B (RhB), Metil Turuncu (MO), Metilen Mavisi (MB) vb. gibi boyalar Azo boyalar olarak adlandırılan bir gruba dahil edilmektedirler. Azo boyalar, sentetik organik boyaların en büyük grubudur. Azo boyalar suda iyi çözünür, biyolojik olarak parçalanamazlar ve çevre açısından önemli potansiyel

tehdittirler. Hali hazırda kalan veya varolan temiz suları korumak ve su kütleleri üzerinde daha fazla stres oluşmasını önlemek için boya içeren atıksular alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce mutlaka etkili bir şekilde arıtım sürecine tabi tutulmalıdır.

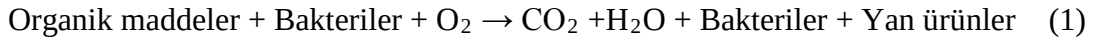
### **Atıksu arıtımı.**

21. yüzyılda Dünya nüfusu artan ortalama insan ömrü, gelişen tıp teknikleri vb etkilerle hızlı bir artış göstermiştir. Bu artış beraberinde hem daha fazla temiz su kullanımını hem de daha fazla atık su oluşumu problemlerini beraberinde getirmektedir. Gelecek dönemlerde, su kıtlığı yaşanmaması için herhangi bir nedenle kirlenmiş bulunan suların etkili bir şekilde arıtılarak tekrar kullanılabilir hale getirilmeleri büyük önem arz etmektedir.

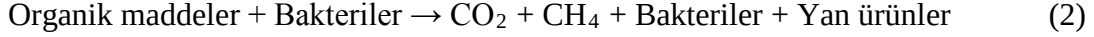
Atıksu arıtımı, belirli bir atık sudan organik, inorganik ve biyolojik kirleticilerin uzaklaştırılması işlemidir. Hâlihazırda var olan su kaynaklarımızı korumak veya temiz ve içilebilir su elde edebilmek için sularda bulunan kirleticilerin mutlaka giderilmeleri gerekmektedir. Arıtma süreçlerinden geçirilerek arıtılan suların, insan ve çevre sağlığı açısından bir tehdit oluşturabilecek tüm kirleticilerden arındırılmış olması beklenmektedir. Bu amaçla birçok farklı atıksu arıtım yöntemi geliştirilmiştir. Günümüzde araştırmacılar hem bilinen yöntemlerin etkinliklerinin artırılması için bu yöntemlerin daha da geliştirilmesi hem de yeni metodların geliştirilmesi üzerine bilimsel çalışmalar yürütmektedirler (Turkar vd., 2011). Atıksu arıtma yöntemleri biyolojik arıtım yöntemleri, fiziksel arıtım yöntemleri ve kimyasal arıtım yöntemleri olmak üzere üç ayrı başlık altında sınıflandırılmaktadırlar.

### ***Biyolojik atıksu arıtma yöntemleri.***

Atık sularda bulunan organik maddelerin ayrıştırılarak daha zararsız parçacıklara indirgenmesi için çeşitli mikroorganizmaların (mantarlar, bakteriler, mayalar ve algler) ve biyolojik süreçlerin kullanılmasına dayanan arıtım yöntemleri “biyolojik atıksu arıtım yöntemleri” olarak adlandırılmaktadır. Biyolojik atıksu arıtım proseslerinde, sularda bulunan organik kirleticiler mikroorganizmalar vasıtasıyla uzaklaştırılır ve bu kirleticiler su, karbondioksit veya diğer kimyasallara dönüştürülmektedir. Biyolojik atıksu arıtım prosesleri, ortamdaki oksijen mevcudiyetine bağlı olarak aerobik ve anaerobik prosesler olmak üzere iki ayrı başlık altında incelenmektedir. Atıksuda yeterli düzeyde çözünmüş oksijen bulunması halinde, aerobik süreç gerçekleşir. Organik maddelerin aerobik parçalanmasında bakteriler etkili olmaktadır. Biyolojik oksidasyon etkinliğinin hızı, oksijenin miktarı, sıcaklık, alıkonma süresi ve bakteri aktivitesi ile belirlenir.



Arıtılacak olan atıksuda yeterli düzeyde oksijen olmadığında Anaerobik proses meydana gelir. Bu süreçte bakteriler, kirletici organik maddeyi azot, kükürt ve karbon bazlı daha basit organik maddelere ayrıştırmaktadırlar.



Bununla birlikte atıksu arıtım prosesleri, atıksulardaki rengin tamamen giderilememesi, uygulama için geniş bir alana ihtiyaç duyulması ve uzun arıtım süresi gibi önemli dezavantajlara sahiptirler (Mouni, & Rajnarayan, 2021).

### ***Fiziksel atıksu arıtma yöntemleri.***

Fiziksel arıtım yöntemleri, yerçekimi gibi fiziksel kuvvetleri esas alarak atık sudaki kirleticileri gidermeyi hedefleyen arıtım yöntemlerini kapsamaktadır. Sedimentasyon, eleme, filtrasyon, flotasyon, flokülasyon ve havalandırma gibi yöntemler yaygın kullanılan fiziksel arıtım yöntemleridir. Bu yöntemlerde genellikle herhangi bir ilave kimyasal kullanımına gerek duyulmamaktadır.

#### ***Sedimentasyon.***

Sedimentasyon, atık sudaki çözünmeyen katı parçacıkları yerçekimi kullanarak ayırmayı esas alan ve yaygın kullanılan bir arıtım yöntemidir. Bu yöntemde, kontamine su çökeltme tankına alınarak uzun bir süre hareketsiz bir şekilde bekletildiğinde, içerisindeki katı parçacıklar dibe çökmektedir. Çamur ve temiz su daha sonra kolayca birbirinden ayrıştırılabilmektedir. Sedimentasyon tankının tipi ayırma prosedürünü belirler. Sedimentasyon tankları, yatay akışlı dikdörtgen, radyal akışlı dairesel ve yukarı akışlı hazne tabanlı olmak üzere çeşitli şekil, boyut ve geometrilere sahip olabilmektedirler. Bu yöntemin en önemli dezavantajları, oldukça büyük bir alana ihtiyaç duyulması, uzun zaman gerektirmesi ve işlem sonunda ikincil bir atık olarak çamur oluşmasıdır (Raouf vd., 2019).

#### ***Eleme.***

Eleme, genellikle atıkların arıtılmasında uygulanan ilk adımdır. Eleme bir ön arıtım yöntemi olarak da değerlendirilmektedir. Bu yöntemde, sisteme giren atıksuda bulunan katı maddeleri tutmak ve büyük kirleticileri uzaklaştırmak için elekler kullanılmaktadır. Kullanılan elekler, birim alana düşen delik sayıları esas alınarak kaba elekler, ince elekler ve mikro elekler olmak üzere üç ayrı sınıfa ayrıştırılmaktadırlar.

Eleme yönteminin dezavantajı, sadece gözle görülebilir büyüklükteki katı maddelerin

sudan ayrıştırılmasını sağlaması ve diğer kirleticilerin gideriminde herhangi bir etkisinin olmamasıdır. Bu açıdan bu işlem verimsiz bir süreç olarak değerlendirilmektedir (Amina, 2017).

#### *Filtrasyon.*

Filtrasyon, büyük miktarlarda kirletici içeren atık sulardaki kirleticileri gidermek için en yaygın uygulanan yöntemlerden birisidir. Bu prosedürde istenmeyen kirleticileri filtrelemek için seçici geçirgen bir membran kullanılmaktadır. Filtrasyon yöntemi, kullanılan membranın ortalama por (gözenek) çapına bağlı olarak filtrasyon, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon olmak üzere dört farklı başlık altında incelenmektedir. Filtreleme yönteminin dezavantajı, yalnızca büyük ve ağır parçacıkların ayrılması için uygun olması, çok fazla enerji gerektirmesi ve sistem bakımının zor olmasıdır (Raouf vd., 2019, Crini, & Lichtfouse, 2019).

#### *Flotasyon (Yüzdürme).*

Bu yöntemde atık suyun içerisinde hava geçirilir ve atısu içerisinde hava kabarcıklarının oluşması sağlanır. Atıksuda bulunan kirleticiler veya istenmeyen partiküller bu hava kabarcıklarına tutunarak yüzeye doğru hareket ederler, bu da partiküllerin sıvı içinde yüzme yeteneğini arttırmaktadır. Yağlar, katı yağlar ve askıda katı maddeler bu yöntemle etkili bir şekilde giderilebilmektedir.

#### *Flokülasyon.*

Flokülasyon yöntemi, atıksuya inorganik flokülantlar (pıhtılaştırıcı-çok değerlikli metallerin tuzları) eklenerek ortamda bulunan kirleticilerin topaklanması ve büyük boyutlu atık kümelerinin oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Endüstriyel kökenli atıksuların arıtımı için de uygundur. Topaklanma kendiliğinden oluşabildiği gibi kimyasal ajanlar yardımıyla da sağlanabilir (Chai vd., 2014). Bu yöntemin en önemli dezavantajları, yüksek miktarda çamur oluşumu sürekli kimyasal ilavesi gerektirmesi ve nispeten uzun zaman gerektirmesidir.

#### *Havalandırma.*

Havalandırma, kanalizasyon ve tarımsal atıklarla karışan su kütlelerinden istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında etkili bir yöntemdir. Göl veya gölet dibinde yeterli miktarda hava bulunmadığında, gerekli hava dışardan pompalama suretiyle gerçekleştirilebilmektedir. Bir püskürtücü, kaskadlar veya plaka havalandırıcılar kullanılarak gerçekleştirilebilen yüzey çalkalaması ile de havalandırma sağlayabilir. Bu işlem, yüzey oksijenini atıksuya aktarırken karbondioksit, metan ve hidrojen sülfür gibi zehirli gazların salınımına neden olabilmektedir. Bu yöntemin dezavantajları, yüksek havalandırma maliyetleri, yüksek enerji gereksinimi, gerektirmesi ve çevreye koku yayılmasına neden olabilmesidir. Fiziksel atıksu arıtım

yöntemlerinin genel dezavantajı, kimyasal kirleticilerin atıksulardan uzaklaştıramaması ve ekipman için daha fazla yere ihtiyaç duyulması, uygun bakım ve yüksek çamur hacmi üretilmesi ve yüksek yatırım maliyeti gerektirmesidir.

### ***Kimyasal atıksu arıtma yöntemleri.***

Kimyasal atıksu arıtımı, atık suya çeşitli reaktiflerin veya destek kimyasalların eklenmesi ile kirleticilerin sudan uzaklaştırıldığı yöntemleri kapsamaktadır.

Suya eklenen bazı kimyasal maddeler sadece sudaki kirlilikleri gidermekle kalmaz aynı zamanda bu kimyasallar suda bakterilerin üremesini engelleyerek suyun temiz kalmasına da destek olmaktadır. Nötralizasyon, ozonlama, çöktürme, adsorpsiyon ve oksidasyon, önemli kimyasal atık su arıtım yöntemleridir.

#### ***Nötralizasyon.***

Nötralizasyon, atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan bir kimyasal arıtım yöntemidir. Bu yöntem, belirli miktarda asit veya alkali kullanarak atık suyun pH seviyesinin nötralize edilmesine dayanmaktadır. Bu yöntemde, atıksuyun pH seviyesini nötralize etmek için sodyum hidroksit (NaOH), sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hidroklorik asit (HCl) ve karbondioksit (CO<sub>2</sub>) gibi nötralize edici kimyasal maddeler kullanılır (pH değeri yaklaşık 7'dir). Nötralizasyon prosesi, atık su arıtma süreçlerinde sadece bir ön basamak olarak da değerlendirilmektedir.

Nötralizasyon, farklı yöntemlerle gerçekleştirilen arıtım süreçlerinde proses verimini etkileyebilme potansiyeline sahiptir. Ayrıca, yüksek asitli veya alkali suların tüketilmesinden kaynaklanan asitlik ve alkalilik gibi sağlık sorunlarını önlemeye yardımcı olmaktadır (Goel vd., 2005). Bu yöntemin dezavantajı, hidroklorik asit veya sülfürik asit ile asitlendirme sırasında atık sudaki sülfat veya klorür miktarının artmasına neden olmasıdır.

#### ***Ozonlama.***

Ozonun atık sularda kimyasal olarak arıtılmasıdır. Ozon, üç oksijen atomu içeren kararsız bir gazdır. Mineral ve organik kirleticileri dezenfekte edebilir ve ayrıştırabilir. Ozonlama atıksu arıtımı, en güçlü antioksidanlardan biri olduğu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı, ozon üretmek için büyük miktarda enerji gerektirmesi ve bakım maliyetlerinin yüksek olmasıdır (Ahn vd., 2002).

#### ***Çöktürme Yöntemi.***

Çöktürme yöntemi, sudaki kirleticileri çözünmeyen katılara dönüştürmek için atıksuya destek kimyasalları ekleyerek suyun arıtılmasını sağlayan bir arıtım yöntemidir. Kirleticilerin

çözünürlüğü bir kimyasal ilavesiyle azaltılır. Daha sonra çökmüş haldeki kirletici maddeler sudan kolaylıkla ayrıştırılabilmektedir. Bu yöntem, sudaki organik ve metal iyonlarını uzaklaştırmak için iyi bir alternatiftir. Bu kimyasal çöktürme yöntemi, florür ve metal giderimi süreçlerinde etkilidir (Rathinamoorthy, & Karthik, 2017).

#### *Adsorpsiyon.*

Adsorpsiyon prosesleri, içme suyu üretimi için yeraltı sularının, atıksuların ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorbsiyon tekniğinde atık sudaki kirletici kimyasallar dasorban olarak adlandırılan bir katı cisim yüzeyine fiziksel veya kimyasal etkileşimlerle bağlanmaktadır. Daha sonra katı partiküller sulu çözeltiden ayrıştırılmakta ve bu sayede sudaki kirleticiler sudan uzaklaştırılmaktadır. Adsorpsiyon prosesinin ekonomik ve teknik açıdan uygulanabilirliği, atıksuyun miktarına, kirleticinin türüne, adsorban malzemenin rejenere edilip edilememesine, adsorban tipine, proses konfigürasyonuna, atık bertarafına ve diğer çalışma koşullarına bağlıdır (Bonilla vd., 2017).

#### *Oksidasyon.*

Oksidasyon yönteminde, atıksudaki kirleticiler bozundurmak için atıksuya kararsız moleküller (oksidanlar) eklenir. Ozon ( $O_3$ ), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ), sodyum hipoklorit ( $NaOCl$ ), klor dioksit ( $ClO_2$ ), klor gazı ( $Cl_2$ ), peroksiasetik asit ( $C_2H_4O_3$ ), saf oksijen ( $O_2$ ), Flor ( $F_2$ ), Brom ( $Br_2$ ) ve Hidroksil radikali ( $\bullet OH$ ) gibi maddeler güçlü oksitleyici ajanlardır. Bu oksidanlar sudaki istenmeyen organizmalar ve/veya organik kirleticileri oksitleyerek parçalanmasına ve çevre açısından daha zararsız maddelere indirgenmesini sağlamaktadırlar. Oksidanlar, ürünlerin biyolojik olarak parçalanabilirliğini arttırmanın yanı sıra atıksudaki koku ve rengi gidermede de oldukça etkilidir. Oksidasyon, siyanür ve sülfür gibi güçlü toksik etkileri olan kirleticilerin gideriminde de oldukça etkili bir yöntemdir.

Kimyasal oksidasyon işlemi diğer arıtma yöntemlerinin verimini arttırmak içinde kullanılabilmektedir (Crini, & Lichtfouse, 2019). Bu işlemin verimliliği önemli oranda oksidanın türüne bağlıdır. Son yıllarda, atıksularda bulunan bazı kirleticilerin bertarafında, klasik oksidasyon proseslerinin yetersiz kalabildiği durumlar söz konusu olabilmektedir.

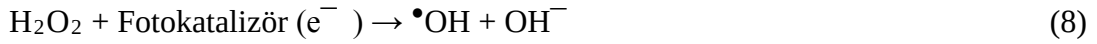
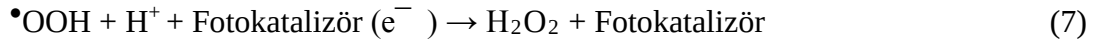
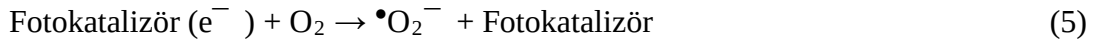
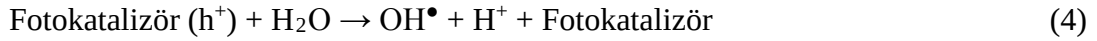
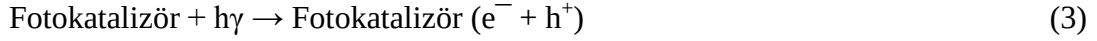
Bu durumda, atıksudaki bu kirleticilerin ayrıştırılması için daha ileri oksidasyon tekniklerinin kullanılması gerekmektedir. Son yıllarda ileri oksidasyon prosesleri (AOP), atık sudaki toksik veya organik kirleticileri bertaraf etmek için umut vadeden bir prosestir.

### *İleri Oksidasyon Prosesi (AOP).*

Gelişmiş oksidasyon prosesi ilk olarak 1980 yılında içme suyunun arıtılmasında kullanılmıştır (Yang, & Renzunzhao, 2015). En iyi atık su arıtma seçeneğini sağlayan kimyasal oksidasyon yöntemidir. UV radyasyonu ile birlikte hidrojen peroksit, ozon ve katalizörden hidroksil radikallerinin ( $\bullet\text{OH}$ ) üretilmesi, ileri oksidasyon işlemlerinin altında yatan öncüdür (Krishnan vd., 2017). Organik kontaminasyonları tamamen parçalamak ve mineralize etmek için bu prosedürde uygun konsantrasyonlarda güçlü hidroksil radikalleri ( $\bullet\text{OH}$ ) veya sülfat ( $\text{SO}_4$ ) radikalleri oluşturulur. Hidroksil veya sülfat radikalleri kısa bir ömre sahip olduklarından, atık su arıtımı için gelişmiş bir oksidasyon tekniği kullanıldığında etkili oksitleyici ajanlardır. Sonuç olarak, radikal dezenfeksiyon nadiren kullanılmaktadır (Devagi vd., 2014). OH radikallerinin oksidasyon potansiyeli diğer oksidantlarla karşılaştırıldığında. OH radikalleri, ortalama olarak 106-109 mol/L.S hız sabiti ile yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir. OH, radikaller çeşitli şekillerde yapılabilir. Işık radyasyonunun varlığı, bu kombinasyona dayalı olarak ileri oksidasyon proseslerini iki kategoride sınıflandırmak için kullanıldı. Fotokimyasal olmayan ve fotokimyasal yaklaşımlar dâhildir (Rain, 2001). Fotokimyasal olmayan teknikte OH radikallerinin üretimi ışık enerjisi kullanımını gerektirmez. Fenton sistemi, yüksek PH seviyelerinde ozonlama, hidrojen peroksit ile ozonlama ve katalizör ile ozonlama dört alt yöntemdir. Fotokimyasal olarak tekniğine göre, ışık enerjisi varlığında OH radikalleri oluşur. UV kaynaklı ozon, UV ile hidrojen peroksit, UV ile hidrojen peroksit ve ozon, Foton-Fenton ve Fenton benzeri sistem ve fotokatalist olmak üzere beş alt yönteme ayrılmıştır (Gomathi vd., 2022). Fotokatalitik oksidasyon, UV kaynaklı ozon ve hidrojen peroksitin sadece birkaç örneğidir.

### ***Fotokatalitik oksidasyonun mekanizması.***

Bir fotokatalitik reaksiyon, kimyasal bir işlemin hızını hızlandırmak için ışık enerjisi ve bir katalizörün birleştirildiği bir reaksiyondur (Rain, 2001). Fotokatalitik yarı iletkenler (metal oksit yarı iletkenler) ışık enerjisini emer ve bir elektron ve delik çifti oluşturmak için foto reaksiyonu içerir. Değerlik bandındaki bir elektron, ışığı emerek yarı iletkenin iletim bandına geçiş yapar (Yang vd. 2015). Su moleküllerinin kırılması için foto-uyarılma aşamasında delikler oluşturulur, bu da hidroksil radikalleri ve hidrojen gazı ile sonuçlanır (Rain, 2001). Bu elektronlar oksijenle reaksiyona girdiğinde süperoksit anyonu oluşur. Hidroksil radikalleri mükemmel antioksidanlar olduklarından fotokatalitik oksidasyon süreçleri yoluyla patojenleri ya da organik kirleticileri ortadan kaldırarak atık suyu mineralize edebilirler (Muthukumar vd., 2018). Şekil 2, fotokatalitik mekanizmayı göstermektedir ve denklem (3-11) temel fotokatalitik süreçleri vermektedir (Gupta vd., 2017; Xi vd., 2017).



Küresel enerji krizi, güneş ışığının sürdürülebilirliği ve yenilenebilirliği nedeniyle organik kirleticilerin fotokatalitik bozunması çekici bir yeşil yol haline geldi (Artem vd., 2017). Bu nedenle, yarı iletkenlere dayalı görünür ışık fotokatalitik sistemlerinin gelişimi son zamanlarda büyük ilgi gördü. Çünkü tüm yarı iletkenler, iletkenler ve yalıtkanlara kıyasla iyi fotokatalizörlerdir. Ek olarak, yarı iletken bazlı malzemeler, ortam sıcaklığında bile ışığın varlığında elektronları iletebilir. Değerlik bandında bu, iletim bandında bir oksitleyici bölge (delik) ve bir indirgeme bölgesi (elektron) üretimine yol açar. Sonuç olarak, organik moleküller oksidatif olarak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi zararsız reaksiyon ürünlerine parçalanır. Çeşitli yarı iletken heteroeklem türleri, çevre temizliği için fotokatalitik uygulamalarda boyaların bozulmasında veya renk gidermede çok önemli bir rol oynar. Yük ayrımı ve elektron deliği kombinasyonu, boya bozunmasında rol oynar. Elektron deliği rekombinasyonunu yavaşlatmak için doping dahil çeşitli teknikler kullanılmıştır (Parul vd., 2020). Ayrıca bu yarı iletken bazlı fotokatalitik sistemler, yarı iletkenlerin faydalı özelliklerini (biyolojik, kimyasal olarak aktif olmayan, fotokatalitik olarak aktif, kullanımı kolay ve fabrikasyon) bir fotokatalizör olarak yerine getirirken, aynı zamanda görünür ışık aktivitesine de sahiptir. Yarı iletkenlerin toplu dopingi, örneğin metaller ve metal olmayanlar gibi fotokatalitik aktiviteyi geliştirmek için en yaygın yaklaşımdır. Metal oksitler veya metal hidroksitlerin yanı sıra soy metaller de katkılanabilir. Özellikle su ve atıksu arıtımında nanomalzemelerin kullanımı oldukça ilgi görmüştür. Doğal kuantum etkileri, yüksek yüzey-hacim oranı ve geniş yüzey alanı nedeniyle nano ölçekli malzemeler, dökme malzemelerden farklı tepki verir (Yaqoob vd., 2020). Fotokatalist parçacıklarının kuantum verimi, katalitik reaksiyon lehine verimli bir şekilde artırılabilir. Fotokatalizörlerde aşağıdaki nano etkiler görülebilir:

*Kuantum Etkileri:* Yarı iletken parçacıkların boyutu belirli bir kritik değere indirildiğinde, iletim bandı ile değerlik bandı arasındaki enerji farkı genişler ve ışık elektronları ve boşlukları daha büyük olur. Enerjiler, oksidasyon-indirgeme kapasitesini artırır.

*Taşıyıcı Difüzyonunun Etkisi:* Foto-indüklenmiş elektronların kristalden yüzeye yayılması için geçen süre ne kadar kısaysa, parçacık boyutu o kadar küçüktür. Bu, fotokatalitik verimliliği artırarak elektron ve delik rekombinasyonu olasılığını en aza indirir.

*Artan Yüzey Alanının Etkisi:* Azalan partikül boyutu ve artan yüzey alanı, daha reaktif yüzeyler açığa çıkararak ve daha fazla substrat adsorpsiyonuna izin vererek fotokatalitik reaktiviteyi artıracaktır (Shi vd., 2015). Ayrıca yarı iletkenlerin elektriksel, mekanik, manyetik, kimyasal ve optik özelliklerini iyileştirmeye yardımcı olur.

Nano fotokatalistlerin, malzemenin yüzeyinde oksitleyici türler üreterek oksidasyon kabiliyetini artırabileceği ve bu da kirli sudan kirleticilerin etkin bir şekilde parçalanmasına yardımcı olduğu gösterilmiştir. Çeşitli nanomalzeme türlerinin organik kirleticileri, inorganik anyonları, mikroorganizmaları ve ağır metalleri başarılı bir şekilde uzaklaştırdığı rapor edilmiştir. Nanomalzemeler, çeşitli araştırmalara göre, su ve atık su arıtımında kullanım için büyük umut vaat ediyor. Sıfır değerlikli metal nanoparçacıklar, metal oksit nanoparçacıklar, karbon nanotüpler (CNT'ler) ve nanokompozitler, yüksek yüzey/hacim oranları ve yüzey alanları nedeniyle su ve atık su arıtımı için en yoğun çalışılan nanomalzemelerdir (Haijiao vd., 2016). Doping'in bir sonucu olarak, yarı iletkenin iletim ve değerlik bantlarında izin verilen elektronik durumlar oluşur. Bu, bu durumlar ve yarı iletken bantları arasındaki elektronik geçişin, banttan banda geçişlere kıyasla daha az enerji gerektirdiği anlamına gelir (Divya vd., 2013). Metal oksit yarı iletkenleri arasında titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ), kalay dioksit ( $\text{SnO}_2$ ), çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ), tungsten dioksit ( $\text{WO}_3$ ), seryum dioksit ( $\text{CeO}_2$ ), kadmiyum sülfür ( $\text{CdS}$ ), demir oksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ve diğerleri bulunur.  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{ZnO}$  katalizörlerinin fotokatalitik aktivitesi diğer katalizörlerden daha yüksektir (Wang vd., 2012). İçinde hem homojen hem de heterojen fotokatalistler vardır. Üstün stabilite, geri dönüştürülebilirlik, yüksek oksitleme gücü, düşük maliyeti, nispeten toksik olmaması ve fotokatalizör ayrımının basitliği nedeniyle, heterojen fotokataliz çoğu durumda homojen fotokatalizden daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Heterojen fotokatalizde titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) en yaygın olarak kullanılan yarı iletken fotokatalizördür. Heterojen bir fotokatalizör olarak  $\text{TiO}_2$ , üstün fotokatalitik üretkenlik, kararlılık ve bant kenarı yeteneklerine sahiptir. Heterojen fotokatalizörlerin sayısız avantajı vardır. Heterojen fotokatalizin homojen fotokatalize göre başlıca avantajları, sıvı bir ortamda kimyasal stabilite, toksik olmaması, düşük maliyet ve katalitik aktivitenin (non-selectivity) seçici olmamasıdır (Tahir vd., 2020).

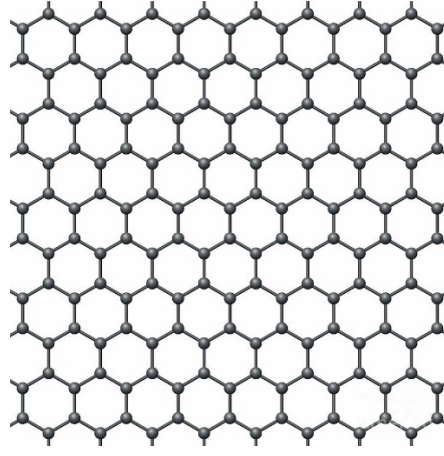
### ***Fotokatalizör Olarak TiO<sub>2</sub>.***

TiO<sub>2</sub>, endüstriyel kullanım için uygun malzemelerden biridir. Sıvı bir ortamda yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir, yüksek verimli katalizör zararsızdır ve ucuzdur. Antik çağda TiO<sub>2</sub> tozu beyaz pigment olarak kullanılmıştır. TiO<sub>2</sub>'nin kimyasal bileşimi %59,93 titanyum ve %40,55 oksijen içerir. Günümüzde suyu parçalayarak hidrojen üretmek için birçok çalışma geliştirilmiştir (Krishnan vd., 2017). Atıksu filtrasyonu için; TiO<sub>2</sub> şu anda en umut verici metal oksittir. 300 nm-400 nm dalga boyuna sahip ultraviyole ışıktaki TiO<sub>2</sub> çok aktif bir fotokatalizördür. UV ışık enerjisi, iletim bandında (CB'de e<sup>-</sup>) elektronlar üreten TiO<sub>2</sub> yüzeyi tarafından emilir ve değerlik bandındaki delikler (VB'de h<sup>+</sup>). İletim bandındaki elektronlar, süperoksit anyonunu oluşturmak için oksijen yüzeyi ile etkileşime girerken, delikler su ile etkileşime girerek hidrojen radikallerini oluşturur. Antibakteriyel bileşimlerde, antiseptiklerde, organik kirleticilerin parçalanmasında ve mikrop öldürmede kullanılacaktır. Yüksek bant aralığı enerjisi ve katalizörün bulamaç olarak eklenmesi durumunda bir ayırma aşamasının gerekliliği gibi birkaç dezavantajı vardır. Uyarlanmış ve optimal katalizör konsantrasyonu, kapsamlı bir araştırmayı gerektirir (Devagi vd., 2014). Grafen ve grafen bazlı hibrit nanoyapılar şu anda yeni nesil nanomalzemeler olarak çok dikkat çekmektedir.

### **Grafen**

Grafen, keşfedilmesinin üzerinden henüz çok kısa bir zaman geçmiş olmasına rağmen, sergilediği sıradışı ve kullanışlı özellikleri ile çok çeşitli amaçlarla kullanılabilme potansiyeline sahip çok önemli bir malzemedir. Bu açıdan bu malzeme son yıllarda çok çeşitli alanlardaki kullanım alanları ile hergeçen gün daha fazla bilim insanının ilgisini çeken ve malzeme bilimi açısından çok umut verici bir nanomalzemedir. Keşfedildiği günden bu yana, grafen destekli katalizörlerin sentezi, yapısı ve kimyası hakkında çok fazla araştırma yapılmıştır. Yapılan bu araştırmaların hemen hemen tümünde, bir nanokatalizörün grafen veya grafen esaslı bir yapıyla desteklendiğinde katalitik aktivitesinde önemli derecede bir artış sağladığı rapor edilmektedir.

Grafen, elmas, grafit ya da kömür gibi karbon'un bir allotropudur. Grafit, farklı komşu karbon atomlarıyla ilişkili üç bağa sahip sp<sup>2</sup> hibritlenmiş karbon atomu katmanlarından oluşan bir nanomalzemedir (Santosh vd., 2020). Bu katmanlar Van Der Waals bağları ile bir arada bulunmaktadır. Bu bağlar çeşitli kimyasal etkilerle birbirinden ayrıştırıldığında tek grafit tabakası elde edilir ve bu yeni malzeme grafendir. Grafenin moleküler formülü C<sub>140</sub>H<sub>42</sub>O<sub>20</sub>'dir. Bir karbon atomu kalınlığı olan yaklaşık 0,335 nm kalınlığında, birbirlerine sıkı bir şekilde bağlanmış petek kristali benzeri bir levhadır. Grafen'in moleküler yapısının temsili görünümü aşağıda Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Grafen'in moleküler yapısının temsili görünümü.

Grafen, karbonun iki boyutlu bir allotropudur ve diğer tüm boyutların yapı taşıdır (Somnath, & Kumar, 2015). Bu grafen, Sıfır boyutlu fullerenlere sarılır, tek boyutlu nanotüplere yuvarlanır ve üç boyutlu grafitte istiflenir (Aungkan vd., 2017). Grafen teorisi ilk olarak 1947'de Kanadalı fizikçi Wallace tarafından ortaya atılmıştır. Ancak Wallace grafenin grafitten ayrıştırılabilmesinin teknik olarak imkânsız olabileceğini düşünüyordu. O üçboyutlu (3D) grafitin elektronik özellikleri üzerine araştırmalara yapıyordu (Geim vd., 2012). Daha sonra 2004 yılında Prof. Andre Geim ve Konstantin Novoselov, bant ve kurşun kalemle grafenin grafitten ayrılabilmesini gösterdiler ve bilim Dünya'sına kazandırdıkları bu yepyeni iki boyutlu malzeme (2D) malzeme sayesinde 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüşlerdir (Kartika vd., 2020). Grafen, fullerenler, nanotüpler ve grafit gibi karbon allotroplarının tümünün temel bileşimidir. Tek tabaka formundaki Grafit, grafenin en saf halidir. Grafenin özellikleri katman sayısına bağlı olarak önemli derecede değişir ve katman sayısına bağlı olarak tek katmanlı grafen ve üç katmanlı grafen gibi isimlerle adlandırılmaktadır.

Grafen'den çok çeşitli nano malzemeler de türetilmektedir. Bu malzemeler arasında, grafen oksitler (GO), indirgenmiş grafen oksitler (rGO), grafen nanoribbonlar (GNR'ler), grafen kuantum noktalar (GQD), grafen nanoplateletler (GNP'ler) gibi maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır (Michio, & Feiyu, 2014). Grafen oksit, içerdiği karbondan daha fazla oksijen içeren tek tabakalı bir malzemedir. Burada karbon ve oksijenin atomik oranı 2 ile 3 arasındadır. Grafen oksit, pul pul dökülme ve oksidasyon yöntemiyle üretilir. Grafen oksitten oluşan ince tabaka suyun geçmesine izin verir ve sudaki zararlı elementlerin ayrılmasına yardımcı olur (Dhand vd. 2013). İndirgenmiş grafen oksit, grafen oksit içindeki oksijen miktarının çeşitli kimyasal yöntemlerle azaltılmasıyla elde edilir. Oksijen seviyesini azaltmak için fotokimyasal, fototermal, mikrodalga veya mikrobiyal yöntemler kullanılabilir. Grafen nanoşeritler, grafen kuantum noktaları ve grafen nanoplateletler, 100 nm'den daha az kalınlığa sahip iki boyutlu nanomalzemelerdir (Somnath, & Kumar, 2015).

Bu iki boyutlu nanomalzemeler, kimyasal bağlanma, kristal fazlar ve bileşime dayalı olarak katmanlı yapılar ve katmanlı olmayan yapılar olarak sınıflandırılır. Katmanlı malzemeler katmanlı çift hidroksitler (LDHS), altıgen bor nitrür (h-BN), katmanlı geçiş metali dikalkojenitler (TMDS), grafen karbon nitrürler (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), 2D metal-organik çerçeve işleri (MOF), metal oksitler, MXen'ler ve siyah fosfordur. Bu katmanlı malzemeler, katmandan katmana yığınlar arasındaki zayıf van der Waals etkileşimi ve yüzey atomlarının güçlü kimyasal bağları nedeniyle oluşur. Katmanlı olmayan malzemeler 2D metaller, metal kalkojenitler, polimerler ve organik-inorganik perovskitlerdir. Kolayca etkilenen ve farklı kristal yapılar oluşturmanın yolunu üreten kendine özgü özellikleri, bileşimleri ve kristal fazları vardır (Feng Wang vd. 2015). İdeal bozulmamış grafen, herhangi bir kristal yapı kusuru olmayan düz bir tabaka formundadır ve bu yapıda farklı ölçeklerdeki yapısal kusurlarla düzensiz kenarlar elde edilebilir (Marta vd. 2014).

### **Grafenin özellikleri.**

Grafen nanomalzemeler ailesi, farklı boyutlar, şekiller, katman sayıları, yanal boyutlar, yüzey kimyası ve kusur yoğunluğu nedeniyle oluşur (Marta vd., 2014). Grafende, iletim bandı ve değerlik bandı birbirleri ile örtüşür ve elektrik alanını elektronlar ve delikler ayarlar. Yani çok yüksek elektriksel iletkenlik olacaktır. Karbon atomunun yapısında, iç kabukta iki elektron ve dış kabukta ise dört elektron olmak üzere toplam altı elektron bulunmaktadır. Dış kabuk yörüngesinde sadece iki boyutlu kabuklar tamamlanır. Elektronları iletme için üçüncü boyut kabuğu mevcuttur. Bu nedenle grafen, sıfır bant aralıklı yarı iletken olarak da adlandırılmaktadır (Trivedi vd., 2019). Grafenin elektrik iletkenliği, önemli bir iletken malzeme olan bakır ile karşılaştırıldığında bile çok daha iyi bir iletkenlik özelliği sergilediği rapor edilmektedir. Grafenin elektronik hareketliliği, 200.000 cm<sup>2</sup>/(V.S) civarındadır. Bu değer, silikon ile mukayese edildiğinde yaklaşık 100 kat daha fazladır. Sıcaklığın grafenin elektron hareketliliği üzerinde sınırlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir (Somnath, & Kumar, 2015).

Grafen optik açıdan da oldukça gelişmiş özelliklere sahiptir. Optik iletkenliği sabittir, enerjiden bağımsızdır ve yerel gerilimlerine bağlıdır. Yani grafen, her bir grafen katmanı tarafından beyaz ışığın %2.3'ünü adsorbe eder ve yansıma oranı %0.1'den daha azdır. Bu nedenle, saf tek bir grafen tabakası oldukça şeffaf ve yüksek derecede esnektir (Somnath, & Kumar, 2015). Grafen önemli özelliklerinden birisi de sahip olduğu yüksek yüzey alanıdır. Grafenin yüzey özellikleri büyük ölçüde katman sayısına ve katmanlardaki kusurlara ve dolayısıyla da sentez yöntemlerine bağlıdır. Bu nedenle grafen ve grafen bazlı malzemelerin yüzey alanları sentez yöntemine bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir.

Grafen bazlı malzemeler teorik olarak 300 ile 3000 m<sup>2</sup>/g arasında değişen yüksek bir yüzey

alanına sahip olabilirler. Bozulmamış grafenin yüzey alanı teorik olarak yaklaşık  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Tek katmanlı grafen tabakasının yüzey alanı, karbon siyahından ( $850\text{-}900 \text{ m}^2/\text{g}$ ), karbon nanotüplerden ( $100\text{-}1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve diğer grafen türevlerinden daha büyüktür (Santosh vd., 2020).

Grafenin termal iletkenliği, sırasıyla daha yüksek ve daha düşük sıcaklık aralıklarında difüzyon ve balistik koşullara bağlıdır. Grafen malzemelerinin gelişmiş termal iletkenliği, büyük ölçüde üretilen grafen levhaların kalitesine bağlıdır. Tek katmanlı grafen için oda sıcaklığında ölçülen termal iletkenlik değerleri  $3000\text{-}5000 \text{ Wm}^{-1}\text{.K}^{-1}$  aralığında olabilmektedir (Santosh vd., 2020).

Grafen mekanik açıdan da oldukça güçlü ve kararlı bir malzemedir. Herhangi bir yapısal kusur içermeyen, tek katmanlı grafen,  $130 \text{ GPa}$ 'lık (çelikten  $>100$  kat daha güçlü) bir dayanıma eşdeğer olan  $42 \text{ N/m}$ 'lik bir güçle şimdiye kadar test edilen en güçlü malzemeler arasındadır (Shubham, & Shrikrishna, 2016). Grafen nispeten kırılğan olmasına rağmen, esnek elektronikler için oldukça önemli olan %25'e kadar gerilmektedir (Changgu vd., 2008).

Polimerlere grafen levhaların dahil edilmesi, bu polimer malzemenin termal, elektriksel ve mekanik özelliklerini iyileştirecek, aynı zamanda da polimerik bileşimlerin gerilme mukavemetini ve ömrünü önemli ölçüde artıracaktır (Trivedi vd., 2019). Grafen aynı zamanda yaklaşık 6 derece gibi çok büyük bir faraday rotasyonuna sahiptir. Böylece manyeto-optik cihazlarda ve biyolojik sistemlerde kullanabilme potansiyeline sahiptir (Mohammad vd., 2020).

### **Grafenin kullanım alanları.**

Grafen, biyomedikal, algılama, elektronik ekipman, su analizi vb. gibi teknolojilerin farklı bölümlerinde birçok uygulamaya sahiptir (Wang vd., 2020). Düşük direnci nedeniyle grafen, dokunmatik ekranlar, sıvı kristaller, ekranlar, ışık yayan organik temelli diyotlar, güneş pilleri, bilgisayarlar vb. gibi birçok uygulamada önemli bir role sahiptir (Renhao vd., 2018). Elektriksel özelliği nedeniyle, grafen, yüksek frekanslı alan etkili transistörlerde ve tek elektronlu transistörlerde kullanılmaktadır. Elektronların grafen içindeki hareketi, elektron hareketliliği açısından silikondan 1000 ila 10.000 kat daha hızlıdır. Bu nedenle grafen silikondan çok daha kullanışlı bir malzemedir (Trivedi vd., 2019). Grafen elektrotlar, şarj edilebilir piller ve elektrokimyasal çift kapasitörlerin imalatı için kullanılmaktadır (Mohammad vd., 2020).

Grafen bataryaların yapısına dahil edildiğinde, kullanıldığı sisteme daha hızlı şarj, yüksek enerji çıkışı, yüksek çevrim süreleri ve uzun ömür gibi önemli özellikler kazandırır ve bu sayede pillerin verimliliğini önemli ölçüde artırabilmektedir. Gelecek dönemlerde artan üretimlerle maliyetlerinin düşmesi ve bu sayede petrol ve gaz endüstrilerinde, tuz giderme de, yağlama, korozyon önleyici kaplama üretiminde, yağ ve su ayırma, petrol sızıntısını temizleme ve çimento

retimi gibi alanlarda da yoğun bir şekilde kullanımı beklenmektedir (Neil, 2018). Ayrıca su filtrasyonu, tıbbi sensörler, ilaç dağıtımı, kanser tedavisi, enerji depolama sistemleri (Li-iyon pil gibi), nanoelektromekanik sistemler, çevresel üretimler ve biyomedikallerde pek çok uygulamaya sahiptir (Tahir vd., 2020).



## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### Materyal ve Metod

#### Malzemelerin Temini

Bu çalışmanın temel amacı spinel yapılu nikel ferrit nanopartiküllerin indirgenmiş grafen oksit ile hibrit yapılar şeklinde sentezlenmesi ve daha sonra üretilen bu kompozitin atıksulardaki organik kirleticilerin fotokatalitik oksidasyonla arıtımında fotokatalizör olarak kullanılması ve fotokatalitik performansının, aynı yöntemle saf olarak üretilen nikel ferrit nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesi ile karşılaştırılmasıdır.

Buna göre, İndirgenmiş grafen oksitin üretimi,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartiküllerin sentezi ve fotokatalitik aktivitelerini değerlendirmek üzere yapılan tüm denemelerde kullanılan tüm kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından satın alınarak kullanılmıştır.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartiküllerin sentezinde, metal kaynağı olarak Nikel nitrat heksa hidrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve demir III nitrat nona hidrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır.

Fotokataliz denemelerinde, belirli bir miktarda organik kirletici içeren sentetik atıksu çözeltilerinin hazırlamak için, Procion Yellow HE-3G tekstil boyası kullanılmış ve bu boyar madde Fluka'dan tedarik edilmiştir.

#### DeneySEL Çalışmalar

##### Grafitten hummers yöntemi ile GO sentezi.

Grafen oksit, toz halindeki grafitten başlanarak Hummers Yöntemi olarak bilinen metodla sentezlenmiştir. Bu yöntemle göre, 1 litre hacimli ceketli bir cam reaktörde 25 g grafit ve 25 g orto fosforik asit karıştırılmış ve daha sonra üzerine 250 mL saf sülfürik asit ilave edilmiştir. Reaktörün sıcaklığı bir soğutmalı sabit sıcaklık sirkülatörü vasıtasıyla 5 °C'de sabit tutulmuştur. Reaktör içeriği bir mekanik karıştırıcı kullanmak suretiyle yaklaşık 2 saat süresince 200 (dev/dak.) karıştırma hızı ile karıştırılmıştır. Öngörülen karıştırma süresinin sonunda, oksidasyonu sağlamak üzere 50 g potasyum permanganat oldukça yavaş ve kontrollü bir şekilde ilave edilmelidir. Bu işlem esnasında sıcaklığın dikkatle kontrol edilmesi potasyum permanganatın sıcaklık kontrol edilerek ilave edilmesi güvenlik açısından oldukça önemlidir. Oksidasyon sürecinde, sıcaklığın 15 °C'dereceyi geçmemesi gerekmektedir. Karışımın sıcaklığı 5 °C'de sabit tutularak yaklaşık 6 saat boyunca etkili bir şekilde karıştırılır. Bu süresinin sonunda karışımın vizkozitesi önemli derecede artar ve karışımı karıştırmak güçleşir. Bu durumda, karışımın üzerine 100 mL saf su yavaş ve kontrollü bir şekilde su ilave edilir. Su ilavesinden sonra karışım aynı şartlarda 12 saat boyunca

karıştırılmaya devam edilir. Bu süresin sonunda karışımın sıcaklığı yavaş yavaş artırılarak (yaklaşık 1 saatte) 35 °C'ye yükseltilir. Bu sıcaklıkta, karışıma 200 mL daha saf su eklenir. Su ilavesi ile ortaya çıkan hidratasyon ısısı nedeniyle karışımın sıcaklığı 95 °C veya daha yüksek sıcaklıklara kadar yükselebilmektedir. Karışım, 95 °C'de yaklaşık 3 saat boyunca daha karıştırılmaya devam edilmelidir. Öngörülen karıştırma süresinin sonunda, çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Çözelti sıcaklığı oda sıcaklığına kadar düştüğünde çözeltiye 80 mL saf su ve 20 mL hidrojen peroksit çözeltisi eklenir ve karışım yaklaşık 1 saat daha etkili bir karıştırmaya tabi tutulur. Daha sonra karışımdaki metal iyonlarını uzaklaştırmak için 80 mL daha saf su ve 20 mL hidroklorik asit ilave edilerek 1 saat daha karıştırılmıştır. Karışımın son halinin hacmi ölçülür ve hacmi saf su ilave ederek 2 litreye i tamamlanır ve nihai karışım oda sıcaklığında bir tam gün dinlendirilir. Dinlendirilen karışımın pH değeri 2-3 oluncaya kadar saf su ile yıkanmalıdır. Elde edilen Grafen oksit 50 °C'deki etüvde kurumaya bırakılır.

#### **Grafen oksitten kimyasal indirgeme metodu ile İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi.**

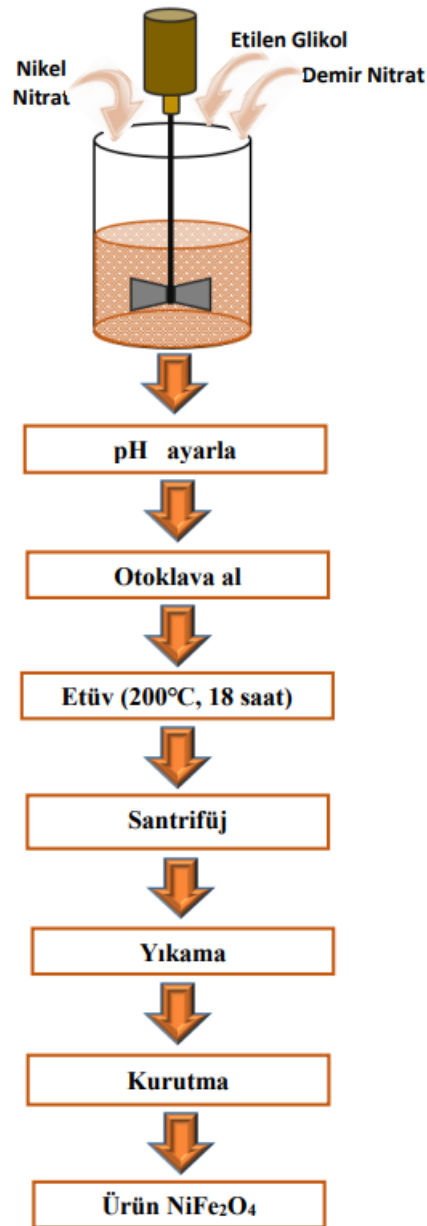
İndirgenmiş grafen oksit (rGO), bir önceki aşamada sentezlenen grafen oksitten başlanarak kimyasal indirgeme metoduyla elde edilmektedir. Bu işlem için yaklaşık 10 g grafen oksit alınmış ve üzerine 60 °C sıcaklıktaki 300 mL saf su ilave edilmiştir. Daha sonra karışım, 3 saat boyunca sonikasyona tabi tutulur. Daha sonra karışımın sıcaklığı kontrollü bir şekilde 80 °C'ye yükseltilir. Bu işlemden sonra, karışımın üzerine 20 g sodyum bor hidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) eklenir ve karışım yaklaşık 12 saat süreyle karıştırılır. Son karışım santrifüjlenerek katı kısım ayrılır. Santrifüj işleminden sonra, indirgenmiş grafen oksit (rGO) partikülleri katı bir toz formunda elde edilir ve bu katı madde sırasıyla saf su, aseton ve etil alkol ile yıkanır ve bu sayede içeriğindeki safsızlıklar önemli ölçüde giderilir. Nihai ürün 50 °C'de çalışan vakumlu bir etüvde yaklaşık 48 saat süre ile kurutmaya tabi tutulmalıdır.

#### **Nikel ferrit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanopartiküllerin sentezi.**

Bu çalışmada, Nikel ferrit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanopartiküllerin hidrotermal sentez yöntemi olarak bilinen bir yöntemle sentezlenmesi benimsenmiştir. Bu metot, oldukça küçük ve homojen bir boyut dağılımına sahip nanopartiküllerin sentezine imkân sağlamakla beraber, uzun işlem süreleri gerektirmesi, özel bir reaktöre gereksinim duyulması ve düşük üretim miktarları gibi önemli kısıtlamalara da sahip bir metot olarak değerlendirilmektedir. Bu metoda göre, 0,01 M nikel nitrat ve 0,02 M demir nitrat içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin eşit hacimleri hassas bir şekilde ölçülerek bir behere alınmış ve bir manyetik karıştırıcı üzerinde etkili bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra karışımın üzerine 20 mL etilen glikol eklenmiştir. Nihai karışım, etkili bir şekilde karıştırılırken aynı zamanda, çözeltinin pH değeri bir büret yardımıyla 10'a yükseltilir.

Çözeltinin pH değerini ayarlamak için nispeten derişik bir NaOH çözeltisi ve HCl çözeltileri kullanılır. Çözeltinin pH değeri, hedeflenen noktaya ulaştığında karışım koyu kahverengi renge dönüşmektedir. Elde edilen karışım, iç yüzeyleri tamamen teflondan imal edilmiş bir otoklava aktarılarak otoklavın kapağı sıkıca kapatılır ve ürün oluşum reaksiyonunun gerçekleşmesi için 200 °C'deki bir etüvde yaklaşık 18 saat süre bekletilir. İzlenen deneysel prosedür Şekil 2'de sunulmuştur.

Fırından alınan otoklav oda sıcaklığına kadar soğutulur ve ardından reaktör içeriğı santrifüjlenerek katı madde ayrıştırılır. Ayrılan katı madde birkaç kez saf suyla ve etil alkolle yıkanmıştır. Daha sonra elde edilen son katı 80 °C'deki etüvde 24 saat kurutulmuştur.

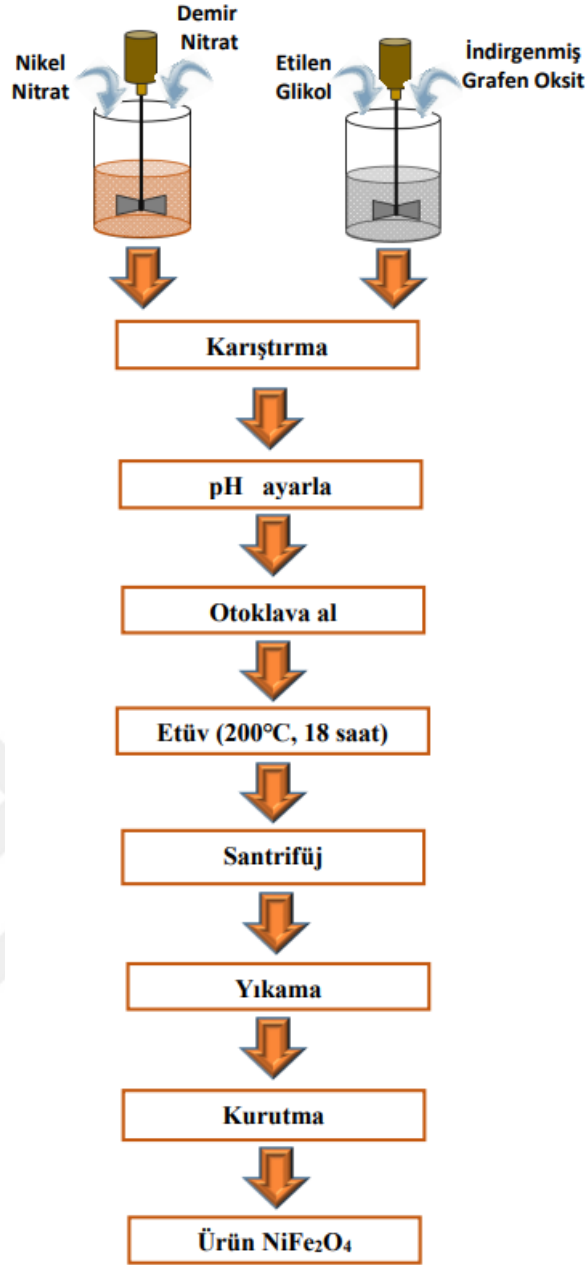


Şekil 2. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerin sentezinde takip edilen deneysel prosedür.

### **İndirgenmiş grafen oksit ve nikel ferrit kompozitinin sentezi.**

İndirgenmiş grafen oksit ve nikel ferrit kompozitinin sentezi için 0,01 M nikel nitrat ve 0,02 M demir nitrat içeren çözeltilerin eşit hacimleri hassas bir şekilde ölçülerek bir behere alınır ve bir manyetik karıştırıcı üzerinde etkili bir şekilde karıştırılır. Eş zamanlı olarak, 20 mL etilen glikol ölçülerek bir behere alınır ve üzerine belirli bir miktar indirgenmiş grafen oksit ilave edilir. Karışımın pH değeri NaOH çözeltisi ve HCl çözeltileri ile 10'a ayarlanır. Elde edilen nihai karışım, iç yüzeyleri teflon kaplı bir otoklava aktarılarak otoklavın kapağı sıkıca kapatılır.

Daha sonra reaksiyonunun gerçekleşmesi için otoklav 200 °C'deki bir etüvde yaklaşık 18 saat süre bekletilir. Uygulanan deneysel prosedür Şekil 3'de sunulmuştur. Fırından alınan otoklav oda sıcaklığına kadar soğutulur ve ardından reaktör içeriği santrifüjlenerek katı madde ayrıştırılır. Ayrılan katı madde birkaç kez saf suyla ve etil alkolle yıkanmıştır. Daha sonra elde edilen son katı 80 °C'deki etüvde 24 saat kurutulmuştur.



Şekil 3. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNT kompozitlerin sentezinde takip edilen deneysel prosedür.

#### Karakterizasyon.

Bu çalışmada üretilen örneklerin karakterizasyonu için, X-ışını kırınımı (XRD), Termogravimetrik analiz (TGA), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) gibi çeşitli ileri analiz teknikleri kullanılmıştır. Buna göre, XRD analizleri için Bruker D8 Discover (Germany) XRD sistemi, TGA ölçümleri için Perkin Elmer (Germany) STA8000 termal analiz sistemi, FT-IR analizleri için elmas ATR kiti ile donatılmış bir Perkin Elmer (Germany) spectrum two model spektrofotometre, SEM analizleri için Thermo Fisher Scientifics (USA) Nova Nano Sem 450 sistem ve TEM analizleri için ise Thermo Fisher Scientifics (USA) Talos F200S (200kV) sistemi

kullanılmıştır. Ayrıca BET analizleri için ise Micromeritics (USA) Gemini VI model yüzey alanı ve porozimetre ölçüm sistemi kullanılmıştır.

Fotokataliz denemelerinde, çözeltilerdeki organik kirleticinin başlangıç ve denge durumlarındaki konsantrasyon değişimlerini izlemek için Merck Spectroquant Prove 300 UV/Vis spektrofotometre kullanılmıştır.

### ***X-ışını difraktometresi (XRD sistemi).***

X-ışını toz kırınımı (XRD), kristal yapıya sahip bir malzemelerin yapılarında bulunan fazların tanımlaması için yaygın olarak kullanılan hızlı ve güvenilir bir analitik tekniktir. X ışını kırınımı analizi ile malzemelerin birim hücre boyutları hakkında çok önemli bilgiler elde edilebilmektedir. XRD analizi için malzeme ince öğütülür ve homojenleştirilir. X-ışını Toz Kırınımının (XRD) İlk kez Max von Laue, 1912’de, kristalli maddelerin, bir kristal kafesteki düzlemlerin aralığına benzer şekilde, X-ışını dalga boyları için üç boyutlu kırınım ızgaraları gibi davrandığını keşfetti. Bu keşiften sonra birçok farklı ticari XRD sistemi geliştirilmiştir. Günümüzde, X-ışını kırınımı artık kristal yapıların ve atomik boşlukların incelenmesi için yaygın kullanılan tekniktir. X-ışını kırınımı, monokromatik X-ışınlarının ve kristal bir numunenin yapıcı girişimine dayanır. Bu X-ışınları, bir katot ışın tüpü tarafından üretilir, monokromatik radyasyon üretmek için filtrelendirir, daha konsantre hale getirilmek üzere odaklanarak bir demet haline getirilir ve numune yüzeyine doğru yönlendirilir. Bu süreçte, Bragg Yasasını ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ) uyarınca, gelen ışınların numune ile etkileşimi neticesinde kırınımlı bir X ışını demeti oluşur. Bragg yasası, elektromanyetik radyasyonun dalga boyu ile kristal bir numunedeki kırınım açısı ve kafes aralığı arasında bir ilişki kurmaktadır. Numuneden yansıyan kırınımlı X-ışınları daha sonra bir hassas dedektör tarafından tespit edilir, işlenir ve sayılır. Analizde numune 2 $\theta$  açı aralığında taranarak, toz halindeki malzemenin rastgele yönelimi nedeniyle kafesin tüm olası kırınım yönleri elde edilmektedir. Kırınım tepe noktalarının d-aralıklarına dönüştürülmesi, mineralin tanımlanmasına izin verir, çünkü her mineralin bir dizi benzersiz d-aralığı vardır. Tipik olarak malzemenin fazı, d-aralıklarının standart referans desenleriyle karşılaştırılmasıyla elde edilir. Tüm kırınım yöntemleri, bir X-ışını tüpünde X-ışınlarının üretilmesine, numune yüzeyine yönlendirilmesine ve daha sonra kırılan ışınların tekrar toplanarak kaydedilmesine dayanmaktadır. Tüm kırınım için en önemli ortak bileşen, gelen ve kırılan ışınlar arasındaki açıdır.

### ***Geçirimli elektron mikroskobu.***

Geçirimli elektron mikroskopları (Transmission Electron Microscope- TEM), numunelerin içyapısını görselleştirmek ve yüksek oranda büyütülmüş bir görüntü oluşturmak için bir hızlandırılmış parçacık elektron demeti kullanan mikroskoplardır. TEM mikroskopları ile

incelenen örneklerde yaklaşık 2 milyon kata kadar büyütmelere ulaşılabilir. TEM mikroskoplarında bir görüntü oluşturmak için yüksek voltajlı bir elektron demeti kullanılmaktadır. Bir TEM'in tepesindeki bir elektron tabancası, mikroskobun vakum tüpünden geçen elektronlar yaymaktadır. TEM sistemlerinde, ışık mikroskoplarında olduğu gibi ışığı odaklayan bir cam mercek yerine, elektronları çok ince bir ışına odaklayan bir elektromanyetik mercek bulunmaktadır. Bu yönüyle klasik optik mikroskoplarla yapısal bir benzerliği olduğu ifade edilebilir. Bu odaklanmış elektron demeti daha sonra çok ince olan numuneden geçer ve elektronlar ya saçılır ya da mikroskobun altındaki floresan ekrana çarpar. Numunenin, yoğunluğuna göre farklı tonlarda gösterilen çeşitli parçaları ile bir görüntüsü ekranda belirir. Bu görüntü daha sonra doğrudan TEM içinde incelenebilir veya fotoğraflanabilir. TEM, mümkün olan en yüksek seviyede bir çözünürlükle bir malzemenin yapısal özellikleri için çok derece önemli bilgiler sağlamaktadır. Bir TEM mikroskobu tek tek atomlar kadar küçük ayrıntıları gözlemlenebilmesini mümkün kılar. TEM mikroskoplarında numune üzerine gönderilen elektronlar örneğin içinden geçtiği için, incelenen malzemelerin içyapıları hakkında SEM mikroskoplarında gözlemlenebilmesi mümkün olmayan bilgiler de elde edilebilmektedir.

### ***Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)***

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope- SEM), en yaygın kullanılan elektron mikroskop türüdür. SEM mikroskoplarında, malzemelerin yüzey özellikleri oldukça yüksek çözünürlüklerle incelenebilmektedir. SEM mikroskoplarında görüntü elde edebilmek için odaklanmış bir elektron demeti ile incelenen malzemenin yüzeyinin taranmakta ve daha sonra numune yüzeyine çarptıktan sonra saçılan ya da geri yansıyan elektronlar ile görüntü oluşturulmaktadır. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşir ve numunenin yüzey topografyası ve bileşimi hakkında bilgi içeren çeşitli sinyaller üretir. En yaygın SEM modunda, elektron ışını tarafından uyarılan atomlar tarafından yayılan ikincil elektronlar, bir ikincil elektron detektörü (Everhart-Thornley detektörü) kullanılarak saptanır. Tespit edilebilecek ikincil elektronların sayısı ve dolayısıyla sinyal yoğunluğu, diğer birçok parametrenin yanı sıra numunenin yüzey özelliklerine de bağlıdır. SEM mikroskoplarında çözünürlüğü etkileyen en önemli faktör sistemdeki elektron tabancasının türüdür. Özellikle alan emisyonlu elektron tabancalarına (FEG-Field emission gun) sahip sistemlerde 1 nm veya daha iyi çözünürlükler elde edilebilmektedir. Numuneler, geleneksel bir SEM'de yüksek vakumda veya değişken bir basınç veya çevresel SEM'de düşük vakum veya ıslak koşullarda ve özel aletlerle çok çeşitli kriyojenik veya yüksek sıcaklıklarda incelenebilmektedir. SEM mikroskoplarında incelenen örneklerin iletken olması gerekmektedir. İletken olmayan örneklerin SEM analizinden önce iletken bir maddeyle kaplanarak iletken hale getirilmesi gerekmektedir.

### ***Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi.***

Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi, görünür ışıktan daha uzun bir dalga boyuna ve daha düşük bir frekansa sahip olan elektromanyetik radyasyon spektrumunun kızılötesi bölgesini ölçer. Analizin temeli, farklı elementler arasındaki bağların ışığı farklı frekanslarda absorbe etmesine dayanmaktadır. FTIR testi ile ışık, bir kızılötesi spektrumun çıktısını üreten bir kızılötesi spektrometre kullanılarak ölçülür.

FTIR analizi, bir malzeme tarafından kızılötesi bölgedeki absorbe edilen dalga boylarının aralığını ölçer. Analizin temeli, bir numunenin yüzeyine kızılötesi radyasyonun (IR) uygulanmasına dayanmaktadır. Malzemelerin çeşitli dalga boylarında kızılötesi ışığın enerjisini emme yeteneği, malzemenin moleküler bileşimini ve yapısını belirlemek için oldukça önemli bilgiler sağlamaktadır. FT-IR analizi, kimyasal yapısı veya kompozisyonları bilinmeyen malzemelerin, FT-IR spektrumlarının bir referans spektrum veritabanında uygun spektrumlarla karşılaştırılması ile yapılarının veya kompozisyonlarının belirlenmesini mümkün kılabilir. FTIR Analizi, bilinmeyen malzemeleri, polimerler içindeki katkı maddelerini, bir malzeme üzerindeki yüzey kontaminasyonunu ve daha fazlasını belirlemek için kullanılabilir. Tüm IR frekansları kodlanmış bir optik sinyal üreterek örnekleri tanımlamak için interferometre adı verilen basit bir cihaz kullanılır. Sinyal hızlı bir şekilde ölçülebilir. Ardından, Fourier dönüşümü olarak bilinen matematiksel bir teknik uygulanarak sinyalin kodu çözülür. Bir bilgisayar tarafından elde edilen veriler bir spektruma dönüştürülür. IR spektrumu, dikey eksende maddenin kızılötesi ışık absorptansının ve yatay ekseninde ise frekansın (dalga boyu) bir grafiğidir.

### ***Yüzey alanı ve porozite ölçümü.***

Maddelerin yüzey alanlarının belirlenmesi için kullanılan çok sayıda model olmakla beraber en yaygın kullanılan model BET (Brunauer, Emmet ve Teller) teorisidir. BET dışında yaygın olarak kullanılan Langmuir modeli olarak bilinen bir model daha vardır. Brunauer–Emmett–Teller (BET) teorisi, gaz moleküllerinin katı bir yüzey üzerinde fiziksel adsorpsiyonunu açıklamayı amaçlar ve malzemelerin spesifik yüzey alanlarının ölçümü için önemli bir analiz tekniğinin temelini oluşturur. 1938’de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett ve Edward Teller teorilerini Journal of the American Chemical Society’de yayınlamıştır. BET teorisi, spesifik yüzey alanını ölçmek için genellikle adsorban ile kimyasal olarak reaksiyona girmeyen bir inert gaz arasında gerçekleşen çok katmanlı adsorpsiyon modellerini temel almaktadır. BET teorisi ile yüzey alanı ölçümlerinde en yaygın olarak kullanılan gaz adsorbat azottur. BET teorisine göre yüzey alanı ölçümü -196,5 °C’de moleküler boyutları iyi bilinen N<sub>2</sub> moleküllerinin, analit yüzeyinde adsorblanmasına dayanmaktadır. Bu nedenle, standart BET analizleri çoğunlukla

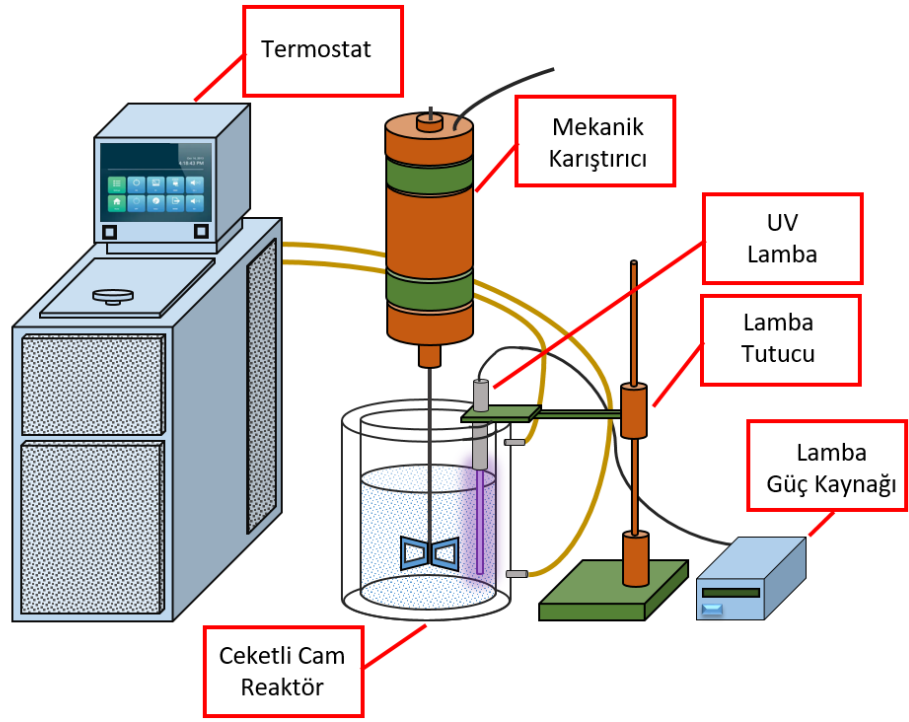
N<sub>2</sub>'nin (77 K) kaynama sıcaklığında gerçekleştirilir.

Bir katı madde için yüzey alanı, bu maddenin bir başka madde ile etkileşimine maruz kalan yüzeyinin büyüklüğünün bir ölçüsüdür ve genellikle katı bir maddenin yüzey alanı m<sup>2</sup>/g cinsinden tanımlanır. Yüzey alanı ve gözeneklilik, gözenekli yapıdaki katı maddelerin kalitesini ve yüzey aktivitesini önemli ölçüde etkileyebilme potansiyeli olan fiziksel özelliklerdir. Aynı ağırlık ve hacme sahip malzemeler, sergiledikleri spesifik yüzey alanına göre yüzey aktivitesi ve adsorpsiyon hacminde farklılık gösterebilir. Bir nanopartikülün sentezi sürecinde, sentez şartları elde edilen ürünlerin spesifik yüzey alanlarını ve dolayısıyla da yüzey aktivitelerini önemli ölçüde değiştirebilir. Bu nedenle katalizör olarak kullanılmak üzere üretilen partiküllerin katalitik aktivitelerinin değerlendirilmesinde önemli bir karakteristiktir.

Analizden önce, numuneler genellikle, safsızlıkları gidermek ve porları açmak için degas sürecine tabi tutulur. Degas süreci bir inert gaz akışı altında (genellikle N<sub>2</sub> atmosferinde) numunenin ısıtılmasına dayanır ve numune yüzeylerinin temizlenmesinde oldukça etkili olduğu ispatlanmış bir yöntemdir.

#### **Fotokataliz denemeleri.**

Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO nanopartiküllerin fotokatalitik özelliklerini test etmek amacıyla, procion yellow tekstil boyası kullanılarak hazırlanan 50 mg/L konsantrasyon da boya içeren çözeltiye belirli miktarlarda nanopartiküller ilave edilerek 400 dev/dak karıştırma hızı ile önceden belirlenmiş deney süreleri boyunca mekanik karıştırma uygulanmıştır. Bu süre boyunca çözelti, içerisine daldırılmış halde kullanılan Pen-Ray marka C tipi UV lambasından (254nm) 4400 µW/cm<sup>2</sup> ışık yoğunluğunda yayınım yapan bir ışık kaynağı ile UV ışınmasına maruz bırakılmıştır. Belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak alınan örneklerde spektrofotometrik absorpsiyon ölçümüne dayalı yöntemle boya konsantrasyonları analiz edilmiştir. Ölçülen boya konsantrasyonlarından zamana karşı giderim verimleri de belirlenmiştir. Deney süresince sıcaklık 30 °C'de sabit tutulmuştur. Deneylerde kullanılan düzenek Şekil 4'de şematik çizim olarak sunulmuştur.



Şekil 4. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNT kompozitlerin sentezinde takip edilen deneysel prosedür.

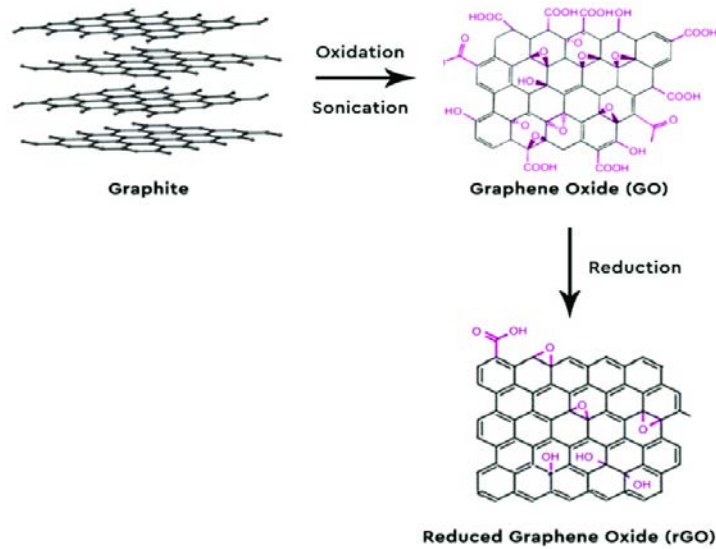
## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

### Araştırma ve Bulgular

Bu çalışmada yürütülen deneysel çalışmalar temel olarak iki başlık altında yürütülmüştür. Birinci bölümde, indirgenmiş grafen oksit (rGO) üzerinde nikel ferrit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanopartiküller sentezlenmiş ve tüm yapısal morfolojik ve manyetik özellikleri kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise, sentezlenen  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ @rGO kompoziti atıksulardan Procion yellow H3-EG boyasının fotokatalitik oksidasyonla gideriminde fotokatalizör olarak kullanılmış ve hem saf  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  hem de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ @rGO kompoziti ile ayrı ayrı deneyler yapılarak sentezlenen malzemenin fotokatalitik aktivitesi ve yapıya eklenen indirgeniş grafen oksitin fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisi incelenmiştir.

### Sentez Çalışmaları

Bu çalışmada yapılan sentez çalışmaları 2 adımlı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk adımda, grafitten başlanarak sırasıyla önce grafen oksit ardında da indirgenmiş grafen oksit sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen ürünlerin yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Sentez çalışmalarının ikinci bölümünde ise nikel ferrit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanopartiküller ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ @rGO kompoziti hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiş ve elde edilen ürünlerin tüm yapısal manyetik ve morfolojik özellikleri kapsamlı bir biçimde incelenmiştir. İndirgenmiş grafen oksit sentezi için uygulanan sentez sürecinin şematik gösterimi Şekil 5'te verilmiştir.

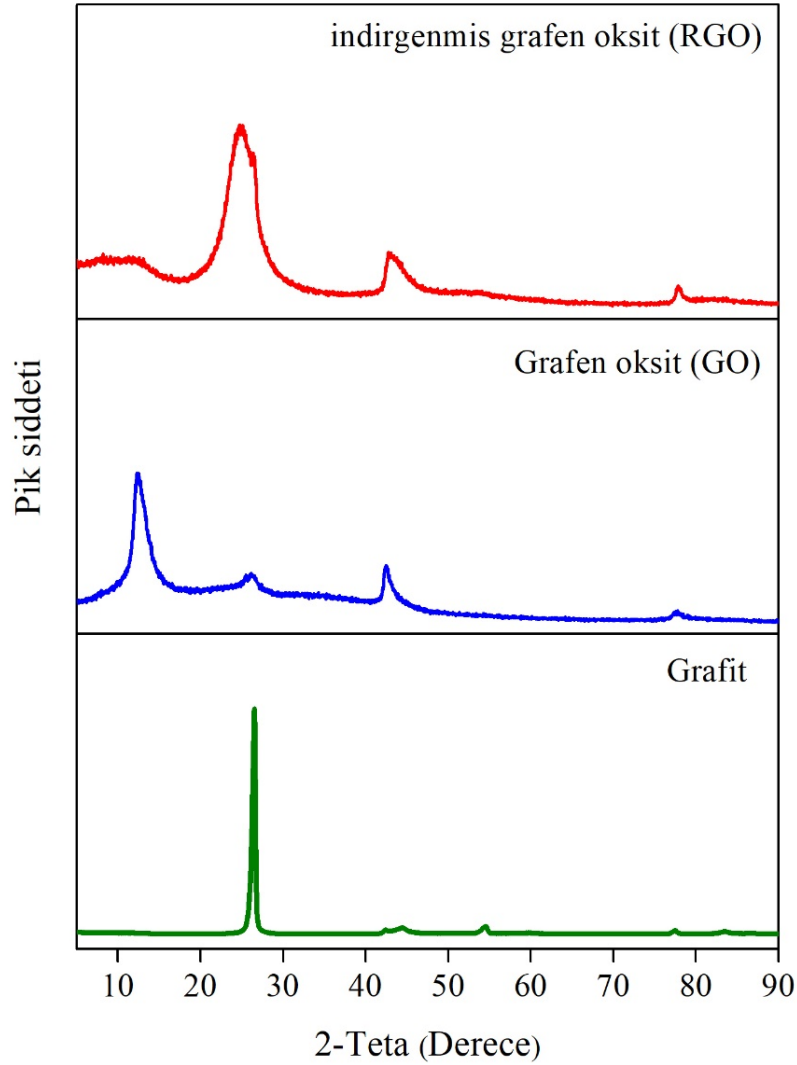


Şekil 5. İndirgenmiş grafen oksit sentezi için uygulanan sentez sürecinin şematik gösterimi.

### İndirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu

İndirgeniş grafen oksitin sentezi modifiye edilmiş hummers metodu ile gerçekleştirilmiştir.

Bu yönteme göre, sentez için toz grafitten başlanarak sırasıyla grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit (rGO)  retilmiştir. Herbir aşamada elde edilen ürünlerde XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen X ışını difraktogramları şekil 6’da verilmiştir.

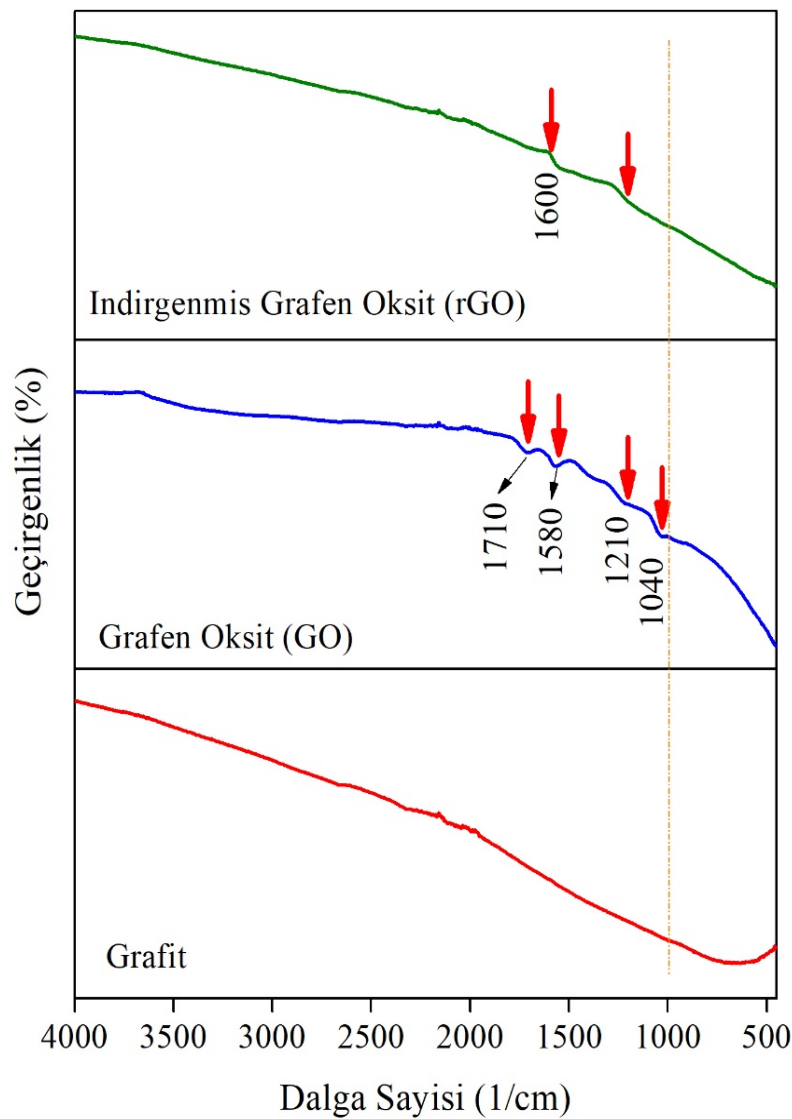


şekil 6. Grafite, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) yapıları için elde edilen X-ışını difraktogramları.

Kullanılan grafit tozu ve bu tozdan başlanarak hazırlanan grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) yapıları için elde edilen X-ışını difraktogramları incelendiğinde grafit için 26,4  açısal pozisyonunda bir büyük pik oluşumu gözlemlenmektedir. Bu pikin grafit yapısı için karakteristik pik olduğu bilinmektedir. Bu pikin he grafit için ICDD tarafından tanımlanan standart difraksiyon kartları ile hem de daha önce yapılan çalışmalarda sunulan verilerle tam uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca grafitten modifiye hummers yöntemiyle üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit yapıları içinde elde edilen difraktogramların bu malzemeler için daha

önce yapılan çalışmlarla uyumlu oldukları belirlenmiştir (Kadambinee vd., 2018; Sandhu vd. 2020; Maharana vd., 2017).

Toz haldeki malzemelerin yapısal karakterizasyonları için önemli olan bir diğler analiz ise FT-IR analizidir. Kullanılan grafit ve bu malzemeden üretilen grafen oksit ve indirgnemiş grafen oksit (rGO) örneklerinde FT-IR analizi yapılmıştır. FT-IR analizleri elmas ATR kiti ile donatılmış bir spektrometre sistemi kullanılarak doğrudan toz örnek üzerinde gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla herhangi bir madde ilavesi ve/veya peletleme yapılmamıştır. Elde edilen FT-IR spektrumları aşağıda Şekil 7’de sunulmuştur.



Şekil 7. Kullanılan grafit ve bu malzemeden üretilen grafen oksit ve indirgnemiş grafen oksit örnekleri için elde edilen FT-IR spektrumları.

Kullanılan grafit ve bu malzemeden üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit

örnekleri için elde edilen FT-IR spektrumları incelendiğinde, grafit için verilen FTIR spektrumunda önemli herhangi bir pik oluşmadığı görülmektedir. Bu durum, toz haldeki grafitin kimyasal açıdan inert olmasından kaynaklanmaktadır (Galpaya vd., 2014). Grafen oksit için verilen FTIR spektrumunda ise bu malzemenin yapısında çeşitli fonksiyonel grupların bulunduğu görülmektedir.  $3420\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen titreşim bandı, yapı içinde OH ve/veya COOH fonksiyonel gruplarının işaret etmektedir. Bu titreşimin O–H gerilme titreşiminden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Yaklaşık  $2850\text{ cm}^{-1}$  ve  $2910\text{ cm}^{-1}$ 'deki çok zayıf titreşim bantları, sırasıyla C-H bağının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bunların dışında, grafen oksitin FT-IR spektrumunda  $1710\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil gruplarının (C=O) titreşimlerinden,  $1580\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-C etkileşimlerinden,  $1410\text{ cm}^{-1}$ 'deki titreşim O–H deformasyonundan,  $1210\text{ cm}^{-1}$  titreşim bandı epoksi gruplarının C–O esnemesinden,  $1040\text{ cm}^{-1}$ 'deki titreşim bandı ise alkoksi grubunun C–O gerilmesinden kaynaklanan çeşitli pik oluşumları gözlemlenmiştir. Grafen oksit yapısı için benzer sonuçlar ve spektrumlar daha önce yapılmış bazı çalışmalarda da gözlemlenmiştir (Kumar vd., 2013; Huanh vd., 2012). Buna göre, üretilen grafen oksitin FT-IR spektrumundan elde edilen veriler, bu malzemenin yapısında hidroksil, epoksi, karboksil, karbonil gibi yapısında oksijen içeren çeşitli fonksiyonel grupları içerdiğini göstermektedir. Dolayısıyla bu sonuçlar oksidasyonun gerçekleştiğini ve hedeflenen ürünün sentezlendiğini göstermektedir. Benzer sonuçlar, grafen oksit sentezi üzerine yapılmış çalışmalardan elde edilen verilerle de uyum halindedir (Marcano vd., 2010; Chowdhury vd., 2010; Song vd., 2014, Bao vd., 2012; Galpaya vd., 2014; Bera vd., 2018).

İndirgenmiş grafen oksit için verilen FT-IR spektrumunda, grafen oksitin indirgenmesi sürecinde, indirgeyici ajanın etkisi ile karboksil gruplarının (–COOH) yapıdan uzaklaştırılması ve ve dolayısıyla da epoksi ve alkoksi gruplarının içeriğinin azalığı hata neredeyse tamamen kaybolduğu görülmektedir.

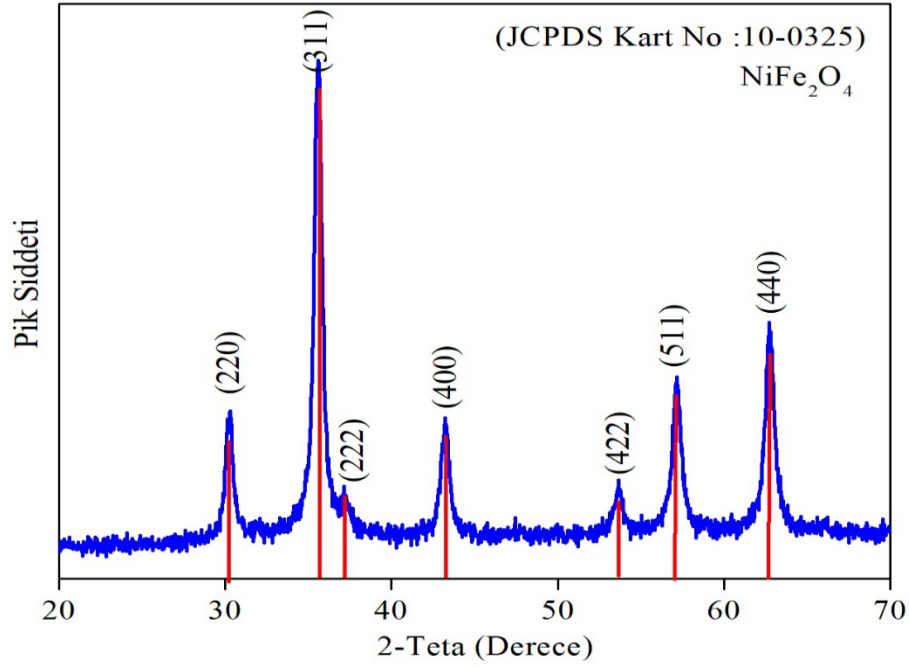
Grafen oksit'in FT-IR spektrumunda gözlemlenen piklerin birçoğusu indirgenmiş grafen oksit piklerinde gözlemlenmemektedir. Burada sadece, yaklaşık  $1583\text{ cm}^{-1}$  ve  $1400\text{ cm}^{-1}$ 'de güçlü titreşim bandları gözlemlenmekte olup bu titreşimler karbon ve hidroksil grupları (C-OH) arasındaki gerilme titreşimlerine atfedilmektedir (Gong vd., 2015).

Burada verilen XRD ve FT-IR verileri birlikte değerlendirildiğinde, sentezlenen malzemeler için elde edilen verilerin aynı maddelerin sentezine ilişkin daha önceki birçok çalışmada elde edilen verilerle tam uyumlu oldukları, dolayısıyla sentezi hedeflenen indirgenmiş grafen oksit yapısının başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir.

Buna göre, çalışmaya  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  kompozitinin bir diğer temel bileşeni olan nikel ferrit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanopartiküllerin sentezlenmesi ile devam edilmiştir.

### **Hidrotermal sentez yöntemiyle nikel ferrit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanopartiküllerin sentezi.**

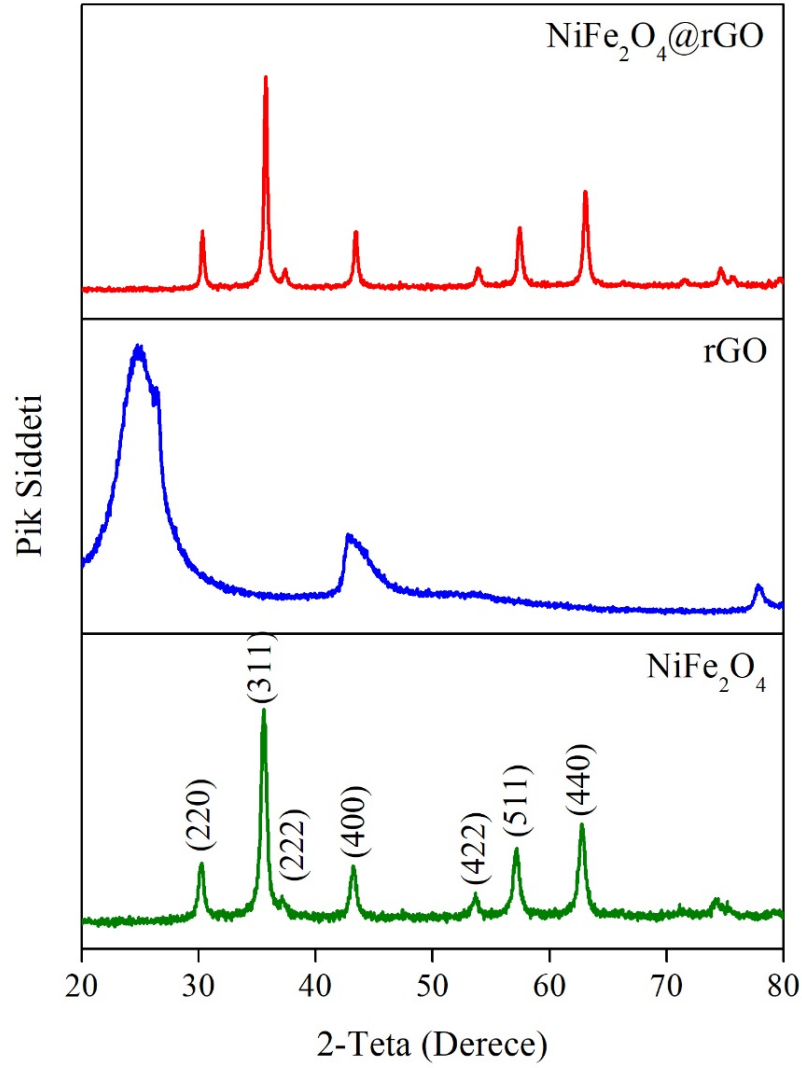
Hidrotermal sentez yöntemiyle nikel ferrit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanopartiküllerin sentezi literatürde bilinen ve daha önce farklı araştırmacılar tarafından farklı başlangıç kimyasalları kullanılarak başarılı bir şekilde uygulanmış bir yöntemdir. Fakat nanopartikül sentez süreçlerinde, uygulanan sentez yönteminin, sentez koşullarının ve başlangıç reaktif kimyasal maddelerinin ürün nanopartiküllerin yapısal, morfolojik ve manyetik özellikleri üzerinde önemli ölçüde değişiklik yapabilme potansiyeline sahip olabildikleri ve değişikliklerin ise sentezlenen nanopartiküllerin katalitik aktiviteleri üzerinde çok etkili olabildikleri bilinmektedir. Buna göre, bu çalışmada başlangıç reaktifleri olarak, metal nitrat tuzları (nikel nitrat ve demir nitrat) ve yüzey aktif madde olarak Etilen Glikol kullanılmıştır. Kimyasal reaksiyonda verilen stokiometrik veriler esas alınarak hazırlanan reaktif karışımının pH değeri 11'e ayarlanmış ve daha sonra karışım bir çelik reaktör (otoklav) içerisindeki teflon hücreye alınmıştır. Reaktör sıkıca kapatıldıktan sonra 16 saat boyunca bir fırında  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki fırında bekletilmiştir. Reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı için herhangi bir optimizasyon yapılmamış olup bu süreler literatür verileri ve yapılan bazı ön denemelerden elde edilen veriler esas alınarak belirlenmiştir. Bu sürenin sonunda, reaktörden alınan süspansiyon santrifüj edilerek ayrıştırılmış ve elde edilen katı 3 kez etil alkol ve hemen ardından da 3 kez saf su ile yıkanmıştır. Yıkama sırasında, işlemin etkinliğini arttırmak için bir ultrasonik prop vasıtasıyla ultrases de uygulanmıştır. Kalan son katı madde bir etüvde  $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat boyunca ve ortam basıncında kurutulmuştur. Bu örnekte, elde edilen fazı tanımlamak için XRD analizi yapılmış ve elde edilen X ışını difraktogramı Şekil 8'de sunulmuştur.



Şekil 8. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen nikel ferrit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanopartiküllerin X ışını difraktogramı.

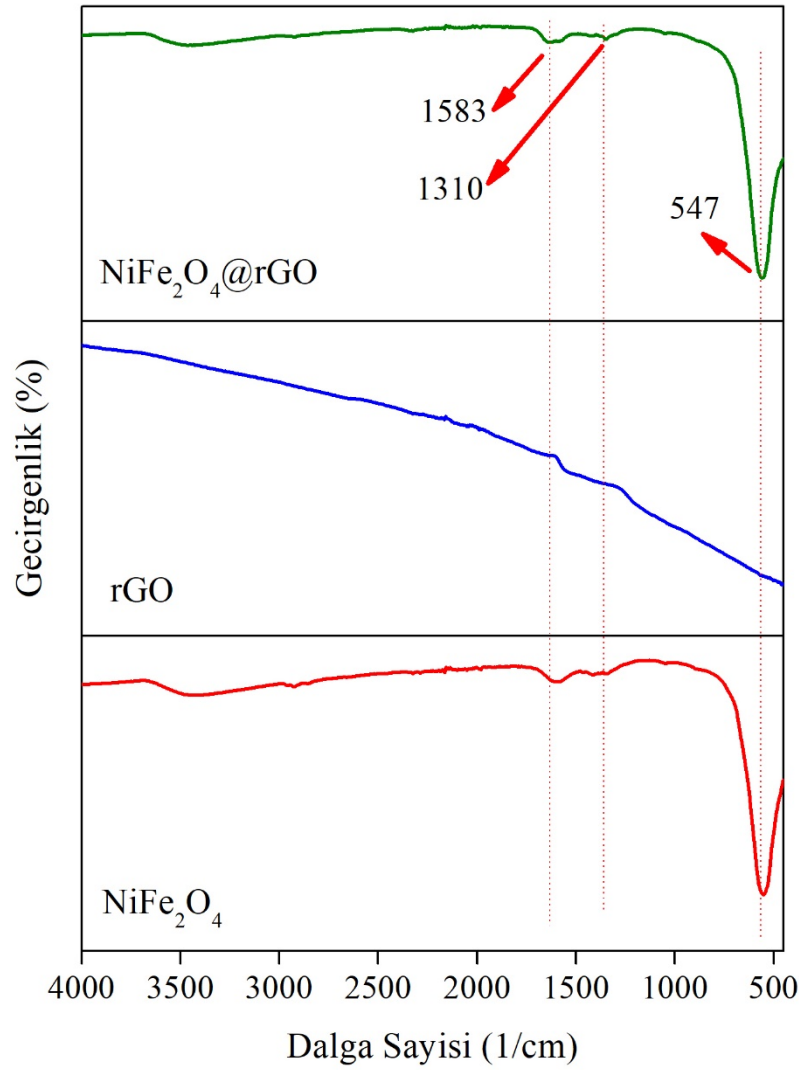
Şekil 8’de sunulan X ışını difraktogramında, önerilen sentez yöntemiyle üretilen örnek için elde edilen X ışını kırınım deseninin spinel yapıli  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  için ICDD tarafından tanımlanan referans kartları (JCPDS kart no: 10-0325) ile tam uyumlu olduğu bu malzeme için incelenen açısıl aralıkta gözlemlenmesi gereken tüm yansıma piklerinin tümünün bulunduğu ve bu piklerin açısıl pozisyonlarının da referans kartta verilen verilerle tam uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu veriler temelinde, üretilen bu partiküllerin saf  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  fazından oluştuğu ve başka herhangi bir safsızlık içermediği açık bir şekilde görölmektedir.

Buna göre bu reaksiyon koşulları referans alınarak daha önce sentezlenmiş olan indirgenmiş grafen oksit maddesinin de blirli bir miktarı alınarak reaktör içeriğine dâhil edilmiş ve bu sayede tek aşamalı bir sentez süreci ile  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  kompozitinin üretiminin hedeflendiği bir deney planlanmıştır. Bu amaçla, daha önce üretilmiş olan rGO malzemesinden belirli bir miktar tartılarak sentez için reaktöre eklenecek olan etilen glikol ile karıştırılmıştır. İndirgenmiş grafen oksitin etilen glikol içerisinde topaklanmasını engellemek ve tamamen disperse olmasını sağlamak için ultrasonik prop vasıtasıyla ultrases de uygulanmıştır. Bu denemede de işlem süresi sonunda saf nikel ferrit üretimi için uygulanan yıkama ve kurutma prosedürü aynen uygulanmış ve daha sonra elde edilen nihai üründe XRD analizi yapılmıştır. Analizlerde ölçülen X ışını difraktogramı, saf nikel ferrit ve indirgenmiş grafen oksit için elde edilen X ışını difraktogramları ile karşılaştırmalı şekilde Şekil 9’da sunulmuştur.



Şekil 9. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle tek adımda üretilen  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  hibrit nanopartiküller, saf nikel nikel ferrit ve saf rGO için elde edilen X ışını difraktogramları.

Şekil 9’da verilen X ışını difraktogramlarında indirgenmiş grafen oksit ile birlikte yapılan  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sentez çalışmasının başarılı olduğu ve reaktörde indirgenmiş grafen oksitin varlığında da nikel ferrit nanopartiküllerin sentezlendiği belirlenmiştir. Üretilen  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  hibrit nanopartiküllerin yapısal karakteristiklerinin incelenmesi amacıyla FT-IR analizi de yapılmıştır. Elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 10’da karşılaştırmalı bir biçimde sunulmuştur.

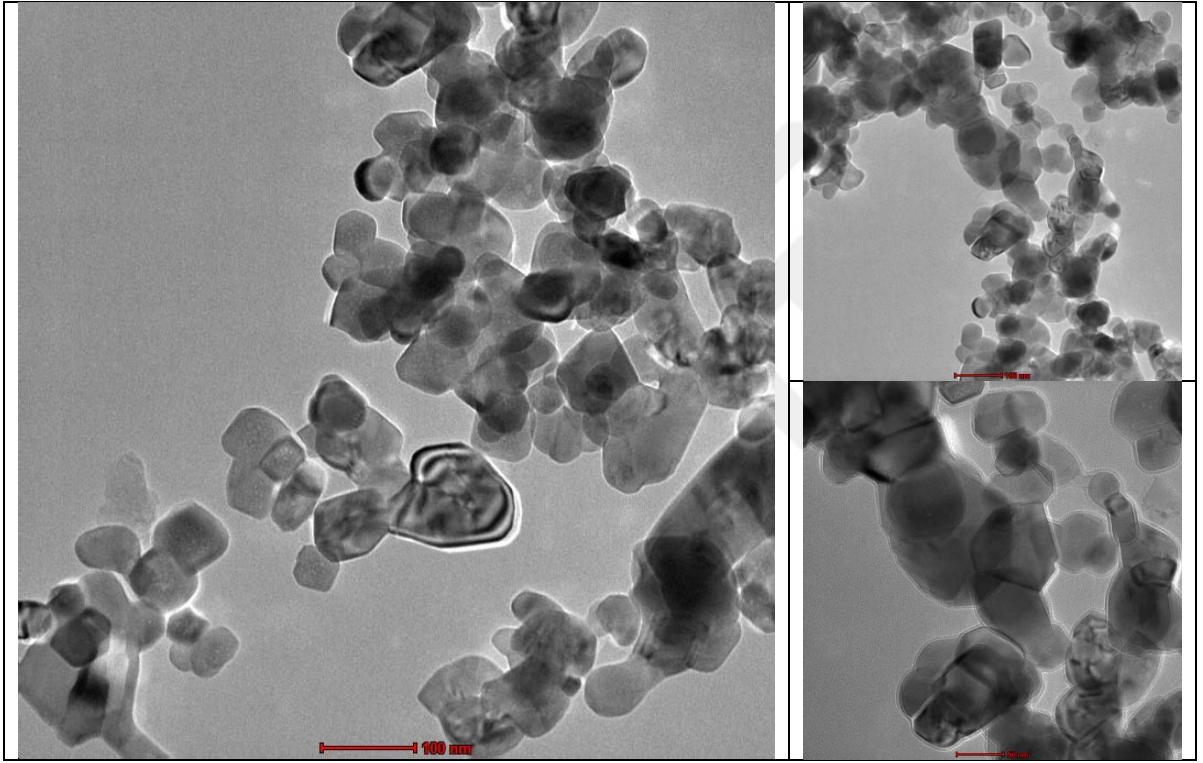


Şekil 10. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle tek adımda üretilen  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  hibrit nanopartiküller, saf nikel nikel ferrit ve saf rGO için elde edilen FT-IR spektrumları.

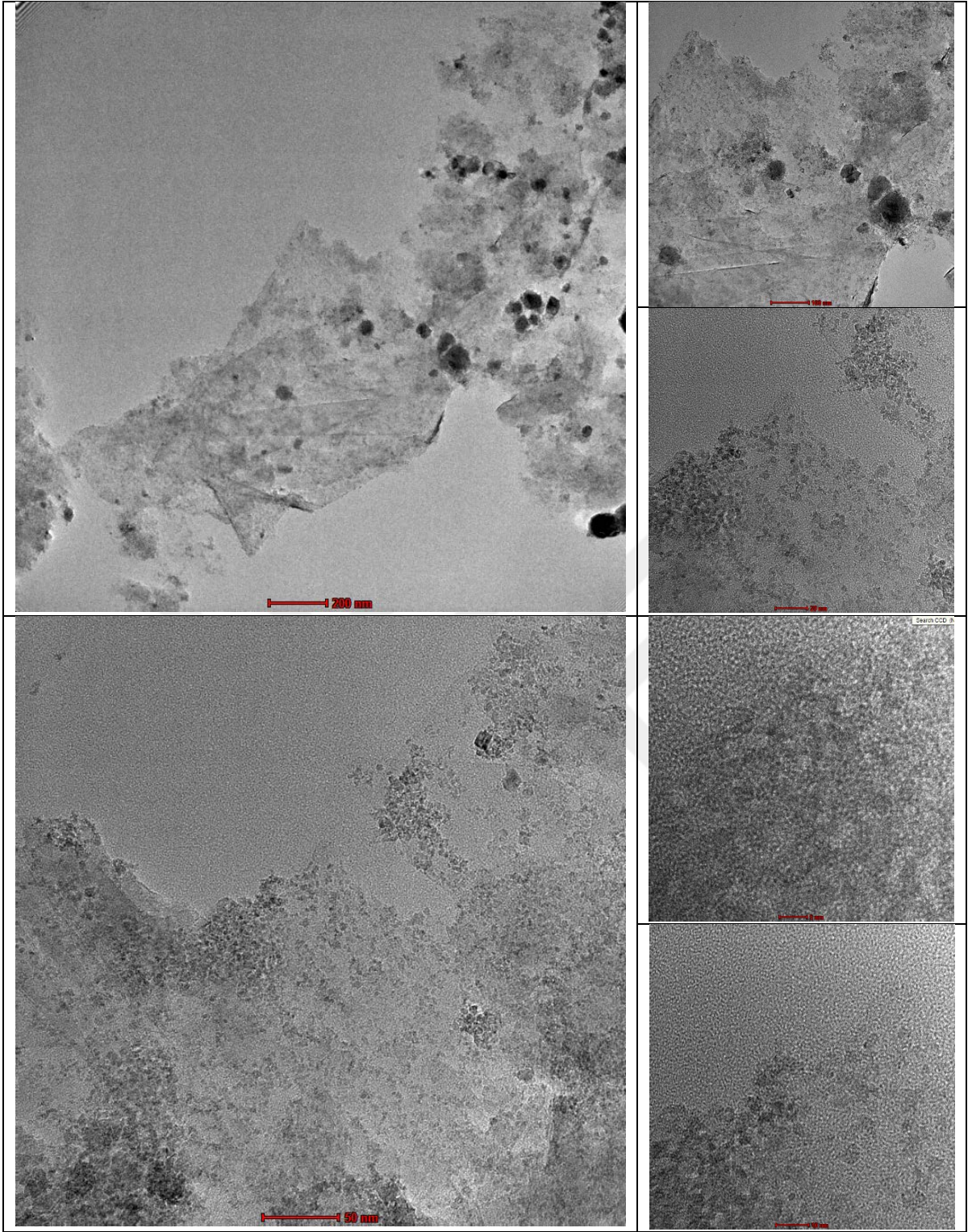
Nikel ferrit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ ) ve nikel ferritin indirgenmiş grafen oksitle hibritlenmesiyle elde edilen nanokompozit olmak üzere üretilen her iki üründe de yapılarında bulunan fonksiyonel grupları tanımlamak ve faz oluşumunu doğrulamak için kızılötesi spektrumlarından yararlanılmıştır. Şekil 10'da sunulan ve saf nikel ferrit ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanokompozit spektrumlarında, 500–600  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen geniş titreşim bandı, tetrahedral bölgelerde Fe-O'nun pozitif iyonlarının etkileşimlerinden kaynaklanan gerilme titreşimine işaret etmektedir. Ayrıca, 464  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bandı ise oktahedral bölgelerde nikel ve oksijen arasındaki  $\text{Ni}=\text{O}$  gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar ters spinel fazın da oluşumunu doğrulamaktadır (Ren vd., 2013). 1580  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlemlenen absorpsiyon bandı, indirgenmiş grafen levhaları için karakteristik absorpsiyon piki olarak değerlendirilen ve  $\text{C}=\text{C}$  arasındaki çift bağ etkileşimlerinden kaynaklanan gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Ayrıca,

bu titreşim bandının varlığı, nikel ferrit ve rGO tabakası arasındaki etkileşimi doğrulaması açısından da önemlidir. Ek olarak, FTIR spektrumlarında, oksijen ve/veya diğer alkil gruplarının kaybolması, nikel ferrit ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanopartiküllerin termal ayrışmasından kaynaklanmaktadır (Mary vd., 2022; Ren vd., 2013; Bos vd., 2010).

Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen Nikel ferrit nanopartiküller ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanokompozitlerin TEM görüntüleri sırasıyla saf nikel ferrit nanopartiküller için Şekil 11’de ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanokompozitleri için Şekil 12’de sunulmaktadır. TEM görüntülerinde elde edilen nikel ferrit nanopartiküllerin birden fazla yönde düzenlenmiş tanecikler formunda oldukları görülmüştür.



Şekil 11. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartiküllerin TEM görüntüleri.



Şekil 12. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle tek adımda üretilen  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanokompozitlerin TEM görüntüleri.

Şekil 12’de sunulan Nikel ferrit/rGO kompozitinin TEM görüntüsü, aglomerasyon eğilimi ile rGO tabakalarının yüzeyine düzensiz bir şekilde dağılmış küresel şekilli nikel ferrit nanopartiküllerin varlığını ortaya koymaktadır. Bunun nedeni, matris içinde  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi ile birleştirilen grafen tabakalarının varlığından kaynaklanmaktadır.

BET (Brunauer, Emmett ve Teller) teorisi, belirli bir sıcaklıkta gerçekleştirilen gaz

adsorpsiyon verilerini kullanarak ve numunenin birim kütlesi başına sahip olduğu yüzey alanını tanımlamak için en yaygın kullanılan ve oldukça güvenilir bir yöntemdir. Bu yöntemle, numunelerin yüzey alanları  $m^2/g$  cinsinden ölçülmektedir. Tekniğin geçerliliği ISO, USP ve ASTM gibi birçok standart kuruluş tarafından kabul edilmektedir. Bu yöntem, çoğu malzeme için yaygın olarak kullanılır, ancak adsorbat gazı ile numune yüzeyi arasında yeterli düzeyde bir etkileşime sahip olduğu düşünülen Tip II veya Tip IV izotermi ile uyumlu olan malzemeler için daha güvenilir veriler elde edilebilmektedir. Diğer izoterm türlerine sahip malzemelerde, BET teorisinin güvenilirliği çeşitli nedenlerden dolayı daha düşüktür.

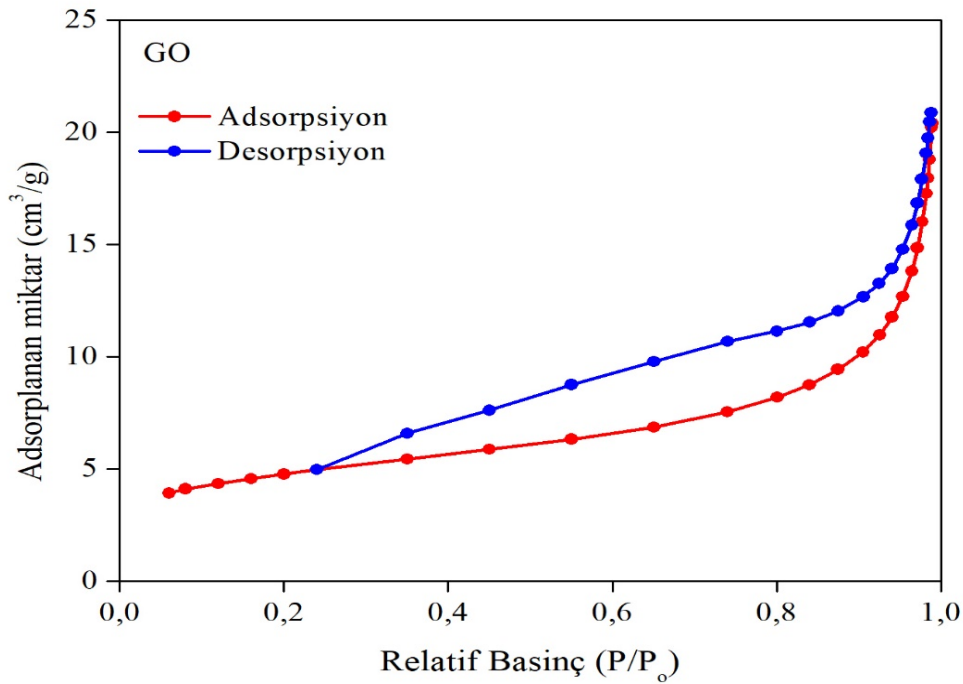
Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisinin ortaya çıkışı ile tek tabakalı ve çok tabakalı adsorpsiyon süreçlerini anlamak için teorik bir temel sağladı. Ayrıca, BET teorisinin önemli bir katkısı da IUPAC tarafından önerilen ve poroz malzemeleri daha doğru ve kullanışlı bir şekilde sınıflandırmayı mümkün kılan farklı fizisorpsiyon izotermelerinin tanımlanmasına olan katkısıdır. BET teorisinin genel olarak basitleştirilmiş varsayımlara dayandığı konusunda yaygın bir görüş olmasına rağmen, yöntem nispeten kolay kavramları ve güvenilir sonuçları nedeniyle toz örneklerin ve gözenekli malzemelerin yüzey alanlarının belirlenmesi için standart ve en güvenilir yöntem olarak kullanılmaya devam etmektedir.

Analizden önce, gazdan arındırma adı verilen bir süreç ile numune yüzeyinde fiziksel olarak bağlı bulunan safsızlıkların numune yüzeyinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem degaz osüreci olarak bilinir ve genellikle vakum veya sürekli akış halindeki inert gaz atmosferi altında numuneye yüksek sıcaklık uygulanarak gerçekleştirilir. BET analizinde, hassas, doğru ve tekrarlanabilir sonuçların elde edilebilmesi için bu süreç dikkatle kontrol edilmeli ve izlenmelidir. Yüzeyi temizlenen örneğin, özgül yüzey alanı nitrojen gazının çok düşük sıcaklıklarda ( $-196,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) numunenin yüzeyine fiziksel adsorpsiyonu ile tanımlanır. Bu çalışmada üretilen örneklerin degaz süreçleri  $N_2$  atmosferinde  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada üretilen grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, nikel ferrit ve  $NiFe_2O_4 @rGO$  nanokompoziti örneklerinde BET analizi yapılarak her bir numune için farklı teorilere göre yüzey alanları belirlenmiş ve elde edilen tüm veriler Tablo 1'de özet halinde verilmiştir.

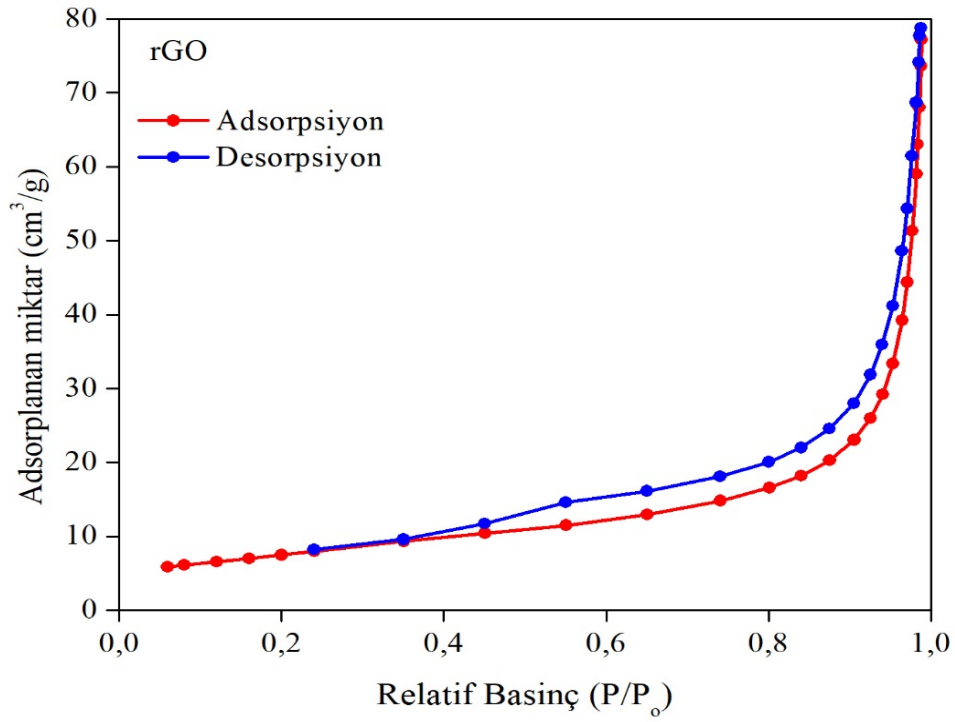
Tablo 1. Sentezlen Örneklerin Farklı Teorilere göre Tanımlanan Yüzey Alanları

| Numune                                 | BET Yüzey Alanı<br>(m <sup>2</sup> /g) | Langmuir Yüzey alanı<br>(m <sup>2</sup> /g) | T-Plot Yüzey Alanı<br>(m <sup>2</sup> /g) | Tek Nokta yüzey Alanı<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Grafen oksit (GO)                      | 16,8335                                | 22,8429                                     | 12,1659                                   | 16,6208                                      |
| İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO)         | 26,8237                                | 36,8758                                     | 25,7608                                   | 26,0568                                      |
| NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>       | 9,6777                                 | 13,2648                                     | 8,2930                                    | 9,4255                                       |
| NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @ rGO | 48,0369                                | 68,5342                                     | 58,7302                                   | 44,1096                                      |

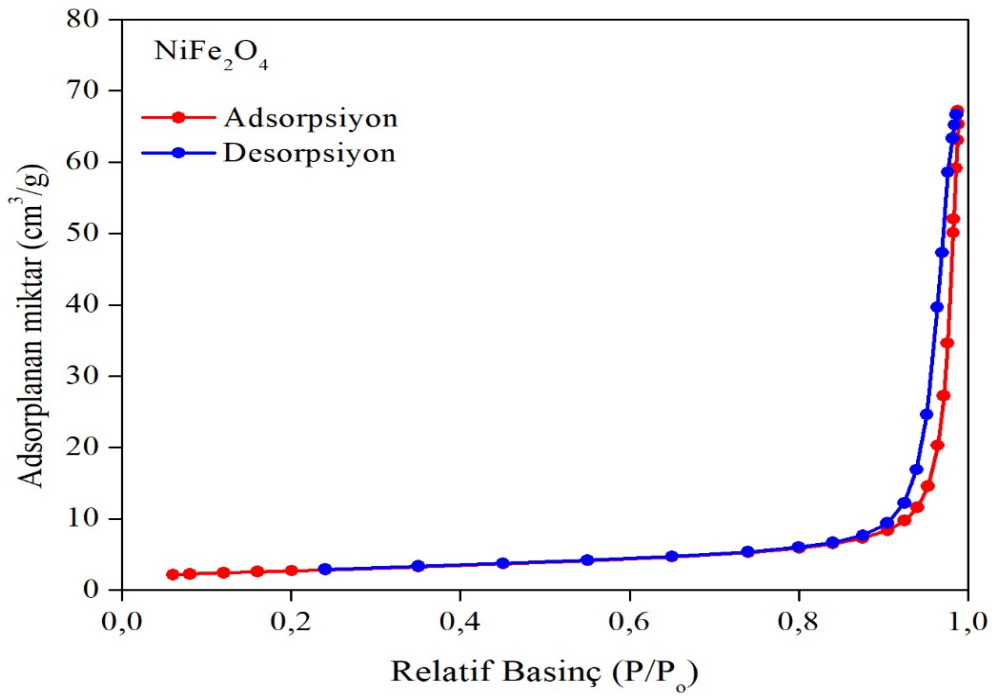
Yukarıda verilen yüzey alanları incelendiğinde, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin oldukça iyi yüzey alanlarına sahip oldukları söylenebilir. Ayrıca, nikel ferrit için tanımlanan yüzey alanının ise literatürle uyumlu olduğu ve sonucun beklendiği gibi olduğu ifade edilebilir. Katalizör olarak kullanılan partiküller için bir diğer önemli parametre adsorpsiyon-desorpsiyon izotermidir. Bu çalışmada, üretilen örneklerin 77K’de (-196,5 °C) ölçülen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi aşağıda verilmiştir.



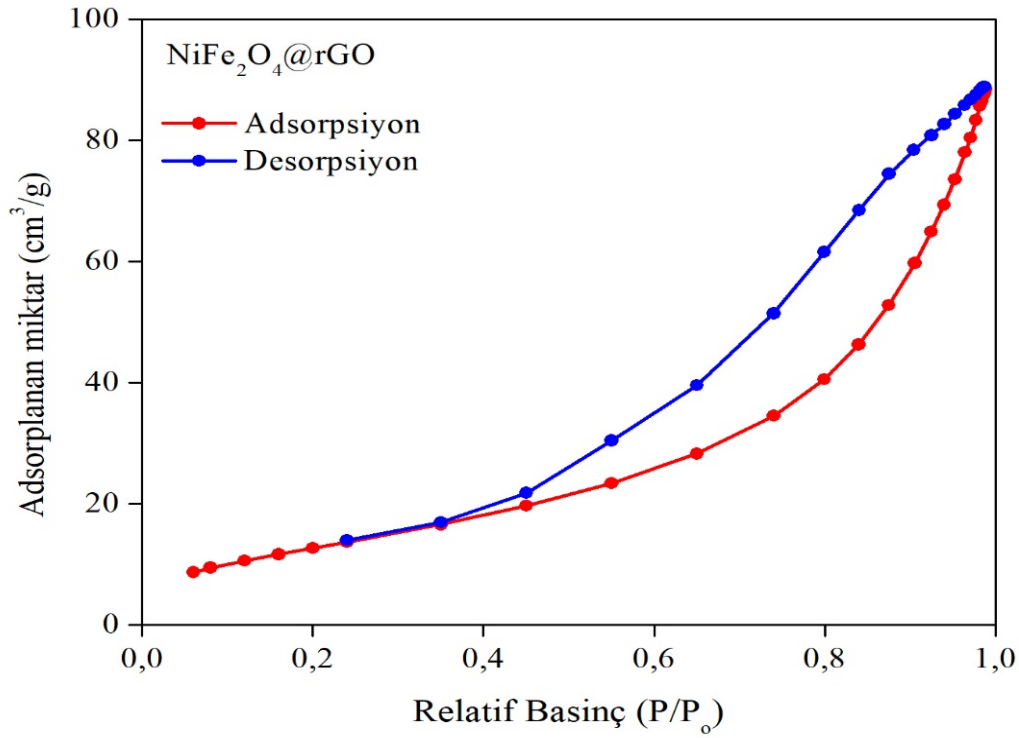
Şekil 13. Modifiye Hummers yöntemiyle üretilen grafen oksit örneği için 77 K’de ölçülen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



Şekil 14. Modifiye Hummers yöntemiyle üretilen indirgenmiş grafen oksit örneği için 77 K'de ölçülen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.



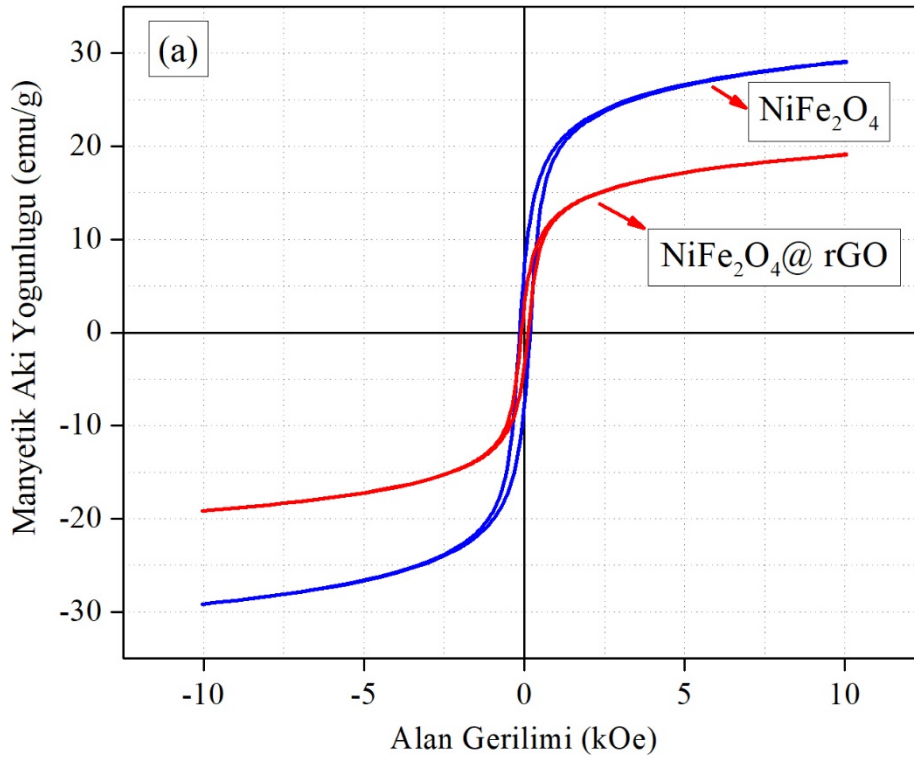
Şekil 15. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartiküller için 77 K'de ölçülen adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.



Şekil 16. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanokompoziti için 77 K’de ölçülen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.

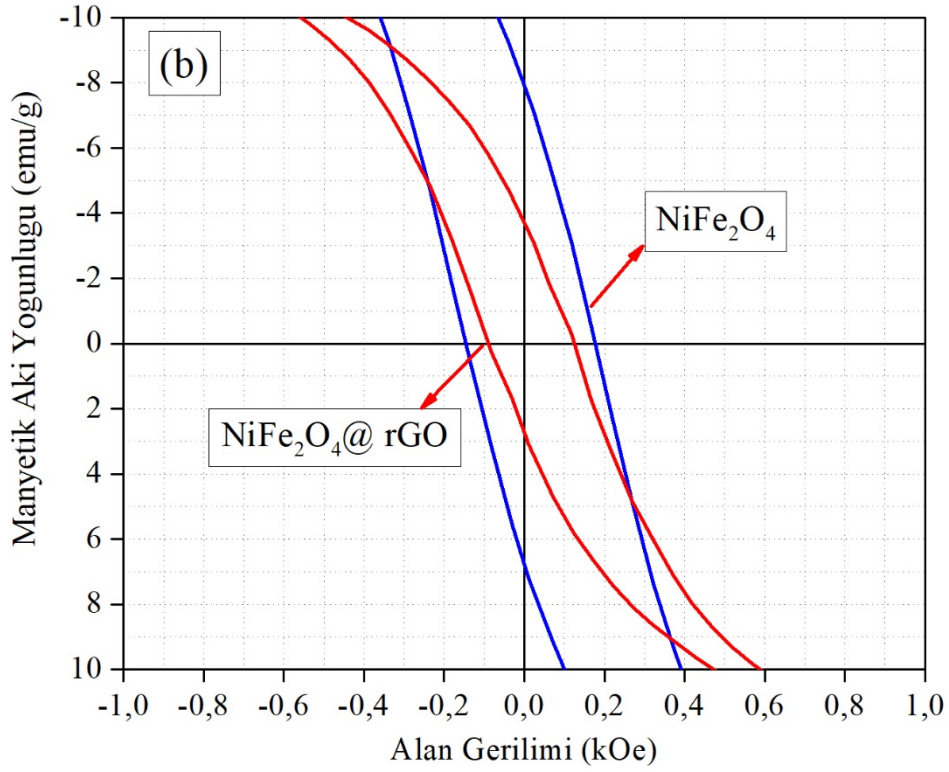
Şekil 13 ve Şekil 14, sırasıyla modifiye Hummers yöntemiyle üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini gösterirken, Şekil 15 ve Şekil 16 ise sırasıyla etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  tozları için 77 K’de ölçülen adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerini göstermektedir. IUPAC tarafından yapılan sınıflandırmaya göre adsorbent-adsorbat etkileşimlerinin doğasına ve adsorbanın gözenekliliğine bağlı olarak temelde altı tip izoterm vardır. Bu çalışmada, üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit numuneleri, tipik mezogözenekli yapıya işaret eden tip IV izotermi sergilerken, nikel ferrit tip III izoterm sergilemiştir. İndirgenmiş grafen oksit ile kompozitlenmiş halinde  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartiküllerin izoterm yapısında önemli bir değişim gözlemlenmektedir. Bu değişim, yapıya eklenen indirgenmiş grafen oksitin bu malzemeyi çok daha gözenekli bir yapıya dönüştürdüğüne işaret etmektedir.

Çalışmada üretilen  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartiküller ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanokompozitlerinin işlem sonunda ortamdan ayrıştırılabilmeleri için manyetik ayırmanın uygunlanabilirliğinin test edilmesi amacıyla titreşen örnek manyetometresi (VSM) analizinin yapılmasına karar verilerek ilgili test ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bu test sonucu elde edilen veriler kullanılarak oluşturulan histeresiz döngüsü aşağıda Şekil 17’de sunulmuştur.



Şekil 17. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküller ve NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO nanokompoziti için oda sıcaklığında ölçülen manyetik histeresiz eğrileri.

Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküller ve NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO nanokompoziti için oda sıcaklığında ölçülen manyetik histeresiz eğrileri incelendiğinde sat NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerin yaklaşık 30 emu/g civarında bir doygunluk manyetizasyonuna sahip oldukları fakt bu malzemeye belli oranda indirgenmiş grafen oksit ile katkılıandığında ise bu değerin yaklaşık 30 emu/g seviyelerine kadar gerilediği görülmektedir. Bu azalma kompozitin yapısında, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> miktarındaki azalma ile açıklanabilir. Bununla birlikte, her iki partikülde sudan manyetik olarak ayrıştırılmak için yeterli seviyede bir doygunluk manyetizasyon değeri sunmaktadırlar. Manyetik malzemeler için önemli görülen diğer manyetik özellikler olan kalıntı manyetizasyon değeri ve zorlayıcı kuvvet değerlerinin de manyetik histeresiz eğrisinden belirlendiği bilinmektedir. Bu değerlerin doğru bir şekilde tayin edilebilmesi için Şekil 17’de sunulan histeresiz eğrisinin merkez (orjin) bölgesi x ve y eksenleri yönünde belli oranda genişleterek tekrar grafiğe geçirilmiş ve elde edilen yeni histeresiz döngüsü grafiği Şekil 18’de sunulmuştur.



Şekil 18.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartiküller ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanokompoziti için oda sıcaklığında ölçülen manyetik histeresiz eğrilerinin orjin bölgeleri genişletilerek yeniden oluşturulan formu.

Şekil 18’de verilen manyetik hysteresiz döngüleri incelendiğinde her iki malzemenin de sert davranış sergiledikleri fakat iki malzeme arasında bir karşılaştırma yapıldığında  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanokompozitinin nispeten daha sert bir malzeme olduğu ifade edilebilir. Bu histeresiz eğrisinden örneklerin kalıntı manyetizasyonu, zorlayıcı kuvvet ve doygunluk manyetizasyon değerleri gibi önemli bazı manyetik özellikleri tanımlanarak aşağıda Tablo 2’de sunulmuştur.

Tablo 2. Histeresiz Eğrisinden Örneklerin Kalıntı Manyetizasyonu, Zorlayıcı Kuvvet ve Doygunluk Manyetizasyon Değerleri

| Numune                                 | Doygunluk<br>Manyetizasyonu<br>(emu/g) | Kalıntı<br>Manyetizasyonu<br>(emu/g) | Zorlayıcı<br>Kuvvet<br>(kOe) |
|----------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| $\text{NiFe}_2\text{O}_4$              | 29,09764                               | 7,189                                | 0,1344                       |
| $\text{NiFe}_2\text{O}_4 @ \text{rGO}$ | 19,11289                               | 3,097                                | 0,0823                       |

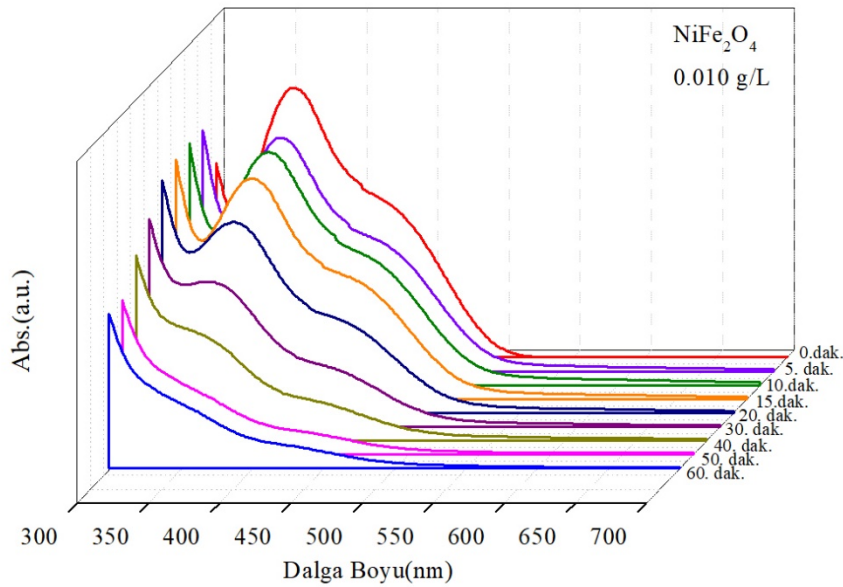
### Fotokataliz Denemeleri

Üretilen nikel ferrit ve nikel ferrit/rGO kompozit nanopartikülleri atıksularda bulunan boyarmaddelerin fotokatalitik oksidasyonla gideriminde fotokatalizör olarak kullanılmıştır. İndirgenmiş grafen oksitin nikel ferrit nanopartiküllerin fotokatalitik aktiviteleri üzerindeki etkisini

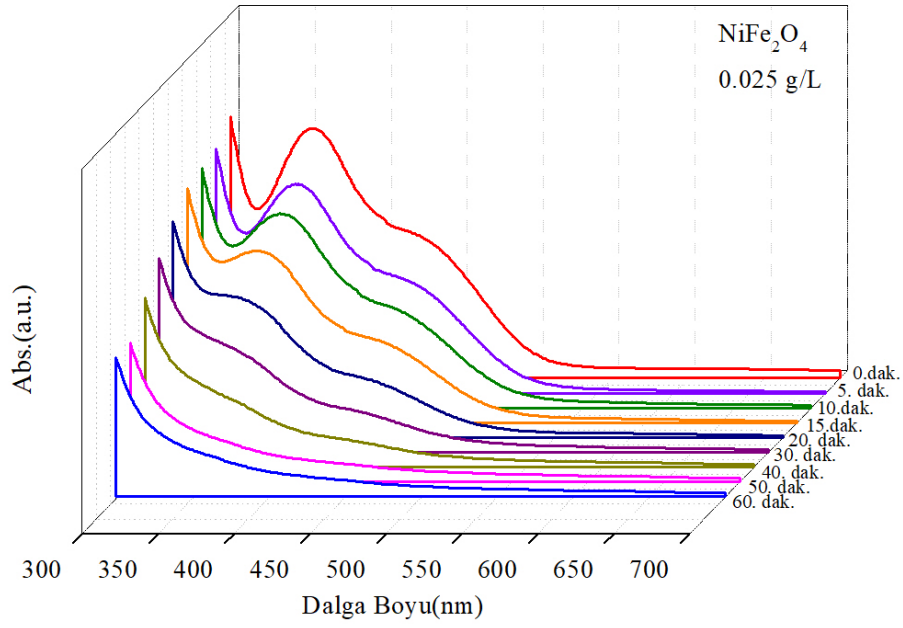
açık bir şekilde ortaya koyabilmek için denemeler önce saf nikel ferrit ile yapılmış ve daha sonra aynı deneysel şartlar altında  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  nanokompozitleri ile yapılmıştır. Daha sonra bu denemelerden elde edilen veriler karşılaştırılmış ve indirgenmiş grafen oksitin nikel ferrit nanopartiküllerin fotokatalitik aktiviteleri üzerine etkileri değerlendirilmiştir.

#### **Nikel ferrit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi.**

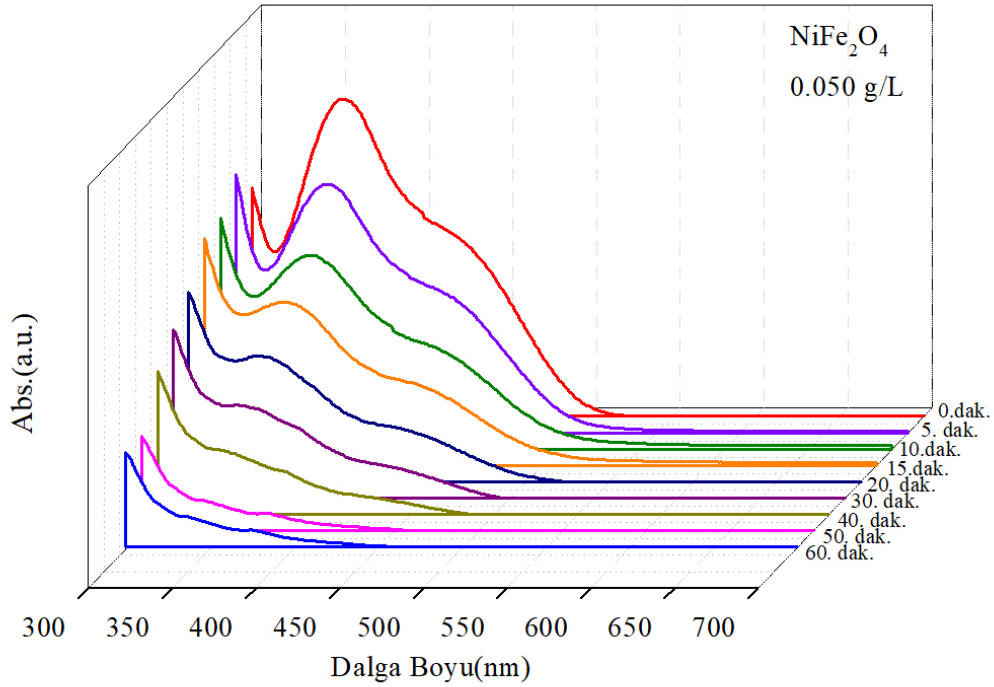
Bu denemelerde, üretilen nikel ferrit nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitelerinin değerlendirilebilmesi için procion yellow HE-3G boyası çözeltisi içeren sulu çözeltilerden fotokatalitik oksidasyonla boya giderimi sürecinde fotokatalizör olarak kullanılmışlardır. Buna göre, sırasıyla 0,010 g/L, 0,025 g/L, 0,050 g/L ve 0,10 g/L katalizör dozajlarında denemeler yapılmıştır. Bu deneylerde, Procion Yellow boyasının konsantrasyonu 50 mg/L olarak uygulanmıştır. Deneyler süresince, belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak spektrofotometre ile renk ölçümü yapılmış ve zamana bağlı olarak renk değişimleri izlenmiştir. Zamana bağlı olarak absorbanstardaki değişimleri gösteren grafikler 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.



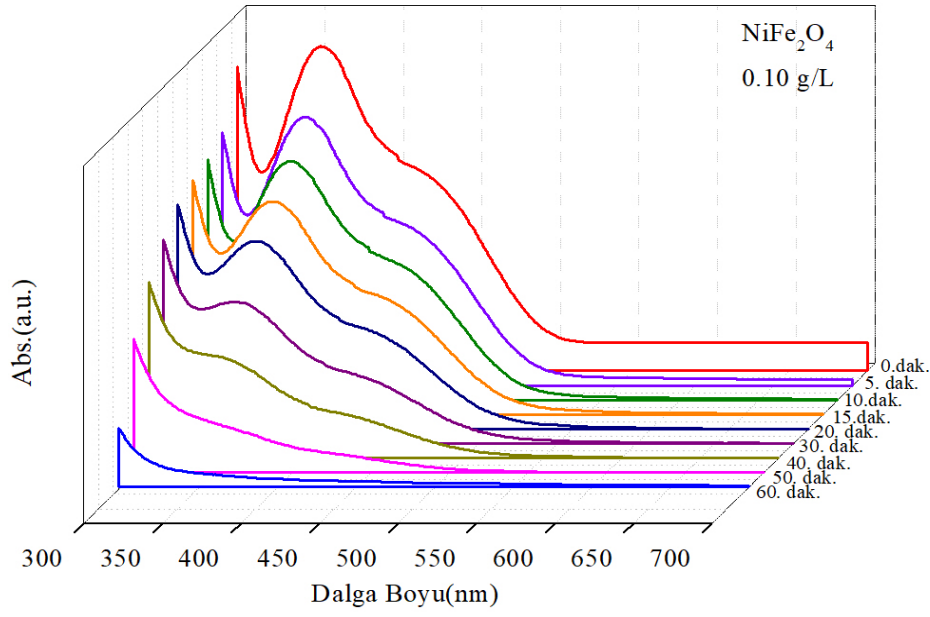
Şekil 19. Sentezlenen nikel ferrit nanopartiküllerle 0,010 g/L katalizör dozajı ile yapılan deneyde, ölçülen absorbanstardaki değerlerinde zamana bağlı olarak gözlemlenen değişimler.



Şekil 20. Sentezlenen nikel ferrit nanopartiküllerle 0,025 g/L katalizör dozajı ile yapılan deneyde, ölçülen absorbans değerlerinde zamana bağlı olarak gözlemlenen değişimler.

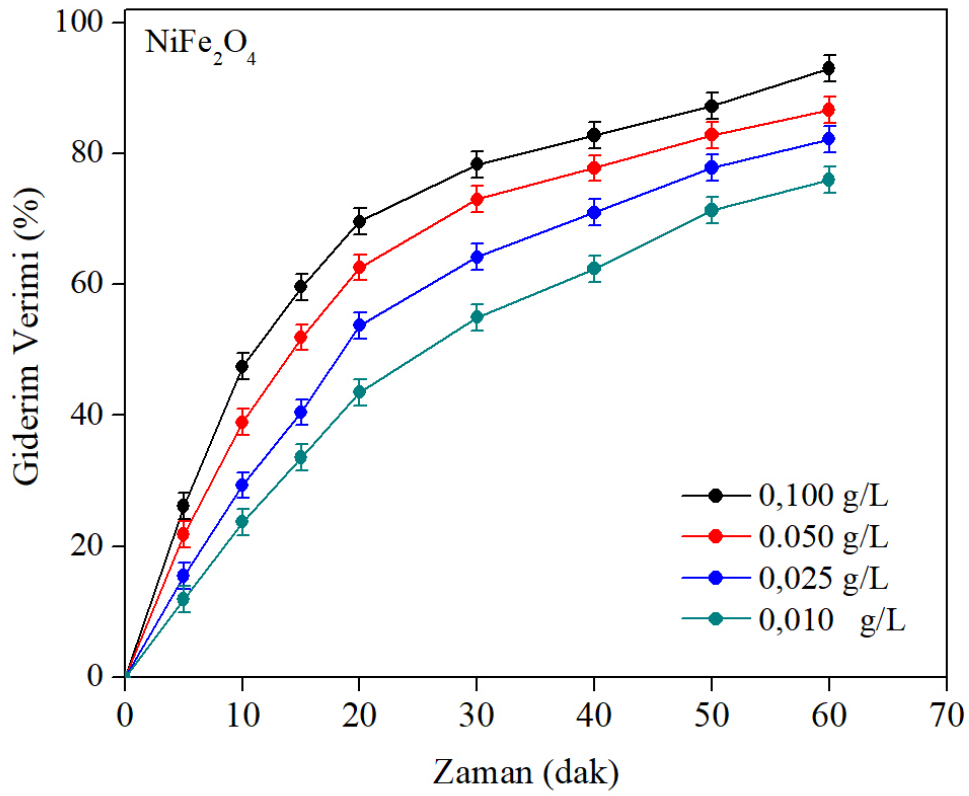


Şekil 21. Sentezlenen nikel ferrit nanopartiküllerle 0,050 g/L katalizör dozajı ile yapılan deneyde, ölçülen absorbans değerlerinde zamana bağlı olarak gözlemlenen değişimler.



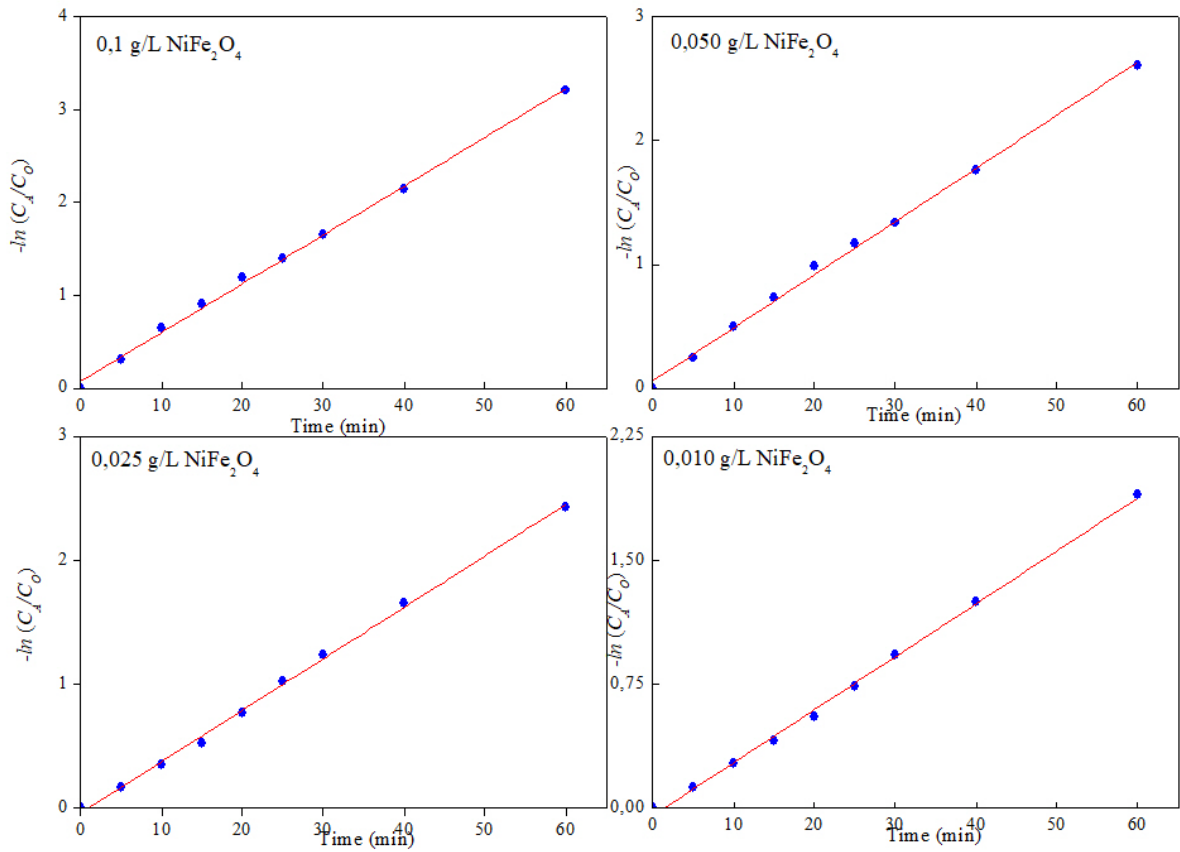
Şekil 22. Sentezlenen nikel ferrit nanopartiküllerle 0,10 g/L katalizör dozajı ile yapılan deneyde, ölçülen absorban değerlerinde zamana bağlı olarak gözlemlenen değişimler.

Yukarıda sunulan grafiklerde, verilen veriler birlikte değerlendirildiğinde, zamanla bir giderimin olduğu ve bu giderimin artan katalizör dozajı ile önemli derecede bir değişim gösterdiği görülmektedir. Bu deneylerde, sadece 0,1 g/L katalizör dozajı ile yapılan denemede, tam giderimin gerçekleştiği ve diğer konsantrasyonlarda ise büyük ölçüde bir giderim sağlanmış olsa da tam giderimin olmadığı görülmektedir. Bu veriler esas alınarak için her bir katalizör dozajı için giderim verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen zamana karşı giderim verimi grafiği Şekil 23’de verilmiştir.



Şekil 23. Farklı konsantrasyon dozajları ile yapılan denemelerde farklı katalizör dozajları için hesaplanan giderim verimleri.

Farklı katalizör dozajları için hesaplanan giderimleri katalizör dozajının reaksiyon hızı üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermektedir. Bu proseste, reaksiyon hız sabitini tanımlanması amacıyla herbir katalizör dozajı için  $-\ln \text{CA}/\text{Co}$  değeri hesaplanmış grafiğe aktarılmıştır. Farklı katalizör dozajları için, elde edilen grafikler Şekil 24'te sunulmaktadır.



Şekil 24. Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen nikel ferrit nanopartiküller için yalancı 1.derece kinetik modele göre hesaplanan  $-\ln C_A/C_0$  grafikleri.

Farklı katalizör dozajları için bu grafiklerden hesaplanan hız sabitleri ve  $R^2$  değerleri Tablo 3’de sunulmuştur.

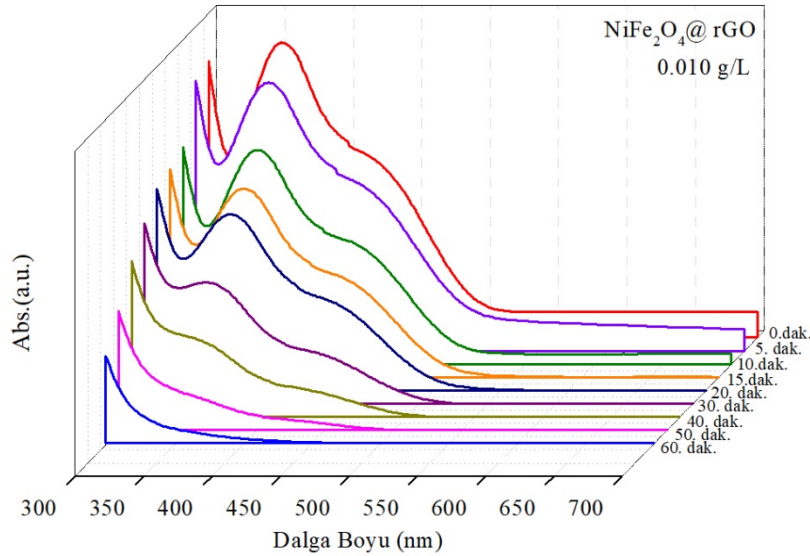
Tablo 3. *Nikel Ferrit Nanopartiküller ile Farklı Katalizör Dozajlarında Yapılan Denemeler için Hesaplanan Yalancı Birinci Derece Kinetik Model Hız Sabitleri*

| Katalizör Dozajı<br>(g/L) | Hız Sabiti<br>$k, (10^{-2}.\text{dak}^{-1})$ | $R^2$  |
|---------------------------|----------------------------------------------|--------|
| 0,10                      | $8,60.10^{-4}$                               | 0,9985 |
| 0,05                      | $7,03.10^{-4}$                               | 0,9982 |
| 0,025                     | $7,01.10^{-4}$                               | 0,998  |
| 0,01                      | $5,43.10^{-4}$                               | 0,9988 |

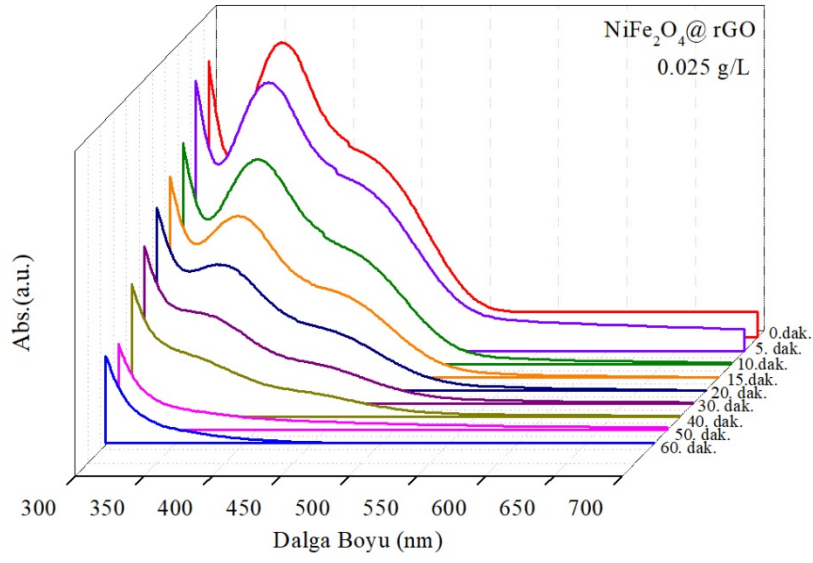
Tabloda sunulan sonuçlara göre, artan katalizör dozajı ile reaksiyon hız sabitinin de arttığı görülmektedir. Ayrıca, yüksek doğrulama katsayılarının ( $R^2$ ) hemen hemen 1’e yakın değerler de olması, bu prosesin yalancı birinci derece kinetik model ile tam uyumlu olduğuna işaret etmektedir.

## NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO nanokompozitinin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi.

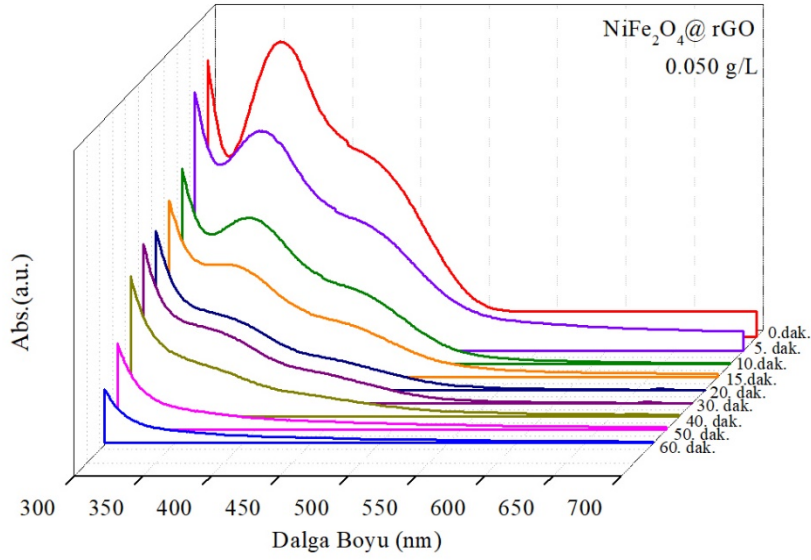
NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO nanokompozitinin atıksulardaki organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında fotokatalizör olarak etkinliklerinin incelenmesi amacıyla 50 mg/L Procion Yellow boyası içeren sentetik bir atıksu çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiye, sırasıyla 0,01 g/L, 0,025 g/L, 0,050 g/L ve 0,10 g/L konsantrasyonlarında NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO nanokompoziti ilave edildi ve karışımın üzerine 2 mL %30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinden 2 mL ilave edildi. Reaktör çevresi ışık geçirmeyen bir malzeme ile izole edilerek deney süresi boyunca 400 dev/dak karıştırma hızı ile karıştırıldı. Bu süre boyunca, çözelti 4400 W/cm<sup>2</sup> ışık yoğunluğuna sahip olan bir lambadan yayılan UV ışımaya maruz bırakıldı. Belirli aralıklarla alınan örneklerde spektrofotometrik olarak boya konsantrasyonu ölçümleri yapıldı. Bu ölçümlerde elde edilen zamana karşı absorbans eğrileri, 0,01 g/L katalizör konsantrasyonu için Şekil 25'te, 0,025 g/L katalizör konsantrasyonu için Şekil 26'da, 0,050 g/L katalizör konsantrasyonu için Şekil 27'de ve 0,10 g/L katalizör konsantrasyonu için ise Şekil 28'de gösterilmiştir.



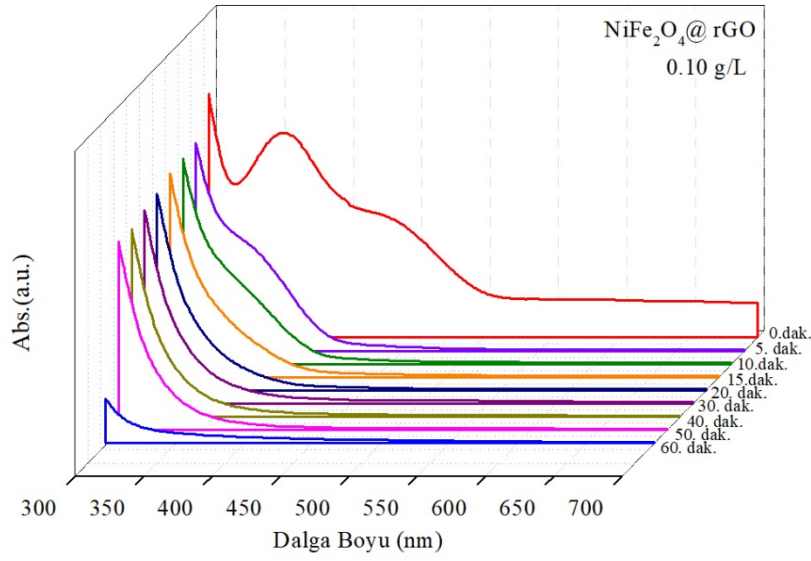
Şekil 25. Atık suya 0,010 g/L konsantrasyonunda NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbans eğrilerinin zamana bağlı değişimi.



Şekil 26. Atık suya 0,025 g/L konsantrasyonunda  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbans eğrilerinin zamana bağlı değişimi.

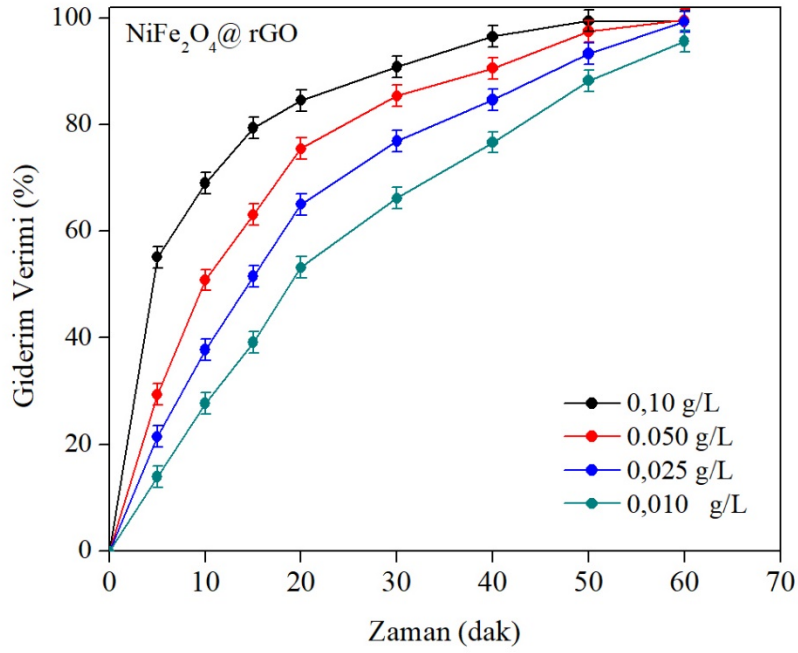


Şekil 27. Atık suya 0,050 g/L konsantrasyonunda  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbans eğrilerinin zamana bağlı değişimi.



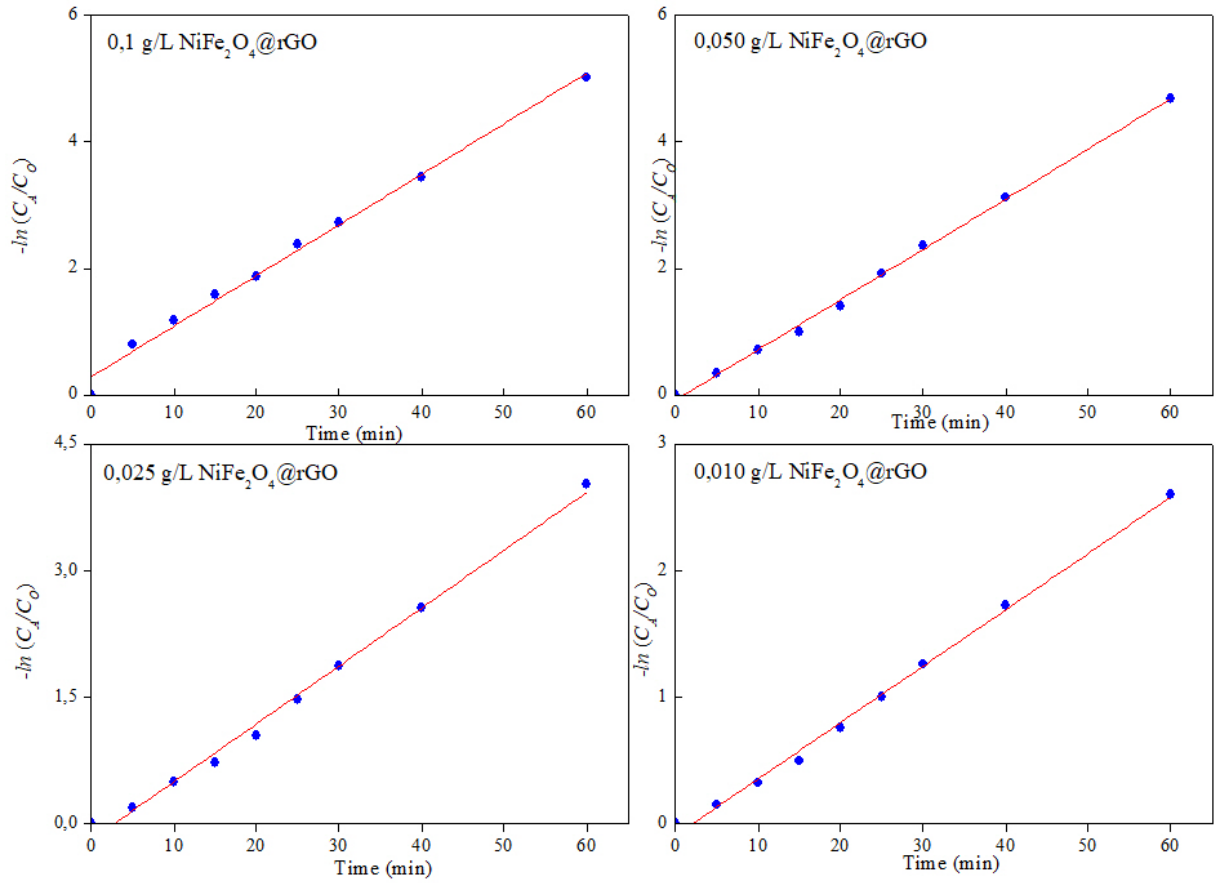
Şekil 28. Atık suya 0,10 g/L konsantrasyonunda  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbans eğrilerinin zamana bağlı değişimi.

Yukarıda verilen grafiklerde  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanokompozitinin çözeltilere eklenenen miktarlarındaki artış ile giderim verimlerinde de bir artış gözlemlenmektedir. Özellikle 0,1 g/L  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanokompoziti eklenerek gerçekleştirilen deneyde, 5 dakikadan sonra çok hızlı bir giderim olduğu görülmektedir. Bu denemede yaklaşık 40. dakikadan sonra ortamdaki boyar maddenin neredeyse tamamen uzaklaştığı görülmektedir.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanokompoziti ile gerçekleştirilen fotokataliz denemelerinde, belirli zaman aralıklarında ölçülen giderim verimlerinin zamana bağlı değişimlerini gösteren grafik Şekil 29’da verilmiştir.



Şekil 29. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO nanokompoziti ile gerçekleştirilen fotokataliz denemelerinde, belirli zaman aralıklarında ölçülen giderim verimlerinin zamana bağlı değişimleri.

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO nanokompoziti ile gerçekleştirilen fotokataliz denemelerinden elde edilen veriler kullanılarak kinetik inceleme yapılmıştır. Yapılan bu kinetik incelemede, elde edilen verilerin, yalancı birinci derece kinetik modele uyup uymadığını test etmek amacıyla tüm denemeler için  $-\ln C_A/C_0$  değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan  $-\ln C_A/C_0$  değerleri zamana karşı grafiğe geçirildi ve oluşturulan kinetik grafikleri aşağıda Şekil 30'da sunulmuştur.



Şekil 30. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO nanokompoziti ile gerçekleştirilen fotokataliz denemelerinde, yalancı birinci derece kinetik model için oluşturulan zamana karşı  $-\ln C_A/C_0$  grafikleri.

Şekil 30’da sunulan eğriler, önerilen kinetik model olan yalancı birinci derece kinetik modelin bu proses için kullanılabileceğine işaret etmektedir. Literatürde, yarı iletken malzemelerle gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon proseslerinin yalancı birinci derece kinetik modele uyduğunu ifade eden birçok çalışmaya rastlamak mümkündür. Dolayısıyla bu proseste de bu modelin uygunluğu öncelikli olarak test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar benzer içerikli literatürle de uyumludur. Bu grafiklerden farklı katalizör miktarları ile gerçekleştirilen her bir deneme için reaksiyon hız sabitleri ve önerilen modelin uygunluğunu test etmek için hesaplanan R<sup>2</sup> değerleri aşağıda Tablo 4’te verilmiştir.

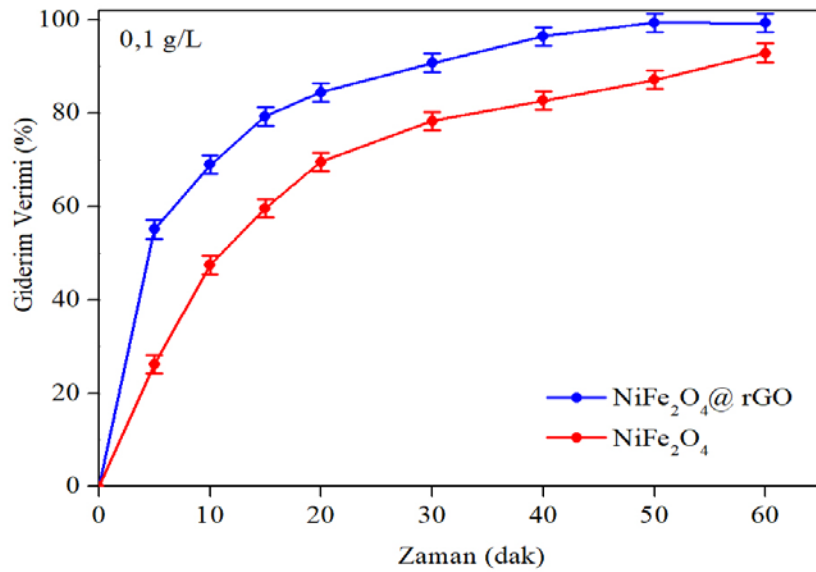
Tablo 4. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO Nanokompoziti ile Gerçekleştirilen Fotokataliz Denemelerinde Elde Edilen Verilerle Hesaplanan Giderim Verimleri ve Yalancı Birinci Derece Hız Sabitleri

| Katalizör Miktarı<br>(g/L) | Giderim Verimi<br>(%) | Hız Sabiti<br>k, (10 <sup>-2</sup> .dak <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|----------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------------|----------------|
| 0,10                       | 28,87                 | 3,38.10 <sup>-5</sup>                                   | 0,9972         |
| 0,25                       | 78,42                 | 1,98.10 <sup>-4</sup>                                   | 0,9957         |
| 0,50                       | 89,09                 | 2,89.10 <sup>-4</sup>                                   | 0,9962         |
| 1,00                       | 99,31                 | 6,22.10 <sup>-4</sup>                                   | 0,9973         |

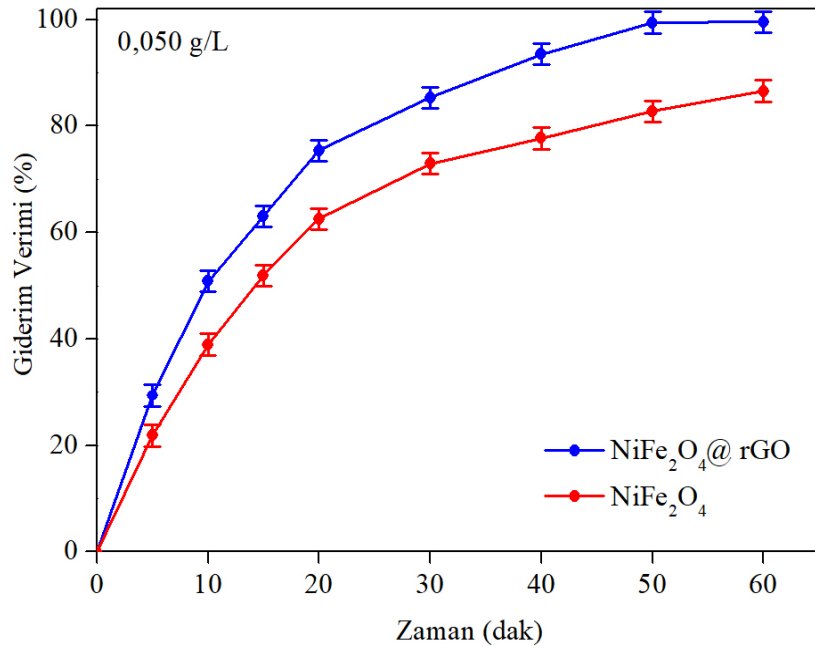
Hesaplanan hız sabitleri ve doğrulama katsayıları, ilave edilen nanomalzeme miktarındaki artışa paralel olarak hız sabitinde de bir artış olduğunu göstermektedir. Hesaplanan yüksek doğrulama katsayıları bu prosesin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

#### **Fotokatalitik aktivitelerin karşılaştırılması.**

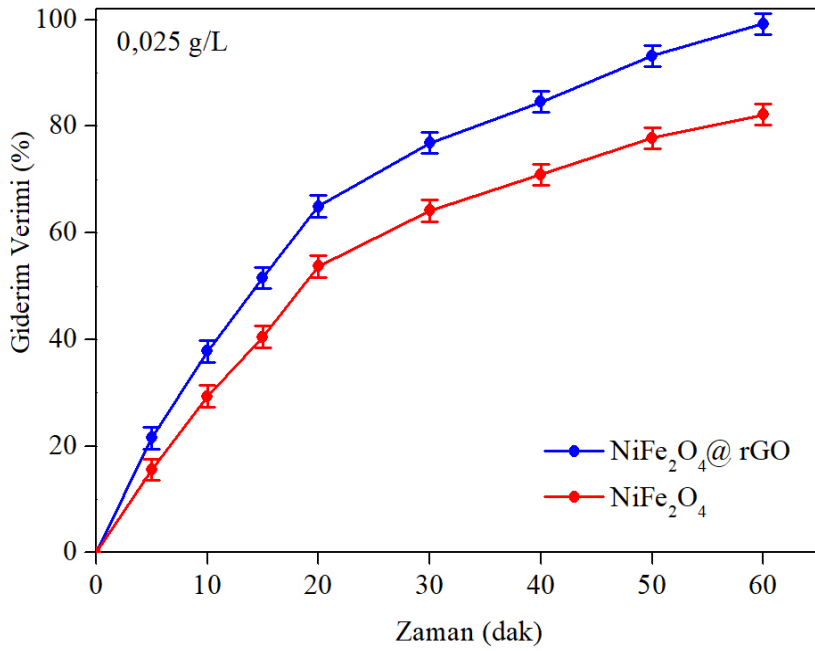
Bu çalışmanın amacı  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartiküller ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanokompozitinin fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması ve yapıya eklenen indirgenmiş grafen oksitin nikel ferritin fotokatalitik aktivitesine etkisinin ortaya konulması olarak belirlenmiştir. Bu amaçla, yukarıda verilen deneysel sonuçlardan, her iki katalizör için aynı deneysel şartlar altında ve aynı katalizör konsantrasyonları ile yapılan deneylerde gözlemlenen giderim verimleri herbir katalizör konsantrasyonu için karşılaştırmalı olarak grafiklere geçirilmiştir. Elde edilen grafikler her bir katalizör konsantrasyonu için sırasıyla Şekil 31-34’de sunulmuştur.



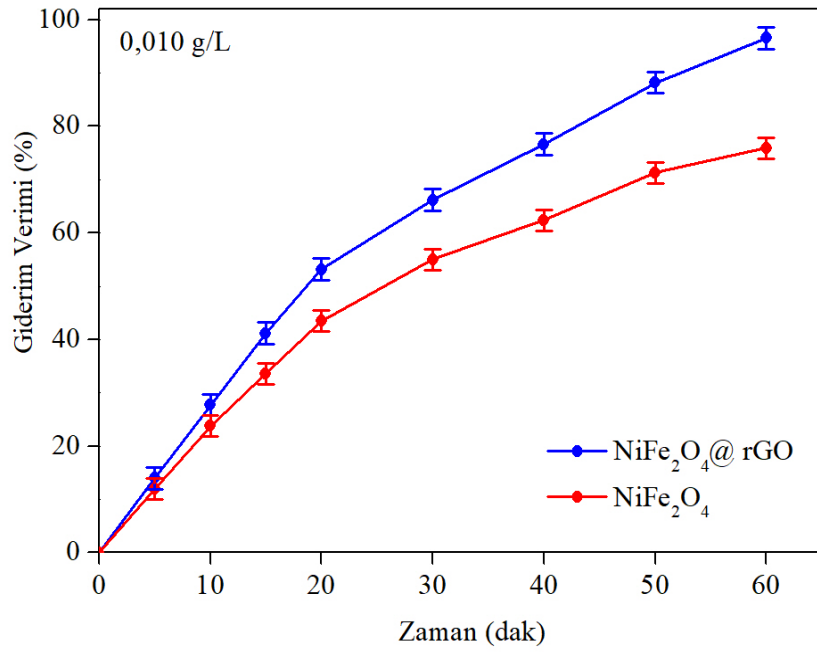
Şekil 31.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  Nanopartiküller ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,1 g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.



Şekil 32. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanopartiküller ve NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,1 g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.



Şekil 33. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanopartiküller ve NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,1 g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.



Şekil 34. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanopartiküller ve NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,1 g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.

Yukarıda verilen grafikler incelendiğinde, yapıya eklenen indirgenmiş grafen oksitin Nikel ferrit nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitelerini önemli ölçüde geliştirdikleri açık ve net bir şekilde görülebilmektedir. Hemen hemen her katalizör dozajı seviyesinde nikel ferritin saf haline göre %10-15'lere varan verim artışı gözlemlenmiştir.

## BEŞİNCİ BÖLÜM

### Sonuç

Bu çalışmada, etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle nikel ferrit nanopartiküllerin sentezi ve daha sonrada bu partiküllerin indirgenmiş grafen oksit ile dekorlanarak etkili ve verimli bir fotokatalizörün geliştirilmesi amaçlanmıştır. Buna göre çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir.

- ❖ İndirgenmiş grafen oksit üretimi için toz grafitten başlanarak modifiye hummers yöntemiyle önce grafen oksit ve daha indirgenmiş grafen oksit üretilmiştir.
- ❖ Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle nikel ferrit nanopartiküller başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.
- ❖ Etilen glikol destekli hidrotermal sentez yöntemiyle nikel ferrit nanopartiküller ve indirgenmiş grafen oksit tek adımlı bir sentez sürecine tabi tutularak  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  kompoziti başarılı bir şekilde üretilmiştir.
- ❖ Sentezlenen nikel ferrit ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  kompoziti atıksulardan organik kirleticilerin fotokatalitik oksidasyonla gideriminde oldukça etkili oldukları gözlemlenmiştir.
- ❖ Katalizör dozajının artmasının giderim verimini ve hızını önemli ölçüde arttırdığı gözlemlenmiştir.
- ❖ Bu denemelerde, fotokatalitik oksidasyon proseslerinin tümünün yalancı 1. derece kinetik modele uyduğu gözlemlenmiştir.

## KAYNAKÇA

- Aakash, Choubey, R., Das, D., & Mukherjee, S., 2016. Effect of doping of manganese ions on the structural and magnetic properties of nickel ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 668, 33-39.
- Abbas, M.K., Khan, M.A., Mushtaq, F., Warsi, M.F., Sher, M., Shakir, I., & Aboud, M.F.A., 2017. Impact of Dy on structural, dielectric and magnetic properties of Li-Tb-nanoferrites synthesized by micro-emulsion method. *Ceramics International*, 43, 5524-5533.
- Ahn, K.-H., Park, K.Y., Maeng, S.K., Hwang, J.H., Lee, J.W., Song, K.-G., & Choi, S., 2002. Ozonation of wastewater sludge for reduction and recycling. *Water Sci. Technol.* 46 (10), 71–77. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0293>.
- Ajmal, M. & Maqsood, A., 2007. Influence of zinc substitution on structural and electrical properties of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites. *Materials Science and Engineering: B*, 139, 164-170.
- Akhtar, M.N., Khan, M.A., Ahmad, M., Nazir, M.S., Imran, M., Ali, A., Sattar, A., & Murtaza, G., 2017. Evaluation of structural, morphological and magnetic properties of  $\text{CuZnNi}$  ( $\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.5-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) nanocrystalline ferrites for core, switching and MLCI's applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 421, 260-268.
- Al Kausor, & M., Chakraborty, D., 2021. Graphene oxide based semiconductor photocatalysts for degradation of organic dye in waste water: A review on fabrication, performance enhancement and challenges. *Inorg. Chem. Commun.*, 129, 108630 <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108630>.
- Ali, R., & Khan, M.A., Mahmood, A., Chughtai, A.H., Sultan, A., Shahid, M., Ishaq, M., Warsi, M.F., 2014. Structural, magnetic and dielectric behavior of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_4$  nanoferrites synthesized by the micro-emulsion method. *Ceramics International*, 40, 3841-3846.
- Ali, R., Khan, M.A., Manzoor, A., Shahid, M., Haider, S., Malik, A.S., Sher, M., Shakir, I., & Farooq Warsi, M., 2017. Investigation of structural and magnetic properties of Zr-Co doped nickel ferrite nanomaterials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 429, 142-147.
- Amer, Ahmed A., Reda, S.M., Mousa, M.A., Mohamed, & Mohamed Mokhtar, 2017.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /graphene nanocomposites: outstanding performances as highly efficient photocatalysts and microwave absorbers. *RSC Adv.*, 7 (2), 826–839. <https://doi.org/10.1039/c6ra24815b>.
- Aragaw, B.A., & Dagnaw, A., 2019. Copper/reduced graphene oxide nanocomposite for high performance photocatalytic methylene blue dye degradation. *Ethiop. J. Sci. Technol.* 12 (2), 125–137. <https://doi.org/10.4314/ejst.v12i2.2>.
- Artem, A. Bakulin, Rober, L., & Natalie, B., 2017. Nanostructured hybrid materials based on reduced graphene oxide for solar energy conversion. *J. Phys. Chem. C, Proc. of SPIE* 9923, 992314. <https://doi.org/10.1117/12.2240029>.
- Ashiq, M.N., Iqbal, M.J., & Gul, I.H., 2009. Structural, magnetic and dielectric properties of Zr–Cd substituted strontium hexaferrite ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 487, 341-345.

- Atiq, S., Majeed, M., Ahmad, A., Abbas, S.K., Saleem, M., Riaz, S., & Naseem, S., 2017. Synthesis and investigation of structural, morphological, magnetic, dielectric and impedance spectroscopic characteristics of Ni-Zn ferrite nanoparticles. *Ceramics International*, 43, 2486-2494.
- Aziz, H.S., Rasheed, S., Khan, R.A., Rahim, A., Nisar, J., Shah, S.M., Iqbal, F., & Khan, A.R., 2016. Evaluation of electrical, dielectric and magnetic characteristics of Al-La doped nickel spinel ferrites. *RSC Advances*, 6, 6589-6597.
- Babu, B.R., Prasad, M.S.R., & Ramesh, K.V., 2017. Role of Synthesis on Physical Properties of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoferrite: A Comparative Study. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30, 1609-1617.
- Bao, C., Song, L., Xing, W., Yuan, B., Wilkie, C. A., Huang, J., Guo, Y., & Hu, Y., *J. Mater. Chem.*, 22, 6088 (2012).
- Belavi, P.B., Chavan, G.N., Naik, L.R., Somashekar, R., & Kotnala, R.K., 2012. Structural, electrical and magnetic properties of cadmium substituted nickel-copper ferrites. *Materials Chemistry and Physics*, 132, 138-144.
- Bera, C. M., Gupta, P., & Maji, P. K., "Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18-2, 902-912, doi:10.1166/jnn.2018.14306
- Berchmans, L.J., Selvan, R.K., & Augustin, C.O., 2004. Evaluation of Mg<sup>2+</sup>-substituted NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a green anode material. *Materials Letters*, 58, 1928-1933.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D.I., & Reynel-Avila, H.E., 2017. In: Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, 1. *Springer International Publishing AG*, doi:10.1007/978-3-319-58136-1.
- Carta, D., Loche, D., Mountjoy, G., Navarra, G., & Corrias, A., 2008. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Dispersed in an Aerogel Silica Matrix: An X-ray Absorption Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 15623-15630.
- Chai, S.L., John, R., & Mei, F.C., 2014. A Review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Saf. Environ. Protect.*, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>.
- Chandra, S., Das, P., Bag, S., Bhar, R., & Pramanik, P., 2012. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decorated graphene nanosheet: an advanced material for the photocatalytic degradation of organic dyes. *Mater. Sci. Eng., B*, 177 (11), 855–861. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.04.006>.
- Changgu, L., Wei, X., Kysar, J.W., & Hone, J., 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.
- Chavan, P., Naik, L.R., Belavi, P.B., Chavan, G., Ramesha, C.K., & Kotnala, R.K., 2017. Studies on Electrical and Magnetic Properties of Mg-Substituted Nickel Ferrites. *Journal of Electronic Materials*, 46, 188-198.
- Chen, L., Dai, H., Shen, Y., & Bai, J., 2010. Size-controlled synthesis and magnetic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres via a gel-assistant hydrothermal route. *Journal of Alloys and Compounds*, 491, L33-L38.
- Chen, Q., & Zhang, Z.J., 1998. Size-dependent superparamagnetic properties of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanocrystallites. *Applied Physics Letters*, 73, 3156-3158.
- Chen, W., Liu, D., Wu, W., Zhang, H., & Wu, J., 2017. Structure and magnetic properties evolution of rod-like Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.25</sub>DyxFe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> synthesized by solvothermal method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 422, 49-56.

- Chowdhury, D. R., Singh, C., & Paul, A., Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. *RSC Adv.* 4, 15138, 2014, <https://doi.org/10.1039/C4RA01019A>
- Crini, G., & Lichtfouse, E., 2019. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* 17, 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
- Dalawai, S.P., Gadkari, A.B., Shinde, T.J., & Vasambekar, P.N., 2014. Room temperature Ni<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thick film chlorine sensor. *International Journal of Chem. Tech. Research*, 6, 2023-2025.
- Devagi, K., Glass, B.D, & Oelgemoller, M, 2014. Titanium Dioxide Photocatalysis for Pharmaceutical Wastewater Treatment, , 1st12. *Environ Chem Lett*, pp. 27–47. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0428-0>.
- Dey, S., Dey, S.K., Ghosh, B., Reddy, V.R., & Kumar, S., 2013. Structural, microstructural, magnetic and hyperfine characterization of nanosized Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by high energy ball-milling method. *Materials Chemistry and Physics*, 138, 833-842.
- Dhand, V, Rhee, K.Y, Kim, H.J, & Jung, D.H, 2013. A comprehensive review of graphene nanocomposites: research status and trends. *J. Nanomater.*, 763953 <https://doi.org/10.1155/2013/763953> DO.
- Dhaou, M.H., Hcini, S., Mallah, A., Bouazizi, M.L., & Jemni, A., 2017. Structural and complex impedance spectroscopic studies of Ni<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.3</sub>Cu<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticle. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 123 (1) <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0652-0>.
- Ditta, A., Khan, M.A., Junaid, M., Khalil, R.M.A., & Warsi, M.F., 2017. Structural, magnetic and spectral properties of Gd and Dy co-doped dielectrically modified Co-Ni (Ni<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ferrites. *Physica B: Condensed Matter*, 507, 27-34.
- Divya, K.S., Umadevi, T., & Mathew, S., 2013. Graphene-based semiconductor nanocomposites for photocatalytic applications. *J. Nanosci. Lett.* <https://www.researchgate.net/publication/317011487>.
- EPA report, Drinking-Water, 2018. EPA's Report on the Environment (ROE). US EPA. <https://www.epa.gov/report-environment/drinking-water>. EPA Report, 2016. *ATTAINS Parent Cause Category Summaries* - Report No. EPA841.
- Erb, U., 1995. Electrodeposited nanocrystals: Synthesis, properties and industrial applications. *Nanostructured Materials*, 6, 533-538.
- Feng Wang, Wang, Z., Wang, Q., Wang, F., Yin, L., Xu, K., Huang, Y., & He, J., 2015. Synthesis, Properties, and Applications of 2D Non-graphene Materials. *Nanotechnology* 26, 292001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/29/292001>.
- Gabal, M.A., Kosa, S., & Almutairi, T.S., 2014. Cr-substitution effect on the structural and magnetic properties of nano-sized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared via novel chitosan route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 356, 37-41.
- Galpaya, D., Wang, M., George, G., Motta, N., Waclawik, E., & Yan, C., *J. Appl. Phys.*, 116, 053518 (2014).
- Gao, P., Hua, X., Degirmenci, V., Rooney, D., Khraisheh, M., Pollard, R., Bowman, R.M., & Rebrov, E.V., 2013. Structural and magnetic properties of Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x=0, 0.5 and 1) nanopowders prepared by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 348, 44-50.

- Geim, A.K., 2012. Graphene prehistory. *J. Phys. Scripta* 4. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2012/T146/014003>, 014003.
- Ghasemi, A., & Mousavinia, M., 2014. Structural and magnetic evaluation of substituted  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  particles synthesized by conventional sol-gel method. *Ceramics International*, 40, 2825-2834.
- Ghodake, J.S., Kambale, R.C., Shinde, T.J., Maskar, P.K., & Suryavanshi, S.S., 2016. Magnetic and microwave absorbing properties of  $\text{Co}^{2+}$  substituted nickel-zinc ferrites with the emphasis on initial permeability studies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401, 938-942.
- Goel, R.K., Flora, J.R.V., & Chen, J.P., 2005. Flow equalization and neutralization. *Physicochem. Treat. Process. Handbook of Environmental Engineering*, 3, 21-45. <https://doi.org/10.1385/1-59259-820-x:021>.
- Gomathi, R., Rekha, P., Senthilkumar, P., Shanmugapriya, D., Saravanan, R., Dai Viet, V., & Tuan, H., 2022. Hybrid metal organic frameworks as an Exotic material for the photocatalytic degradation of pollutants present in wastewater: a review. *Chemosphere*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132448>.
- Gong, Y., Li, D., Fu, Q., & Pan, C., Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors, *Progress in Natural Science: Materials International*, Volume 25, Issue 5, 2015, Pages 379-385,
- Gore, S.K., Mane, R.S., Naushad, M., Jadhav, S.S., Zate, M.K., Alothman, Z.A., & Hui, B.K.N., 2015. Influence of  $\text{Bi}^{3+}$ -doping on the magnetic and Mössbauer properties of spinel cobalt ferrite. *Dalton Transactions*, 44, 6384-6390.
- Grigorova, M., Blythe, H.J., Blaskov, V., Rusanov, V., Petkov, V., Masheva, V., Nihtianova, D., Martinez, L.M., Muñoz, J.S., & Mikhov, M., 1998. Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 183, 163-172.
- Gupta, Apeksha, Lakshmp, Y.N., Manivannan, R., Victoria, & S.Noyel, 2017. Visible range photocatalysts for solid phase photocatalytic degradation of polyethylene and polyvinyl chloride. *J. Chil. Chem. Soc.* 62 (1), 3393-3398. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072017000100018>.
- Haijiao, L., Wang, J., Stoller, M., Wang, T., Bao, Y., & Hao, H., 2016. An overview of nanomaterials for water and wastewater treatment. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2016/4964828>.
- Hankare, P.P., Sanadi, K.R., Garadkar, K.M., Patil, D.R., & Mulla, I.S., 2013. Synthesis and characterization of nickel substituted cobalt ferrite nanoparticles by sol-gel auto-combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*, 553, 383-388.
- Hastings, J.M., & Corliss, L.M., 1953. Neutron diffraction studies of zinc ferrite and nickel ferrite. *Reviews of Modern Physics*, 25, 114-119.
- Hcini, S., Selmi, A., Rahmouni, H., Omri, A., & Bouazizi, M.L., 2017. Structural, dielectric and complex impedance properties of  $\text{T}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (T=Ni, Mg) ferrite nanoparticles prepared by sol gel method. *Ceramics International*, 43, 2529-2536.
- Heiba, Z.K., Mohamed, M.B., Hamdeh, H.H., & Ahmed, M.A., 2015. Structural analysis and cations distribution of nanocrystalline  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{1.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_4$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 618, 755-760.
- Hu, X., Yan, X., Guan, P., Lu, J., & Zhang, Q., 2004. Synthesis of nano-meter micro-porous  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  by hydrothermal method. *Journal of Rare Earths*, 22, 60-62.

- Huang, G.H., & Xia, J., 2001. Barriers to sustainable water-quality Management. *J. Environ. Manag.*, 61 (1), 1–23. <https://doi.org/10.1006/jema.2000.0394>.
- Huang, Y., Zeng, M., Ren, J., Wang, J., Fan, L., & Xu, Q., *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 401, 97 (2012).
- Huo, J., & Wei, M., (2009). Characterization and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by hydrothermal method. *Materials Letters*, 63, 1183-1184.
- Hussain, S.T., Gilani, S.R., Ali, S.D., & Safdar Bhatti, H., (2012). Decoration of carbon nanotubes with magnetic  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by microemulsion method. *Journal of Alloys and Compounds*, 544, 99-104.
- Inyinbor, A.A., Adebesein, B.O., Oluyori, A.P., Adelani, A., Tabitha, A., Dada Adewumi, O., & Oreofe Toyin, A., (2018). *Water Pollution: Effects, Prevention, and Climatic Impact.*, <https://doi.org/10.5772/intechopen.72018>.
- Iqbal, A., Sajjad, S., & Leghari, S.A.K., (2018). Low cost graphene oxide modified alumina nanocomposite as solar light induced photocatalyst. *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (9), 4612–4621. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00649>.
- Ishaque, M., Islam, M.U., Azhar Khan, M., Rahman, I.Z., Genson, A., & Hampshire, S., (2010). Structural, electrical and dielectric properties of yttrium substituted nickel ferrites. *Physica B: Condensed Matter* 405, 1532-1540.
- Ishino, K., & Narumiya, Y., (1987). Development of Magnetic Ferrites: Control and Application of Losses. *American Ceramic Society Bulletin*, 66, 1469-1474.
- J'equier, E., & Constant, F., (2010). Water as an essential nutrient: the physiological basis of hydration. *Eur. J. Clin. Nutr.*, 64 (2), 115–123. <https://doi.org/10.1038/ejcn.2009.111>.
- Jalaiah, K., & Vijaya Babu, K., (2017). Structural, magnetic and electrical properties of nickel doped Mn-Zn spinel ferrite synthesized by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 423, 275-280.
- Ji, H., Lan, Z., Yu, Z., & Xu, Z., (2010). Microstructure and Temperature Dependence of Magnetic Properties of  $\text{MnZnTiSn}$  Ferrites for Power Applications. *IEEE Transactions on Magnetics*, 46, 974-978.
- Jia, Z., & Misra, R.D.K., 2011. Magnetic sensors for data storage: perspective and future outlook. *Materials Technology*, 26, 191-199.
- Jovalekić, Č., Zdujić, M., Radaković, A., & Mitrić, M., (1995). Mechanochemical synthesis of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ferrite. *Materials Letters*, 24, 365-368.
- Jung, D.S., & Kang, Y.C., (2009). Effects of precursor types of Fe and Ni components on the properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powders prepared by spray pyrolysis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 619-623.
- Kadambinee Sa, Prakash C., & Mahakul, B.V.R.S. Subramanyam, Jagatpati Raiguru, Sonali Das, Injamul Alam, Pitamber Mahanandia. (2018). Effect of reduced graphene oxide-carbon nanotubes hybrid nanofillers in mechanical properties of polymer nanocomposites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 338. 012055. [10.1088/1757-899X/338/1/012055](https://doi.org/10.1088/1757-899X/338/1/012055).
- Kambale, R.C., Shaikh, P.A., Harale, N.S., Bilur, V.A., Kolekar, Y.D., Bhosale, C.H., & Rajpure, K.Y., (2010). Structural and magnetic properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) spinel ferrites synthesized by combustion route. *Journal of Alloys and Compounds*, 490, 568-571.

- Kartika, A.Madurani., Suprpto, S., Nur, I.M., Setyadi, L.B., Wihda, I., & Fredy, K., (2020). Progress in Graphene Synthesis and its Application: History, *Challenge and the Future Outlook for Research and Industry*, 9. ECS J. Solid State Sci. Technol.
- Kenfack, F., & Langbein, H., (2006). Influence of the starting powders on the synthesis of nickel ferrite. *Crystal Research and Technology*, 41, 748-758.
- Khan, K., Maqsood, A., Anis-ur-Rehman, M., Malik, M.A., & Akram, M., (2012). Structural, Dielectric, and Magnetic Characterization of Nanocrystalline Ni–Co Ferrites. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 25, 2707-2711.
- Köseoğlu, Y., Baykal, A., Gözüak, F., & Kavas, H., (2009). Structural and magnetic properties of  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanocrystals synthesized by microwave method. *Polyhedron*, 28, 2887-2892.
- Krishnan, S., Ravindhiran, H., & Sinnathambi, C.M., (2017). Comparison of Various Advanced Oxidation Processes Used in the Remediation of Industrial Wastewater Laden with Recalcitrant Pollutants. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 206, Issue 1, pp. 012089. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/206/1/012089>.
- Kumar, A., Sadananthan, A.M, & Jain, S.L, (2019). Silver doped reduced graphene oxide as promising plasmonic photocatalyst for oxidative coupling of benzylamines under visible light irradiation. *New J. Chem.*, 43 (23), 9116–9122. <https://doi.org/10.1039/c9nj00852g>.
- Lee, J.-H., Kim, C.-K., Katoh, S., & Murakami, R., (2001). Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni- and Zn-ferrite powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 325, 276-280.
- Lei, Y., Chen, Y., Yu, P., He, G., Zhu, Y., & Chen, H., (2019). Combination of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , CdS and reduced graphene oxide: high-performance and recyclable visible light photocatalysis. *Appl. Organomet. Chem.* 34 (3) <https://doi.org/10.1002/aoc.5340>.
- Li, Chenyang, Boqiang, W., Fengjun, Z., Ningning, S., Gang, L., Cong, W., & Shuang, Z., (2020). Performance of Ag/BiOBr/GO composite photocatalyst for visible-light-driven dye pollutants degradation. *J. Mater. Res. Technol.* 9 (1), 610–621. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.001>.
- Liu, J.H., Wang, L., & Li, F.S., (2005). Magnetic properties and Mössbauer studies of nanosized  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  particles. *Journal of Materials Science*, 40, 2573-2575.
- Liu, S., He, F., Huang, Z., Zheng, A., Feng, Y., Shen, Y., li, H., Wu, H., & Glarborg, P., (2016). Screening of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles as Oxygen Carrier in Chemical Looping Hydrogen Production. *Energy , & Fuels*, 30, 4251-4262.
- Liu, Z., Peng, Z., Lv, C., & Fu, X., (2017). Doping effect of  $\text{Sm}^{3+}$  on magnetic and dielectric properties of Ni-Zn ferrites. *Ceramics International*, 43, 1449-1454.
- Maaz, K., Khalid, W., Mumtaz, A., Hasanain, S.K., Liu, J., & Duan, J.L., (2009). Magnetic characterization of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) nanoparticles prepared by co-precipitation route. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41, 593-599.
- Maharana, H.S., Rai, P.K., & Basu, A. Surface-mechanical and electrical properties of pulse electrodeposited Cu–graphene oxide composite coating for electrical contacts. *J Mater Sci.* 52, 1089–1105 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0405-7>
- Mani, A.D., & Soibam, I., 2017. Comparative studies of the dielectric properties of  $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ ) multiferroic nanocomposite with their single phase  $\text{BiFeO}_3$  and  $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . *Physica B: Condensed Matter*, 507, 21-26.

- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M., *ACS Nano*, 4, 4806 (2010).
- Marta, S., Ilona, D., Anna, J., & Dariusz, S., (2014). Graphene: one material, many possibilities—application difficulties in biological systems. *J. Nanomater.* <https://doi.org/10.1155/2014/890246>.
- Mathe, V.L., & Kamble, R.B., (2013). Electrical and dielectric properties of nano crystalline Ni-Co spinel ferrites. *Materials Research Bulletin*, 48, 1415-1419.
- Melagiriappa, E., Veena, M., Somashekarappa, A., Shankaramurthy, G.J., & Jayanna, H.S., (2014). Dielectric behavior and ac electrical conductivity in samarium substituted Mg-Ni ferrites. *Indian Journal of Physics*, 88, 795-801.
- Michio, I., & Feiyu, K., (2014). Graphene derivatives: graphene, fluorographene, graphene oxide, graphene and graphdiyne. *J. Mater. Chem.* <https://doi.org/10.1039/c4ta01183j>.
- Misra, R.D.K., 2010. Core-shell magnetic nanoparticle carrier for targeted drug delivery: challenges and design. *Materials Technology*, 25, 118-126.
- Misra, R.D.K., Kale, A., Srivastava, R.S., & Senkov, O.N., (2003). Synthesis of nanocrystalline nickel and zinc ferrites by microemulsion technique. *Materials Science and Technology*, 19, 826-830.
- Mohammad, B.T., Iqbal, T., Rafique, M., Rafique, M.S., Nawaz, T., & Sagir, M., (2020). Nanomaterials for photocatalysis. *Nanotechnol. Photocatalysis Environ. Appl.*, 65–76. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821192-2.00005-x>.
- Mouni, R., & Rajnarayan, S., (2021). Dyes and Their Removal Technologies from Wastewater: A Critical Review. *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00006-3>.
- Moustafa, K., & Satesh, B., (2018). The Importance of Clean Water, *4th8. Biomed J Sci Tech Res*, pp. 17–20. <https://doi.org/10.26717/BJSTR.2018.08.001719>.
- Muthukumar, G., Arjunkumar, B., Vignesh, R., & Ramalingam, G., (2018). A study of photocatalytic degradation of betalain pigment from kitchen waste, semiconductive nanostructured TiO<sub>2</sub> used as a photocatalyst. *Mater. Sci. Res. India* 15 (3). <http://www.materialsciencejournal.org/?p=12511>.
- Narang, S.B., & Pubby, K., (2021). Nickel Spinel Ferrites: A review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 519, 167163.
- Neil, N.H.A., (2018). Graphene: A Review of Applications in the Petroleum Industry. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.016>.
- Nikzad, A., Parvizi, R., Rezaei, G., Vaseghi, B., & Khordad, R., (2018). Structural, Magnetic and Microwave Properties of Nanocrystalline Ni-Co-Gd Ferrites. *Journal of Electronic Materials*, 47, 1302-1310.
- Olsen, E., & Thonstad, J., (1999). Nickel ferrite as inert anodes in aluminium electrolysis: Part I. Material fabrication and preliminary testing. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 293-299.
- Özgür, Ü., Alivov, Y., & Morkoç, H., (2009). Microwave ferrites, part 1: fundamental properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20, 789-834.
- Pan, X., Zhao, Y., Liu, S., Korzeniewski, C.L., Wang, S., & Fan, Z., (2012). Comparing graphene-TiO<sub>2</sub> nanowire and graphene-TiO<sub>2</sub> nanoparticle composite photocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (8), 3944–3950. <https://doi.org/10.1021/am300772t>.

- Pardavi-Horvath, M., (2000). Microwave applications of soft ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 215-216, 171-183.
- Parul, Kaur K., Badru, R., Singh, P.P., & Kaushal, S., (2020). Photodegradation of organic pollutants using heterojunctions: a review. *J. Environ. Chem. Eng.*, 103666. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103666>.
- Perera, S.D., Mariano, R.G., Vu, K., Nour, N., Seitz, O., Chabal, Y., & Balkus, K.J., (2012). Hydrothermal synthesis of graphene-TiO<sub>2</sub> nanotube composites with enhanced photocatalytic activity. *ACS Catal.*, 2 (6), 949–956. <https://doi.org/10.1021/cs200621c>.
- Pikula, T., Oleszak, D., Pękała, M., & Jartych, E., (2008). Structure and some magnetic properties of mechanically synthesized and thermally treated Co–Fe–Ni alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 413-420.
- Pradeep, S., Shandilya, P., Raizada, P., Sudhaik, A., Rahmani-Sani, A., & Hosseini Bandegharai, A., (2018). Review on various strategies for enhancing photocatalytic activity of graphene-based nanocomposites for water purification. *Arab. J. Chem.*, 13 (1), 3498–3520. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.12.001>.
- Preetham, P., Mohapatra, S., Nair, S.V., Santhanagopalan, D., & Rai, A.K., (2016). Ultrafast pyro-synthesis of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles within a full carbon network as a high-rate and cycle-stable anode material for lithium ion batteries. *RSC Advances*, 6, 38064-38070.
- Pubby, K., Meena, S.S., Yusuf, S.M., & Bindra Narang, S., (2018). Cobalt substituted nickel ferrites via Pechini's sol–gel citrate route: X-band electromagnetic characterization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 466, 430-445.
- Pubby, K., Vijay Babu, K., & Bindra Narang, S., (2020). Magnetic, elastic, dielectric, microwave absorption and optical characterization of cobalt-substituted nickel spinel ferrites. *Materials Science and Engineering: B*, 255, 114513.
- Pullar, R.C., (2012). Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, 57, 1191-1334.
- Rahman, M.T., Vargas, M., & Ramana, C.V., (2014). Structural characteristics, electrical conduction and dielectric properties of gadolinium substituted cobalt ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 617, 547-562.
- Rain, M., (2001). Advanced oxidation process-current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50 (2), 59–80. [https://www.kirj.ee/public/va\\_ke/k50-2-1.pdf](https://www.kirj.ee/public/va_ke/k50-2-1.pdf).
- Ramankutty, C.G., & Sugunan, S., (2001). Surface properties and catalytic activity of ferrosinels of nickel, cobalt and copper, prepared by soft chemical methods. *Applied Catalysis A: General*, 218, 39-51.
- Ramesh, M., Rao, G.S.N., Samatha, K., & Parvatheeswara Rao, B., (2015). Cation distribution of Ni–Cu substituted Li-ferrites. *Ceramics International*, 41, 1765-1770.
- Rana, S., Rawat, J., & Misra, R.D.K., (2005). Anti-microbial active composite nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: TiO<sub>2</sub>–NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> biomaterial system. *Acta Biomaterialia*, 1, 691-703.
- Rathinamoorthy, R., & Karthik, T., (2017). 8-Chemical and Effluent Treatment in Denim Processing. *Sustainability in Denim*, pp. 197–234. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102043-2.00008-3>.
- Rawat, J., Rana, S., Srivastava, R., & Misra, R.D.K., (2007). Antimicrobial activity of composite nanoparticles consisting of titania photocatalytic shell and nickel ferrite magnetic core. *Materials Science and Engineering: C*, 27, 540-545.

- Ren, G., Han, H., Wang, Y., Liu, S., Zhao, J., Meng, X., & Li, Z., (2021). Recent advances of photocatalytic application in water treatment: a review. *Nanomaterials* 11 (7), 1804. <https://doi.org/10.3390/nano11071804>.
- Renhao, D., Tao, Z., & Xinliang, F., (2018). Interface-Assisted Synthesis of 2D Materials: Trend and Challenges. *Chem. Rev.* 118 (13), 6189–6235. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00056>.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P., (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77 (3), 247–255. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(00)00080-8).
- Rodrigues, A.P.G., Gomes, D.K.S., Araújo, J.H., Melo, D.M.A., Oliveira, N.A.S., & Braga, R.M., (2015). Nanoferrites of nickel doped with cobalt: Influence of  $\text{Co}^{2+}$  on the structural and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374, 748-754.
- Rosalin, B., Pachaiappan, R., & Paramasivam, T., (2021). Photocatalytic degradation studies of organic dyes over novel Ag-loaded ZnO-graphene hybrid nanocomposites. *J. Phys. Chem. Solid.* 148, 109689. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109689>.
- Safari, A., Gheisari, K., & Farbod, M., (2017). Characterization of Ni ferrites powders prepared by plasma arc discharge process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 421, 44-51.
- Saito, S., & Takei, T., (1966). Studies on the Formation of Nickel Ferrite by Hydrothermal Method. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 13, 60-66.
- Salazar-Tamayo, H., García, K.E., Barrero, C.A., 2019. New method to calculate Mössbauer recoilless f-factors in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Magnetic, morphological and structural properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 471, 242-249.
- Sandhu, I., Chitkara, M., Rana, S., , Gulshan, D. Ankita, T., & Sanjeev, K., (2020). Photocatalytic performances of stand-alone graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) nanostructures. *Optical and Quantum Electronics*. 52. 10.1007/s11082-020-02473-8.
- Santhanam, S., Ayyasamy, S., Anaipalayam, K.R., & Vadivelu, B., (2013). Enhanced photocatalytic degradation of reactive dyes over  $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$  heterojunction in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . *Water Air Soil Pollut.* 224, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1529-x>.
- Santosh, K. Tiwari, Sumanta, S., Nannan, W., & Andrzej, H., (2020). Graphene research and their outputs: status and prospect. *J. Sci.: Adv. Mater. Dev.* 5, 10–29. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.
- Sartale, S.D., & Lokhande, C.D., (2000). Room temperature preparation of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  thin films by electrochemical route. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 7, 404-410.
- Schaefer, H.E., Kisker, H., Kronmüller, H., Würschum, R., (1992). Magnetic properties of nanocrystalline nickel. *Nanostructured Materials*, 1, 523-529.
- Seongtae, B., Sang Won, L., Hirukawa, A., Takemura, Y., Youn Haeng, J., & Sang Geun, L., (2009). *IEEE Trans. Nanotechnol.* 8, 86-94.
- Shafi, K.V.P.M., Koltypin, Y., Gedanken, A., Prozorov, R., Balogh, J., Lendvai, J., & Felner, I., (1997). Sonochemical preparation of nanosized amorphous  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  particles. *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 6409-6414.
- Shaikh, P.A., Kambale, R.C., Rao, A.V., & Kolekar, Y.D., (2010). Effect of Ni doping on structural and magnetic properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 718-726.

- Shanmugavel, T., Gokul Raj, S., Ramesh Kumar, G., Rajarajan, G., & Saravanan, D., (2015). Cost effective preparation and characterization of nanocrystalline nickel ferrites ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) in low temperature regime. *Journal of King Saud University – Science*, 27, 176-181.
- Shi, D., Guo, Z., & Bedford, N., (2015). Nanotitanium oxide as a photocatalytic material and its application. *Nanomater. Dev.*, 161–174. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-7754-9.00006-8>.
- Shi, Y., Ding, J., Shen, Z.X., Sun, W.X., & Wang, L., (2000). Strong uni-directional anisotropy in disordered  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . *Solid State Communications*, 115, 237-241.
- Shubham, D.S., & Shrikrishna, B.P., (2016). Graphene: A Review, 2nd3. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. e-ISSN: 2395 -0056.
- Sinfrônio, F.S.M., Santana, P.Y.C., Coelho, S.F.N., Silva, F.C., de Menezes, A.S., & Sharma, S.K., (2017). Magnetic and Structural Properties of Cobalt- and Zinc-Substituted Nickel Ferrite Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. *Journal of Electronic Materials*, 46, 1145-1154.
- Solís, C., Somacescu, S., Palafox, E., Balaguer, M., & Serra, J.M., (2014). Particular Transport Properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  Thin Films at High Temperatures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 24266-24273.
- Somnath, B., & Kumar, R., (2015). A review on the properties and applications of graphene. *JJ. Mater. Sci. Mech. Eng.* <http://www.krishisanskriti.org/jmsme.html>.
- Song, j., Wang, X., Chang, T., Song, X. J., Wang, & Chang, C. T., *J. Nanomater.* 2014, 1 (2014).
- Sousa, M.H., Tourinho, F.A., Depeyrot, J., da Silva, G.J., & Lara, M.C.F.L., (2001). New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 1168-1175.
- Sozeri, H., Durmus, Z., & Baykal, A., (2012). Structural and magnetic properties of triethylene glycol stabilized  $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 47, 2442-2448.
- Sözeri, H., Genç, F., Ünal, B., Baykal, A., & Aktaş, B., (2016). Magnetic, electrical and microwave properties of Mn–Co substituted  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{0.8-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 660, 324-335.
- Stergiou, C., (2016). Microstructure and Electromagnetic Properties of Ni-Zn-Co Ferrite up to 20 GHz. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, 1934783.
- Tahir, M.B., Iqbal, T., Rafique, M., Rafique, M.S., Nawaz, T., & Sagir, M., (2020). Nanomaterials for photocatalysis. *Nanotechnol. Photocatal. Environ. Appl.*, 65–76. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821192-2.00005-x>.
- Tolani, S.C., Golhar, A.R., & Rewatkar, K.G., (2019). A review of morphological, structural behaviour and technological applications of ferrites. *AIP Conference Proceedings*, 2104, 030032.
- Trivedi, S., Lobo, K., & Ramakrishna Matte, H.S.S, (2019). Synthesis, Properties, and Applications of Graphene. *Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials*, pp. 25–90. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102577-2.00003-8>.
- Ünal, B., Ünver, İ.S., Güngüneş, H., Topal, U., Baykal, A., & Sözeri, H., (2016). Microwave, dielectric and magnetic properties of Mg-Ti substituted Ni-Zn ferrite nanoparticles. *Ceramics International*, 42, 17317-17331.

- Wahba, A.M., & Bakr Mohamed, M., (2015). Structural and magnetic characterization and cation distribution of nanocrystalline  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 378, 246-252.
- Wang, N., Zhang, F., Mei, Q., Wu, R., & Wang, W., (2020). Photocatalytic  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{CuO}$  Composite for Wastewater Treatment of  $\text{Cr(VI)}$  Under Visible Light. *Water Air Soil Pollut.* 231 (5) <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04609-8>.
- Wang, X., Tian, H., Yang, Y., Wang, H., Wang, S., Zheng, W., & Liu, Y., (2012). Reduced graphene oxide/CdS for efficiently photocatalytic degradation of methylene blue. *J. Alloys Compd.*, 524, 5–12. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.058>.
- Wei, Q.M., Li, J.B., & Chen, Y.J., (2001). Cation distribution and infrared properties of  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites. *Journal of Materials Science*, 36, 5115-5118.
- Wei, Z., Xia, T., Bai, L., Wang, J., Wu, Z., & Yan, P., (2006). Efficient preparation for Ni nanopowders by anodic arc plasma. *Materials Letters*, 60, 766-770.
- Wolska, E., Wolski, W., Kaczmarek, J., Riedel, E., & Prick, D., (1992). Defect structures in cadmium-nickel ferrites. *Solid State Ionics*, 51, 231-237.
- Xi, H., Xinjiang, H., Chunfang, T., Shizhi, W., Xiaofu, W., Jian, L., Xiong, Y., Hui, W., & Lu, Z., (2017). Mechanisms underlying degradation pathways of microcystin-LR with doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysis. *Chem. Eng. J.* 330, 355–371. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.161>.
- Xiang, Q., Yu, J., & Jaroniec, M., (2011). Enhanced photocatalytic  $\text{H}_2$ -production activity of graphene-modified titania nanosheets. *Nanoscale*, 3 (9), 3670. <https://doi.org/10.1039/c1nr10610d>.
- Xiaojuan, L., Jun, N., & Toshiaki, N., (2020). A Recyclable Silver Nanoparticles/graphene Oxide Nanoscroll Composite Photocatalyst. *Environ. Technol. Innov.*, p. 101210. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101210>
- Xie, J., Han, M., Chen, L., Kuang, R., & Deng, L., (2007). Microwave-absorbing properties of  $\text{NiCoZn}$  spinel ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 314, 37-42.
- Xingjian, D., Hao, Z., Chuan, J., Jinsong, R., Xiaoying, L., Kailin, L., Yifan, Z., Yaolun, Y., & Yuxin, Z., (2021). 2D–3D graphene-coated diatomite as a support toward growing  $\text{ZnO}$  for advanced photocatalytic degradation of methylene blue. *RSC Adv* 11, 38505–38514. <https://doi.org/10.1039/D1RA07708B>.
- Yan, Z., & Luo, J., (2017). Effects of  $\text{CeZn}$  co-substitution on structure, magnetic and microwave absorption properties of nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 1185-1195.
- Yang, D., & Renzun, Z., (2015). Advanced Oxidation Process in Wastewater Treatment. *Curr. Pollution Rep*, pp. (1) 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.
- Yaqoob, A.A., Parveen, T., Umar, K., & Mohamad Ibrahim, (2020). Role of Nanomaterials in the Treatment of Wastewater: A Review. *Water* 12 (2), 495. <https://doi.org/10.3390/w12020495>.
- Yousefi, M.H., Manouchehri, S., Arab, A., Mozaffari, M., Amiri, G.R., & Amighian, J., (2010). Preparation of cobalt–zinc ferrite ( $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) nanopowder via combustion method and investigation of its magnetic properties. *Materials Research Bulletin*, 45, 1792-1795.

## ÖZGEÇMİŞ

Elif KILIÇ, .....‘ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimlerini .....’ta tamamladıktan sonra ..... yılında Bayburt Üniversitesi ..... Fakültesinde Lisans eğitime başladı. .... yılında Lisans derecesini aldı. 2019 yılında Bayburt Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitime başladı.

