



**MANYETİK NANOPARTİKÜL İÇERİKLİ MEZOGÖZENEKLİ KARBON
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Zeynep CEYLAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Zeynep CEYLAN

14/07/2023

MANYETİK NANOPARTİKÜL İÇERİKLİ MEZOGÖZENEKLİ KARBON SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Zeynep CEYLAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2023

ÖZET

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, manyetik nanopartikül içerikli mezogözenekli karbon kompozit malzemelerinin sentezi ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. İlk olarak, şablon olarak kullanılmak üzere hidrotermal sentez yöntemiyle SBA-15 sentezlenmiştir. Ardından, sert şablon yöntemi kullanılarak mezogözenekli karbon elde edilmiştir. Hava ortamında demir iyonları birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenen mezogözenekli karbona eklenmiştir. Kompozit malzemede Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı 2/3, 1/1, 3/2 olacak şekilde çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen malzemelerin karakterizasyonu için XRD, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, VSM, FTIR, SEM ve TEM analizleri yapılmıştır. Mezogözenekli karbon ve Fe^{+2}/Fe^{+3} oranları 2/3, 1/1 ve 3/2 olan manyetik nanopartikül içeren mezogözenekli karbon örnekleri incelenmiştir. Bu örneklerin BET yüzey alanları sırasıyla 850 m²/g, 130 m²/g, 252 m²/g ve 161 m²/g olarak bulunmuştur. Malzemelerin ortalama gözenek çapları yaklaşık 3 nm'dir. Manyetik nanopartikül içeren mezogözenekli karbon örneklerinin XRD analizinde Fe_3O_4 nanopartiküllerinin karakteristik pikleri gözlemlenmiştir. VSM analizi, sentezlenen kompozit malzemelerinin manyetik özelliklerde olduğunu doğrulamıştır. Örneklerin FTIR analizlerinin literatürle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. SEM analizi incelendiğinde, mezogözenekli karbon örneğinde tipik solucan benzeri bir yapı oluşumu gözlemlenmiştir. Manyetik nanopartikül içeren örneklerin SEM görüntülerinin birbirlerine olan benzerliği dikkat çekmiştir. Manyetik nanopartikül içeren örneklerin TEM analizi, demir iyonlarının başarılı bir şekilde sentezlendiğini ortaya koymuştur. Manyetik nanopartikül içeren örnekler üzerinde metilen mavisi kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalar, adsorpsiyon için optimum pH'nın 8 olduğunu ortaya koymuştur. Fe^{+2}/Fe^{+3} oranının 2/3 olduğu numunenin, metilen mavisi adsorpsiyonunda 1 ppm konsantrasyonda en yüksek giderimi gösterdiği tespit edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Henry adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır. Fe^{+2}/Fe^{+3} oranının 2/3 olduğu örneğin, Langmuir denge modeliyle iyi uyum gösterdiği ve yüksek korelasyon katsayısına sahip olduğu ($R^2 > 0.99$) gözlemlenmiştir. Fe^{+2}/Fe^{+3} oranının 1/1 olduğu örneğin, Freundlich denge modeliyle iyi uyum gösterdiği tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 91213
Anahtar Kelimeler : Manyetik nanopartikül, Mezogözenekli karbon, Fe_3O_4
Sayfa Adedi : 51
Danışman : Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MESOPOROUS CARBON
CONTAINING MAGNETIC NANOPARTICLES

(M. Sc. Thesis)

Zeynep CEYLAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2023

ABSTRACT

In this master's thesis study, synthesis and characterization of magnetic nanoparticle-incorporated mesoporous carbon composite materials were carried out. Firstly, SBA-15 was synthesized via the hydrothermal synthesis method to be used as a template. Subsequently, mesoporous carbon was obtained using the hard template method. Iron ions were added to the synthesized mesoporous carbon using the co-precipitation method in ambient air. The $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ratios in the composite material were investigated as 2/3, 1/1, and 3/2. The obtained materials were characterized using XRD, N_2 adsorption-desorption, VSM, FTIR, SEM, and TEM analyses. Mesoporous carbon and magnetic nanoparticle-incorporated mesoporous carbon samples with $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ratios of 2/3, 1/1, and 3/2 were examined. The BET surface areas of these samples were found to be 850 m^2/g , 130 m^2/g , 252 m^2/g , and 161 m^2/g , respectively. The average pore sizes of the materials were approximately 3 nm. XRD analysis of the magnetic nanoparticle-incorporated mesoporous carbon samples revealed characteristic peaks of Fe_3O_4 nanoparticles. VSM analysis confirmed the magnetic properties of the synthesized composite materials. FTIR analysis of the samples showed good agreement with the literature. SEM analysis revealed a typical worm-like structure in the mesoporous carbon sample. The similarity of SEM images of the magnetic nanoparticle-incorporated samples was noteworthy. TEM analysis of the magnetic nanoparticle-incorporated samples demonstrated successful synthesis of iron ions. Adsorption studies using methylene blue were conducted on the magnetic nanoparticle-incorporated samples. The studies revealed that the optimum pH for adsorption was 8. The sample with a $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ratio of 2/3 exhibited the highest removal efficiency at a concentration of 1 ppm for methylene blue adsorption. Langmuir, Freundlich, Temkin, and Henry adsorption isotherm models were used to investigate the adsorption mechanism. It was observed that the sample with a $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ratio of 2/3 showed good fit with the Langmuir equilibrium model and had a high correlation coefficient ($R^2 > 0.99$). The sample with a $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ratio of 1/1 showed good fit with the Freundlich equilibrium model.

Science Code : 91213

Key Words : Magnetic nanoparticle, Mesoporous carbon, Fe_3O_4

Page Number : 51

Supervisor : Assoc. Dr. Hüseyin ARBAÇ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen, bilgisi ve tecrübesiyle çalışmama yön veren, vaktini ve emeğini gece gündüz demeden benimle paylaşan, tüm bu süreç boyunca anlayışlı olan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam boyunca tecrübeleriyle ve bütün bilgileriyle bana yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU'ya ve çalışmam için yine benden bilgilerini esirgemeyen çalışma alanı ve tezim için gerekli olan malzemeleri içten bir şekilde sağlayan Sayın Doç. Dr. Müjgan OKUR'a teşekkürlerimi borç bilirim. Tez çalışmam boyunca bana yardımcı olan ve bilgilerini esirgemeyen Sayın Dr. Erdem ALP ve Dr. Zeynep ÖZAYDIN hocalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım. Tüm hayatım boyunca her zaman yanımda olan, bana olan inanç ve güvenleriyle her zaman beni destekleyen canım annem Tülay ÖZEN ve canım babam Ahmet CEYLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımın büyük kısmına şahit olan ve bana sürekli olarak cesaret ve destek veren canım ablam Kübra CEYLAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans eğitimim sırasında desteğini, anlayışını ve yardımlarını esirgemeyen, hayat arkadaşım Mehmet SEZGİN'e teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim süresince deney çalışmalarımı yürüttüğüm, Kinetik Laboratuvarı'nı paylaştığım arkadaşlarıma ve ekip arkadaşım Hande Hamiyet KONUK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Gözenekli Malzemeler	3
2.2. Mezogözenekli Malzemeler	4
2.3. Mezogözenekli Karbonlar	5
2.3.1. Mezogözenekli karbon sentez yöntemleri	5
2.4. Manyetik Nanopartiküller	8
2.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	9
2.5.1. Freundlich izotermi.....	9
2.5.2. Langmuir izotermi	9
2.5.3. Temkin izotermi	10
2.5.4. Henry izotermi	10
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	11
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	17
4.1. Sentez Yöntemi	17
4.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	17

	Sayfa
4.1.2. SBA-15 sentezi	17
4.1.3. CMK-3 sentezi.....	18
4.1.4. Manyetik nanopartikül içerikli mezogözenekli karbon sentezi	19
4.2. Karakterizasyon Çalışmaları	21
4.2.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri	21
4.2.2. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi	22
4.2.3. Titreşimli örnek manyetometresi (VSM)	22
4.2.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)	23
4.2.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM).....	23
4.2.6. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM).....	24
4.3. Adsorpsiyon Deneyleri.....	24
5. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	27
5.1. Karakterizasyon Analizleri Sonuçları	27
5.2. Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları.....	37
5.2.1. Adsorpsiyon izotermi	40
6. SONUÇLAR.....	43
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	51

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. SBA-15, CMK-3 ve MNP numunelerinin yapısal parametreleri	30
Çizelge 5.2. Metilen mavisi adsorpsiyonu için izoterm sabitleri	40

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. (a) Mikrogözenekli malzeme (ZSM-5 zeolit); (b) mezogözenekli malzeme (MCM-41); (c) makrogözenekli malzeme (karbon köpük ağı)	4
Şekil 2.2. Sert şablon yöntemiyle mezogözenekli karbon sentezi	7
Şekil 2.3. Yumuşak şablon yöntemiyle mezogözenekli karbon sentezi	8
Şekil 4.1. SBA-15 sentezi şematik gösterimi.....	18
Şekil 4.2. CMK-3 sentezi şematik gösterimi	19
Şekil 4.3. MNP-CMK sentezi şematik gösterimi.....	20
Şekil 5.1. SBA-15 ve CMK-3 malzemelerinin düşük açı X-ışını kırınım desenleri.....	27
Şekil 5.2. CMK-3 ve MNP malzemelerinin geniş açılı X-ışını kırınım desenleri.....	28
Şekil 5.3. SBA-15 Gözenek çapı dağılımı	28
Şekil 5.4. CMK-3 Gözenek çap dağılım grafiği	29
Şekil 5.5. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (a) SBA-15 ve CMK-3 numuneleri (b) Manyetik nanopartikül içerikli numuneler.....	31
Şekil 5.6. Manyetik nanopartikül içeren CMK-3 numunelerinin döngüsel eğrileri	32
Şekil 5.7. SBA-15 numunesinin FTIR spektrumları.....	33
Şekil 5.8. CMK-3 numunesine ait FTIR spektrumları.....	34
Şekil 5.9. Manyetik nanopartikül içeren mezogözenekli karbon numunelerine ait FTIR spektrumları.....	35
Şekil 5.10. (a) 2/3MNP-CMK sorbenti ile metilen mavisi gideriminde pH etkisi (b) 1/1 MNP-CMK ve 2/3MNP-CMK numunelerinin zeta potansiyelleri.....	38
Şekil 5.11. Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisi (pH= 8, T= 30 °C, 20 mg adsorbent).....	39
Şekil 5.12. Metilen mavisi çözelti sıcaklığının adsorpsiyon üzerindeki etkisi (pH= 8, 1 ppm, 20 mg adsorbent).....	39
Şekil 5.13. 1/1MNP-CMK ve 2/3MNP-CMK numuneleri için (a) Langmuir (b)Freundlich (c) Temkin (d) Henry izoterm modelleri.....	41

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. (a) CMK-3 SEM görüntüsü (b) 1/1MNP-CMK SEM görüntüsü (c) 2/3MNP-CMK SEM görüntüsü (d) 3/2MNP-CMK SEM görüntüsü	36
Resim 5.2. TEM analizi görüntüleri (a) 1/1MNP-CMK (b)2/3MNP-CMK (c) 3/2MNP-CMK	37

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
λ	X-ışını dalga boyu, Å
θ	Kırınım açısı
d_{100}	Tek bir grafitik kristalde iki grafen tabaka arasındaki aralık, nm
L	Kristal boyut, nm
$B_{\text{gerçek}}$	En şiddetli pikin yarı genişliği, radyan
Kısaltmalar	Açıklamalar
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joynes-Halenda
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
VSM	Titreşimli Örnek Manyetometresi
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Manyetik nanopartiküller metal ve metal oksitlerden oluşan, boyutları 0,1 ile 100 nm arasında değişen parçacıklardır. Yüksek doygunluk mıknatıslanma, biyouyumluluk ve az toksisite gibi özellikleri ile manyetik nanopartiküllere olan ilgi gittikçe artmaktadır. Manyetik nanopartiküller filtrasyon veya santifüjleme işlemlerine gerek kalmadan başka bir manyetik alan ile ortamdan ayrılması ve geri kazanılması sebebi ile ayırma işlemlerinde dikkat çekmiştir. Son yıllarda, sağlık alanında, manyetik nanopartiküller oldukça benimsenmiş malzemelerdir. Bumb ve arkadaşları medikal uygulamalar için silika kaplı manyetik nanopartikül malzemesini başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir [1]. Literatürde yapılan çok sayıdaki çalışma manyetik nanopartiküllerin toprağı, havayı ve suyu temizlemekte etkin malzemeler olduğunu ortaya koymuştur [2]. Thammawong ve arkadaşları kontamine bir çevrenin temizliği için işlevlendirilmiş manyetik nanopartikül sentezlemişlerdir [3].

Malzeme bilimi için en önemli başlıklardan biri olan karbon malzemeler gözenekli karbon malzemelerdir. Son yıllarda bu malzemelere olan ilgi gittikçe artmaktadır. Bu sürekli artan ilgi, yüksek yüzey alanları, ayarlanabilir gözenek yapısı, termal ve mekanik kararlılıkları ve kolay sentezlenebiliyor olmalarından kaynaklanmaktadır [4,5]. Enerji depolama alanında gözenekli karbonlar için literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Baek ve arkadaşları yaptıkları çalışmada çift şablon yöntemiyle sentezledikleri mezogözenekli karbonun mükemmel özellikleri sayesinde enerji depolama alanında kullanılabileceğini öngörmektedirler [6]. Mezogözenekli karbonlar adsorpsiyon konusunda da oldukça başarılı malzemelerdir. Ezzeddine ve arkadaşları metilen mavisi adsorpsiyonu için mezogözenekli karbonlar çalışmaları yapmışlardır ve mezogözenekli karbonların mükemmel adsorbanlar olduğu sonucuna varmışlardır [7].

Manyetik nanopartiküllerin mezogözenekli karbonlara, gözenekleri kapatmayacak şekilde dahil edilmesi, adsorpsiyon süreçlerinde kullanılan mezogözenekli karbonları dışarıdan bir manyetik alan oluşturarak sıvı fazdan ayırmak için mükemmel bir yoldur [8].

Azam ve arkadaşları mezogözenekli karbon ve aktif karbona azot atmosferi altında manyetik nanopartikül yüklemesi yapıp hem metilen mavisi hem de metil turuncusu ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirmişlerdir [9]. Tian ve arkadaşları mezogözenekli karbonu sert şablon

yöntemiyle SBA-15 kullanarak sentezlemişlerdir ve manyetik nanopartikül yükleme işlemini azot atmosferi altında gerçekleştirmişlerdir [10]. Xiaoming Peng ve arkadaşları yine sert şablon yöntemiyle CMK-3 elde edip, manyetik nanopartikül yükleme işlemini azot ortamında gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon için hem anyonik hem katyonik olarak iki farklı boyar madde ile çalışıp sentezlenen malzemenin adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon izotermini incelemişlerdir [11]. Banabi ve arkadaşları CMK-3 destek malzemesini sert şablon yöntemiyle SBA-15 kullanarak elde etmişlerdir, sentezleri argon atmosferi altında gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları için DBT kullanmışlardır [12]. Alp ve arkadaşları, parçacık boyut dağılımlarını ve manyetik nanopartikül parçacıkların morfolojik yapılarını incelemek için Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı 1/2 olan manyetik nanopartikül malzemelerini hava atmosferinde gerçekleştirebilmişlerdir [13]. Yüksek lisans tezi kapsamında gerçekleştirilen bu çalışmanın özgünlüğü farklı oranlarda Fe^{+2}/Fe^{+3} yüklemesinin hava ortamında gerçekleştirilmesidir.

Bu çalışmada manyetik nanopartikül içerikli mezogözenekli karbon kompozit malzemesi hazırlanırken, öncelikle şablon olarak kullanmak üzere SBA-15 sentezlenmiştir. Daha sonra bu malzeme kullanılarak sert şablon yöntemi ile mezogözenekli karbon elde edilmiştir. Sentezlenen mezogözenekli karbona birlikte çöktürme yöntemi ile demir iyonu (Fe^{+2}/Fe^{+3}) oranları 1/1, 2/3, 3/2 olacak şekilde manyetik nanopartikül yüklenmiştir. Sentezler hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan manyetik nanopartikül içerikli mezogözenekli karbon malzemesinde manyetit/mezogözenekli karbon ağırlık oranı 4/1'dir. Farklı oranlarda Fe^{+2}/Fe^{+3} iyonları içeren karbon esaslı malzemelerin adsorpsiyon kapasitelerini belirleyebilmek için metilen mavisinin sudaki adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan bu malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi için XRD, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon, SEM, TEM, FT-IR, VSM gibi çeşitli karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

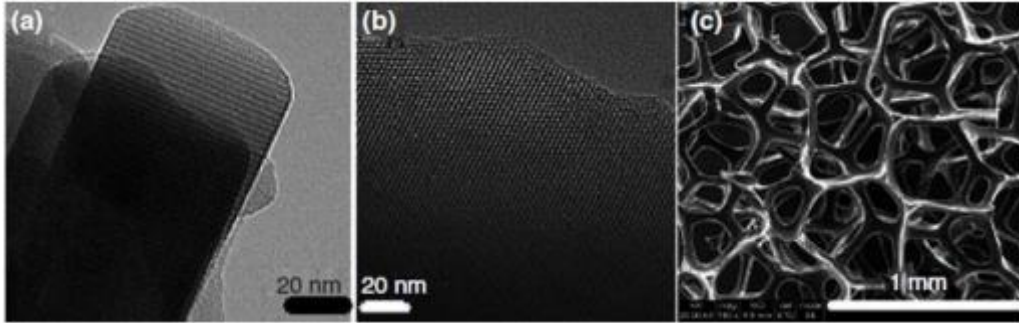
2.1. Gözenekli Malzemeler

Gözenekli malzemeler yapısında homojen ya da heterojen, farklı boyutlarda gözenek bulunduran doğal ve yapay katı malzemelerdir [14]. En genel tanımı ile gözenek kelimesi sürekli bir malzemede sınırlı boşluklar ya da kative anlamına gelmektedir. 1960'lardan itibaren, gözenekli malzemeler, çeşitli bilimsel ve teknolojik alanlarda yaygın olarak kullanıldıkları için büyük ilgi görmüşlerdir. Gözenekli malzemeler, alüminasilikatlar gibi inorganik bileşiklerden biyolojik membranlara ve dokulara kadar geniş bir yelpazede malzemeleri kapsamaktadır [15].

Gözenekli malzemeler bilim, teknoloji ve endüstride sahip oldukları üstün özellikleri sebebiyle moleküler ayırma, kataliz, absorpsiyon, adsorpsiyon ve gaz depolama gibi birçok uygulama alanında kullanılırlar [14,15].

Yumuşak şablonlar (organik bazlı moleküller, iyonik sıvılar vb.), sert şablonlar (gözenekli silika veya kolloidal silika küreleri vb.) veya her iki şablonun kombinasyonu, bu tür malzemelerin şablon bazlı sentezinde gözenekli yapıya ulaşmak için kullanılmaktadır [16,17].

Gözenekli malzemeler, gözenek boyutlarına bağlı olarak üç ana gruba ayrılmaktadır. Bu gruplar, makro-gözenekli malzemeler (gözenek boyutları 50 nm'nin üzerinde olanlar), mezo-gözenekli malzemeler (gözenek boyutları 2 nm ile 50 nm arasında olanlar) ve mikro-gözenekli malzemeler (gözenek boyutları 2 nm'den daha küçük olanlar) şeklindedir [18]. Gözenek büyüklüğü, gözenekli malzemelerin özellikleri üzerinde bir dizi kritik etkiye sahiptir. Genel olarak, küçük gözenekler, yüksek yüzey alanlarına sahip olma eğilimindedir. Bu durum, mikro gözenekli kompozitlerin mezogözenekli kompozitlere kıyasla daha büyük bir yüzey alanına sahip olduğunu gösterirken, mezogözenekli kompozitlerin ise makrogözenekli kompozitlere göre daha geniş bir yüzey alanına sahip olduğunu ifade etmektedir [19]. Şekil 2.1.'de gözenekli malzemelere örnekler verilmiştir.



Şekil 2.1. (a) Mikrogözenekli malzeme (ZSM-5 zeolit); (b) mezogözenekli malzeme (MCM-41); (c) makrogözenekli malzeme (karbon köpük ağı) [16]

2.2. Mezogözenekli Malzemeler

IUPAC, mezogözenekli malzemeleri gözenek boyutları 2 ile 50 nm arasında değişen malzemeler olarak tanımlamıştır. Buna rağmen, bazı durumlarda malzeme yapıları 50 nm'den daha büyük boyutlara sahip olabilir, ancak gözenek boyutları hala 50'den küçük olduğu için yine mezogözenekli malzemeler sınıfına dahil edilirler [20].

Mezogözenekli malzemeler, kütle transferini mikrogözenekli malzemelere göre daha geniş gözenek yapıları sebebi ile kolaylaştırırlar. Yüksek yüzey alanına sahip olmaları, difüzyon limitasyonu kısıtlamalarını yok etmeleri gibi birçok üstün özellikleri ile, adsorpsiyon işlemlerinde adsorplayıcı, katalizör maddesi veya katalizör destekçisi gibi birçok uygulama alanında yer bulmuşlardır [16].

Son yıllarda, literatürde birçok mezogözenekli malzeme tanımlanmış olsa da, SiO₂ temelli malzemeler arasında M41S türevleri, SBA türevleri ve CMK türevleri öne çıkmaktadır.

Mezogözenekli malzemeler hakkında önemli bir adım, 1990 yılında Kuroda ve ekibi tarafından gerçekleştirilen çalışmada atılmıştır. Bu çalışmada, düzgün gözenek boyut dağılımına sahip tabakalı polisilikat olan kanemit kullanılarak mezogözenekli silika (FSM-16) sentezlenmiştir. Daha sonra, 1992 yılında Mobil Araştırma ve Geliştirme Grubu tarafından büyük düzgün gözenek yapılarına, yüksek spesifik yüzey alanlarına ve özgül gözenek hacimlerine sahip malzemelerin senteziyle mezogözenekli malzemeler alanında önemli bir ilerleme kaydedilmiştir. Bu ilerleme, hekzagonal MCM-41, kübik MCM-48 ve ince tabakalı MCM-50 gibi M41S ailesi üyelerinin sentezlenmesini içermiştir [21].

Mezogözenekli malzemeler üzerine yapılan çalışmalar, 1995 yılında önemli bir adım atmıştır. Bu dönemde, HMS (hekzagonal mezogözenekli silika) ve Michigan State University (MSU) gibi mezogözenekli moleküler elekler üzerinde yoğunlaşmıştır [22]. Daha sonra, 1998 yılında, ticari non-iyonik triblok kopolimerler (EOnPOmEOn) ve polipropilenoksit (PO)m bloklarından oluşan SBA ailesi gibi çok düzenli mezogözenekli malzemeler keşfedilmiştir. Aynı şekilde, 1999 yılında ise bağımsız olarak üç farklı grup tarafından sentezlenen periyodik mezogözenekli organosilika (PMO) adlı özel bir mezogözenekli hibrit malzeme ortaya çıkmıştır [23,24].

Mezogözenekli karbon yapıları (CMK-x), 1999 yılında Ryoo ve ekibi tarafından sentezlenmiştir. Bu çalışmada, sakaroz karbon kaynağı olarak kullanılmış ve MCM-48, SBA-1 ve SBA-15 gibi mezogözenekli silikalar şablon olarak kullanılmıştır [25].

2.3. Mezogözenekli Karbonlar

Mezogözenekli karbonlar düzenli ve ayarlanabilir gözenek yapıları, kolay sentezlenebilir olmaları, kimyasal, termal ve mekanik olarak kararlı olmaları, düşük yoğunlukları, yüksek korozyon dirençleri ve fonksiyonlaştırılabilimleri nedeniyle dikkat çeken malzemelerdir [5].

Bu üstün özellikleri ile mezogözenekli karbonlar, katalitik çalışmalarda, su kirliliğinin kontrolünde, gaz depolamada, ilaç salınımında, ağır metal gideriminde ve biyoadsorpsiyon gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır [5].

2.3.1. Mezogözenekli karbon sentez yöntemleri

Düzenli mezogözenekli karbon malzemeleri, aerojel ve kriyojellerin karbonizasyonu, yüksek sıcaklıklarda aktivasyon, bazı metallerin varlığında katalitik aktivasyon, polimer karışımlarının karbonizasyonu, yumuşak şablon olarak adlandırılan doğrudan kendi kendine montaj yöntemi ve mezogözenekli bir şablon malzemenin kullanıldığı sert şablon yöntemleri kullanılarak sentezlenebilirler [25]. Ancak, bu yöntemler arasında sadece son ikisi, iyi kontrol edilen mezogözenekler ve düşük mikrogözeneklilikle birlikte düzenli yapıların elde edilmesini sağlar [26].

Sert şablon yöntemi, ilk kez Ryoo ve meslektaşları tarafından 1999 yılında MCM ve SBA gibi düzenli gözenek çap dağılımına sahip silika içerikli katalizörlerin kalıp olarak kullanılmasıyla geliştirilmiştir. Bu yöntemle, MCM-48 kalıbı kullanılarak ilk düzenli mezogözenekli karbon malzeme sentezlenmiştir [25]. Ardından, farklı kalıplar ve karbon kaynaklarının kullanılmasıyla çeşitli karbon yapılarının sentezlenebileceği gözlenmiş ve bu alanda yapılan araştırmalara devam edilmiştir [27]. Bu şekilde, sert şablon yöntemi, düzenli mezogözenekli karbon malzemelerinin çeşitliliğini artırmak ve istenen özelliklere sahip malzemelerin elde edilmesini sağlamak için önemli bir araç haline gelmiştir.

Sert şablon yöntemi dört temel adımdan oluşur. İlk aşamada şablon olarak kullanılacak materyal sentezlenir ya da hazır hammaddesi kullanılır. İkinci aşamada şablon ve karbon öncü maddesi karıştırılır. Üçüncü aşamada ise yüksek sıcaklıklarda karbon öncüsü ve şablonun karbonlaşması gerçekleşmektedir. Son aşamada ise alkali ya da asidik bir çözelti yardımıyla silika şablonu uzaklaştırılır. [28]

Sert şablon yönteminde şablon olarak en çok tercih edilen malzeme muhtemelen silikadır. Bunun sebebi, yüksek termal kararlılığa sahip olan çok çeşitli silika yapılarını sentezleme imkanına ve silikayı yapıdan uzaklaştırmanın kolay olmasına bağlıdır. Silika düzenli nano parçacıklar ya da gözenekli malzeme olarak kullanılabilir. Şablon olarak kullanılan silika çok farklı üç boyutlu yapılar ortaya çıkarır ve bunlar genellikle çok düzenli ve kusurları azdır. [26]

Karbon kaynağı olarak gaz ve katı karbonlar kullanılmaktadır en çok kullanılanlar sükroz ve furfural asittir.

Sert şablon yönteminin, yumuşak şablon yöntemine göre bazı üstünlükleri mevcuttur. Sentezde kullanılan şablona göre farklı mezogözenekli karbonlar elde edilebilir ve bu şekilde son ürünün ayarlanabilir olması yöntemin en büyük üstünlüğüdür. Kullanılan karbon kaynağının kolay erişilebilir olması ve malzemenin kolay modifikasyonu sert şablon yönteminin diğer avantajlarından. Bu avantajların yanı sıra sert şablon yönteminin karbonizasyon için yüksek sıcaklıklar gerektirmesi ve çok basamaklı bir işlem olması sebebiyle enerji ve zaman açısından dezavantajlı bir yöntemdir. Ayrıca karbonizasyon işleminin yüksek sıcaklıklarda yapılması karbon yapısına N veya S gibi heteroatomların

katılmasına sebep olur ve bu da yöntemin diğer dezavantajıdır [5]. Şekil 2.2.'de sert şablon yöntemiyle mezogözenekli karbon sentezinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.2. Sert şablon yöntemiyle mezogözenekli karbon sentezi [29]

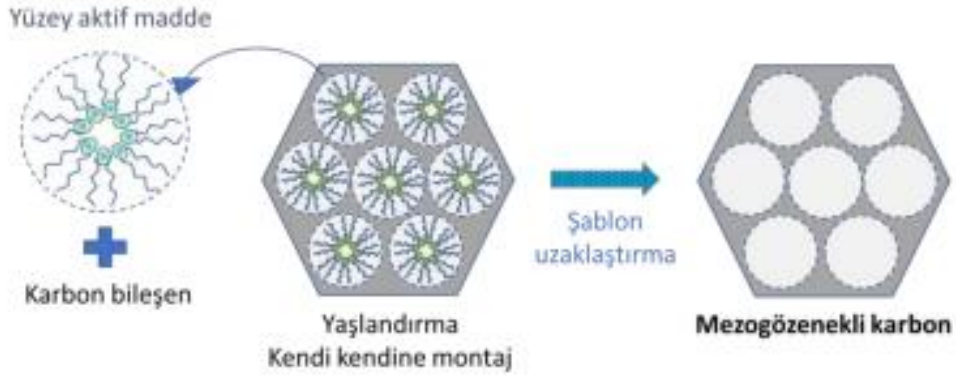
Sert şablon yönteminden sonra yumuşak şablon yöntemi geliştirilmiştir. Yumuşak şablon yönteminde blok kopolimer kendinden yapılanır ve kondenzasyon ile mezogözenekli karbon malzeme elde edilir ve karbon başlatıcısı karbonize edilir [5]

Yumuşak şablon yönteminin dört temel gereksinimi vardır;

- Öncü madde bileşenlerinin nano yapılarda kendi kendine toplanabilmesi gerekir,
- En az bir gözenek oluşturunca bileşen ve en az bir karbon oluşturan bileşenin varlığı gerekir,
- Karbon oluşturan bileşenin iyileştirilmesinde gerekli olan sıcaklığı sürdürebilen, fakat karbonizasyon esnasında en az karbon verimi ile kolaylıkla ayrışabilen gözenek oluşturan bileşen kararlılığı,
- Gözenek oluşturan bileşenin ayrışması veya ekstraksiyonu esnasında nano yapısını koruyabilen, yüksek oranda çapraz bağlanmış polimerik bir malzeme oluşturma için karbon oluşturan bileşenin yeteneği [30]

Yumuşak şablonlama yöntemi, bir şablona ihtiyaç duymaması ve seri üretim için uygun olması gibi avantajlara sahiptir. Karmaşık ve çok basamaklı olması, düşük kendinden yapılanma hızı, sentezlerken kullanılan toksik bileşenler ve bileşenlerin neme karşı duyarlı olması, üretilen mezogözenekli karbonların termal kararlılığının düşük olmasına ve

genellikle amorf ve az düzenli yapılar ortaya çıkması yöntemin dezavantajlarından [5]. Şekil 2.3.'de yumuşak şablon yöntemiyle mezogözenekli karbon sentezinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3. Yumuşak şablon yöntemiyle mezogözenekli karbon sentezi [5]

2.4. Manyetik Nanopartiküller

Boyutları 0,1 ile 100 nm arasında olan metal ve metal oksitlerden oluşan manyetik özelliğe sahip toz parçacıklarına manyetik nanopartikül denir. Manyetik nanopartiküller, yüksek doygunluk mıknatıslanma, biyouyumluluk ve daha az toksisite gibi özelliklere sahip olması sebebiyle endüstriyel, çevresel, analitik ve biyomedikal uygulamalar gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Özellikle, bu partiküllerin kolay kontrolü, biyouyumluluğu, üstün fizikokimyasal ve manyetik özellikleri nedeniyle biyomedikal uygulamalarda ayrıca dikkat çekicidir. [31,32].

Manyetik nanopartiküller Fe, Ni ve Co gibi saf metaller, Fe_3O_4 ve $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gibi metal oksitler, ferritler ve metal alaşımlar olmak üzere birçok farklı şekilde sentezlenebilmektedir. Bunlar arasında düşük toksisite nedeniyle en çok demir oksit nanopartikülleri tercih edilmektedir. Ni ve Co metaller toksiktir ve biyomedikal uygulamalarında kullanımını engelleyen oksidasyona sebep olurlar. [33]

Demir oksitler doğada kolayca bulunabiliyorken aynı zamanda laboratuvar ortamında da rahatlıkla sentezlenebilmektedirler. Manyetik demir oksitler ucuz sentezlenebilir, fiziksel ve

kimyasal olarak kararlı, biyouyumlu ve çevresel olarak güvenilirdirler [13]. Uygun yüzey kimyasına sahip demir oksit nanopartiküller biyouyumlu oldukları için MRI kontrast artırıcı, doku tamiri, biyomoleküllerin saflaştırılması ve ayırımında, ilaç salımı ve hedefe yönelik ilaç salım sistemler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar [34].

2.5. Adsorpsiyon İzotermi

2.5.1. Freundlich izotermi

Bu tip izotermde artan basınç ile adsorplanan adsorbent miktarı artış göstermektedir. Freundlich izotermi adsorpsiyonun çok tabakalı ve yüzeyde heterojen adsorpsiyon olduğunu varsayar. Aşağıdaki matematiksel eşitlikle (Eş. 2.1) ifade edilebilir [35].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.1)$$

Burada, C_e , dengede adsorplanan madde konsantrasyonunu, q_e (mg/g), dengedeki adsorpsiyon kapasitesini, K_F ((mg/g)(L/mg)^{1/n}), Freundlich sabitini, n ise adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eder. $1/n$ değerinin 0-1 aralığında olması yüzeyin heterojen olduğu ve modelin uyumlu olduğu anlamına gelir. [36].

2.5.2. Langmuir izotermi

Bu tip izoterm, adsorpsiyonun tek tabakalı ve yüzeyde homojen gerçekleştiğini varsayar. Langmuir, izotermi bütün aktif noktaların adsorbentlere karşı aynı enerji ve eşit ilgiye sahip olduğunu kabul eder. İzoterm aşağıdaki matematiksel eşitlikle (Eş. 2.2) ifade edilebilir [37]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.2)$$

Burada, q_e (mg/g), dengedeki adsorpsiyon kapasitesini, q_m , (mg/g), maksimum adsorpsiyon kapasitesini, C_e (mg/L), dengede adsorplanan madde konsantrasyonunu ve K_L (L/mg), Langmuir izoterm sabitini ifade eder [36].

2.5.3. Temkin izotermi

Bu tip izoterm adsorpsiyonda moleküllerin enerjilerinin doğrusal olarak değiştiğini ve homojen bir şekilde adsorbent yüzeyine dağıldığını varsayar. İzoterm aşağıdaki matematiksel eşitlikle (Eş. 2.3) ifade edilebilir [38].

$$q_e = q_T(\ln K_T + \ln C_e) \quad (2.3)$$

Burada, q_e (mg/g), dengedeki adsorpsiyon kapasitesini, q_T (RT/b_T), birim bağlama enerjisi başına boyar madde adsorpsiyonu için diferansiyel yüzey kapasitesini, K_T (L/mg), Temkin izoterm sabitini ve C_e (mg/L), dengede adsorplanan madde konsantrasyonunu ifade eder [36]

2.5.4. Henry izotermi

Bu izoterm C_e ve q_e arasındaki doğrusal bağlantıyı basit bir şekilde açıklar. İzoterm aşağıdaki matematiksel eşitlikle (Eş. 2.4) ifade edilebilir [36].

$$q_e = K_H C_e \quad (2.4)$$

Burada, q_e (mg/g), dengedeki adsorpsiyon kapasitesini, C_e (mg/L), dengede adsorplanan madde konsantrasyonunu ve K_H (L/mg), Henry sabitini ifade eder [36].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Tian ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada CMK-3 ve süperparamanyetik Fe_3O_4 parçacıklarından Fe@CMK-3 kompozit malzemesi sentezlenmiştir. 12,5 ml su ve 12,5 ml etanolden oluşan çözeltiye 100 mg CMK-3 ve 40 mg $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ilave edilmiştir. N_2 atmosferinde karışıma 14 mg NaOH ilave edilmiştir ve 1 saat karıştırılmıştır. Elde edilen ürün kurutulmuş vakum altında ısıtılmış ve ethanol ile yıkandıktan sonra tekrar N_2 atmosferinde kurutulmuştur. TEM analizi sonucunda, farklı reaksiyon sıcaklığında yapılan sentezler incelendiğinde, manyetik nanopartiküllerin CMK-3 malzemesinin yüzeyine dağılımı en iyi oda sıcaklığında elde edilmiştir. XRD analizinde nanopartiküllerin ortalama boyutu 23 nm bulunmuştur. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizinde CMK-3 yapısının ortalama gözenek çapının 3,3 nm olduğu ve Fe@CMK-3 'ün oda sıcaklığında süperparamanyetik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. Fe@CMK-3 'ün doyma manyetizasyonu manyetik ayırma için yeterince yüksek bir değerdedir. Fe@CMK-3 'ün CMK-3'ten daha yüksek katalitik aktiviteye ve ömre sahip olduğu model bir reaksiyon üzerinde denenip gözlemlenmiştir. Özetle, süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkları, mezogözenekli karbon CMK-3'ün dış yüzeyinde iyi bir şekilde dağılmıştır. Manyetik olarak ayrılabilir özelliği ile Fe@CMK-3 'ün umut verici bir katalizör desteği olduğu sonucuna varılmıştır [10].

Lee ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları çalışmada SBA-15'e buhar fazı infiltrasyonu ile pirol monomeri ilave edilmiştir. Elde edilen pirol/SBA-15 nano kompoziti, pirol miktarına göre 2,3 molar eşdeğer FeCl_3 içeren H_2O içinde dağıtılmıştır ve mezogözenekli SBA-15 silika şablonu içindeki pirol polimerize etmek için 3 saat karıştırılmıştır. Poli(pirol)/SBA-15 nanokompoziti süzülerek geri kazanıldıktan sonra, N_2 atmosferinde 973 K'de 3 saat boyunca 1,5 K/dakikalık bir ısıtma hızında karbonize edilmiştir. Silika şablonu, silika/karbon kompozitinin 50:50 su ve etanol karışımı içinde çözülmüştür ve 1 M NaOH çözeltisi içinde iki kez 1 saatten fazla kaynatılmasıyla çıkartılmıştır. Böylece manyetik düzenli mezogözenekli karbon elde edilmiştir. Karbon duvarlarına gömülü manyetik nanopartiküller içeren manyetik olarak ayrılabilir düzenli mezogözenekli karbon, basit bir sentetik prosedür kullanılarak sentezlenmiştir. Elde edilen manyetik nanoparçacıkların boyutları, SBA-15 silika şablonunun kanal boyutu ile sınırlandırılmıştır. Karbon çubuklara gömülü süperparamanyetik nanoparçacıklar üretilmiştir. Manyetik olarak ayrılabilir

numunenin katalizör destekleri veya adsorbanlar olarak büyük ölçekli uygulamalarda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [39].

Banabi ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada CMK-3 sert şablon yöntemi ile sentezlenmiştir. γ -Fe₂O₃/CMK-3 kompoziti ise emdirme metoduyla argon atmosferinde sentezlenmiştir. Yapılan karakterizasyon sonuçlarında, SBA-15 şablonu kullanılarak sentezlenen mezogözenekli karbon yüzeyine, boyutları ~10 nm olan γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklarının homojen olarak dağıldığı gözlemlenmiştir. Dibenzoitiofen adsorpsiyonu için etkili bir adsorban olduğu görülmüştür. Ayrıca kullanılmış adsorbanın tolüen ile solvent ekstraksiyonu ile yeniden kullanılabileceği görülmüştür [12].

Alam ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları çalışmada SBA-15, KIT-6, CMK-3 VE CNC standart prosedürler ile hazırlandıktan sonra hepsinin içine ıslak emdirme yöntemiyle demir oksit nanopartikülleri yüklenmiştir. Demir oksit mezogözenekli nanokompozitler farklı oksijen akış hızlarında hazırlanarak oksijen akış hızının yapıya etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen malzemeleri incelemek için XRD, HRTEM, HRSEM ve manyetik alan ölçümü için ZFC ve FC analizleri yapılmıştır. Demir oksit nanopartiküllerin manyetik özelliklerinin belirlenmesinde silika şablonun ve mezogözenekli karbonun yapısının ve gözenek çaplarının etkili olduğu gözlemlenmiştir. Silika şablona emdirilen demir oksitin manyetizasyonunun mezogözenekli karbona emdirilenden çok daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek manyetizasyon değeri %30 ile demir oksit nanopartikül içeren karbon nanotüpte ölçülmüştür. Oksijen hızının daha yüksek olduğu %30 demir oksit nanopartikül içeren CMK-3 yapının oksijen hızı düşük olandan daha yüksek manyetizasyon sağladığı ölçülmüştür. Bu malzemelerin katalizde, moleküler etiketlemede ve kontrollü ilaç dağıtımında da kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [40].

Peng ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, CMK-3 numuneleri, şablon olarak SBA-15 ve karbon kaynağı olarak antrasen kullanılarak sert şablon yöntemi ile sentezlenmiştir. Basit bir ıslak emdirme yöntemi ile CMK-3 numunelerine demir manyetik nanopartikül yüklenmiştir ve kaynak olarak demir klorür (FeCl₃·6H₂O) kullanılmıştır. Çalışmalar azot atmosferi altında gerçekleşmiştir. Yapılan XRD analizi sonucunda Fe-CMK-3 numunesi CMK-3 numunesi kadar iyi sonuç vermiştir, yapılan yüzey modifikasyonundan sonra yapının bozulmadığı çok hafif tahrip olduğu gözlemlenmiştir. TEM analizi sonucunda demir nanopartiküllerinin yapıya düzgün bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. Fe-CMK-3

numunesinin TEM analizi malzemenin hala düzenli mezogözenekli yapısı olduğunu göstermiştir. Yapılan BET analizinde CMK-3 numunesinin yüzey alanı $858 \text{ m}^2/\text{g}$ iken Fe-CMK-3 numunesinin yüzey alanının $731 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu sonucu çıkmıştır. Yapılan N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi sonucunda Fe-CMK-3 numunesinin tipik düzenli mezogözenekli karbon yapısına sahip olduğu ve gözenek çapının yaklaşık $3,1 \text{ nm}$ olduğu gözlemlenmiştir. Manyetometre kullanılarak ölçülen manyetizma davranışı numunenin güçlü ferromanyetik özellikler sergilediğini göstermiştir. Maksimum doyma manyetizasyon değeri $4,77 \text{ emu/g}$ ölçülmüştür. Yapılan UV-vis deneylerinde adsorpsiyon için metilen mavisi kullanılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitelerinin, pH çalışması için $11,5$, konsantrasyon için 500 mg/L ve sıcaklık için $45 \text{ }^\circ\text{C}$ olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışma CMK-3 yüzeyine başarılı bir şekilde demir nanopartiküllerinin yüklenebildiğini ve iyi bir adsorban olan CMK-3 karbon kaynağı olarak antrasen kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca basit bir manyetik işlemle Fe-CMK-3'ün çözeltiden rahatça ayrılabilirdiği gözlenmiştir bu da hazırlanan malzemenin tekrar kullanılabilir olduğunu göstermiştir [41].

Wang ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları çalışmada, sert şablon yöntemi ile CMK-3 sentezlenmiştir. $1,8 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $2,88 \text{ g}$ sodyum asetatı, 40 ml etilen glikolde 4 saat manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında çözölmüştür. Hazırlanan çözeltiden 5 ml alıp içine $0,1 \text{ g}$ mezogözenekli karbon ekleyip karıştırılmıştır ve karışım 12 saat $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de teflon otoklavda ısıtılmıştır. Karışım su ve etanol ile yıkanmıştır. Elde edilen numuneye XRD analizinde, dar açıda bazı mezogözenekli karbona ait karakteristik pikler gözlenememiştir, bunun sebebinin manyetik parçacıkların mezogözenekli karbon gözeneklerine eklenmesi olarak düşünülmüştür. Geniş açıda ise bütün karakteristik pikler gözlemlenmiştir. Yapılan N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizinde BET yüzey alanı $742 \text{ m}^2/\text{g}$ çıkmıştır. SEM ve TEM analizlerinde manyetik parçacıkların yüzeyde değil gözeneklerin içinde olduğu gözlemlenmiştir. Maksimum doyma manyetizasyon değeri $7,15 \text{ emu/g}$ ölçülmüştür. Yapılan UV- analizinde, hazırlanan 100 ml 20 mg/L Rodamin-B çözeltisine 10 mg numune eklenmiş ve 5 dakika içerisinde Rodamin-B'nin $\%85,45$ 'inin tamamının adsorbe edildiği sonucuna varılmıştır. 60 dakikada ise Rodamin-B'nin $\%99,25$ 'i adsorplanmıştır. Daha yüksek Rodamin-B konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Aktif karbonla karşılaştırılmak istenen numune fenol adsorpsiyonuna tabii tutulmuş ve aktif karbondan daha fazla adsorpsiyon kapasitesinin olduğu gözlemlenmiştir [42].

Wang ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları çalışmada Zhao ve arkadaşlarının tarif ettiği şekilde SBA-15 elde edilmiştir [43]. Vakum altında hem demir hem karbon kaynağı tek kap metodu ile emdirilmiştir, demir kaynağı olarak FeCl_3 karbon kaynağı olarak furfuril alkol kullanılmıştır. Sentezde 0,5 mmol, 1,0 mmol ve 1,5 mmol FeCl_3 olacak şekilde farklı demir miktarları ile 3 ayrı numune hazırlanmıştır. Hazırlanan manyetik mezogözenekli karbonlardan 0,25g alınmıştır ve 50 ml 35mg/L hegzan içerisindeki iburufen çözeltisine eklenmiştir, 72 saat kapalı bir kapta karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti süzümüştür ve 40 °C’de 24 saat vakum ortamında kurutulmuştur. UV analizi için numuneden 20 mg alınmıştır ve 50 ml, 37 °C’de, pH 7,4’te simüle edilmiş vücut sıvısına daldırılmıştır. Belirli aralıklarla numune alınarak analiz yapılmıştır. Yapılan XRD analizinde manyetik olmayan $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gözlemlenmemiştir. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ’e ait karakteristik pikleri her üç numune için de gözlemlenmiştir. FeCl_3 miktarındaki artışla mezogözenekli yapının bozulduğu gözlemlenmiştir. Numunelerin TEM analizinden gözlemlenmiştir ki 0,5 ve 1,0 mmol FeCl_3 içeren numuneler düzenli mezogözenek yapısı sergilemiştir. Ayrıca $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve Fe nanopartikülleri numunenin yüzeyine düzgünce dağılmıştır, belli bir bölgede yığılma olmamıştır. Yapılan N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizinde numunelerdeki FeCl_3 miktarı arttıkça yüzey alanının azaldığı görülmüştür. UV analizinde en yüksek yükleme kapasitesi en az miktarda FeCl_3 içeren numune olmuştur. En yüksek salım hızı da en az miktarda FeCl_3 içeren numuneye ait çıkmıştır [44].

Zhang ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları çalışmada manyetit nanoparçacıklarla kapsüllenmiş mezogözenekli karbon kapsüller sentezlenmiştir ve bu kapsüllerin atık su arıtımında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yaptıkları çalışmada sentezledikleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-mSiO}_2$ nanoyapısını şablon olarak kullanarak sert şablon yöntemi ile $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mezoC}$ kapsülleri elde edilmiştir. Numunenin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine bakıldığında mezogözenek yapısı gösteren tip IV izotermi gözlemlenmiştir. Numunenin BET yüzey alanı $1570 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır ki bu önceki araştırmalardaki aktif karbonun yüzey alanından büyüktür. Maksimum doyma manyetizasyon değeri 5,5 emu/g ölçülmüştür, tekrardan kullanabilmek için yeterli bir değer olduğu sonucuna varılmıştır. Manyetizasyon eğrisinde histerezis oluşmamıştır bu da numunenin süperparamanyetik olduğunu göstermiştir. Araştırmanın amacı olan atık su arıtımı için UV çalışmaları 3 çeşit adsorban ile yapılmıştır, katyonik boyar madde olarak metilen mavisi, anyonik boyar madde olarak kongo kırmızısı ve fenol kullanılmıştır. Metilen mavisi ile hazırlanan çözeltiye eklenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mezoC}$ numunesi neredeyse 10 dakika içerisinde mavi

olan çözeltiyi renksiz bir hale getirmiştir ve haricen manyetik bir alana maruz kaldığında toplanmıştır. Metilen mavisi çözeltisine 20 mL (50 mg/L) 5 mg numune konulmuştur ve 5 dakika içinde metilen mavisinin %92,6'sı 10 dakikada %99,9'u adsorplanmıştır. Aynı şartlar altında aktif karbon ile yapılan eski adsorpsiyon çalışmasına kıyasla $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mezoC}$ çok daha yüksek adsorpsiyon hızına sahip olduğu gözlemlenmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mezoC}$ 'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 608,04 mg/g olduğu görülmüştür. Elde edilen manyetik mezogözenekli karbon kapsüller, atık sudan kirleticilerin hızlı, uygun ve yüksek verimli şekilde uzaklaştırılması için yeniden kullanılabilir bir emici olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [45].

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Sentez Yöntemi

4.1.1. Kullanılan kimyasallar

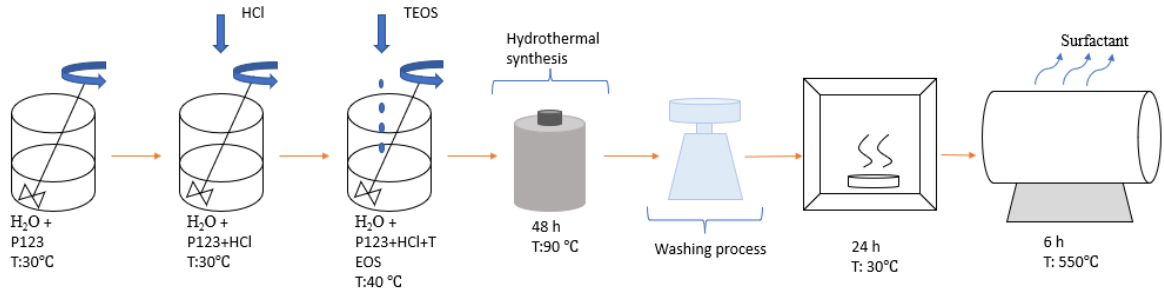
- Yüzey aktif madde; triblok kopolimer P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (polietilen glikol-blok-polipropilen glikol-blok-polietilen glikol), MW_{av} = 5800, Sigma-Aldrich).
- Silika kaynağı; Tetraetilortosilikat (TEOS, Merck),
- Asit kaynağı; Hidroklorik asit (HCl %37, Merck), Sülfürik Asit (H₂SO₄, Merck)
- Karbon kaynağı: Sükroz (C₁₂H₂₂O₁₁, Sigma Aldrich)
- Sodyum hidroksit (NaOH, Merck)
- Demir Kaynakları: Demir (II) klorür tetrahidrat, Demir (III) klorür hekzahidrat (FeCl₂.4H₂O, FeCl₃.6H₂O 99%, Sigma Aldrich)
- Amonyak (NH₄OH %30, Merck)
- Çözücü; Deiyonize su euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse-Osmosis System adlı cihazdan elde edilmiştir.

4.1.2. SBA-15 sentezi

1. 62,5 ml deiyonize su, 2 g yüzey aktif madde (Pluronic P123) 30 °C sıcaklıkta 275 rpm hızla 45 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırılır.
2. Yüzey aktif madde çözündükten sonra 12,5 ml %37'lik HCl çözeltiye eklenir ve yaklaşık 30 dk karışması beklenir.
3. Sıcaklık 40 °C'ye getirilir ve 4,1 ml TEOS damla damla yaklaşık 15 dk boyunca eklenir. TEOS ilavesinden sonra çözelti 3 saat boyunca karıştırılır.
4. Çözelti otoklava alınır ve 90 °C 'de 48 saat boyunca bekletilerek kurutulur.
5. Etüvden alınan çözeltinin 1 saat boyunca soğuması beklenir. Soğuyan çözelti behere alınıp üzeri su ile tamamlanır ve 275 rpm'de 30 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır.
6. Çözelti 4 defa yıkanır. Her yıkama arası 15 dk olacak şekilde karıştırılır.
7. Yıkanan çözelti saat camına alınır ve 24 saat boyunca 30 °C sıcaklıkta kurutulur.
8. Kuruyan numune havanda dövülerek numune kabına alınır.

- Sentezlenen toz malzeme, kuru hava atmosferi altında, tüp fırında, oda sıcaklığından 10°C/dakikalık sıcaklık artışıyla 550°C'ye kadar ısıtılır ve 550°C'de 6 saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirilir.

SBA-15 sentezinin şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmiştir.



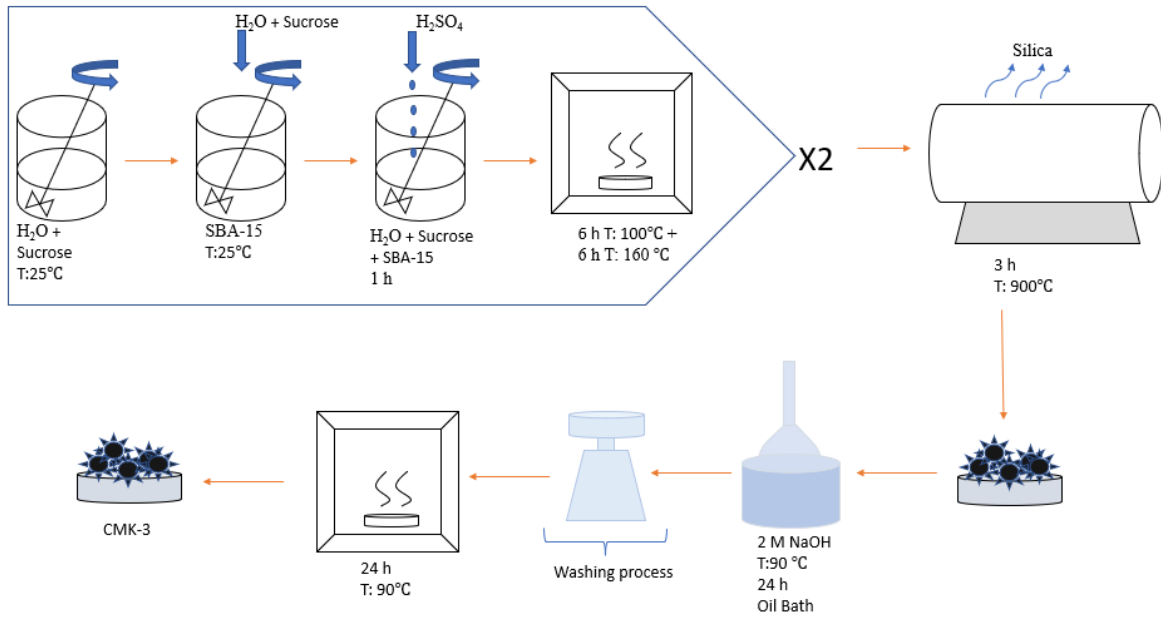
Şekil 4.1. SBA-15 sentezi şematik gösterimi

4.1.3. CMK-3 sentezi

- 1 g SBA-15 tartılır, behere alınır.
- 0,525 g C/g SiO_2 oranıyla sükröz, 5 ml deiyonize suda, manyetik karıştırıcı yardımıyla çözündürülür.
- Çözündürülen numune SBA-15'in üzerine eklenir, çamur kıvamı elde edilinceye kadar 3-4 dk karıştırılır.
- Çamur kıvamındaki numunenin üzerine 3 damla H_2SO_4 damlatılır ve 50 rpm karıştırma hızında 1 saat karıştırılır.
- Numune önce 6 saat 100 °C'de sonra 6 saat 160 °C'de etüvde kurutulur.
- Kuruyan numunenin üzerine ilk kullandığımızın %60'ı kadar yani 0,54 g sükröz yine 4 ml suda çözündürülüp eklenir.
- Bu adımdan sonra yukarıda yapılan işlemler tekrarlanır.
- Numune kalsinasyon tüpüne alınır.
- Argon gazı ile (80ml/dk) 900 °C'de 3 saat karbonizasyon yapılır. İşlem basamakları;
 - 300 °C'ye kadar 5 °C/dk
 - 300 °C'den 500 °C'ye kadar 1 °C/dk
 - 500 °C'den 900 °C'ye kadar 5 °C/dk
- 2M 200 ml NaOH çözeltisi hazırlanır.

11. Hazırlanan çözeltinin üzerine karbonizasyondan alınan numune eklenir, balon jojeye alınır.
12. Yağ banyosunda 90 °C’de 24 saat ekstrakte edilir.
13. Soğuyan çözelti yıkanır ve 90 °C’de 24 saat kurutulur.

CMK-3 sentezinin şematik gösterimi Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. CMK-3 sentezi şematik gösterimi

4.1.4. Manyetik nanopartikül içerikli mezogözenekli karbon sentezi

Kütlece 2/3 Oranında $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ İçerikli Mezogözenekli Karbon

1. 0,6 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1,152 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,10 g mezogözenekli karbon alınır üzerine 150 ml deiyonize su eklenir.
2. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sıcaklık 85 °C’ye çıkartılır.
3. Karışma koşulu altında 85 °C’de 25 ml amonya (NH_4OH) yavaşça eklenir.
4. 1 saat 85 °C’de karıştırılır.
5. Numune yıkanır ve 90 °C’de 1 saat kurutulur.

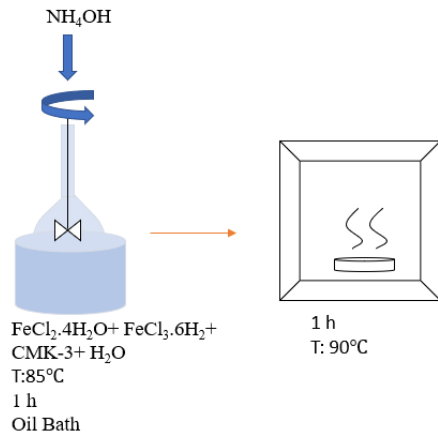
Kütlece 1/1 Oranında $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ İçerikli Mezogözenekli Karbon

1. 0,722 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,982 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,10 g mezogözenekli karbon alınır üzerine 150 ml deiyonize su eklenir.
2. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sıcaklık 85°C 'ye çıkartılır.
3. Karışma koşulu altında 85°C 'de 25 ml amonya (NH_4OH) yavaşça eklenir.
4. 1 saat 85°C 'de karıştırılır.
5. Numune yıkanır ve 90°C 'de 1 saat kurutulur.

Kütlece 3/2 Oranında $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ İçerikli Mezogözenekli Karbon

1. 0,85 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,813 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,10 g mezogözenekli karbon alınır üzerine 150 ml deiyonize su eklenir.
2. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sıcaklık 85°C 'ye çıkartılır.
3. Karışma koşulu altında 85°C 'de 25 ml amonya (NH_4OH) yavaşça eklenir.
4. 1 saat 85°C 'de karıştırılır.
5. Numune yıkanır ve 90°C 'de 1 saat kurutulur.

MNP-CMK sentezinin şematik gösterimi Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. MNP-CMK sentezi şematik gösterimi

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

4.2.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri

X-ışını difraksiyonu, malzemelerin kristal özelliklerini ve içerdikleri fazları zarar vermeden analiz edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntem, toz numunelere uygulandığında kristal yapının yanı sıra tane boyutu ve tercihli yönelme gibi özelliklerin de belirlenebilmesine imkan tanır. XRD analizi Bragg kanunu ile açıklanır (Eş. 4.1);

$$\lambda n = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

Burada;

λ : Dalga boyu, Å

n: Düzlem numarası (Hesaplamalarda 1,0 olarak kabul edilmiştir.)

θ : Kırınım açısı (Gelen ışının düzlemin normali arasındaki açı)

d: Kristalin kafes aralığı, Å

Malzemelerin kristal boyutlarının belirlenebilmesi için Scherrer denklemi kullanılır (Eş. 4.2)

$$L = \frac{n\lambda}{B_{\text{gerçek}} \cos \theta} \quad (4.2)$$

Burada;

L: Kristal boyutu, nm

λ : Dalga boyu, Å (1,5406 Å)

n: Analizde kullanılan cihaza ve numuneye bağlı olan 4siz şekil faktörü (Hesaplamalarda 0,89 olarak alınmıştır.)

θ : Kırınım açısı

Bgerçek: XRD desenindeki metale ait en yüksek pikin yarısının genişliği ("Full width at half maximum", FWHM)

Sentezlenen numunelerin XRD analiz sonuçları yukarıda verilen eşitlikler kullanılarak yorumlanmıştır.

X-ışını kırınım analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarında bulunan (Cu, K α radyasyonuna sahip, dalga boyu 1,5406 Å olan Rigaku marka D/MAX 2200 modeli) XRD analiz cihazı ile yapılmıştır.

4.2.2. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılarak sentezlenen malzemelerin yüzey alanı değerleri, gözenek boyutları, gözenek boyut dağılımları ve gözenek hacim değerleri belirlenmiştir. Yüzey alanının belirlenmesinde en yaygın olarak kullanılan model, Brunauer-Emmet-Teller (BET) izotermidir. BET eşitliği, kayma değerinin sıfır olduğu varsayımıyla $P/P_0=0,30$ kısmi basınç değerinde adsorbe edilen gaz hacim değerini kullanarak tek nokta BET yüzey alanını hesaplar. Gözenek boyut dağılım grafikleri, mezogözenek bölgesini tanımlayan Barrett-Joyner-Halenda (BJH-desorpsiyon) metoduyla $0,35 < P/P_0 < 0,99$ kısmi basınç bölgesindeki desorpsiyon verileri kullanılarak oluşturulur.

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarında bulunan yüzey karakterizasyon cihazı I (AUTOSORB-1C/MS), (BET) ile yapılmıştır.

4.2.3. Titreşimli örnek manyetometresi (VSM)

Titreşimli örnek manyetometresi yöntemi, Faraday yasası prensibine dayanır. Bu yöntemde, manyetik alan içindeki bir örnek bir bobin yakınında titreştirildiğinde, bobinde akı değişimi meydana gelir. Bu akı değişimi, örnekteki manyetik momentin bobinde indüklenen bir gerilime dönüşmesini sağlar. Bu gerilim ölçülerek, sentezlenen malzemenin manyetik momenti veya diğer manyetik özellikleri hakkında bilgi elde edilebilir.

VSM analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarında bulunan Cryogenic Limited PPMS (VSM) cihazı ile yapılmıştır.

4.2.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Kızılötesi (IR) spektroskopisi, moleküler yapıların analizinde kullanılan bir titreşim spektroskopisi yöntemidir. IR ışınları, moleküllerin titreşim ve dönme hareketlerini etkiler ve bu hareketlerin frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri oluşturur. Bu pikler, örneğin parmak izi gibi, maddeyi oluşturan bağların titreşimlerini temsil eder. Her maddeye özgü bir spektrum vardır ve bu spektrum, madde hakkında ayrıntılı bilgi sağlar. Kızılötesi spektroskopisi, gıda mühendisliği alanında da mikrobiyal hücrelerin tanımlanması, makromoleküllerin yapısal analizi, organik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi, stereokimyasal özelliklerin belirlenmesi gibi birçok uygulamada kullanılır. Bu yöntem, hızlı sonuçlar elde etme, az miktarda örnek kullanma ve yüksek çözünürlük sağlama gibi avantajlara sahiptir.

FTIR analizleri (ATR-IR ve DRIFTS), Gazi Üniversitesi (Ankara) Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarları'nda bulunan JASCO marka FT-IR/4700 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Malzemenin morfolojik yapısını belirlemek için kullanılan bir analiz yöntemi olan taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi, yüksek enerjili elektronların malzeme yüzeyine taranması prensibine dayanır. Bu yöntemde, elektron demeti malzeme yüzeyine odaklanarak yüzeyi tarar ve bu esnada yansıyan veya saçılan elektronlar algılanır. Bu elektronlar, numunenin yüzey topografisi, yapısal özellikleri ve bileşimi hakkında bilgi sağlar. SEM analizi, malzemenin nano ölçekli yapısını, yüzey morfolojisini, porozite düzenini, tane boyutunu, pürüzlülüğünü ve diğer morfolojik özelliklerini görsel olarak inceleme imkanı sunar. Ayrıca, örnek üzerinde kimyasal analizler ve element dağılımı da gerçekleştirilebilir. SEM analizi, malzeme biliminde, nanoteknolojide, malzeme karakterizasyonunda, yüzey işlemlerinde, metalurjide ve birçok başka alanda yaygın olarak kullanılan önemli bir araştırma ve analiz yöntemidir.

SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez laboratuvarında QUANTA 400F Field Emission SEM Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.6. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

TEM (Transmission Electron Microscopy) analizi, bir örneğin ince kesitlerini kullanarak elektron demetinin geçirilmesini ve bu elektron demetinin yansımaları veya saçılmasını analiz ederek yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmeyi sağlayan bir mikroskopi yöntemidir. TEM, malzemelerin yapısını, kristal yapılarını, iç yapısını, nanoparçacıkların boyutunu ve dağılımını, arayüzeyleri ve tanecikler arası etkileşimleri gibi birçok özelliği incelemek için kullanılır. Elektronların örnekteki atomlarla etkileşimi sonucunda oluşan elektron mikroskopik görüntüler, malzemenin atomik düzeyde detaylarını ortaya koyar. Bu nedenle, malzeme bilimi, nanoteknoloji, biyoloji, fizik, kimya ve diğer bilim alanlarında önemli bir araştırma ve karakterizasyon tekniği olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

TEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez laboratuvarında bulunan Jem Jeol 2100F 200kV HRTEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

4.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Etkisi incelenecek parametrelerden pH değeri, 4, 6, 8, 10; adsorpsiyon işlemi sıcaklığı, 30 °C, 45 °C, ve 60 °C; manyetik nanopartikül içerikli mezogözenekli karbon miktarı, 0,02 gram; metilen mavisi çözelti derişimi ise 1 ppm, 3 ppm ve 5 ppm olarak seçilmiştir.

Çalışmanın başlangıcında adsorpsiyon sıcaklığı ve metilen mavisi derişimi (30 °C; 5 ppm) sabit tutularak farklı pH değerleri için optimum adsorpsiyon süreleri belirlenmiştir. Belirlenen optimum adsorpsiyon süresi ve pH değeri dikkate alınarak metilen mavisi derişimi, aktif karbon miktarı ve işlem sıcaklığının etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.

Bütün deneyler çalkalamalı su banyosunda 100 rpm'de optimum süre tutuldu ve UV-Vis. spektrometrede 664 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçüldü. Adsorbanın denge durumunda adsorpladığı metilen mavisi derişimi miktarı (q_e) ve % adsorpsiyon değeri denklemler (4.3) ve (4.4) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{w} V \quad (4.3)$$

q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1})

C_0 : Çözelti başlangıç derişimi (mg.L^{-1})

C_e : Denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg.L^{-1})

V : Çözelti hacmi (mL)

w : Adsorban miktarı (g)

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (4.4)$$

C_0 : Çözelti başlangıç derişimi (mg.L^{-1})

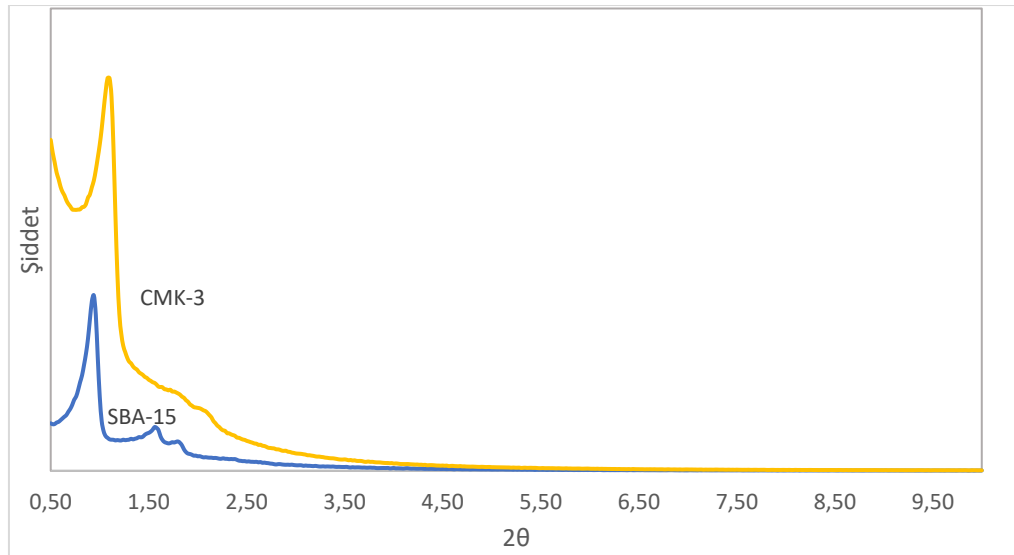
C_e : Denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg.L^{-1})

R : Adsorplanan çözelti derişim yüzdesi

5. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

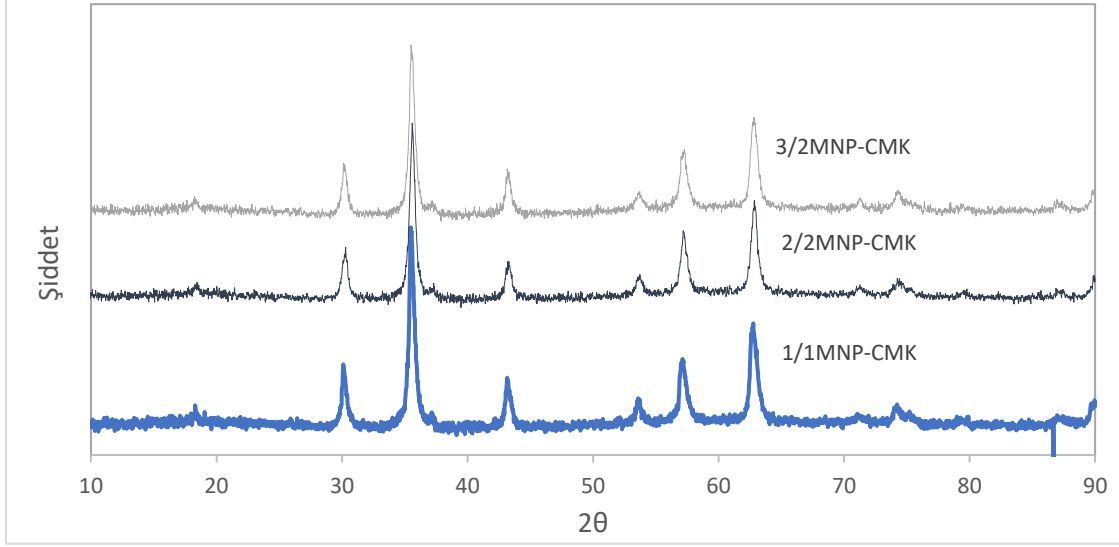
5.1. Karakterizasyon Analizleri Sonuçları

SBA-15 ve CMK-3 malzemelerinin düşük açılı X ışını kırınım desenleri Şekil 5.1’de verilmiştir. SBA-15’e ait 3 adet karakteristik pik CMK-3 numunesinde de gözlenmektedir. $1,1^\circ$, $1,8^\circ$, $2,1^\circ$ pikleri SBA-15 ve CMK-3 malzemelerinin (100) (110) ve (200) olarak belirlenen kristal düzlemlerine aittir ve her iki malzemenin de 2 boyutlu hekzagonal bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir [46]. SBA-15 ve CMK-3 numunelerin karakteristik piklerinin Hussein Hamad ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [47].



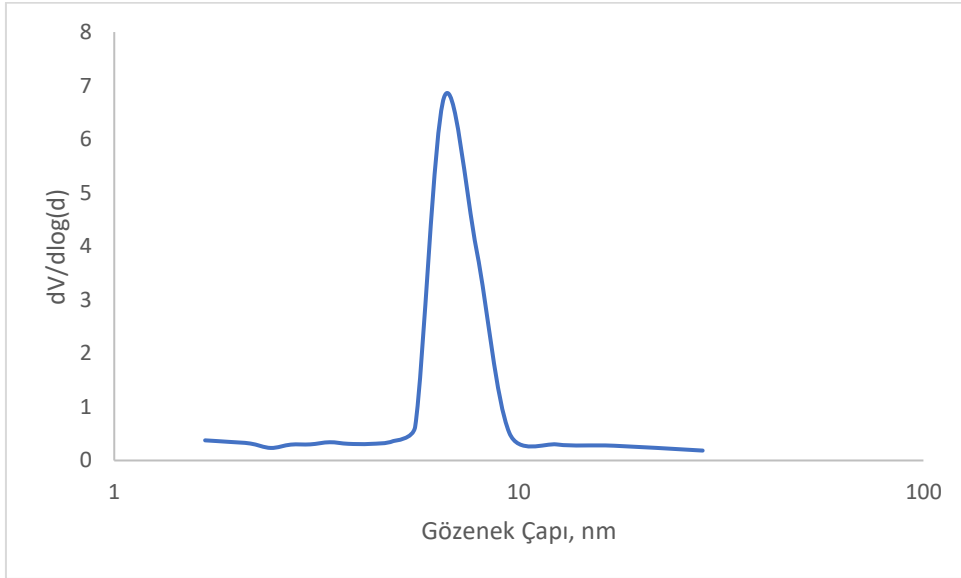
Şekil 5.1. SBA-15 ve CMK-3 malzemelerinin düşük açı X-ışını kırınım desenleri

Manyetik nanopartikül içerikli CMK-3 numunelerinin geniş açılı X ışını kırınım desenleri Şekil 5.2’de verilmiştir. Görüldüğü gibi tüm MNP numuneleri aynı desenleri sergilemiştir. XRD analizinden elde edilen $30,2^\circ$, $35,5^\circ$, $43,3^\circ$, $53,7^\circ$, $57,2^\circ$ ve $62,9^\circ$ pikleri sırasıyla Fe_3O_4 nanopartiküllerinin (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) kristal düzlemlerine aittir (JCPDS No. 19-0629) [40]. Bu durum manyetik nanopartiküllerin başarıyla sentezlendiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca manyetik nanopartiküllerinin karakteristik piklerinin Alp ve arkadaşının yaptığı çalışma ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [13]. Sentezlenen malzemelerin pik şiddetlerinin büyük oranda aynı olması, $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ oranının değişmesi ile kristal yapının değişmediğinin göstergesi niteliğindedir.



Şekil 5.2. CMK-3 ve MNP malzemelerinin geniş açılı X-ışını kırınım desenleri

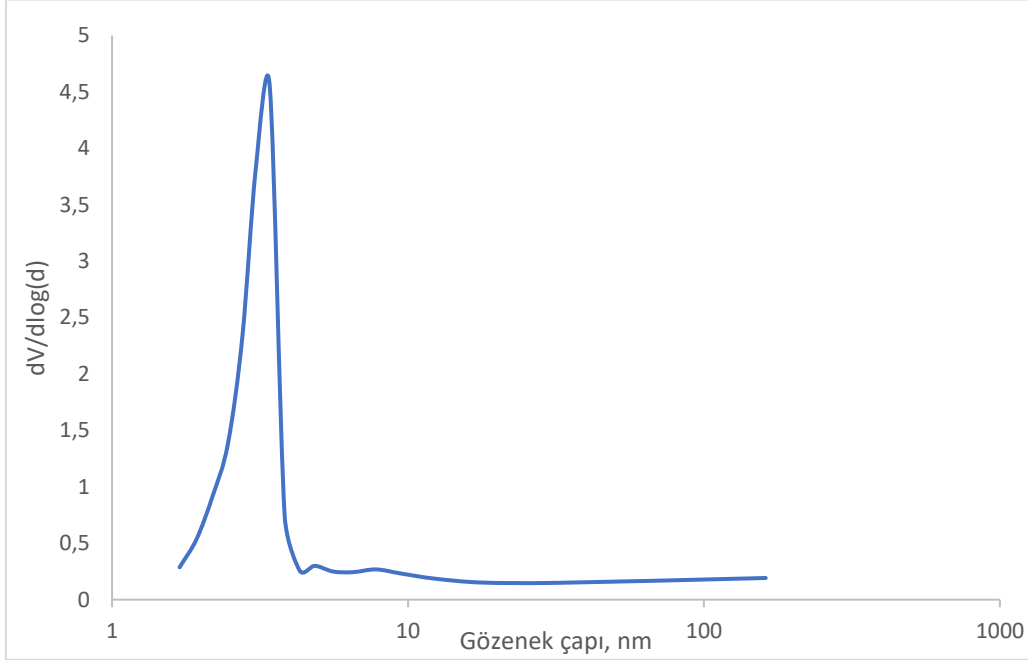
SBA-15 numunesine ait gözenek çap dağılım grafiği Şekil 5.3’de verilmiştir. Şekilde gösterildiği gibi sentezlenen SBA-15 numunesinin ortalama gözenek çapı 6,5 nm’dir. Literatürle bakıldığında SBA-15 malzemesinin gözenek çap dağılımı 5-15 nm arasındadır [48]. Sentezlenen malzemenin ortalama gözenek çapı literatür değerleri arasındadır.



Şekil 5.3. SBA-15 Gözenek çapı dağılımı

CMK-3 numunesine ait gözenek çap dağılım grafiği Şekil 5.4’te verilmiştir. Şekilde gösterildiği gibi sentezlenen CMK-3 numunesinin ortalama gözenek çapı 3,4 nm’dir.

Sentezlenen CMK-3 numunesi ortalama gözenek çapı mezogözenek çap değerleri arasındadır [49].



Şekil 5.4. CMK-3 Gözenek çap dağılım grafiği

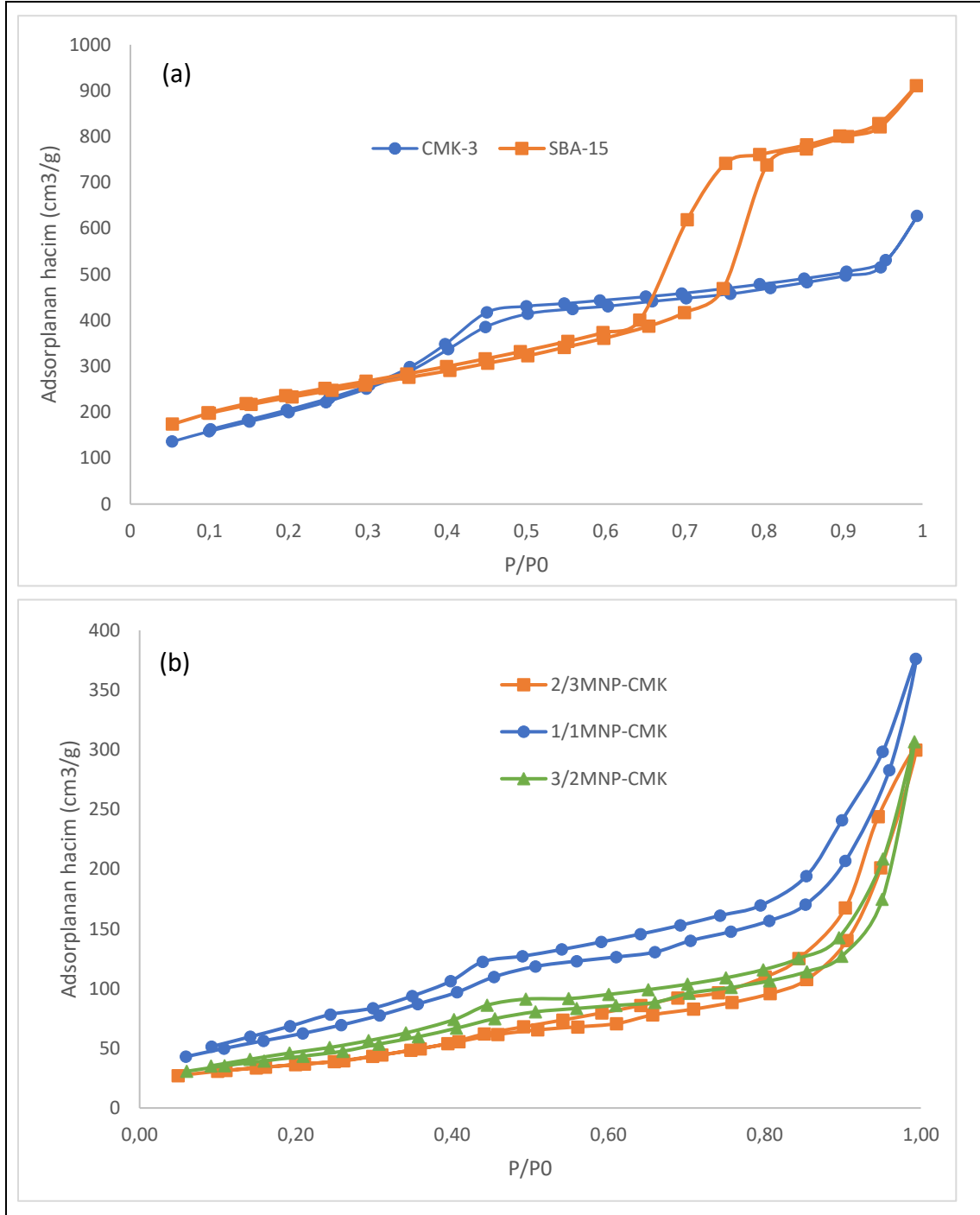
SBA-15, CMK-3 ve MNP numunelerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1’de verilmiştir. En başta sert şablon olarak kullanılan SBA-15, en yüksek yüzey alanı (S_{BET}), gözenek hacmi (V_p) ve gözenek çapına (d_{BJH}) sahiptir. Yapılan literatür araştırmasında silika şablona emdirilen demir oksitin manyetizasyonunun mezogözenekli karbona emdirilen demir oksitin manyetizasyonundan çok daha düşük olduğu görüldüğünden manyetik nanopartiküller CMK-3’e yüklenmiştir [40]. Manyetik nanopartikül yüklü CMK-3 numunelerine bakıldığında en yüksek yüzey alanının, gözenek adsorpsiyon hacminin ve gözenek çapının Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı 1/1 olan numuneye ait olduğu görülmüştür. Yapıya manyetik nanopartikül eklendikten sonra gözenek çaplarında mezogözenekten mikro gözeneğe kayma olmuştur fakat ortalama gözenek çap dağılımlarına bakıldığında sentezlenen malzemeler mezogözeneklidir. Ayrıca Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı arttıkça da yapıda mikro gözenek miktarı artmıştır. Manyetik nanopartikül içeren numunelerin kristal boyutlarında değişim yok denecek kadar azdır. Numunelerin kristal boyutları Scherrer yasası (Eş. 5.1) kullanılarak hesaplanmıştır ve Çizelge 6.1’de verilmiştir.

$$L = \frac{n\lambda}{B_{gerçek} \cos\theta} \quad (5.1)$$

Çizelge 5.1. SBA-15, CMK-3 ve MNP numunelerinin yapısal parametreleri

Numune	Demir içeriği	Sentez yöntemi	S_{BET} (m ² /g)	d_{BJH} (nm)	V_p (cm ³ /g)	Kristal Boyutu (nm)
SBA-15	Yok	Hidrotermal sentez	812,7	9,65	1,39	
CMK-3	Yok	Sert şablon	850,5	3	1,06	
2/3MNP-CMK	2/3 oranında Fe ⁺² /Fe ⁺³	Birlikte çöktürme	130,3	3,12	0,47	16,5
1/1MNP-CMK	1/1 oranında Fe ⁺² /Fe ⁺³	Birlikte çöktürme	252,6	3,46	0,61	17,7
3/2MNP-CMK	3/2 oranında Fe ⁺² /Fe ⁺³	Birlikte çöktürme	161	2,5	0,49	16,5

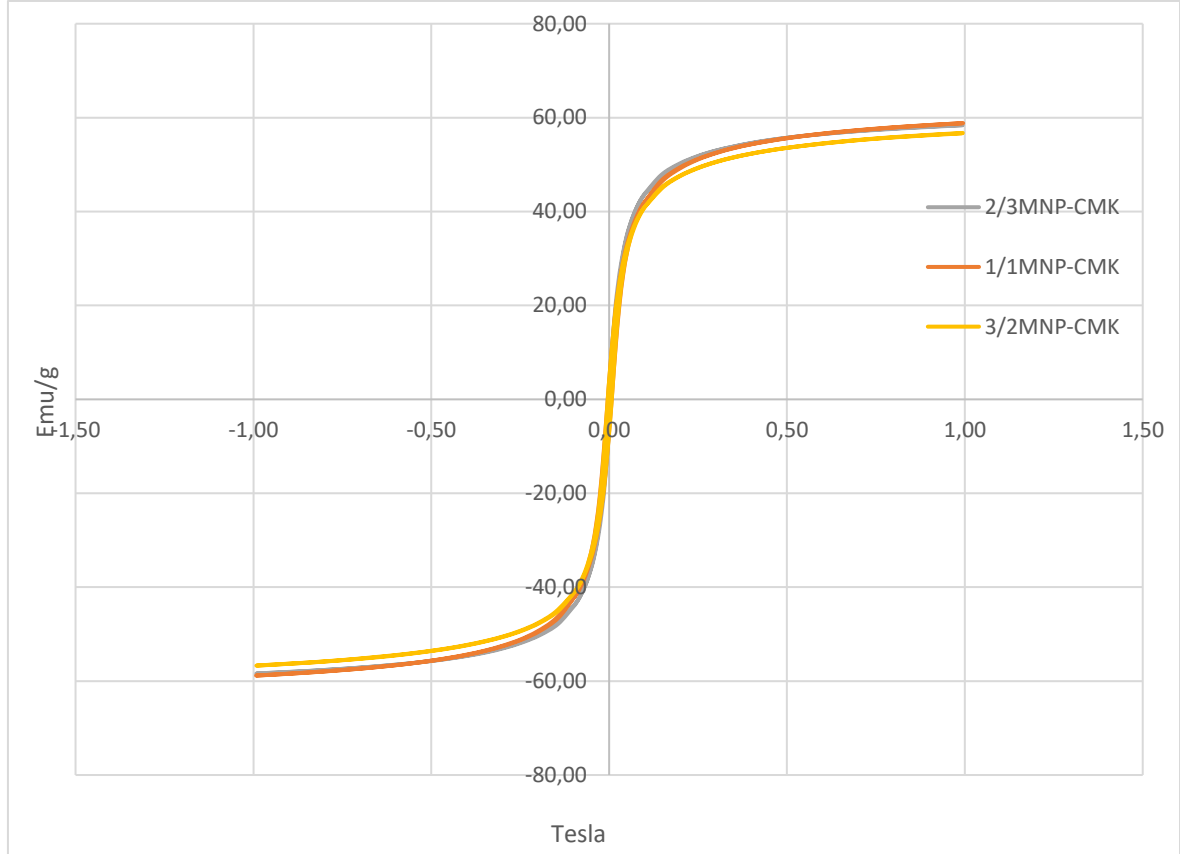
Numunelerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 6.5'te verilmiştir. Numunelerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.5 (a)'ya bakıldığında SBA-15 numunesinin CMK-3 numunesine göre gözenek hacmi daha büyüktür ve bu durum literatür ile uyumludur [50]. Ayrıca Şekil 5.5 (b)'ye bakıldığında MNP numunelerinin izotermi birbirlerine benzediği görülmüştür.



Şekil 5.5. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (a) SBA-15 ve CMK-3 numuneleri (b) Manyetik nanopartikül içerikli numuneler

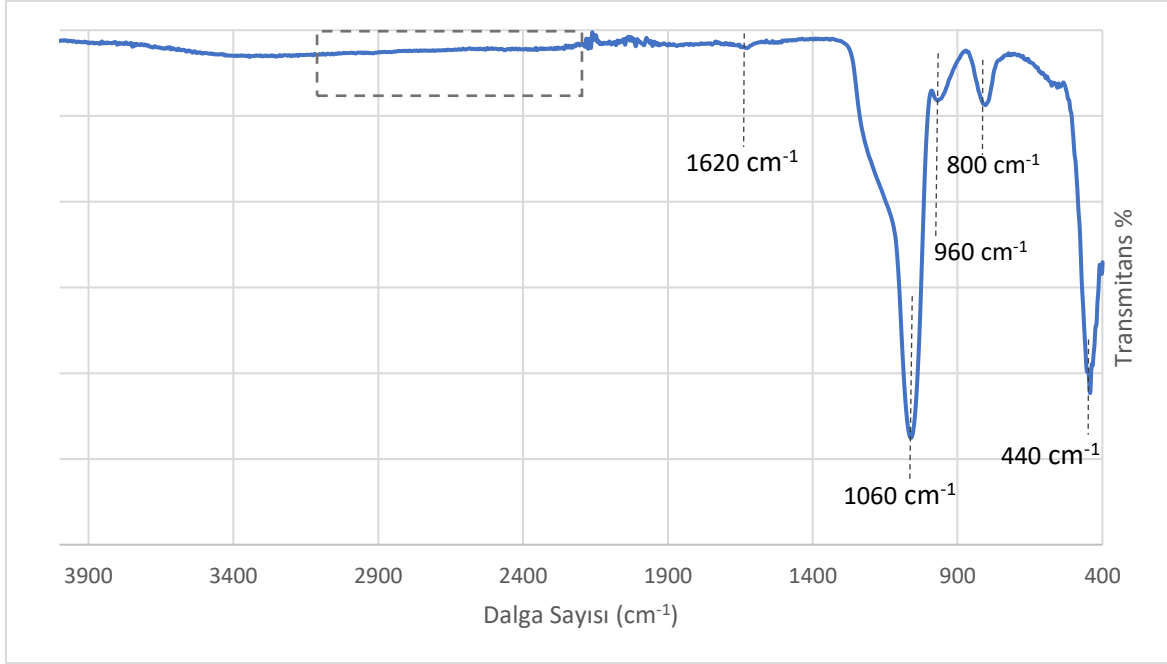
Şekil 5.6'de manyetik nanopartikül içeren numunelerin döngüsel eğrileri verilmiştir. Partikül boyutlarının 20 nm altında olması ve histerezis eğrilerinin tamamının orijin noktasından geçmesi numunelerin süperparamanyetik özellik gösterdiğine işaretir. Sentezlenen numuneler dışarıdan bir manyetik kuvvet ile manyetize olurlar ve bu kuvvet kaldırıldığında manyetizma da ortadan kalkar. Fe⁺²/Fe⁺³ oranı 3/2 olan numunenin

doğunluk manyetizasyonunun diğer numunelere göre daha az olduğu gözükmemektedir. XRD analizinde gözükme yapıda oluşan $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartiküllerinin buna sebebiyet verebileceği görülmüştür [13]. $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ oranı 3/2 olan numunenin de ortalama doğunluk manyetizasyon değeri 57,94' emu/g'dır.



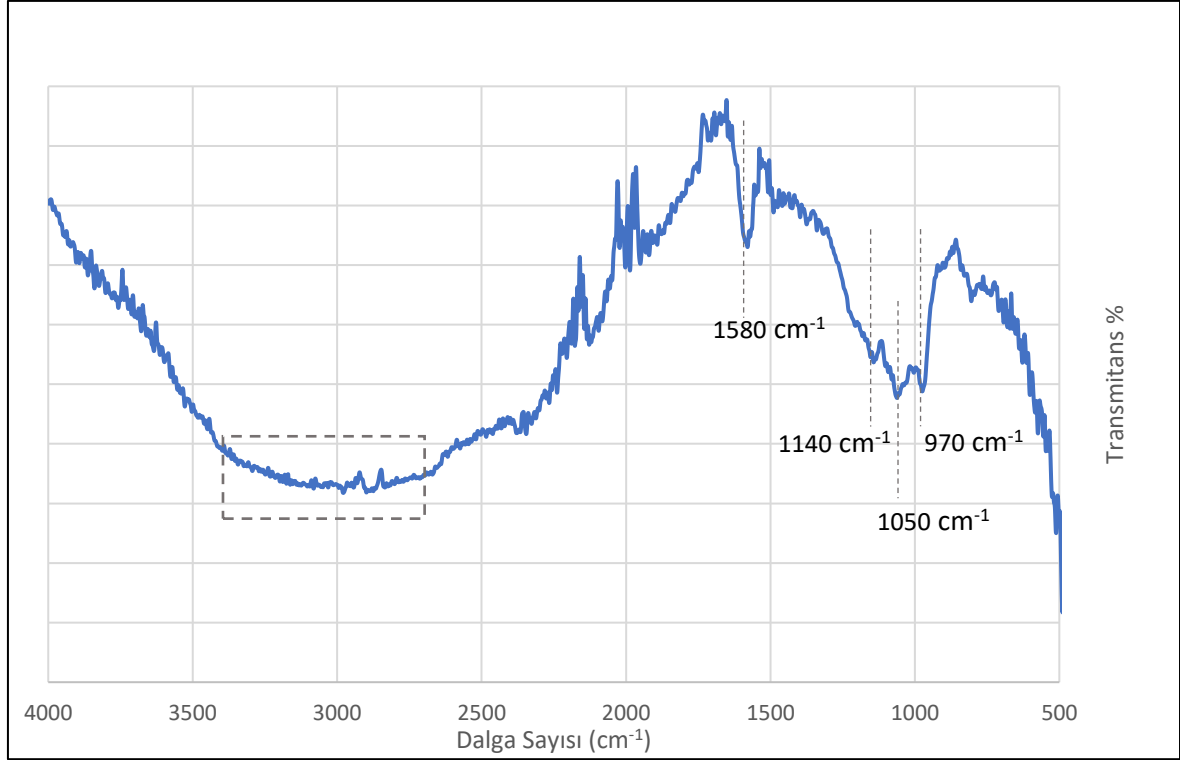
Şekil 5.6. Manyetik nanopartikül içeren CMK-3 numunelerinin döngüsel eğrileri

Şekil 5.7'de SBA-15 numunesine ait FTIR spektrumları verilmiştir. FTIR analizinde 800 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin simetrik Si-O-Si gerilimine, 960 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin Si-OH gerilimine, 1060 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin asimetrik Si-O-Si gerilimine ait olduğu görülmüştür [51,52]. 1620 cm^{-1} de görülen pik adsorplanmış su molekülünden kaynaklı O-H grubunu göstermektedir [53]. 440 cm^{-1} 'de pik ise Si-O-Si bükülme gerilimine aittir.



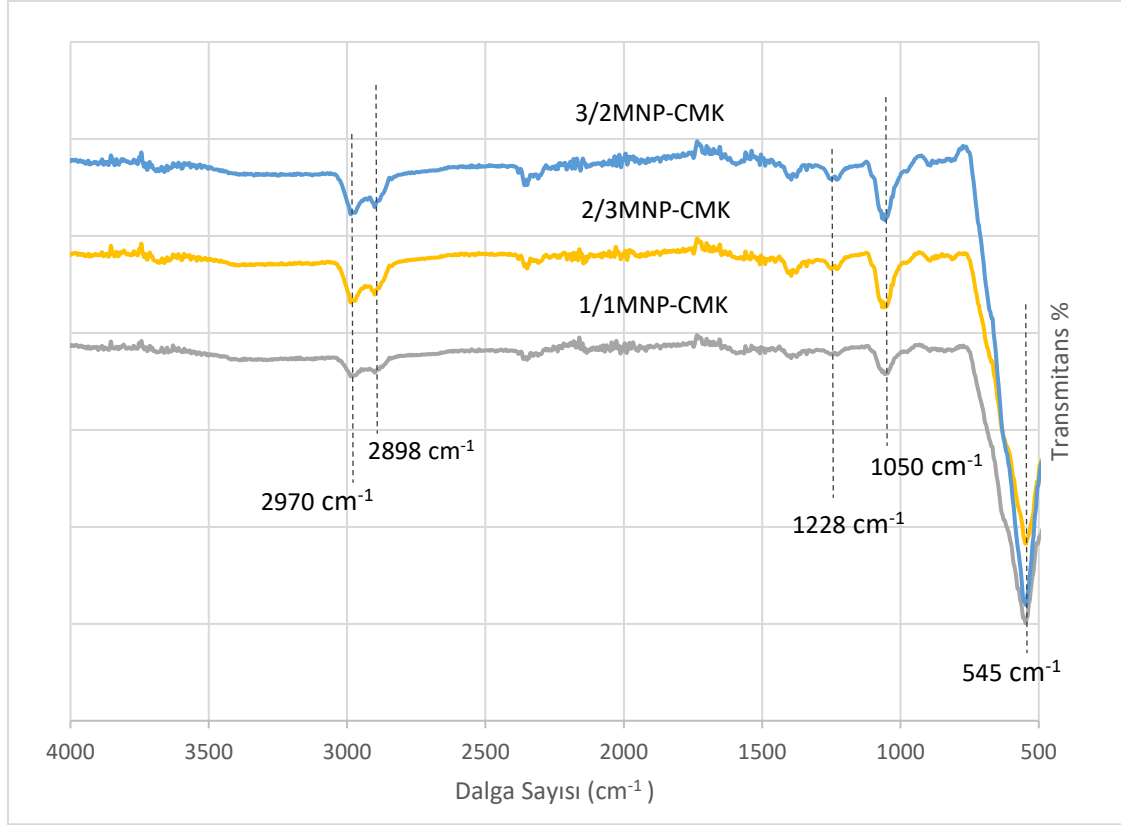
Şekil 5.7. SBA-15 numunesinin FTIR spektrumları

Şekil 5.8’de CMK-3 numunesine ait FTIR spektrumu verilmiştir. 3500-2500 cm^{-1} aralığındaki geniş -OH piki hidrojen bağlı hidroksil gruplarında adsorbe edilen su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik bağ ($\text{C}=\text{C}$) 1580 cm^{-1} , epoksi bağ ($\text{C}-\text{O}$) 1140 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmektedir [54]. 1050 cm^{-1} ’deki pik asimetrik Si-O-Si gerilme titreşimine aittir. [55]. Bu durum numunede şablon olarak kullanılan SBA-15’ten silisyum yapının az miktarda kaldığını göstermektedir. 970 cm^{-1} ’de dalga sayısındaki pikin trans C-H bandına ait olduğu gözlemlenmiştir.



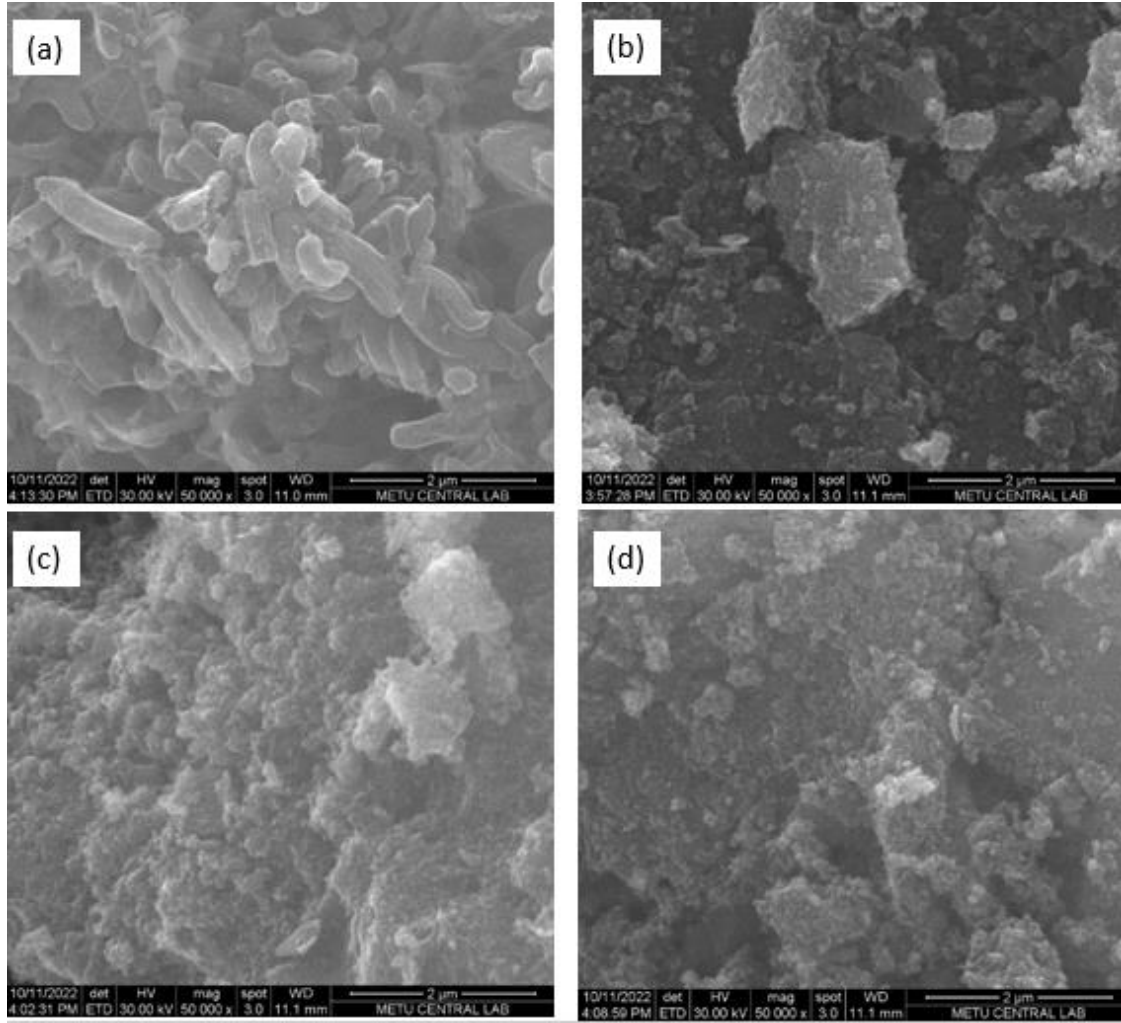
Şekil 5.8. CMK-3 numunesine ait FTIR spektrumları

Şekil 5.9’da MNP numunelerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. 2970-2890 cm^{-1} arasındaki iki adet pik alifatik C-H gerilme titreşimini göstermektedir [57]. 1050 cm^{-1} ’deki pik asimetrik Si-O-Si gerilme titreşimine aittir [55]. 1228 cm^{-1} dalga sayısındaki alkoksi (C-O) piki belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir [58]. 545 cm^{-1} dalga sayısındaki pik Fe-O gerilmesinin karakteristik pikine aittir.



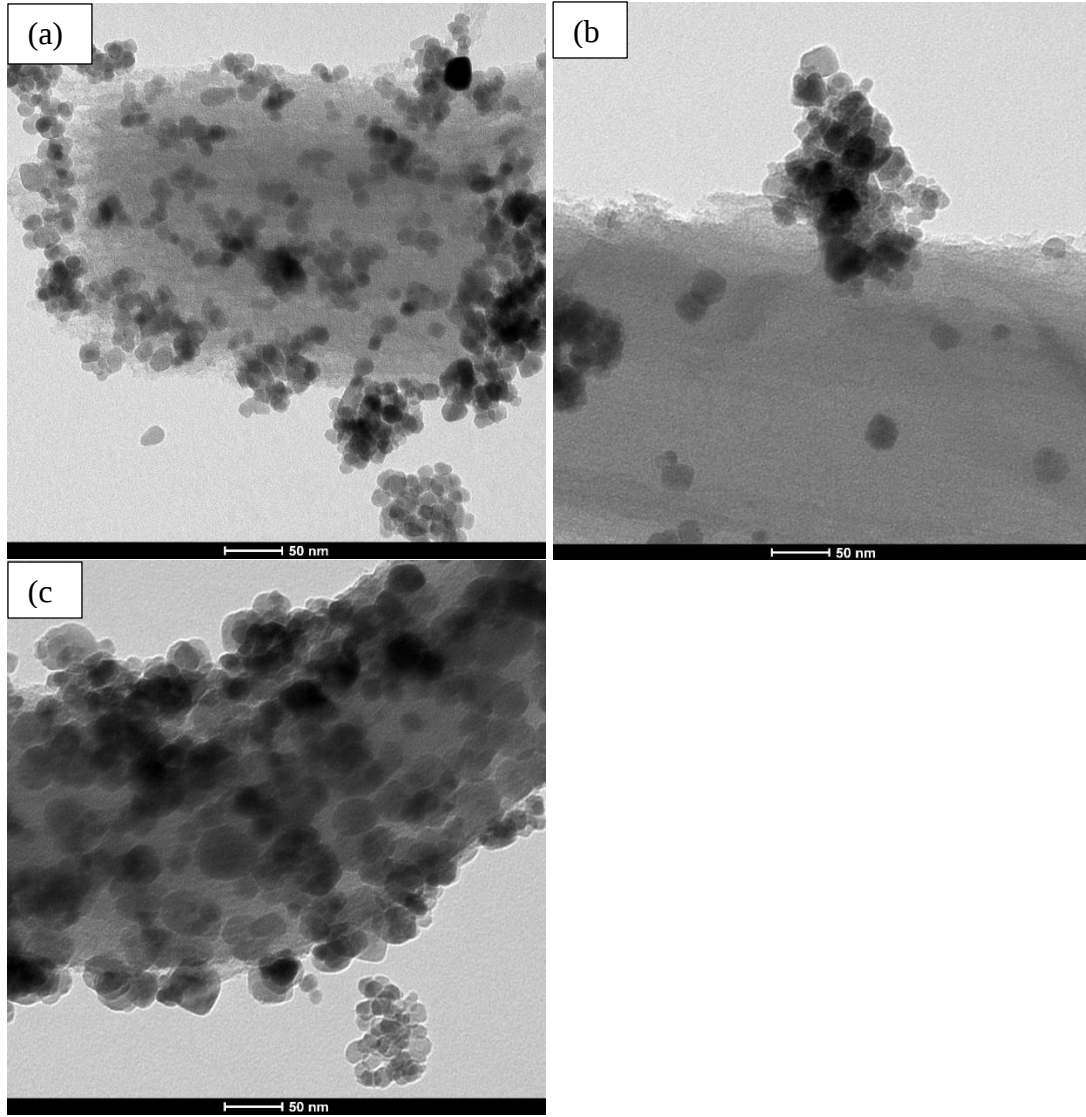
Şekil 5.9. Manyetik nanopartikül içeren mezogözenekli karbon numunelerine ait FTIR spektrumları

Resim 5.1’de sentezlenen malzemelerin SEM görüntüleri verilmiştir. CMK-3 numunesinin SEM görüntüsü incelendiğinde solucanımsı yapılar gözükmemektedir. Benzer şekilde Torkian ve arkadaşları yaptıkları çalışmada CMK-3 numunesine ait SEM görüntülerini incelediklerinde solucanımsı yapılar gözlemlemişlerdir [59]. Manyetik nanopartiküller yüklendikten sonra karbonun solucanımsı yapısı bozulmuştur. Bu durumun manyetik nanopartikül/mezogözenekli karbon oranının 4/1 olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Manyetik nanopartikül yüklenmiş numunelerin SEM görüntülerine bakıldığında partiküller arasında çok büyük farklılıklar olmadığı görülmektedir. CMK-3 numunesinin partikül boyutları uzunluk olarak 630-1530 nm arasında ve genişlik olarak 300-400 nm değişmektedir. CMK-3’ün eldesinde SBA-15’e karbon kaynağı yüklendiği için partikül boyutları değişmektedir.



Resim 5.1. (a) CMK-3 SEM görüntüsü (b) 1/1MNP-CMK SEM görüntüsü (c) 2/3MNP-CMK SEM görüntüsü (d) 3/2MNP-CMK SEM görüntüsü

2/3MNP-CMK, 1/1MNP-CMK, ve 3/2MNP-CMK numunelerine TEM analizi yapılmıştır. Resim 5.2’de de gözüktüğü gibi demir iyonları başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Demir iyonlarının 1/1MNP-CMK ve 3/2MNP-CMK numunelerinin yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmektedir. 2/3MNP-CMK numunesine bakıldığında ise demir iyonlarının kendi aralarında topaklandığı gözlemlenmektedir. TEM analizi sonucuna göre 2/3MNP-CMK, 1/1MNP-CMK, ve 3/2MNP-CMK numunelerin ortalama boyutları sırasıyla 23.13, 15.72 ve 23.8 nm olarak hesaplanmıştır, hesaplama 100 ölçüm üzerinden yapılmıştır.

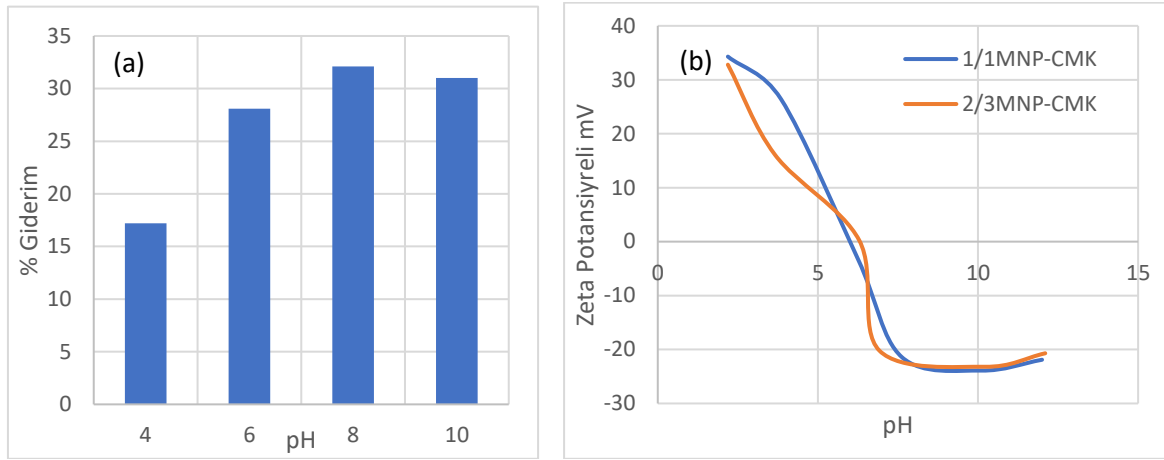


Resim 5.2. TEM analizi görüntüleri (a) 1/1MNP-CMK (b) 2/3MNP-CMK (c) 3/2MNP-CMK

5.2. Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları

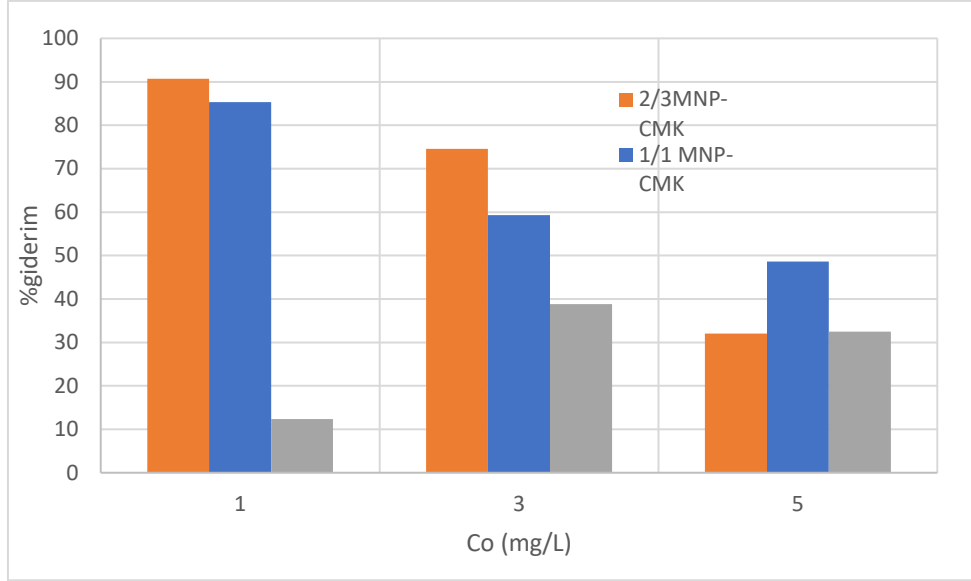
Adsorpsiyon proseslerinde en önemli parametrelerden biri çözeltinin pH'ıdır. Çalışmanın ilk aşamasında bu etkinin anlaşılabilmesi için pH değeri 4 ile 10 arasında değiştirilmiştir. Bu deneyler 2/3MNP-CMK sorbenti ile 5 mg/L boyar madde konsantrasyonunda, 100 rpm çalkalama hızında ve 30 °C sıcaklıkta kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.10-a'da görüldüğü gibi en yüksek boyar madde giderimi %32 olarak pH 8'de elde edilmiştir. Bu değeri %31 ile pH 10 takip etmektedir. Düşük pH'larda boyar madde giderimi azalmaktadır. Bu metilen mavisi boyasının katyonik özelliğinden kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyondaki düşüş, manyetik nanopartikül içeren mezogözenekli karbonun zeta potansiyeli ile açıklanabilir. 1/1MNP-CMK, 2/3MNP-CMK sorbentlerinin zeta potansiyelleri pH 2-12

arasında ölçülmüştür ve Şekil 5.10-b'de verilmiştir. 1/1MNP-CMK, 2/3MNP-CMK sorbentlerinin sırasıyla izoelektrik noktalarının $pHPZC = 5.99$, $pHPZC=6.29$ olduğu bulunmuştur. $pH > pHPZC$ 'de sorbent yüzeyi negatif yüklenir ve katyonik boyar madde ile sorbent arasındaki elektrostatik etkileşim artar ve buna bağlı olarak boyar madde giderim yüzdesi artar. Metilen mavisi katyonik bir boyar madde olduğu için bazik pH'larda çalışmak asidik pH'larda çalışmaktan daha iyi sonuç verir [60]. Sonuç olarak adsorpsiyon çalışmasına $pH=8$ ile devam edilmesine karar verilmiştir.



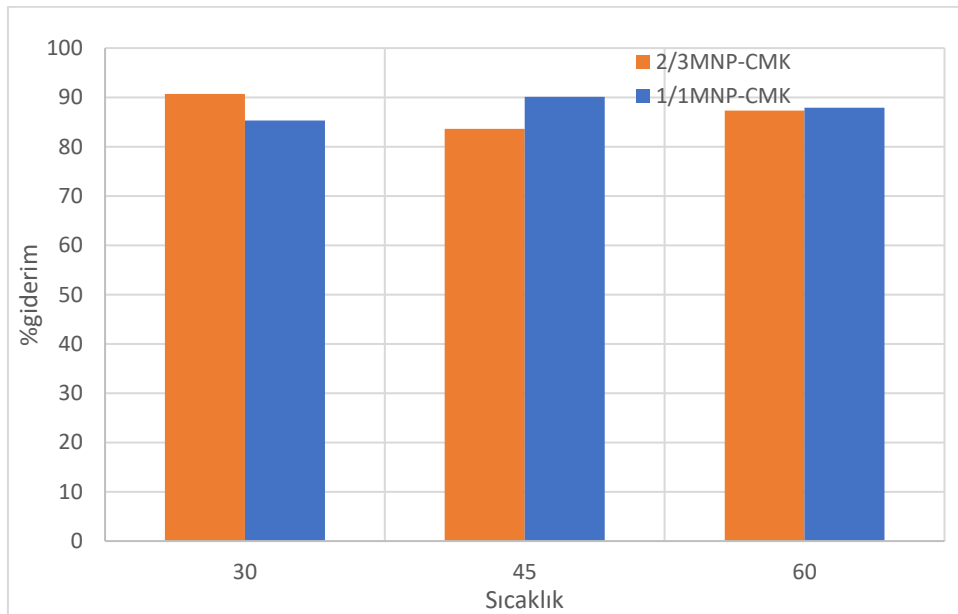
Şekil 5.10. (a) 2/3MNP-CMK sorbenti ile metilen mavisi gideriminde pH etkisi (b) 1/1 MNP-CMK ve 2/3MNP-CMK numunelerinin zeta potansiyelleri

Başlangıç konsantrasyonunun metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisini incelemek için 1, 3, 5 ppm konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır. Çalışmanın bu aşamasında pH değeri 8, sıcaklık 30 °C sıcaklıkta, karıştırma hızı 100 rpm seçilmiştir ve 3 numune için de deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.11'de görüldüğü gibi metilen mavisi derişimi arttıkça %giderim azalmaktadır. Bu durum, sabit miktardaki adsorbent yüzeyinin artan derişimle yetersiz kalmasından kaynaklanmaktadır [61]. En iyi giderim sağlayan numunenin 1 ppm konsantrasyonda 2/3MNP-CMK numunesi olduğu görülmektedir. Fe^{+2}/Fe^{+3} oranının 3/2 olduğu numunede deney esnasında renk değıştirdiğı gözlemlenmiştir. Numunenin çözelti ile etkileşime girip renk değıştirdiğı düşünülmektedir. Fe^{+2} iyonunun fazlalığı etkileşime sebep olduğu düşünülmektedir. Adsorpsiyon çalışmalarının geri kalan kısmında 3/2MNP-CMK numunesi ele alınmayacaktır.



Şekil 5.11. Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisi (pH= 8, T= 30 °C, 20 mg adsorbent)

Sıcaklığın metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisini incelemek için, 30°C, 45°C ve 60°C sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada ortam pH'ı 8 adsorbent miktarı 20 mg, çözelti derişimi 1 ppm ve bekleme süresi 100 dakika olarak sabit tutulmuştur. Şekil 5.12'de sıcaklığa bağlı %giderim grafiğı verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi sıcaklık değişiminin adsorpsiyon üzerinde etkisi dikkate alınmayacak derecede azdır.



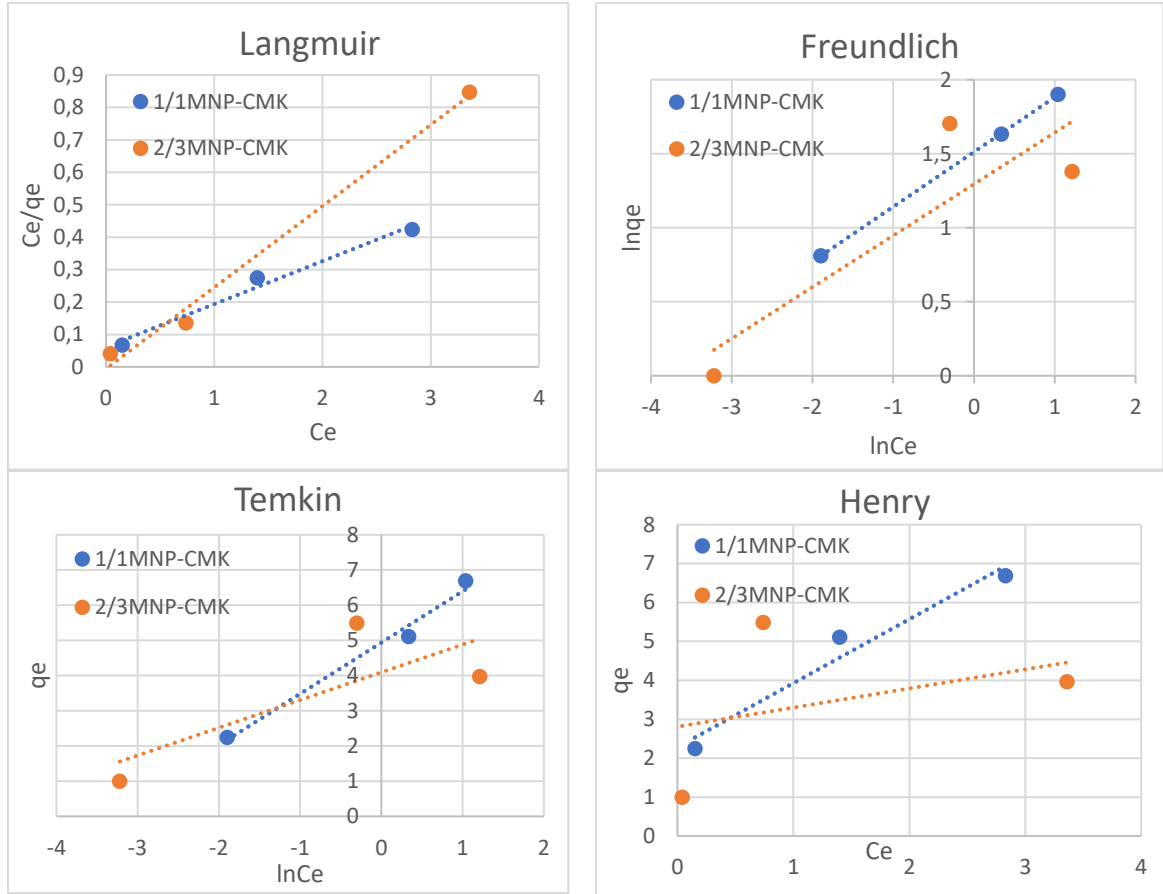
Şekil 5.12. Metilen mavisi çözelti sıcaklığının adsorpsiyon üzerindeki etkisi (pH= 8, 1 ppm, 20 mg adsorbent)

5.2.1. Adsorpsiyon izotermi

30°C’de, 8 pH’da, 20 mg adsorbent kullanarak ve 1 ppm konsantrasyonda gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyon verilerinden yararlanarak 2/3MNP-CMK ve 1/1MNP-CMK numuneleri için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Henry izotermi Şekil 5.13’te çizilmiştir. Modellerle ait parametrelerin sonuçları Çizelge 5.2’de verilmiştir. Tabloya bakıldığında 2/3MNP-CMK numunesinin Langmuir denge modeliyle uyumlu olduğu görülmektedir, adsorpsiyon homojen yüzeyde tek tabakalı olarak gerçekleşmiştir. 1/1MNP-CMK numunesi hem Freundlich denge modeliyle hem de Langmuir denge modeliyle uyumlu olduğu gözükmemektedir, adsorpsiyon hem heterojen yüzeyde hem de homojen yüzeyde hem çok tabakalı hem de tek tabakalı olarak gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.2. Metilen mavisi adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

Model	Parametre	2/3MNP-CMK	1/1MNP-CMK
Langmuir	q_m (mg/g)	3,99	7,5
	K_L (L/mg)	45,45	2,17
	R^2	0,99	0,98
Freundlich	$1/n$	0,34	0,37
	$K_F ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	3,63	4,5
	R^2	0,75	0,99
Temkin	q_T (mg/g)	0,78	1,45
	K_T	180,91	29,66
	R^2	0,60	0,98
Henry	K_H (L/g)	1,47	2,54
	R^2	0,14	0,95



Şekil 5.13. 1/1MNP-CMK ve 2/3MNP-CMK numuneleri için (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Temkin (d) Henry izoterm modelleri

6. SONUÇLAR

Yürütülen çalışmada, adsorpsiyon çalışmalarında kullanılabilecek manyetik nanopartikül içerikli mezogözenekli karbon kompozit malzemeleri sentezlenmiştir. Mezogözenekli karbona farklı oranlarda demir iyonları ($\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$) yüklenerek adsorpsiyon üzerindeki etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada öncelikle hidrotermal sentez yöntemi ile SBA-15 destek malzemesi sentezlenmiş ardından sert şablon yöntemi ile mezogözenekli karbon malzemesi elde edilmiştir. Elde edilen mezogözenekli karbon malzemeye birlikte çöktürme metodu ile kütlece farklı oranlarda (2/3, 1/1, 3/2) demir iyonları ($\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$) yüklenmiştir. Malzemelerin özelliklerini ve sentezin başarılı olup olmadığını araştırmak amacıyla malzemelere XRD, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon, SEM, TEM, FT-IR, VSM gibi çeşitli karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. XRD karakterizasyonu sonucunda bütün malzemelere ait piklerin literatür ile uyumlu, karakteristik pikler olduğu gözlemlenmiştir. Manyetik nanopartikül yüklü malzemelerin Scherrer metodu ile hesaplanan kristal boyutu göstermektedir ki malzemeler süperparamanyetik özellik sergilemektedir. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi sonucunda numunelerin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Farklı oranlarda demir iyonları içeren numunelerin izotermelerinin birbirleri ile yüksek oranda benzerlik göstermektedir. VSM analizi sonucunda 3/2MNP-CMK numunesinin doygunluk manyetizasyonunun diğer iki numuneye göre biraz daha az olduğu gözlemlenmiştir. Numunelerin genel olarak doygunluk manyetizasyonları yüksektir. Numunelerin FTIR analizlerinin literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. SEM analizi sonucunda mezogözenekli karbon numunesinde solucanımsı yapı gözlemlenmiştir fakat bu yapı manyetik nanopartikül yüklü numunelerde gözükmemektedir. Bunun sebebinin manyetik nanopartikül/mezogözenekli karbon oranının 4/1 olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. TEM analizi sonucunda demir iyonlarının başarılı bir şekilde sentezlendiği gözlemlenmektedir. Metilen mavisi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında en yüksek giderimi 30°C sıcaklıkta pH 8 sağlamıştır. Başlangıç konsantrasyonunun incelenmesi için 1, 3 ve 5 ppm de çalışmalar yapılmıştır, konsantrasyon arttıkça giderimin düştüğü gözlemlenmiştir, en yüksek giderim 1 ppm başlangıç konsantrasyonunda sağlanmıştır. Yapılan çalışmada 3/2MNP-CMK numunesinde renk değişimi gözlemlenmiştir, Fe^{+2} iyonunun fazla olmasının reaksiyona sebep olduğu düşünülmektedir. Çalışmanın devamında 3/2MNP-CMK numunesi üzerine araştırma yapılmamıştır. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisini

incelemek için 30, 45 ve 60°C sıcaklıklarda çalışma yapılmıştır fakat sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde yoğun etkisi olmadığı görülmüştür. Optimum şartlarda (30°C'de, 8 pH'da, 20 mg adsorbent kullanarak ve 1 ppm konsantrasyonda) gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyon verilerinden yararlanarak 2/3MNP-CMK ve 1/1MNP-CMK numuneleri için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Henry izotermi incelenmiştir. 2/3MNP-CMK numunesi için Langmuir denge modeli daha uyumluyken 1/1MNP-CMK numunesi için Freundlich denge modelinin daha uyumlu olduğu gözükmemektedir. 2/3MNP-CMK malzemesinin adsorpsiyonu homojen yüzeyde tek tabakalı olarak gerçekleşmişti, 1/1MNP-CMK malzemesinin adsorpsiyonu heterojen yüzeyde çok tabakalı olarak gerçekleşmiştir. Sonuç olarak hava ortamında demir iyonları mezogözenekli karbona başarılı bir şekilde yüklenmiştir, adsorpsiyon çalışmaları sonucunda en iyi giderim yapan numune 2/3MNP-CMK olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Bumb, A., Brechbiel, M. W., Choyke, P. L., Fugger, L., Eggeman, A., Prabhakaran, D. and Dobson, P. J. (2008). Synthesis and characterization of ultra-small superparamagnetic iron oxide nanoparticles thinly coated with silica. *Nanotechnology*, 19(33), 335601.
2. Li, L., Fan, M., Brown, R., Leeuwen, J., Wang, J., Wang, W. and Zhang, P. (2006). Synthesis, properties and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review. *Comments on Inorganic Chemistry*, 27(1-2), 1–32.
3. Thammawong, C., Opaprakasit, P., Tangboriboonrat, P. and Sreearunothai, P. (2013). Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(6), 22-25.
4. Karavasili, C., Amanatiadou, E. P., Sygellou, L., Giasafaki, D. K., Steriotis, T. A., Charalambopoulou, G. C. and Fatouros, D. G. (2013). Development of new drug delivery system based on ordered mesoporous carbons: characterisation and cytocompatibility studies. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(25), 3167.
5. Özçalık, M. (2021). *Çevre sorunları*. Ankara: Pegem Yayınları, 85-92.
6. Baek, D. S., Lee, K. A., Park, J., Kim, J. H., Lee, J., Lim, J. S. and Joo, S. H. (2020). Ordered mesoporous carbons with graphitic tubular frameworks via dual templating for efficient electrocatalysis and energy storage. *Angewandte Chemie*, 2(1), 26-42.
7. Ezzeddine, Z., Batonneau-Gener, I., Pouilloux, Y. and Hamad, H. (2016). Removal of methylene blue by mesoporous CMK-3: Kinetics, isotherms and thermodynamics. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 763–770.
8. Wang, X. and Dai, S. (2009). A simple method to ordered mesoporous carbons containing nickel nanoparticles. *Adsorption*, 15(2), 138–144.
9. Azam, K., Raza, R., Shezad, N., Shabir, M., Yang, W., Ahmad, N. and Hussain, M. (2020). Development of recoverable magnetic mesoporous carbon adsorbent for removal of methyl blue and methyl orange from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 104220.
10. Tian, Y., Li, G. D., Gao, Q., Xiu, Y., Li, X. H. and Chen, J. S. (2007). A facile route to mesoporous carbon catalyst support modified with magnetic nanoparticles. *Chemistry Letters*, 36(3), 422-423.
11. Peng, X., Huang, D., Odoom-Wubah, T., Fu, D., Huang, J. and Qin, Q. (2014). Adsorption of anionic and cationic dyes on ferromagnetic ordered mesoporous carbon from aqueous solution: equilibrium, thermodynamic and kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 272-282.

12. Banitalebi-Dehkordi, A., Shams, E. and Nejad, N. F. (2018). Synthesis of iron oxide nanoparticles modified mesoporous carbon and investigation of its application for removing dibenzothiophene from fuel model. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 179-188.
13. Alp, E., Aydogan, N., (2016). Comparative study: synthesis of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in air and N_2 atmosphere, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 5(2), 112-125.
14. Gobin, O.C. (2006). *SBA-16 Materials synthesis, diffusion and sorption properties*, Seminar thesis, Laval University, Canada, 85-93.
15. Hasanzadeh, M., Shadjou, N., Eskandani, M. and Guardia, M., (2012). "Mesoporous silica-based materials for use in electrochemical enzyme nanobiosensors", *Trends in Analytical Chemistry*, 40, 106-118
16. Arruebo, M., (2011). Drug delivery from structured porous inorganic materials, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 4(1), 16-30.
17. Li, Z. and Jaroniec, M., (2001). Colloidal imprinting: a novel approach to the synthesis of mesoporous carbons, *American Chemical Society*, 123, 9208– 9209.
18. Green, D. J. and Colombo, P. (2003). Cellular ceramics: intriguing structures, novel properties, and innovative applications. *MRS Bulletin*, 28(4), 296-300.
19. Zhang, Q. and Wei, F. (2014). *Advanced hierarchical nanostructured materials*. New York: John Wiley & Sons Somerset, 182-195.
20. Rigby P., Watt-Smith J. and Fletcher S., (2004). Simultaneous determination of the pore-length distribution and pore connectivity for porous catalyst supports using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry, *Journal of Catalysis*, 227(1), 68-72.
21. Vinu, A., Mori, T. and Ariga, K., (2006). New families of mesoporous materials, *Science and Technology of Advanced Materials*, 7, 753–771.
22. Rahmat, N., Abdullah, A.Z. and Mohamed, A.R., (2010). Review: mesoporous Santa Barbara amorphous-15, types, synthesis and its applications towards biorefinery production, *American Journal of Applied Sciences*, 7 (12), 1579- 1586.
23. Inagaki, S., Guan, S., Fukushima, Y., Ohsuna, T. and Terasaki, O. (1999). Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 121, 9611-9614.
24. Melde, B.J., Holland, B.T., Blanford, C.F. and Stein, A., (1999). Mesoporous sieves with unified hybrid inorganic/organic frameworks, *Chemistry of Materials*, 11, 3302-3308.
25. Ryoo, R., Joo, S.H. and Jun, S., (1999). Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(37), 7743-7746.

26. Gürbüz, M. (2018). *Mezogözenekli karbonların sentezi ve karakterizasyonu. Doktora tezi*, Osman Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
27. Haddadi, S. A., Kohlan, T. B., Momeni, S., Ramazani S.A., A. and Mahdavian, M. (2019). Synthesis and application of mesoporous carbon nanospheres containing walnut extract for fabrication of active protective epoxy coatings. *Progress in Organic Coatings*, 133, 206–219.
28. Niebrzydowska P., Janus R, Kustrowski P., Jarczewski S., Wach A., SilvestreAlbero A.M. and Rodriguez-Reinoso F., (2013). A simplified route to the synthesis of CMK-3 replica based on precipitation polycondensation of furfuryl alcohol in SBA-15 pore system, *Carbon* 64 252-261
29. Sierra-Salazar, A. F., Ayril, A., Chave, T., Hulea, V., Nikitenko, S. I., Abate, S. and Lacroix-Desmazes, P. (2019). Unconventional pathways for designing silica-supported pt and pd catalysts with hierarchical porosity. *Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis*, 22(5), 377–397.
30. Liang, C., Li, Z. and Dai, S. (2008). Mesoporous carbon materials: synthesis and modification. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(20), 3696–3717.
31. Gao, X., Tan, S. C., Wee, A. T. S., Wu, J., Kong, L., Yu, X. and Moser, H. O. (2006). Structural and magnetic characterization of soft-magnetic FeCo alloy nanoparticles, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 150 (1), 11-14.
32. Hedayatnasab, Z., Abnisa, F. and Daud, W. (2017). Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application. *Materials and Design*, 123, 174–196.
33. Çakmak, L. (2019). *Şeker pancarı melası ve küspesinden hidrotermal yöntemle manyetik nanopartikül destekli karbon (MNPDK). Yüksek Lisans tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 122-135.
34. Yılmaz, N. (2016). *Mezogözenekli süperparamanyetik silika yapılarının sentezi ve ilaç salımında kullanımı. Doktora tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, 85-92.
35. Orbak, İ. (2009). *Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi. Doktora tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 45-52.
36. Eslek Koyuncu, D. D. and Okur, M. (2021). Removal of AV 90 dye using ordered mesoporous carbon materials prepared via nanocasting of KIT-6: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic analysis. *Separation and Purification Technology*, 257, 117657.
37. Çelik Okumuş, Z. ve Doğan, T. H. (2019). Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(2), 122-135.
38. Kılıç, F. (2014). *Tarımsal atık ile adsorpsiyonda optimum koşulların belirlenmesi Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 135-142.

39. Lee, J., Jin, S., Hwang, Y., Park, J.-G., Park, H. M. and Hyeon, T. (2005). Simple synthesis of mesoporous carbon with magnetic nanoparticles embedded in carbon rods. *Carbon*, 43(12), 2536–2543.
40. Alam, S., Anand, C., Logudurai, R., Balasubramanian, V. V., Ariga, K., Bose, A. C. and Vinu, A. (2009). Comparative study on the magnetic properties of iron oxide nanoparticles loaded on mesoporous silica and carbon materials with different structure. *Microporous and Mesoporous Materials*, 121(1-3), 178–184.
41. Peng, X., Huang, D., Odoom-Wubah, T., Fu, D., Huang, J. and Qin, Q. (2014). Adsorption of anionic and cationic dyes on ferromagnetic ordered mesoporous carbon from aqueous solution: Equilibrium, thermodynamic and kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 272–282.
42. Wang, T., Liang, L., Wang, R., Jiang, Y., Lin, K. and Sun, J. (2012). Magnetic mesoporous carbon for efficient removal of organic pollutants. *Adsorption*, 18(5-6), 439–444.
43. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka B. F. and Stucky, G. D. (1998). Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of American Chemical Society*, 120 (24), 6024-6036.
44. Wang, X., Liu, P., Tian, Y. and Zang, L. (2011). Novel synthesis of Fe-containing mesoporous carbons and their release of ibuprofen. *Microporous and Mesoporous Materials*, 145(1-3), 98 103.
45. Zhang, Y., Xu, S., Luo, Y., Pan, S., Ding, H. and Li, G. (2011). Synthesis of mesoporous carbon capsules encapsulated with magnetite nanoparticles and their application in wastewater treatment. *Journal of Materials Chemistry*, 21(11), 3664.
46. Zhao, D., J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279, 548–52.
47. Hamad, H., Ezzeddine, Z., Lakis, F., Rammal, H., Srour, M. and Hijazi, A. (2016). An insight into the removal of Cu (II) and Pb (II) by aminopropyl-modified mesoporous carbon CMK-3: Adsorption capacity and mechanism. *Materials Chemistry and Physics*, 178, 57–64.
48. Thielemann, J. P., Girgsdies, F., Schlögl, R. and Hess, C. (2011). Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2, 110–118.
49. Sui, S., Zhang, H. and Du, S. (2020). Nanoporous materials for proton exchange membrane fuel cell applications. *Nanoporous Materials for Molecule Separation and Conversion*, 3(1), 441–476.
50. Quiroz-Estrada, K., Esparza-Schulz, M. and Felipe, C. (2022). A better understanding of the SBA-15 pores filling through textural changes in CMK-3 Carbon Synthesis and its CO₂:CH₄ adsorption selectivity. *Journal of Composites Science*, 6(11), 344-352.

51. Thunyaratchatanon, C., Sinsakullert, W., Luengnaruemitchai, A. and Faungnawakij, K. (2019). 5-Hydroxymethylfurfural production from hexose sugars using adjustable acid- and base-functionalized mesoporous SBA-15 catalysts in aqueous media. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2(1), 45-52.
52. Bai, L., Duan, S., Jiang, W., Liu, M., Wang, S., Sang, M. and Xuan, S. (2017). High performance polydopamine-functionalized mesoporous silica nanospheres for U(VI) removal. *Applied Surface Science*, 426, 1121–1132.
53. Aktı, F. (2018). Düşük sıcaklık CO₂ adsorpsiyonu için PANI/SBA-15 sorbentlerin sentezi ve yapısal özelliklere sentez parametrelerinin etkisi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 23(3), 261-272.
54. Xu, H., Pei, W., Li, X. and Zhang, J. (2019). Highly efficient adsorption of phenylethanoid glycosides on mesoporous carbon. *Frontiers in Chemistry*, 7(1), 45-66.
55. Özyayın Akyürek, Z. (2020). *Mezoparöz silika ilaç taşıyıcı sistemlerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve ilaç salım kinetiğinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 122-135.
56. Ou, J., Huang, M., Wu, Y., Huang, S., Lu, J. and Wu, S. (2023). Additive manufacturing of flexible polymer-derived ceramic matrix composites. *Virtual and Physical Prototyping*, 18(1), e2150230.
57. Pekdemir, M. E. (2020). Poli (Vinil klorür)/Fe₃O₄ manyetik nanopartikül kompozitlerinin sentezi, termal ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20 (5), 802-809.
58. De Silva, K. K. H., Huang, H.-H. and Yoshimura, M. (2018). Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid. *Applied Surface Science*, 447, 338–346.
59. Torkian, L. and Gholinezhad, A. J. (2015). Mesoporous carbon modified with iron oxide based magnetic nanomaterials for removal of malachite green dye from aqueous solution. *Journal of Applied Chemical Research*, 9(3), 73-84.
60. Bouyahia, C., Rahmani, M., Bensemlali, M., El Hajjaji, S., Slaoui, M., Bencheikh, I., Azoulay, K. and Labjar, N. (2023). Influence of extraction techniques on the adsorption capacity of methylene blue on sawdust: Optimization by full factorial design. *Materials Science for Energy Technologies*, 6, 114-123.
61. Banerjee, S. and Sharma, Y.C., (2013). Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(4), 1099–1105.



Gazili olmak ayrıcalıktır...