

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**SOLVOTERMAL YÖNTEMLE ELDE EDİLEN DEMİR OLEAT  
KULLANARAK SÜPERPARAMANYETİK DEMİR OKSİT  
NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Fatmahan ÖZEL**

**Balıkesir, Ağustos-2009**

T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

SOLVOTERMAL YÖNTEMLE ELDE EDİLEN DEMİR OLEAT  
KULLANARAK SÜPERPARAMANYETİK DEMİR OKSİT  
NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

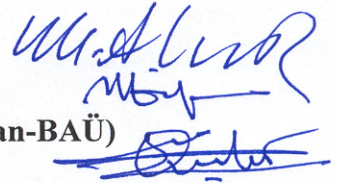
Fatmahan ÖZEL

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR

Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER

Sınav Tarihi : 06.08.2009

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mürsel ALPER (UÜ)  
Doç. Dr. Mustafa GÖKTEPE (BAÜ)  
Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR (Danışman-BAÜ)



Balıkesir, Ağustos-2009

“Bu alışma Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından BAP 2008/04 kodlu Proje ile desteklenmiştir. Teşekkür ederiz.”

## ÖZET

### SOLVOTERMAL YÖNTEMLE ELDE EDİLEN DEMİR OLEAT KULLANARAK SÜPERPARAMANYETİK DEMİR OKSİT NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatmahan ÖZEL

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı  
(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR)

(II. Danışman: Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER)

Balıkesir, 2009

Demir oksit nanoparçacıkları, demir-oleatın termal parçalanmasıyla sentezlendi. Demir oleat, bu çalışmada geliştirilen solvotermal metodla ve klasik metodla elde edildi ve demir oksit nanoparçacıklarının sentezinde kullanıldı. Solvotermal sentezde, basınçlı kaplar kullanıldı ve kaplar 200 °C’de tutularak farklı sentez şartlarında demir-oleatlar sentezlendi. Nanoparçacıkların bağıl doyum manyetizasyonu,  $M_s$  titreşimli numune magnetometresinden (VSM) alınan manyetizasyon eğrilerinden elde edildi. Ve  $M_s$  değeri boyut arttıkça arttı. Ortalama boyut geçirmeli elektron mikroskopuyla (TEM) elde edildi ve boyut oleik asit miktarı arttıkça azaldı. Manyetizasyon eğrilerinde koersivite,  $H_c$  görülmedi ve bu nedenle de süperparamanyetik nanoparçacıklar elde edildi. Ayrıca demir oleat yıkama işlemine tabi tutularak nanoparçacık sentezinde kullanıldı. Sentez sırasında surfaktan olarak oleik asit ilave edildi. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak 30.9 Oe’e kadar  $H_c$  içeren geniş  $M_s$  dağılımına (4.8-33.22 emu/g) sahip,  $8.2 \pm 2.2$  nm ve  $8.3 \pm 1.9$  nm boyutlarında parçacıklar elde edildi. Yıkama işlemine bağlı olmaksızın bütün örneklerde küresel parçacıklar elde edildi.

Klasik yöntemle elde edilen demir oleatlar kullanılarak çözücünün nanoparçacıklar üzerindeki etkileri incelendi. Demir oksit nanoparçacıkları farklı şartlarda sentezlendi. 1-hekzadeken çözücüsü kullanıldığında  $9.5 \pm 1.7$  nm ve  $16.5 \pm 2.3$  nm arasında daha çok küresel ve ayrıca kübik nanoparçacıklar sentezlendi. 1-hekzadeken kullanıldığında 14.3 emu/g-57.3 emu/g arasında değişen  $M_s$  değerleri elde edilirken, trietilen gliko monobütil eter kullanıldığında ise 31.6-68.2 emu/g arasında değişen bağıl  $M_s$  değerleri elde edildi.  $H_c$ ’nin ise sırasıyla en çok 5.1 Oe ve 0.4 Oe olduğu görüldü. Parçacıklar çözücü içinde dispers edilerek ölçüm alındığında parçacıklar arası etkileşim azaldığından koersivite değerleri kayboldu.

TEM’den elde edilen boyutlarla XRD’den hesaplanan boyutların uyumlu oldukları görüldü. Bağıl  $M_s$  değerleri sentez şartlarına bağlı olarak artırılabilmiştir. Buna rağmen, parçacık yüzeylerinde diyamanyetik özellikte oleik asit bulunduğundan, bulk demir oksit parçacıklarına kıyasla daha küçük  $M_s$  değerleri elde edilmiştir. FT-IR spektrumları ve termogravimetrik analiz sonuçları oleik asit moleküllerinin, parçacık yüzeyine tek tabaka olarak kaplandığını göstermektedir.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER:** Demir oksit nanoparçacıkları; Termal parçalama; Süperparamanyetizma.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SUPERPARAMAGNETIC IRON OXIDE NANOPARTICLES USING IRON OLEATE PRECURSOR OBTAINED BY SOLVOTHERMAL METHOD

Fatmahan OZEL

Balıkesir University, Institute of science, Department of Physics

M.Sc Thesis / Supervisors: Doc.Dr Hakan KÖÇKAR,

(Yrd.Doc.Dr Taner TANRISEVER)

Balıkesir, 2009

Iron oxide nanoparticles were synthesized by thermal decomposition of iron oleate precursor. The precursors were prepared with a solvothermal method developed in this study and the standard procedure, respectively. In solvothermal reaction, a teflon-lined stainless steel autoclave was used and heated to 200 °C at different conditions. The relative saturation magnetization,  $M_s$  of the nanoparticles obtained from the magnetisation curves measured by vibrating sample magnetometer (VSM) increased with the mean sizes obtained from the transmission electron microscopy (TEM) decreased as the OA increased, and coercivity,  $H_c$  was not seen on the curves and hence the particles are superparamagnetic. Besides, the obtained precursor was purified and OA is used as a surfactant during the synthesis process of nanoparticles. The relative  $M_s$  values have a wider range (4.8 emu/g to 33.22 emu/g) with the coercivities up to 30.28 Oe depending on the conditions. The sizes were  $8.2 \pm 2.2$  nm and  $8.3 \pm 1.9$  nm. They all have almost spherical shapes irrespective of purification.

The effect of the solvents on the nanoparticles was also studied using the IO precursor prepared with the standard procedure. The iron oxide nanoparticles were synthesised at different conditions. X-ray diffraction (XRD) confirmed the iron oxide structure. The particles that have the dominantly spherical and cubic nanoparticles were between  $9.5 \pm 1.7$  nm and  $16.5 \pm 2.3$  nm when using 1-hekzadecene. Synthesized nanoparticles in 1-hexadecene have a broader variation in the relative  $M_s$  changing from 14.3 emu/g to 57.3 emu/g whereas large relative  $M_s$  (31.6 emu/g-68.2 emu/g) is obtained when synthesised in the triethylene glycol monobutyl ether. In the same sequence, coercivities are up to 5.1 Oe and zero, respectively indicated that they have superparamagnetic nature. After dispersing particles in a solvent, it is seen that the coercivity decreased as the isolation of the particles have been increased and hence reduced the interactions between the particles in the solution.

The mean particle sizes by TEM are in consistent with the ones calculated from the XRD patterns. It may be concluded that a rise in the relative  $M_s$  values were achieved depending on the synthesis conditions. However, they are smaller than the absolute  $M_s$  of the bulk iron oxide particles due to the existence of the OA as a diamagnetic surface layer. This might be because FT-IR and TGA revealed that OA molecule on all samples was adsorbed as a single layer.

**Keywords:** Iron oxide nanoparticles; Thermal decomposition; Superparamagnetism.

|  |              |
|--|--------------|
| <b>İÇİNDEKİLER</b>   | <b>Sayfa</b> |
| <b>ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER</b>                                     | ii           |
| <b>ABSTRACT, KEYWORDS</b>  | iii          |
| <b>İÇİNDEKİLER</b>   | iv           |
| <b>SİMGELER LİSTESİ</b>  | vi           |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b>   | vii          |
| <b>ÇİZELGE LİSTESİ</b>   | xiv          |
| <b>ÖNSÖZ</b>   | xv           |
| <br>   |              |
| <b>1. GİRİŞ</b>  | 1            |
| <br>   |              |
| <b>2. KURAMSAL BİLGİLER</b>  | 4            |
| 2.1 Demir Oksitler   | 4            |
| 2.2 Nanoparçacıkların Sentez Teknikleri                            | 7            |
| 2.2.1 Termal Parçalama   | 7            |
| 2.2.2 Ortak Çöktürme   | 14           |
| 2.2.3 Mikroemülsiyon   | 15           |
| 2.2.4 Hidrotermal Sentez   | 16           |
| 2.3 Diyamanyetizma   | 17           |
| 2.4 Ferromanyetizma  | 18           |
| 2.5 Paramanyetizma   | 20           |
| 2.6 Manyetik Anizotropi  | 22           |
| 2.7 Süperparamanyetizma  | 23           |
| <br>   |              |
| <b>3. DENEYSEL TEKNİKLER</b>                                       | 26           |
| 3.1 Materyaller  | 26           |
| 3.2 Kızılötesi Spektroskopisi                                      | 26           |
| 3.3 Termogravimetrik Analiz  | 28           |
| 3.4 X-Işınları Kırınımı  | 29           |
| 3.5 Titreşimli Numune Magnetometresi                               | 31           |
| 3.6 Geçirmeli Elektron Mikroskobu                                  | 33           |
| <br>   |              |
| <b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b>                                     | 34           |
| 4.1 Termal Parçalama Yöntemiyle Manyetik Nanoparçacık Sentezi      | 34           |
| 4.1.1 Demir-oleat sentezi  | 34           |
| 4.1.1.1 Solvotermal Yöntem Kullanılarak Demir Oleat Sentezi        | 35           |
| 4.1.1.2 Klasik Yöntemle Demir-Oleat Sentezi                        | 36           |
| 4.1.2 Demir Oksit Nanoparçacıklarının Sentezi                      | 36           |
| 4.2 Solvotermal Yöntemle Sentezlenen Demir Oleatın Yapısal Analizi | 38           |
| 4.2.1 Sentez Sırasında Kullanılan Oleik Asit Miktarının Etkisi     | 39           |
| 4.2.2 Reaksiyon Süresinin Demir Oleatın Yapısı Üzerine Etkisi      | 42           |
| 4.2.3 Yıkama Sürecinin Demir Oleatın Yapısı Üzerine Etkisi         | 45           |
| 4.3 Demir Oleatın Termal Parçalanma Kinetiğinin Analizi            | 46           |
| 4.3.1 Yıkama İşlemine Tabi Tutulmamış Demir Oleatın Analizi        | 47           |
| 4.3.2 Yıkamış Demir Oleatın Analizi                                | 49           |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 4.4       | Klasik Yöntemle Elde Edilen Demir Oleatın Yapısal Analizi                                  | 50        |
| 4.5       | Solvotermal Olarak Elde Edilen Demir Oleatlardan Sentezlenen Nanoparçacıkların Analizleri  | 51        |
| 4.5.1     | Yapısal Analiz   | 52        |
| 4.5.2     | Termal Parçalanma Kinetiği   | 57        |
| 4.5.3     | Kristal Yapı Analizi   | 61        |
| 4.5.4     | Boyut Analizi  | 66        |
| 4.5.5     | Manyetik Analiz  | 68        |
| 4.6       | Klasik Yöntemle Elde Edilen Demir Oleat Kullanılarak sentezlenen Nanoparçacıkların Analizi | 75        |
| 4.6.1     | Yapısal Analiz   | 76        |
| 4.6.2     | Kristal Yapı Analizi   | 78        |
| 4.6.3     | Boyut Analizi  | 82        |
| 4.6.4     | Manyetik Analiz  | 85        |
| <b>5.</b> | <b>SONUÇ</b>   | <b>92</b> |
| <b>6.</b> | <b>KAYNAKLAR</b>   | <b>95</b> |

## SEMBOL LİSTESİ

### Sembol

|           |                                   |
|-----------|-----------------------------------|
| $n$       | : Yansıma mertebesi               |
| $\theta$  | : Bragg Açısı                     |
| $2\theta$ | : Difraksiyon açısı               |
| $d$       | : Kristal düzlemler arası uzaklık |
| $M$       | : Metal atomu                     |
| $M^{n+}$  | : Metal iyonu                     |
| $e$       | : Elektron                        |
| $m$       | : Kütle                           |
| $\mu$     | : Manyetik moment                 |
| $\mu_B$   | : Bohr manyetonu                  |
| $N$       | : Atom sayısı                     |
| $B$       | : Manyetik alan                   |
| $T$       | : Mutlak sıcaklık                 |
| $T_B$     | : Bloklama sıcaklığı              |
| $M$       | : Manyetizasyon                   |
| $M_S$     | : Doyum manyetizasyonu            |
| $H$       | : Manyetik alan şiddeti           |
| $M_r$     | : Kalıcı manyetizasyon            |
| $H_C$     | : Koersivite                      |
| $D_c$     | : Tek domain boyutu               |
| $Oh$      | : Oktohedral                      |
| $T_d$     | : Tetrahedral                     |
| $k$       | : Boltzman sabiti                 |
| $K_{eff}$ | : Anizotropi sabiti               |
| $V$       | : Parçacık hacmi                  |
| $c$       | : Işık hızı                       |
| $C$       | : Crue sabiti                     |
| $\nu$     | : Titreşim frekansı               |
| $\lambda$ | : Dalga boyu                      |
| $\chi$    | : Alınganlık                      |



## ŞEKİLLER LİSTESİ

| <b>Şekil</b> | <b>Adı</b>  | <b>Sayfa</b> |
|--------------|---|--------------|
| Şekil 2. 1:  | Hematit (a) ve Manyetit (b) için kristal yapı gösterimi [2].  | 5            |
| Şekil 2. 2:  | Normal spinel ve ters spinel yapılarda katyonların dağılımı.  | 6            |
| Şekil 2. 3:  | Farklı manyetik nanoparçacıklar (MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , M=Mn, Fe, Co, Ni) için manyetizasyon değerleri.                            | 6            |
| Şekil 2. 4:  | İki mikroemülsiyon karışımı(a), indirgeyici ajan eklenmesi (b) ve gaz geçirilmesi (c) ile sentezlenen nanoparçacıkların şematik gösterimi[2]. | 16           |
| Şekil 2. 1:  | Diyamanyetik maddelere dış manyetik alan uygulandığında manyetizasyondaki değişim.  | 18           |
| Şekil 2. 6:  | Ferromanyetik bir madde için (a) histeris eğrisi, (b) mıknatısanma eğrisi.  | 19           |
| Şekil 2. 7:  | Parçacıkların çapına bağlı koersivite değerleri. D <sub>s</sub> : Tek domain boyutu. H <sub>c</sub> : Koersivite[3].                          | 23           |
| Şekil 2. 8:  | Manyetik nanoparçacıkların ferromanyetizmadan süperparamanyetizmaya geçişlerindeki enerji diyagramı[3].                                       | 25           |
| Şekil 3. 1:  | FT-IR' ın şematik gösterimi.  | 27           |
| Şekil 3. 2:  | Kristal düzlemden yansıyan X-ışınları.  | 30           |
| Şekil 3. 3:  | X-ışınları difraksiyonu.  | 31           |
| Şekil 3. 5:  | VSM'in çalışma prensibini ifade eden şematik gösterimi.   | 32           |
| Şekil 3. 4:  | VSM cihazı.   | 32           |
| Şekil 3. 6:  | TEM' in şematik gösterimi.  | 33           |
| Şekil 4. 1:  | Demir-oleat öncül maddesinin sentezinde kullanılan basınca dayanıklı çelik kap.   | 35           |
| Şekil 4. 2:  | Nanoparçacık dispersiyonlarının kararlılığı (a)kloroformda dispers edilmiş nanoparçacıklar, (b) dispersiyonun mıknatıs altında bir gece       |              |

|              |  |    |
|--------------|--|----|
|              | bekletilmesiyle nanoparçacıkların toplanması.  | 37 |
| Şekil 4. 3:  | Metal karboksilat koordinasyonları [6].  | 38 |
| Şekil 4. 4:  | Oleik asit. A. Geniş A bölgesi, 3300-2500 cm <sup>-1</sup> O-H titreşim bandı.   | 40 |
| Şekil 4. 5:  | Basınçlı kaba 0.5 g oleik asit koyularak elde edilen Feol-1'in FT-IR spektrumu.  | 40 |
| Şekil 4. 6:  | Basınçlı kaba 1.5 g oleik asit koyularak elde edilen Feol-3'ün FT-IR spektrumu.  | 41 |
| Şekil 4. 7:  | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen Feol-4'ün FT-IR spektrumu.  | 41 |
| Şekil 4. 8:  | Basınçlı kaplara a) 0.5, b)1.5, c)2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleatların FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması. | 42 |
| Şekil 4. 9:  | Basınçlı kapta 6 saat bekletilerek elde edilen demir-oleatın (Feol-7) FT-IR spektrumu.   | 42 |
| Şekil 4. 10: | Basınçlı kapta 12 saat bekletilerek elde edilen demir-oleatın (Feol-10) FT-IR spektrumu.   | 43 |
| Şekil 4. 11: | Basınçlı kapta 24 saat bekletilerek elde edilen demir-oleatın (Feol-11) FT-IR spektrumu.   | 43 |
| Şekil 4. 12: | Basınçlı kapta 48 saat bekletilerek elde edilen demir-oleatın (Feol-12) FT-IR spektrumu.   | 43 |
| Şekil 4. 13: | Basınçlı kapta 72 saat bekletilerek elde edilen demir-oleatın (Feol-13) FT-IR spektrumu.   | 44 |
| Şekil 4. 14: | Basınçlı kapta 72 saat bekletilen ve 3 g oleik asit içeren demir-oleatın (Feol-14) FT-IR spektrumu. .                            | 44 |
| Şekil 4. 15: | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak sentezlenen Feol-5'in etil alkol ve asetonla yıkandıktan sonraki FT-IR spektrumu.         | 45 |
| Şekil 4. 16: | Basınçlı kapta 24 saat bekletilerek sentezlenen Feol-11'in etil alkol ve asetonla yıkandıktan sonraki FTIR spektumu.             | 45 |
| Şekil 4. 17: | Demir-oleat kompleksinin yıkama sonrası yapısı [6].  | 46 |
| Şekil 4. 18: | Oleik asidin TGA/DTA analizi.  | 47 |
| Şekil 4. 19: | Basınçlı kaba 1,5 g oleik asit koyularak elde edilen Feol-3'ün TGA/DTA analizi.  | 48 |

|              |  |    |
|--------------|--|----|
| Şekil 4. 20: | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen FeOl-4'ün TGA/DTA analizi.  | 48 |
| Şekil 4. 21: | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen yıkanmış demir oleatın (Feol-5) TGA/DTA spektrumu.                            | 50 |
| Şekil 4. 22: | Klasik yöntemle elde edilen demir oleatın FT-IR spektrumu.   | 51 |
| Şekil 4.23:  | Basınçlı kaba 0,5 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A1) FT-IR spektrumu .         | 53 |
| Şekil 4. 24: | Basınçlı kaba 1 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A2) FT-IR spektrumu .           | 53 |
| Şekil 4. 25: | Basınçlı kaba 1.5 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A3) FT-IR spektrumu .         | 54 |
| Şekil 4.26:  | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A4) FT-IR spektrumu.            | 54 |
| Şekil 4. 27: | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A5) FT-IR spektrumu.            | 55 |
| Şekil 4. 28: | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A6) FT-IR spektrumu.            | 55 |
| Şekil 4. 29: | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A8) FT-IR spektrumu .           | 55 |
| Şekil 4. 30: | Basınçlı kaba 3 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A9) FT-IR spektrumu.            | 56 |
| Şekil 4. 31: | Basınçlı kaba 4 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan (feol-9) sentezlenen nanoparçacıkların (A10) FT-IR spektrumu . | 56 |
| Şekil 4. 32: | Basınçlı kapta 48 saat bekletilerek elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A12) FT-IR spektrumu.              | 56 |
| Şekil 4. 33: | Basınçlı kapta 72 saat bekletilerek elde edilen demir-oleattan (feol-13) sentezlenen nanoparçacıkların (A13) FT-IR spektrumu .   | 57 |
| Şekil 4. 34: | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A5) nanoparçacıkların TGA/DTA spektrumu.          | 58 |
| Şekil 4. 35: | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A8) nanoparçacıkların TGA/DTA spektrumu           | 58 |

|              |  |    |
|--------------|--|----|
| Şekil 4. 36: | Basınçlı kaba 4 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen A10 nolu numunenin TGA/DTA spektrumu   | 59 |
| Şekil 4. 37: | Basınçlı kapta 48 saat bekletilerek elde edilen demir-oleat kullanılarak sentezlenen (A12) nanoparçacıkların TGA/DTA spektrumu.  | 60 |
| Şekil 4. 38: | Basınçlı kapta 72 saat bekletilerek elde edilen demir-oleat kullanılarak sentezlenen (A13) nanoparçacıkların TGA/DTA spektrumu.  | 60 |
| Şekil 4. 39: | Basınçlı kapta 24 saat bekletilerek elde edilen demir-oleat kullanılarak trietilen gliko monobütül eter içinde sentezlenen (A15) nanoparçacıkların TGA/DTA spektrumu.  | 61 |
| Şekil 4. 40: | Değişik miktarlarda oleik asit kullanılarak elde edilen demir oleatlardan sentezlenen A1, A2, A3 ve A4 nolu numunelere ait x-ışını kırınım grafikleri.   | 62 |
| Şekil 4. 41: | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A5) nanoparçacıkların x-ışını kırınım grafiği.  | 62 |
| Şekil 4. 42: | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A6) nanoparçacıkların x-ışını kırınım grafiği.  | 63 |
| Şekil 4. 43: | Basınçlı kaba 1 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A7) nanoparçacıkların X-ışınları kırınım deseni.  | 63 |
| Şekil 4. 44: | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleat kullanılarak sentezlenen (A8) nanoparçacıkların X-ışınları kırınım deseni.  | 63 |
| Şekil 4. 45: | Basınçlı kaba 4 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A10) nanoparçacıkların X-ışınları kırınım deseni.   | 64 |
| Şekil 4. 46: | Basınçlı kapta 48 saat bekletilerek elde edilen demir-oleat kullanılarak sentezlenen (A12) nanoparçacıkların X-ışınları kırınım deseni.  | 64 |
| Şekil 4. 47: | Basınçlı kapta 72 saat bekletilerek elde edilen demir oleat kullanılarak sentezlenen (A13) nanoparçacıkların X-ışınları kırınım deseni.  | 64 |
| Şekil 4. 48: | (a) Basınçlı kaba 0.5 g oleik asit koyularak elde edilen demir oleattan,(b). 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan, (c) 2 g oleik asitten koyularak elde edilen yıkanmış demir-oleattan, (d) basınçlı kapta 72 saat bekletilerek elde edilen demir oleattan sentezlenen nanoparçacıkların TEM görüntüleri. | 67 |
| Şekil 4. 49: | Farklı miktarlarda oleik asitten elde edilen (0.5, 1, 1.5 ve 2 g) demir oleatlar kullanılarak sentezlenen nanoparçacıkların değişen manyetik alana bağlı bağlı manyetizasyon eğrileri.   | 69 |

|                |   |    |
|----------------|---|----|
| Şekil 4. 50:   | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A5) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.                        | 69 |
| Şekil 4. 51:   | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A6) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.                        | 70 |
| Şekil 4. 52: : | Basınçlı kaba 1 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A7) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.                        | 70 |
| Şekil 4. 53:   | Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A8) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.                        | 70 |
| Şekil 4. 54:   | Basınçlı kaba 3 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A9) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.                        | 71 |
| Şekil 4. 55:   | Çözelti olarak ölçüm alınmış A9 numaralı numunenin manyetizasyon eğrisi.  | 71 |
| Şekil 4. 56:   | Basınçlı kaba 4 g oleik asitkoyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A10) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.                        | 72 |
| Şekil 4. 57:   | Basınçlı kapta 24 saat bekletilerek elde edilen demir-oleat kullanılarak sentezlen (A11) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.                  | 72 |
| Şekil 4. 58:   | Basınçlı kapta 48 saat bekletilerek elde edilen demir-oleat kullanılarak sentezlen (A12) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.                  | 72 |
| Şekil 4. 59:   | Basınçlı kapta 72 saat bekletilerek elde edilen demir-oleat kullanılarak sentezlen (A13)nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi                    | 73 |
| Şekil 4. 60:   | Basınçlı kapta 72 saat bekletilerek 3 g oleik asitten elde edilen demir oleat kullanılarak sentezlen (A14) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi | 73 |
| Şekil 4. 61:   | Trietilen glikomonobütül eter içinde sentezlenen (A15)nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.   | 74 |
| Şekil 4. 62:   | (a) Oleik asit, (b) Trietilen gliko monobütül eter, (c)1-hekzadeken   | 76 |
| Şekil 4. 63:   | Sentez sırasında, 0.9 ml oleik asit kullanılarak 180 dk da sentezlenen (B2) nanoparçacıkların FTIR analizi.                                       | 77 |
| Şekil 4. 64:   | Sentez sırasında, 0.4 ml oleik asit kullanılarak 30 dk da sentezlenen (C2) nanoparçacıkların FTIR analizi.  | 78 |
| Şekil 4. 65:   | (a) Tiretilen gliko monobütül eter' in, (b) C2 nolu nanoparçacıkların FTIR analizleri.  | 78 |

|              |   |    |
|--------------|---|----|
| Şekil 4. 66: | Farklı oleik asit konsantrasyonlarında sentezlenen B1, B2, B3 ve B4 nolu numunelerin X-ışınları kırınım deseni.   | 79 |
| Şekil 4. 67: | Oleik asit içermeyen B5 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni.   | 80 |
| Şekil 4. 68: | Demir oleat konsantrasyonu iki katına çıkarılmış oleik asit içermeyen B6 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni.  | 80 |
| Şekil 4. 69: | Demir oleat ve çözücü konsantrasyonu iki katına çıkarılmış oleik asit içermeyen B7 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni.  | 80 |
| Şekil 4. 70: | Oleik asit içermeyen ve 30 dk da sentezlenen B8 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni.   | 81 |
| Şekil 4. 71: | Sentez sırasında 0.4 ml oleik asit ilave edilen ve 180 dk da sentezlenen C1 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni.   | 81 |
| Şekil 4. 72: | Farklı oleik asit konsantrasyonlarında 30 dk da sentezlenen C6, C2, C3,C4 ve C5 nolu numunelerin x-ışını kırınım grafikleri.  | 82 |
| Şekil 4. 73: | 1-hekzadeken çözücüsünde sentezlenen (a) B1(0.4 ml oleik asit içeren,180 dk da sentezlenen), (b) B4(2.2 ml oleik asit içeren,180 dk da sentezlenen), (c) B5(oleik asit içermeyen,60 dk da sentezlenen), (d) B8(oleik asit içermeyen,30 dk da sentezlenen), trietilen gliko monobütül eter çözücüsünde sentezlenen (e) C1(0.4 ml oleik asit içeren, 180 dk da sentezlenen), (f) C2(0.4 ml oleik asit içeren,30 dk sentezlenen), (g) C3(0.9 ml oleik asit içeren,30 dk da sentezlenen), (h) C4(1.3 ml oleik asit içeren,30 dk da sentezlenen), (i) C5(2.2 ml oleik asit içeren,30 dk da sentezlenen), (j) C6(oleik asit içermeyen, 30 dk da sentezlenen) nolu örneklerin TEM görüntüleri. | 85 |
| Şekil 4. 74: | Trietilen gliko monobütül eterde oleik asit miktarına bağlı olarak parçacık çapındaki değişim.  | 85 |
| Şekil 4. 75: | Sentez sırasında 0.4 ml oleik asit kullanılan (B1) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.   | 86 |
| Şekil 4. 76: | Sentez sırasında 0.9 ml oleik asit kullanılan (B2) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.   | 86 |
| Şekil 4. 77: | Sentez sırasında 1.3 ml oleik asit kullanılan (B3) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi  | 87 |
| Şekil 4. 78: | Sentez sırasında 2.2 ml oleik asit kullanılan (B4) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.   | 87 |
| Şekil 4. 79: | Kloroform içinde dispers edilmiş B4 nolu nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.   | 87 |

|              |   |    |
|--------------|---|----|
| Şekil 4. 80: | Oleik asit kullanılmayarak 60 dk da sentezlenen (B5) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.                                 | 88 |
| Şekil 4. 81: | Demir oleat konsantrasyonu iki katına çıkarılarak 60 dk da sentezlenen (B6) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi           | 88 |
| Şekil 4. 82: | Demir oleat ve çözücü konsantrasyonu iki katına çıkarılarak 60 dk da sentezlenen (B7) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi | 88 |
| Şekil 4. 83: | Sentezi 30 dk sürdürülen oleik asit içermeyen(B8) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.                                       | 89 |
| Şekil 4. 84: | Sentezi 180 dk sürdürülen ve 0.4 ml oleik asit içeren (C1) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.                           | 89 |
| Şekil 4. 85: | Sentezi 30dk sürdürülen ve 0.4 ml oleik asit içeren (C2) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.                             | 89 |
| Şekil 4. 86: | Sentezi 30 dk sürdürülen ve 0.9 ml oleik asit içeren (C3) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.                            | 90 |
| Şekil 4. 87: | Sentezi 30 dk sürdürülen ve 1.3 ml oleik asit içeren (C4) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.                            | 90 |
| Şekil 4. 88: | Sentezi 30 dk sürdürülen ve 2.2 ml oleik asit içeren (C5) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.                            | 90 |
| Şekil 4. 89: | Sentezi 30 dk sürdürülen ve oleik asit içermeyen (C6) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.                                | 91 |

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Cizelge

| <u>Numarası</u> | <u>Adı</u>  | <u>Sayfa</u> |
|-----------------|---|--------------|
| Tablo 2. 1:     | Demir oksitlerin kimyasal, manyetik ve fiziksel özellikleri [2].  | 4            |
| Tablo 2. 2:     | Nanoparçacıkların sentez şartları [10].   | 9            |
| Tablo 2. 3:     | Nanoparçacıkların sentez şartları ve boyutları[6]   | 13           |
| Tablo 2. 4      | Nanoparçacık eldesinde yaygın olarak kullanılan metodların avantajları ve dezavantajları[1].                                      | 17           |
| Tablo 2. 5:     | Küresel parçacıklar için tek bir domain sınır boyutu.   | 24           |
| Tablo 4. 1      | Solvotermal olarak elde edilen demir-oleatın sentez şartları.   | 36           |
| Tablo 4. 2:     | TGA/DTA analiz sonuçları.   | 49           |
| Tablo 4. 3:     | Nanoparçacıkların sentez şartları.  | 52           |
| Tablo 4. 4:     | XRD verileri kullanılarak hesaplanan nanoparçacık çapları.  | 65           |
| Tablo 4. 5:     | Nanoparçacıkların manyetik özellikleri.   | 75           |
| Tablo 4. 6:     | Nanoparçacık sentez şartları. B nolu örneklerde 1-hekzadeken, C nolu örneklerdeyse trietilen gliko monobütül eter kullanılmıştır. | 76           |
| Tablo 4. 7:     | Nanoparçacıkların manyetik özellikleri ve boyutları.  | 91           |



## ÖNSÖZ

Çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübelerini paylaşan, deneyimleriyle bana yol gösteren ve her konuda desteğini esirgemeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR'a teşekkür ederim.

Bu çalışmadaki, sentez ve kimyasal analizleri ile birlikte bilgi ve becerilerinden faydalandığım eş danışmanım Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER'e çok teşekkür ederim.

Çalışmada yapılan sentezler ve analizler sırasında yol gösterici yardımlarından faydalandığım Seda Beyaz'a, manyetik analizlerin yapılması sırasında yardımcı olan Arş. Gör. Öznur Karaağaç'a, HRTEM analizlerinde, başta Prof. Dr. Salim Çıracı olmak üzere Ulusal Nanoteknoloji Merkezine ve TEM analizleri için yardımlarını aldığım Hakan Deniz'e teşekkür ederim. XRD analizleri için, Kimya bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Halil Güler'e ve Irfan Doğan'a , TGA analizleri için Doç. Dr. Mehmet Doğan ve Arş. Gör. Yasemin Turhan 'a çok teşekkür ederim.

Çalışmanın tamamlanmasını için 109T017 nolu proje ile destek olarak sağlayan TUBİTAK'a ve bazı kimyasal malzemelerin BAP 2008/04 kodlu Proje ile destekleyen Balıkesir Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim. Ayrıca, Balıkesir Üniversitesinde, VSM sisteminin alınmasına 2005K120170 nolu projesi ile destek olan Devlet Planlama Teşkilatına, teşekkür ederim.

Bu çalışma süreci boyunca her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

**BALIKESİR, 2009**

**Fatmahan ÖZEL**

## 1. GİRİŞ

Magnetik nanoparçacıkların sentezi uygulama alanlarının çokluğu nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir [1,2]. Bu parçacıkların belli bir kritik boyutun altında fiziksel özellikleri değişmektedir. Bu kritik değer maddenin cinsine bağlı olarak farklılık gösterir ve bu değerın altında nanoparçacıklar uygulama alanları açısından oldukça kullanışlı hale gelir. Bu büyüklüklerde domain duvarları oluşamaz ve her bir nanoparçacık tekbir domain haline gelerek oda sıcaklığında süperparamanyetik özellik gösterir. Birçok göçmen hayvan ve mikroorganizmaların vücutlarında manyetik nanoparçacıklar bulunur. Canlılar bu parçacıkları doğal manyetik pusula gibi kullanırlar. Örneğin somon balığının alınlarında bir dizi manyetik nanoparçacık bulunur. Bu da dünyanın manyetik alanından faydalanarak evlerine dönmelerini sağlar [3]. Bilim adamları kimyasal yöntemlerle pek çok yüzey, boyut ve kompozisyonda yapay manyetik nanoparçacıklar sentezleyebilmektedirler.

Manyetit ve maghemit nanoparçacıkları insan vücudunda biyouyumlu olmaları ve düşük toksit etkileri nedeniyle biyomedikal uygulamalarda kullanışlıdır ve ayrıca biyoteknolojide, manyetik ayırma işlemi için kullanılırlar [1]. Manyetik ayırma, proteinleri yada diğer biyomolekülleri yaklamak için kullanılan hızlı ve basit bir metoddur. Bu işlem için süperparamanyetik parçacıklar kullanılır. Çünkü parçacıklar dış manyetik alan uygulandığında hemen mıknatıslanırlar ve manyetik alan kaldırıldığında hemen tekrar dispers olabilirler. Diğer bir ilginç uygulaması hyperthermia tedavisidir. Kemoterapi ve radyoterapiye ek bir tedavi yöntemi olarak düşünülmektedir. Manyetik nanoparçacıklar değişen manyetik alana maruz bırakıldıklarında ısınır. Tümör hücreleri ısıya karşı sağlıklı doku hücrelerinden daha duyarlıdır ve 41 °C de bozulurlar. Manyetik nanoparçacıklar ilaç sektöründe de ilaç taşıyıcısı olarak kullanılırlar. Nanoparçacıklara tutturulmuş ilaç dokuya enjekte edilerek bu parçacıkların rehberliğinde istenilen bölgeye dışardan manyetik alan

uygulanarak taşınır. Terapi tamamlanana kadar parçacıklar burada tutulur ve terapi tamamlanınca uzaklaştırılır [1].

Uygulama alanları açısından, parçacıklarda belli bir boyut, şekil, yüzey ve manyetik özellik aranır. Bioteknoloji ve ilaç sektöründe parçacıkların oda sıcaklığında süperparamanyetik olmaları beklenir. Kalıcı manyetizasyon bu parçacıkların bir araya gelerek büyümelerine neden olur. Bu büyüyen parçacıklar damarı tıkayarak kanın akışını engeller. Bu parçacıklar suda, nötral pH da kararlı olmalıdırlar. Magnetik sıvıda koloidal kararlılık parçacık çapına bağlıdır. Graviton kuvvetleri, yük ve yüzey kimyası nedeniyle çökmeyi minimize edebilmek için parçacıkların yeteri kadar küçük olmaları gereklidir [1].

Manyetik nanoparçacıklar, farklı kompozisyon ve fazlarda demir oksitler- $Fe_3O_4$  ve  $\gamma-Fe_2O_3$ -spinel yapıda ferromagnetler - $MgFe_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$ - ve alaşımlar- $CoPt_3$ ,  $FePt$ -olarak sentezlenebilir. Pek çok metodla nanoparçacık sentezi yapılabilmektedir. Kullanılan bazı yöntemler ortak çöktürme, mikroemülsiyon, hidrotermal sentez, termal parçalamadır [1,4,5]. İkinci bölümde her bir yöntemden ve avantajları ve dezavantajlarından kısaca bahsedilmiştir.

İyi bir sentez için parçacıklar monodispers, oda sıcaklığında süperparamanyetik ve kararlı olmalıdır. Bu kadar küçük parçacıklar bir araya gelerek yüzey enerjilerini azaltma eğilimindedirler. Çıplak nanoparçacıklar kimyasal olarak aktiftirler ve havayla etkileşerek kolaylıkla okside olurlar. Bu problemleri aşmak için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Parçacıklar, organik olarak surfaktan yada polimerle, veya inorganik olarak silika yada karbonla kaplanır. Bu yöntemlerle parçacıkların stabilizasyonu yanında parçacıklar fonksiyonel hale getirilmiş olurlar [1].

Bu çalışmada, süperparamanyetik özellik gösteren demir oksit nanoparçacıkları kimyasal olarak termal parçalama metoduyla sentezlenmiştir [1,6]. Bu metod iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada, demir-oleat öncül maddeleri bu çalışma ile geliştirilen solvotermal metod ve literatürda var olan klasik yöntemle sentezlenmiştir. İkinci aşamada ise elde edilen bu öncül maddeler yüksek

sıcaklıklarda farklı çözücüler içinde oleik asit varlığında ayrıştırılarak, süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Her iki aşamada deneysel parametrelerin, nanoparçacıkların yüzey, boyut ve manyetik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmanın, Giriş kısmında, demir oksit nanoparçacıklarının önemi vurgulanarak uygulama alanlarından bahsedilmiş ve kısaca tezin bölümleri anlatılmıştır. İkinci bölümde, nanoparçacık sentezinde kullanılan termal parçalama metodu ve diğer metodlar anlatılmış ve bu alanda yapılan çalışmalardan bahsedilmiştir. Demir-oleat öncül maddelerinin yapısal ve termodinamik analizleri FT-IR ve TGA, nanoparçacıkların yüzey, termodinamik, şekil, boyut ve manyetik özelliklerinin analizleri ise sırasıyla FT-IR, TGA, XRD, TEM ve VSM kullanılarak yapılmıştır. Üçüncü bölümde, karakterizasyonda kullanılan cihazlarla ilgili kısa bilgiler verilmiştir. Dördüncü bölümde farklı metodlarla sentezlenen demir-oleat öncül maddelerinin ve nanoparçacıkların sentez aşamaları ve analiz sonuçları açıklanmıştır. Son bölümde ise elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

## 2. KURAMSAL BİLGİLER

### 2.1 Demir Oksitler

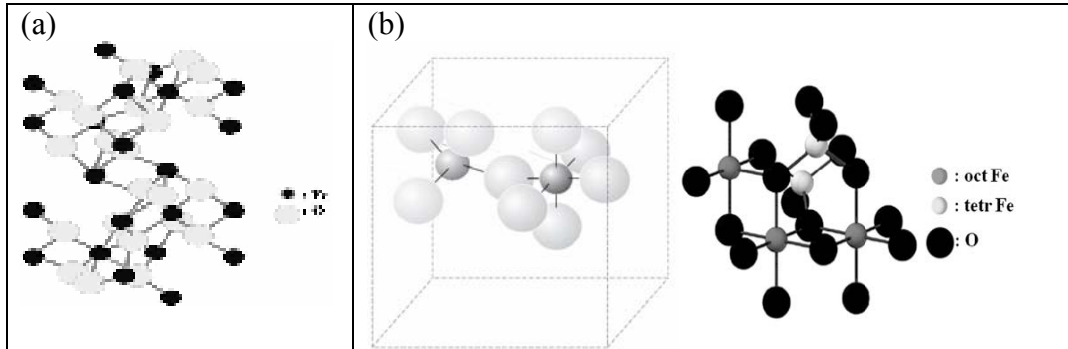
Demir oksitler doğada farklı formlarda bulunmaktadır. Bunlar, hematit ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), maghemit ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ve manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) şeklindedir. Bu üç demir oksit, kimyasal, manyetik ve fiziksel özellikleri nedeniyle teknolojik açıdan oldukça önemlidir [2]. Bu özellikler Tablo 2.1’de verilmiştir.

**Tablo 2.1:** Demir oksitlerin kimyasal, manyetik ve fiziksel özellikleri [2].

|  | <b>Hematit</b>   | <b>Manyetit</b>         | <b>Maghemit</b>   |
|--|--|-------------------------|---|
| Moleküler formül   | $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$   | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$                            |
| Yoğunluk ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  | 5.26   | 5.18                    | 4.78  |
| Erime noktası ( $^\circ\text{C}$ )   | 1350   | 1583-1597               | -   |
| Manyetik yapı  | Zayıf ferromanyetik veya antiferromanyetik   | Ferrimanyetik           | Ferrimanyetik   |
| Curie sıcaklığı (K)  | 956  | 850                     | 820-986   |
| 300 K de doyum manyetizasyonu, $M_s$ ( $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ ) | 0.3  | 92-100                  | 60-80   |
| Sertlik  | 6.5  | 5.5                     | 5   |
| Kristal yapılar  | rombohedral,hekzagonal   | kübik                   | kübik, tetrahedral  |
| Hücre parametresi  | $a=0,5034$ ,<br>$c=1.375$ (hekzagonal)<br>$a_{RH}=0,5427$ ,<br>$\alpha=55.3^\circ$ (rombohedral) | $a=0.8396$              | $a=0.83474$ (kübik)<br>$a=0.8347$ ,<br>$c=2.501$ (tetragonal) |
| $\mu_m$ ( $\mu_B$ )  | 5  | 4.1                     | 5   |

Hematit ilk bilinen demir oksittir ve kayalarda ve toprakta yaygın olarak bulunur. Hematit kan renginde, eğer kristal haldeyse siyah veya gri renktedir. Çevre şartlarında oldukça karalıdır ve diğer kararsız demir oksitlerin dönüşümünün son ürünüdür. Manyetit, siyah demir oksit, mıknatıs taşı veya Herkül taşı olarak bilinir. Geçiş metal oksitler arasında en güçlü manyetik maddedir. Maghemit toprakta

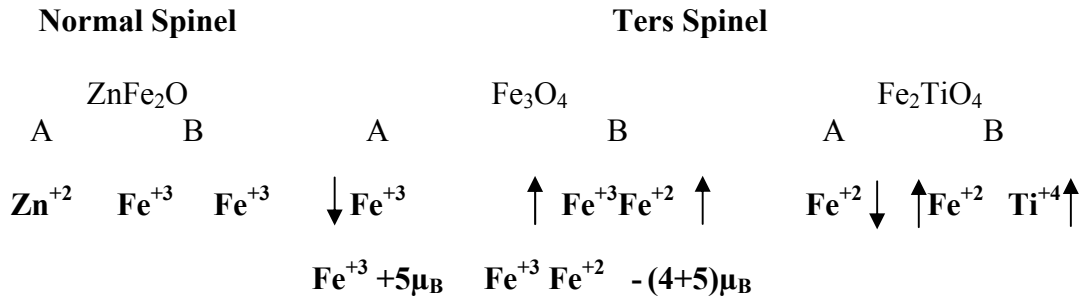
manyetitın havayla temasıyla veya diğer oksitlerin ısıtılmasıyla meydana gelir. Hematitle karşılaştırıldığında yarı kararlıdır. Bu üç demir oksidin kristal yapısı, oktahedral veya tetradehral ara bölgelerde, oksijen anyonlarının demir katyonlarıyla sıkı paketlenmiş yüzeyleri oluşturması şeklinde tanımlanabilir. Hematitte oksijen iyonları oktahedral tabakaları dolduran  $Fe^{+3}$  iyonlarıyla hegzagonal sıkı paketlenmiş düzende bulunur. Hematit ve Manyetit için kristal yapı Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Manyetit ters spinel yapıdadır. Birim hücre başına 16  $Fe^{+3}$  ve 8 tane  $Fe^{+2}$  katyonu bulunur. Bundan dolayı her bir formülde,  $Fe_3O_4$ , bir A alt tabakasına karşı iki B alt tabakası bulunur. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi katyonlar A ve B alt tabakalarında dağılmıştır. Birim hücrede A tetrahedral, B oktahedral düzenlemededir.  $Fe^{+3}$  iyonları oktahedral ve tetrahedral alt tabakalarda dağılmıştır.  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  Oh alt tabakalarda dış manyetik alanda paralele sıralanıırken,  $Fe^{+3}$  Td alt tabakalarda dış manyetik alanda attiparalel olarak sıralanırlar. Maghemit manyetite benzer spinel yapıdadır fakat alt tabakalarda boşluklar bulunur. Normal spinel yapılarında ise benzer katyonlar benzer alt tabaka bulunurlar [2,5].



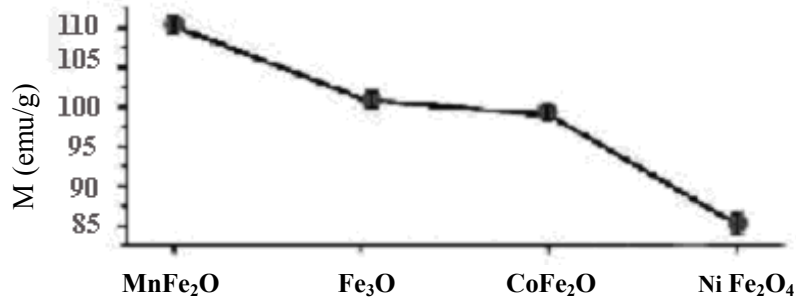
**Şekil 2.1:** Hematit (a) ve Manyetit (b) için kristal yapı gösterimi [2].

Spinel yapıda, A-O-B bağları arasındaki açı  $125^\circ$  olup B-O-B arasındaki açı  $90^\circ$  dir ve A-O-A arasında ise açı bulunmamaktadır. Güçlü süperexchange etkileşimleri nedeniyle antiferromagnetik A-B çiftleri oluşur. B alt tabakalarında kendi aralarında zayıf  $90^\circ$  antiferromanyetik çiftler meydana gelir. Ters yönelmiş +3 katyonlarının atomik momentleri birbirlerini yok eder ve net manyetik moment  $Fe^{+2}$

iyonundan kaynaklanır.  $Fe^{+3}$ ,  $d^5$  elektron konfigürasyonuna,  $Fe^{+2}$  ise  $d^6$  konfigürasyonuna sahiptir, molekül başına  $(Fe^{+3})Td (Fe^{+3}Fe^{+2})Oh O_4$  toplam manyetik moment, yaklaşık  $4\mu_B$  eşittir.  $M^{+2}$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ) için elektron konfigürasyonu sırasıyla  $d^5, d^4, d^3$ 'dir ve Şekil 2.3'de gösterilmektedir. Oh alt tabakadaki  $Fe^{+2}$  nin değişmesiyle net manyetizasyon da değişmiştir.



Şekil 2.2: Normal spinel ve ters spinel yapılarda katyonların dağılımı.



Şekil 2.3: Farklı manyetik nanoparçacıklar ( $MFe_2O_4$ ,  $M=Mn, Fe, Co, Ni$ ) için manyetizasyon değerleri.

## 2.2 Nanoparçacıkların Sentez Teknikleri

### 2.2.1 Termal Parçalama

Küçük boyutlarda, monodispers, oda sıcaklığında süperparamanyetik nanoparçacıklar termal parçalama yöntemiyle kolaylıkla sentezlenebilmektedir. Bu yöntemle öncül maddeler (Fe-oleat, Fe(CO)<sub>5</sub>, demir(III) asetilasetonat) yüksek kaynama noktalı organik çözücüler (1-hekzadeken, 1-oktadeken, 1-ekosen, trioktilamin, phenyl ether, oktil ether) içinde surfaktan (oleik asit) varlığında parçalanarak monodispers nanoparçacıklar elde edilir [1,6,7]. Elde edilen nanoparçacıklar hekzan ve toluen gibi organik çözücülerde dispers olurlar. Kullanılan çözücünün cinsi, reaksiyon süresi, kullanılan surfaktan ve miktarı, kullanılan öncül madde parçacık boyutunu ve morfolojisini belirleyen parametrelerdir. Ayrıca bu sentez tekniğiyle diğer manyetik nanoparçacıklar, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve NiO da sentezlenebilmektedir [1].

J.Park ve arkadaşları [8,9] toksit ve pahalı olan pentakarbonil gibi bir bileşik kullanmak yerine ucuz ve çevreye dost olan metal klorür ve sodyum-oleat kullanarak, 40 g a kadar monodispers nanoparçacıklar sentezlemişlerdir. Kullanılan çözücü ve oleik asit miktarını değiştirerek 5-22 nm arasında parçacıklar elde etmişlerdir. Sentezi iki aşamada gerçekleştirmişlerdir.

#### **I. Demir-oleat kompleksinin (öncül madde) sentezi [8,9]**

Metal klorür ve sodyum-oleatın 70 °C deki reaksiyonuyla metal-oleat kompleksini sentezlemişlerdir.

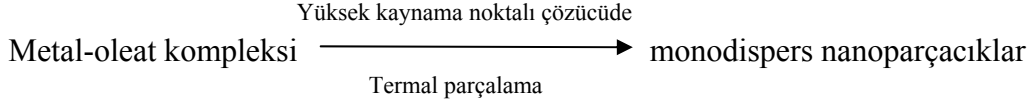


FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O suda çözülerek sodyum oleat, etil alkol, ve hekzanla karıştırılır. Karışım 70 °C ye kadar ısıtılarak bu sıcaklıkta argon gazı altında 4 saat karıştırılır. Reaksiyon tamamlandığında üstte kalan demir-oleat içeren kırmızı kahverengimsi katman ayrılır. Demir-oleat 3 kez saf suyla yıkanır. Hekzan buharlaştırıldıktan sonra demir-oleat kompleksi fırında kurutulur.



## II. Demir oksit nanoparçacıklarının sentezi[8,9]

Elde edilen öncül maddeyi yüksek ısıyla parçalamışlardır.



Demir-oleat kompleksini oleik asit varlığında 1-oktadeken çözücüsü içinde 320°C ye kadar ısıtmışlar ve bu sıcaklıkta 30 dk reaksiyon sürdürmüşler. Baştan şeffaf olan çözelti siyah renge dönmüş ve böylece nanoparçacıklar elde etmişler. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra etil alkol eklenip santrifüjlenerek nanoparçacıkları çöktürmüşlerdir.

Çekirdeklenme 200-240 °C de bir oleat ligandının karbondiyoksit çıkışıyla birlikte parçalanmasıyla meydana geldiğini ve asıl büyümenin 300 °C civarında kalan iki oleat ligandının parçalanmasıyla gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Çekirdeklenme ve büyüme süreçlerini birbirinden ayırarak monodispers nanoparçacıklar elde etmişlerdir [1,8,9].

Oleik asit miktarı, çözücünün cinsi ve reaksiyon süreleri değiştirilerek bu parametrelerin nanoparçacık boyutu ve dağılımı üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Kaynama noktası yüksek çözücü kullandıklarında parçacık boyutu artmıştır. Oleik asit miktarını arttırdıklarında parçacık boyutunda küçük artışlar gözlemlemişlerdir. Reaksiyon süresinin nanoparçacık sentezinde çok önemli bir rol oynadığını, değişik sıcaklıklarda reaksiyon sürelerini değiştirerek gözlemlemişlerdir. Reaksiyon sürelerine ve sıcaklığa bağlı olarak polidispers veya monodispers oldukça kristal veya kristal yapıları zayıf nanoparçacıklar oluşmuştur. Örneğin 260 °C de reaksiyonu bir gün sürdürdüklerinde polidispers ve zayıf kristal yapıda 9 nm boyutunda parçacıklar elde etmişlerdir. Aynı sıcaklıkta reaksiyon üç gün sürdürüldüğünde ise monodispers 12 nm nanokristaller elde edebilmişlerdir. Reaksiyon 240 °C de bir gün sürdürüldüğünde ise nanoparçacık elde edilememiştir. Reaksiyon aynı sıcaklıkta üç gün sürdürüldüğünde ise yaklaşık 14 nm polidispers nanoparçacıklar elde etmişlerdir [9].

Bu yöntemle [9] nanoparçacık eldesinin üç avantajı olduğunu vurgulamışlardır. Bunlardan ilki tek bir reaksiyonla 40 g a kadar monodispers nanokristaller elde edilebilir olmasıdır. Sentez pek çok sistemde aynı anda başlatıldığına birkaç kilograma kadar nanokristaller elde edilebilir. İkinci avantajı, çevreye dost ve ekonomik olmasıdır. Üçüncüsü ise, farklı yapıda monodispers nanokristaller elde edilebilir olmasıdır.

Başka bir çalışmada [10] ise, farklı öncül maddeler ( $\text{Fe(oleat)}_3$ ,  $\text{Fe(CO)}_5$  ve  $\text{Fe(acac)}_3$ ) farklı kaynama noktasına sahip çözücüler (phenyl eter, octyl eter, octadeken) kullanarak farklı boyutlarda ve kristal yapıda nanoparçacıklar sentezlemişlerdir. Tablo 2.2’de sentez şartları gösterilmektedir. Her bir çözücü öncül maddeler için idealdirler. Öncül maddelerin her birini organik çözücülerde oleik asit varlığında ısıtmışlar ve reaksiyonu 30 dakika sürdürmüşlerdir. Siyah renkli karışımı oda sıcaklığına kadar soğutmuşlar, etil alkol ekleyerek santrifüjlemişler ve böylece nanoparçacıkları çöktürmüşlerdir. Elde ettikleri nanoparçacıkları 50 °C de vakum altında kurutmuşlardır.

**Tablo 2.2:** Nanoparçacıkların sentez şartları [10].

| Öncül maddeler | $T_D$ (K) | Çözücü       | $T_B$ (K) | Parçacık boyutu(nm) |
|----------------|-----------|--------------|-----------|---------------------|
| Acetylacet     | 330-350   | Phenyl ether | 527       | $5.0 \pm 1.5$       |
| Carbonyl       | 373       | Octyl ether  | 560       | $6.1 \pm 0.7$       |
| Oleate         | 473-523   | Octadecene   | 593       | $16.2 \pm 1.9$      |

$T_D$ =parçalanma sıcaklığı,  $T_B$ =çözücünün kaynama sıcaklığı

Aynı çalışmada üç unsuru analiz etmişlerdir: öncül madde, surfaktant, çözücü.

Her durumda öncül maddeyi, oleik asit içeren organik çözücüye eklemişler, kaynama sıcaklığına çıkmışlar ve sistemi bu sıcaklıkta 30 dk tutmuşlardır. Elde ettikleri siyah karışımı oda sıcaklığına soğutmuşlar, ethanolle çöktürmüşler, santrifüjlemişler ve 50 °C de vakum altında kurutmuşlardır [10].

Çalışmada, öncül madde olarak  $\text{Fe(CO)}_5$  kullanıldığında, ilk önce demir nanoparçacıkları oluşur ve daha sonra 300 °C de oksidantla okside olarak manyetit

nanoparçacıkları elde edilir. Öncül maddenin konsantrasyonu nanoparçacıkların boyutlarını etkilemiştir. Yüksek demir konsantrasyonu ile daha küçük parçacıklar elde etmişlerdir [10].

Demir(III)asetilasetonat alkol varlığında reaksiyonuyla manyetit nanoparçacıkları elde etmişlerdir. Alkol Fe(III) ü Fe(II) ye indirger ve süreç ısının artışıyla devam eder. Demir klorür gibi demir tuzundan öncül maddenin elde edilip surfaktan varlığında parçalanmasıyla manyetit eldesi mümkündür. Bu durumda indirgeyici atmosfer parçalanma ürünüyle sağlanır [10].

Kaynama noktası yüksek çözücü kullanıldıklarında ise demir oksit nanokristallerinin yarıçapları artmıştır. Bu da yüksek kaynama noktalı çözücüde demir-kompleksinin reaktivitesinin daha yüksek olmasından kaynaklanır. Parçacıkların yüzeyleri ise düzensizlikten küreselliğe doğru değişmiştir. Fe(acac)<sub>3</sub> farklı çözücülerde parçalanarak nanoparçacıklar sentezlemiştir. Octyl eter kullanıldığında 5.0±1.5 nm den 10.4±1.0 nm ye kadar değişen nanoparçacıklar elde etmişlerdir. 1-octadecene kullanıldığında ise 12.8±1.9 nm boyutunda parçacıklar elde etmişlerdir [10].

Surfaktan nanoparçacıkların boyutlarında ve şekillerinde önemli bir rol oynar. Oleik asit en çok kullanılan surfaktandır. Reaksiyon çözeltisinde surfaktan moleküllerinin bulunması çekirdeklenme ve büyüme sürecini etkiler. Fe(CO)<sub>5</sub>/oleik asit oranı 1:3 olduğunda parçalanma sıcaklığı 260 °C den 285 °C ye yükselmiştir. Öncül madde surfaktanın oranı 1:5 den daha büyük olduğunda çekirdeklenme engellendiğinden dolayı parçacıkların oluşmadığını gözlemlemiştir. Ligand konsantrasyonu artırıldığında parçacık boyutu artmıştır [10].

Parçacıkların manyetik özellikleri parçacık boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Oleik asit parçacıkların etrafını sararak düşük sıcaklıklarda parçacıkların manyetik özelliklerini etkiler. Oleik asit varlığı parçacık boyutuna ve koersivite değerine bağlı olmaksızın yüksek doyum değerlerine neden olduğunu tespit etmişlerdir [10].

Diğer bir çalışmada [11] ise, parçacıkları suda çözülebilir bir hale getirmişlerdir. Termal parçalama yöntemiyle elde edilen nanoparçacıklar kloroform içince çözülmüş ve triethylamine eklenmiştir. DMSA, dimethyl sulfoksida (DMSO) içinde dispers edilmiştir. Ve bu çözelti nanoparçacık içeren çözelti içine eklenmiştir. Sonuçta elde edilen çözelti 60 °C de 12 saat karıştırılmıştır. Santrifüjlenerek ayrılmışlar ve ethanolle yıkanarak suda çözülmüşlerdir. Bunun sonunda elde edilen nanoparçacıklar etanolde suya göre daha iyi çözülmüşlerdir. Daha fazla DMSA molekülünün parçacık yüzeyinde birikmesi için aynı süreci tekrarlamışlar ve nanoparçacıkları suda çözülebilmüşlerdir.

Başka bir çalışmada ise [7], yüksek kristallikteki monodispers Co ve Fe nanoparçacıkları,  $M^{+2}$ -oleate<sub>2</sub> kompleksinden termal parçalama metoduyla sentezlemişlerdir.  $M^{+2}$ -oleate<sub>2</sub> kompleksi içeren octyl ether çözeltisinde yüksek sıcaklıkta (286 °C) Ar atmosferi altında monodispers Co ve Fe nanoparçacıkları sentezlemişlerdir. Co ve Fe nanoparçacıkları için parçacık boyutu sırasıyla 13.2±1.9 ve 12.5±1.3 nm dir. Co nanoparçacıkları için doyum manyetizasyon değeri,  $M_s$ , bulk değerinden ( $M_{bulk}=166$  emu/g) daha düşük olarak 63.9 emu/g bulmuşlardır.  $M_s$  değerindeki bu azalma ise süperparamanyetizmanın ve parçacık yüzeylerinin oleatla kaplı olmasının bir sonucudur. Fe için  $M_s$  değeri ise bulk değerinden ( $M_{bulk}=222$  emu/g) daha düşük olarak 72.1 emu/g bulmuşlardır. Bu azalmanın sebebi de Co nanoparçacıklarınıninkiyle aynıdır.

Diğer bir çalışmada [12], yüksek kristal yapıda ve monodispers maghemit,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparçacıklarını yüksek sıcaklıkta (300 °C) termal parçalama metoduyla sentezlemişlerdir. Fe(CO)<sub>5</sub> 100 °C de octyl ether ve oleik asit karışımına eklenerek ısıtılmış ve kaynama sıcaklığında reaksiyon 1 saat sürdürülmüştür. Bu sırada portakal renkli çözelti siyah renk almıştır. Sonuçta elde edilen siyah çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NO eklenmiştir. Daha sonra karışım Ar atmosferi altında 130 °C ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta reaksiyon devam ettirilmiştir. Çözelti kahverengiye dönmüştür. Çözeltinin sıcaklığı yavaş yavaş arttırılmıştır ve kaynama sıcaklığında bir saat tutulmuştur. Çözeltinin rengi kahverengiden siyaha dönmüştür. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına soğutulmuş ve etil alkol eklenerek santrifüjlenerek nanoparçacıklar çöktürülmüştür. Elde edilen siyah tozu kolaylıkla

hekzan, toluen, oktan gibi hidrokarbon çözücülerde tekrar dispers edebilmişlerdir. Burada ilk önce demir nanoparçacıklarını elde etmişler daha sonra trimetilamine oksid eklenerek kontrollu bir şekilde oksidasyonu sağlanarak  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanokristallerini elde etmişlerdir. Deney sırasında parametreleri değiştirerek 4 ten 16 nm ye kadar değişen boyutlarda nanoparçacıklar elde etmişlerdir. Ayrıca monodispers 13 nm boyutunda  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanokristalleri Fe(CO)<sub>5</sub>'in oksidasyonu ile oleik asit ve trimetilamin oksid varlığında sentezlemişlerdir. Her iki yaklaşımla da monodispers demir oksit nanokristalleri elde edebilmişlerdir. Fakat ilk metodla parçacık boyut kontrolü ve tekrar üretilebilirlik daha iyi yapılmıştır. Deney şartlarını değiştirerek farklı boyutlarda nanoparçacıklar elde etmişlerdir. 1:1 ve 1:2 molar oranında Fe(CO)<sub>5</sub> ve oleik asit kullanıldığında sırasıyla 4 ve 7 nm boyutlarında parçacıklar elde etmişlerdir [12].

Başka bir çalışmada [13], demir oksit nanoparçacıklarını Fe(CO)<sub>5</sub>'in termal parçalanmasıyla ortamdaki oksijen varlığında sentezlemişlerdir. Fe(CO)<sub>5</sub>, octhyl ether ve oleik asit içeren 100 °C deki çözeltiye nitrojen akışı altında enjekte edilmiştir. Elde edilen bu karışım yavaş yavaş ısıtılmış ve kaynama sıcaklığında 2 saat karıştırılarak bekletilmiştir. Bu işlem sırasında portakal renkli karışım ilk önce renksiz olmuş ve daha sonra da koyu bir renk almıştır. Bu çözelti oda sıcaklığına soğutulmuş ve 80 °C de 14 saat havalandırılmıştır. Havalandırılmış demir oksit 2 saat karıştırılmıştır. Çözeltiye ethanol eklenmiş ve santrifüjlenerek nanoparçacıklar ayrılmıştır. Fe(CO)<sub>5</sub> ve oleik asit molar oranı 1:1, 1:2, 1:3 şeklinde değiştirilerek sırasıyla 5, 11 ve 19 nm boyutlarında parçacıklar elde etmişlerdir. Oleik asidin molar oranı üçe çıkarıldığında parçacık boyutu artmıştır. Bu molar oran üçten fazla olduğunda nanoparçacık miktarı azalmıştır. Havalandırmadan önce ve sonra nanoparçacık boyutunda kaydadeğer bir değişim gözlememişlerdir. XRD sonuçlarına göre 11 nm lik nanoparçacıklar için havalandırılmadan önce düşük kristallikte FeO ve maghemit durumunda parçacıklar havalandırıldıktan sonra ise yüksek kristallikte maghemitler oluşmuştur. Havalandırılmış 5 nm lik parçacıklarda ise maghemit fazı elde etmişlerdir. 19 nm lik XRD örneklerinde ise parçacıklar manyetit fazındadır. Havalandırılmış 11 nm lik parçacıklarda 300 K de koersivite ve kalıcı manyetizasyon değerleri fark edilebilir değildir ve parçacıklar süperparamanyetikdir. 20 K de ise Hc=400 Oe ve Mr = 13 emu/g dir ve

ferrimagnetiktir. 5 ve 19 nm lik parçacıklarda histerisis gözlememişlerdir. 2T ve 300 K de magnetizasyon 5, 11 ve 19 nm lik parçacıklar için sırasıyla 23, 42, 46 emu/g dır. Manyetizasyonun bulk değerleri maghemit için 73.5 emu/g , manyetit için ise 92 emu/g dır. Parçacıkların manyetizasyon değerlerindeki azalma surfaktanın kütlesi, yüzeydeki tabakanın varlığı, yüzeydeki surfaktanın diyamanyetik etkisinden kaynaklanmaktadır.

Diğer bir çalışmada [6] ise nanoparçacıkların oluşumunun Fe-oleat kompleksinin yapısal ve termal özelliklerine bağlılığını araştırmışlardır. Metal klorür ve sodyum-oleatın 70 °C de reaksiyonuyla metal-oleat kompleksi sentezlemişlerdir. FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O saf suda çözülmüş ve sodyum oleat, ethanol, saf su ve hekzan ile karıştırılmıştır. Bu çözelti 70 °C ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta argon gazı akışında 4 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandığında kırmızı kahverengi olan üst katman demir-oleat kompleksi içermektedir. Hekzan buharlaştırılır ve sonuçta elde edilen demir-oleat vakum fırınında 24 saat 30 °C yada 70 °C de kurutulmuştur. Oleik asit uzaklaştırılmak istendiğinde kurutmadan önce iki kez ethanol ve iki kez asetonla yıkanmıştır. Bu işlemden sonra elde edilen demir oleat akışkan bir halden katı hale geçmiştir. Yıkanarak ve yıkanmadan elde edilen demir-oleatın yüksek sıcaklıkta parçalanmasıyla nanoparçacıkları sentezlemişlerdir. Ve ayrıca nanoparçacıkları, çözücüleri, oleik asit konsantrasyonlarını ve çözeltinin kaynama sıcaklığında bekletilme sürelerini değiştirilerek sentezlemişlerdir.

**Tablo 2.3:** Nanoparçacıkların sentez şartları ve boyutları [6]

| Çözücünün Cinsi | Fe oleat Konsantrasyonu (mg/ml) | Oleik asit Konsantrasyonu (ml/ml) | Karıştırılma süresi (dk) | Nanoparçacık Boyutu (nm) | Nanoparçacıkların şekli |
|-----------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Docosane        | 0.2                             | 0.064                             | 3                        | 23.4                     | küresel                 |
| Docosane        | 0.3                             | 0.096                             | 3                        | 20.1                     | Küresel                 |
| Eicosane        | 0.2                             | 0.064                             | 30                       | 17.9                     | Küresel                 |
| Octadecane      | 0.2                             | 0.096                             | 60                       | 10.6                     | Küresel                 |
| Octadecane      | 0.2                             | 0.096                             | 30                       | 8.5                      | Küresel                 |
| Eicosane        | 0.3                             | 0.096                             | 30                       | 18.6                     | Kübik                   |
| Docosane        | 0.2                             | 0.224                             | 3                        | 19.5                     | Küresel                 |
| Docosane        | 0.2                             | 0.224                             | 3                        | 14-28(küre)              | Küresel,çubuk           |

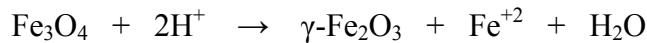
Termal parçalamaya yöntemiyle büyük miktarda ürün elde edilebilir. Ayrıca elde edilen nanoparçacıklar oldukça monodispersitler. Sentez şartları belirlendiğinde tekrar aynı özellikte parçacıklar elde edilebilir [1].

### 2.2.2 Ortak Çöktürme

Ortak çöktürme demir oksit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) sentezinde kolay ve kullanışlı bir yöntemdir. Uygun oranlarda karıştırılan  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları bazik ortamda (amonyak veya sodyumhidroksit çözeltisi) güçlü bir karıştırıcı altında çöktürülür.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklarının çökmesi için pH değeri 8 ile 14 arasında olmalıdır [1,4,9,14].  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkları için reaksiyon aşağıdaki şekilde yazılır:



Bu yöntemle elde edilen parçacıkların boyut, şekil ve bileşimi,  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  oranı, kullanılan tuz (klorür, sülfat, nitrat) pH, sıcaklık, baz tipi, iyonik şiddete bağlı olarak değişir. Oda sıcaklığında yada yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Sentez şartları belirlendiğinde, aynı nitelikte nanoparçacıklar tekrar elde edilebilir. 3-20 nm arasında parçacık elde etmek mümkündür. Manyetik nanoparçacıklar için manyetik doyum değerleri bulk değerinden (90 emu/g) düşük olarak 30-50 emu/g arasında değişir. Manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) kararlı değildir. Havayla yada asit ortamında kolayca okside olarak maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) dönüşürler.



Maghemit için oksidasyon büyük bir problem değildir. Bu yüzden, manyetit nanoparçacıkları kasıtlı olarak okside edilerek maghemit nanoparçacıklarına dönüştürülürler. Bu dönüşüm parçacıkların asit ortamında dispersiyonu ve ardından demir(III)nitrat eklenmesiyle yapılır [1,5]. Bu şekilde hazırlanan parçacıklar çözeltinin pH değerine bağlı olarak yüzey yüklerine sahiptirler. Bu yöntemin en

büyük avantajı büyük miktarda parçacık sentezlenebiliyor olmasıdır [5]. Ortak çöktürmeyle elde edilen nanoparçacıklar polidisperstirler. Bloklama sıcaklığı parçacık boyutuna bağlıdır. Geniş boyut dağılımı, geniş oranda bloklama sıcaklık dağılımına neden olur. Bu yüzden, parçacıklar pek çok uygulama alanı açısından ideal olmayan manyetik davranışlar sergilerler.

### 2.2.3 Mikroemülsiyon

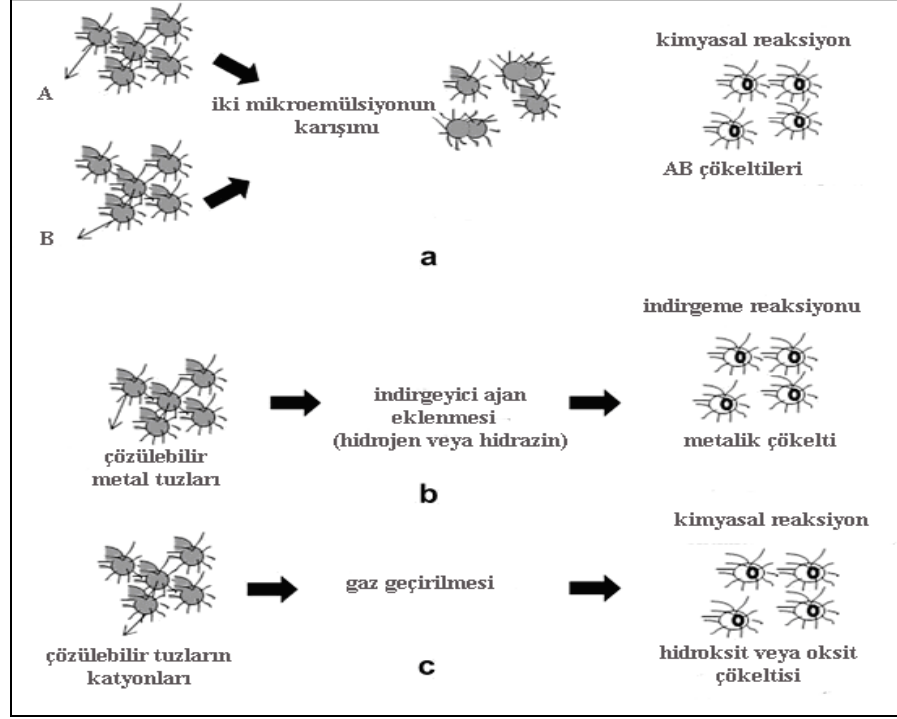
Mikroemülsiyonla, birbirine karışmayan iki sıvının kararlılığı sağlanır. Yağ fazında nanoboyutta su damlaları içeren, water-in-oil (w/o) mikroemülsiyonu demir oksit nanoparçacıkları elde etmek için sıkça kullanılan bir metottur. Sürfaktan kaplı su birikintisi, parçacıkların formasyonu için uygun ortamı oluşturur ve parçacıkların büyümelerini sınırlandırır. Manyetik nanoparçacıklar, su fazındaki  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  ve NaOH in çöktürme reaksiyonuyla kolayca elde edilir [1,15]. Parçacıklar miseller içinde büyütülür ve çözücü ekleyerek (aseton, etil alkol) çöktürülür. Mikroemülsiyon damlalarının boyutu su surfaktan oranıyla belirlenmesine rağmen, nanoparçacıkların boyutu reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonu ve surfaktan filmin esnekliğinden etkilenir.

Şekil 2.4'de görüldüğü gibi mikroemülsiyonla pek çok yolla nanoparçacık elde edilebilir. Bir metotta reactant A ve B iki özdeş w/o mikroemülsiyondaki sıvı fazda çözülür ve AB çökeltisi elde edilir. diğeri bir metodla nanoparçacıklar hidrazin gibi sıvı veya hidrojen gibi gaz indirgeme ajanlarının eklenmesiyle elde edilir. Diğeri bir metottaysa, oksit, hidroksit veya karbonat çökeltileri çözünmüş tuz katyonları içeren mikroemülsiyonundan  $O_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$  gazları geçirilmesiyle elde edilir. Water-in-oil mikroemülsiyonu demir oksit, metalik demir nanoparçacıkları, manyetik polimerik demir oksit nanoparçacıkları ve silika kaplı demir oksit nanoparçacıkları sentezinde kullanılır. Sentezde değişik surfaktantlar kullanılır: Bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT), sodyum dodecyl sülfat (SDS), cetyltrimethylammonium bromid (CTAB), polyvinylpyrrolidone (PVP), diethyl sulfosuccinate (DES) [2].

Bu yöntemle küresel, dikdörtgen ve küp şeklinde, neredeyse monodispers nanoparçacıklar elde edilebilir. Termal parçalama ve ortak çöktürme teknikleriyle



karşılaştırıldığında elde edilen nanoparçacık miktarı oldukça azdır. Büyük miktarda parçacık sentezi için çok miktarda çözücüye gerek vardır bu yüzden çok kullanılan bir yöntem değildir.



**Şekil 2.4:** İki mikroemülsiyon karışımı(a), indirgeyici ajan eklenmesi (b) ve gaz geçirilmesi (c) ile sentezlenen nanoparçacıkların şematik gösterimi [2].

#### 2.2.4 Hidrotermal Sentez

Sistem, hidrotermal şartlar altında farklı reaksiyon sıcaklıklarında metal linoleat (katı), sıvı fazda etanol-linoleik asit ve su etanol karışımından oluşur. Bu yöntemle monodispers 9 nm  $Fe_3O_4$  ve 12 nm  $CoFe_2O_4$  nanoparçacıkları elde edilmiştir. Ayrıca monodispers, hidrofilik, tek kristal ferrit mikroküreleri elde edilmiştir.  $FeCl_3$ , etilen glikol, sodyum asetat ve polietilen glikol iyice karıştırılarak basınçlı kaplara konur ve reaksiyon  $200\text{ }^{\circ}C$  de 8-72 saat arasında gerçekleştirilir. Bu yöntemle 200-800 nm arasında monodispers nanoparçacıklar elde edilir [1,16]. Bu yöntemde kullanılan etilen glikol yüksek kaynama noktalı indirgeyici ajan, sodyum

asetat parçacıkların bir araya gelerek büyümelerini engelleyen elektrostatik stabilizör, polietilen glikol da parçacıkların büyümelerini engelleyici surfaktan olarak görev yapar. Sodyum asetat ise nanoparçacıkların etrafını yükleyerek elektrostatik itme sağlar ve parçacıkların birleşmelerini engelleyici olarak görev yapar. Hidrotermal sentez manyetik nanoparçacık sentezinde az kullanılan bir yöntem olmasına rağmen yüksek kalitede nanoparçacık eldesine olanak verir. Ortak çöktürme ve termal parçalama çok çalışılan yöntemlerdir ve bol miktarda nanoparçacık sentezlenebilmektedir [1]. Bu metodların avantajları ve dezavantajları Tablo 2.4’de verilmiştir.

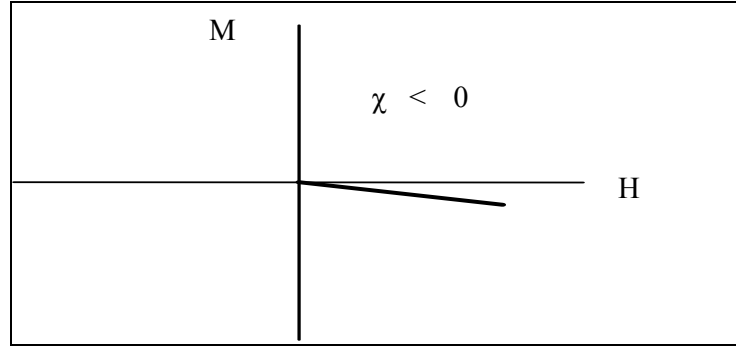
**Tablo 2.4** Nanoparçacık eldesinde yaygın olarak kullanılan metodların avantajları ve dezavantajları [1].

| <i>Metodlar</i>           | <i>Sentez</i>                      | <i>Reaksiyon sıcaklığı (°C)</i> | <i>Reaksiyon periyodu</i> | <i>Çözücü</i>         | <i>Yüzek aktif ajan</i>                                     | <i>Boyut dağılımı</i> | <i>Yüzey kontrol</i> | <i>Ürün miktarı</i> |
|---------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------|---|-----------------------|----------------------|---------------------|
| <i>Ortak Çöktürme</i>     | <i>Basit, çevre şartlarında</i>    | <i>20-90</i>                    | <i>dakikalar</i>          | <i>Su</i>             | <i>Gerekli Reaksiyon esnasında yada reaksiyon dan sonra</i> | <i>farklı</i>         | <i>İyi değil</i>     | <i>Yüksek</i>       |
| <i>Termal parçalama</i>   | <i>Komplike, inert atmosferde</i>  | <i>100-320</i>                  | <i>Saatler, günler</i>    | <i>Organik Çözücü</i> | <i>Gerekli Reaksiyon esnasında</i>                          | <i>Aynı</i>           | <i>Çok iyi</i>       | <i>Yüksek</i>       |
| <i>Mikroemülsiyon</i>     | <i>Komplike, Çevre şartlarında</i> | <i>20-50</i>                    | <i>saatler</i>            | <i>Organik çözücü</i> | <i>Gerekli Reaksiyon esnasında</i>                          | <i>farklı</i>         | <i>iyi</i>           | <i>Düşük</i>        |
| <i>Hidrotermal sentez</i> | <i>Basit, yüksek basınçta</i>      | <i>220</i>                      | <i>Saatler, günler</i>    | <i>Su ethanol</i>     | <i>Gerekli Reaksiyon esnasında</i>                          | <i>Aynı</i>           | <i>Çok iyi</i>       | <i>orta</i>         |

### 2.3 Diyamanyetizma

Diyamanyetizma Şekil 2.5’de görüldüğü gibi, bir “negatif alınganlık” ile karakterize edilir ve bu büyüklük sıcaklıktan bağımsızdır. Diyamanyetik bir maddeye

dış manyetik alan (H) uygulandığında alana ters yönde küçük manyetizasyon (M) elde edilir. Bu diyamanyetik maddelerin bir mıknatıs tarafından zayıfça itilmesine neden olur.



**Şekil 2.5:** Diyamanyetik maddelere dış manyetik alan uygulandığında manyetizasyondaki değişim.

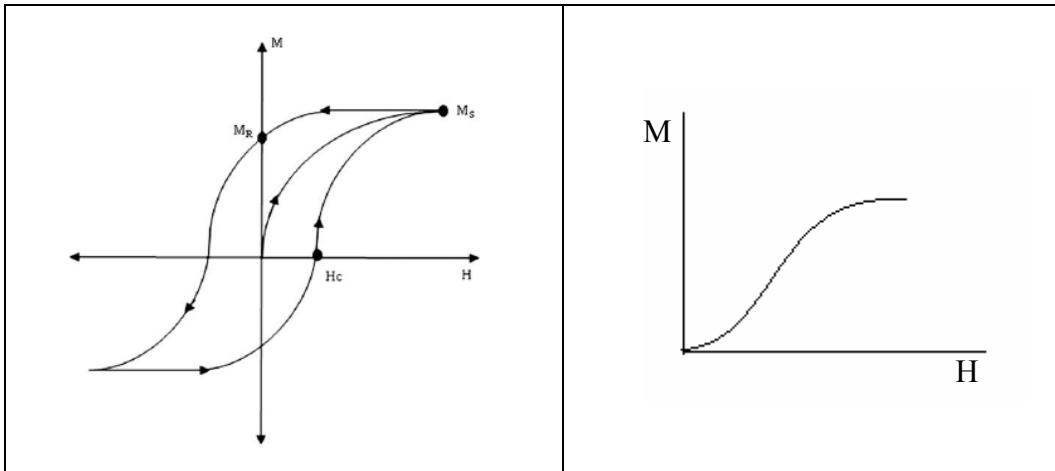
Diyamanyetik maddelerde sürekli manyetik momentlere sahip atomlar yoktur. Uygulanan manyetik alan elektronların orbital hareketlerinde değişiklik yaratır ve manyetik alana antiparalel küçük bir manyetizasyon elde edilir. Her maddede diyamanyetik etki olmakla birlikte diyamanyetizma paramanyetizmaya kıyasla küçük değerde olduğu için, bu etkiyi doğrudan manyetik olmayan maddelerde gözlemleyebiliriz. Diyamanyetik maddelere örnek olarak quartz, SiO<sub>2</sub> minerali verilebilir [17,18].

## 2.4 Ferromanyetizma

Ferromanyetik maddelerde, atomlar sürekli manyetik momentlere sahiptirler. Ferromanyetik maddelerdeki dipollerin asıl kaynağı elektron spinleridir. Paramanyetizmadan farklı olarak bu spinler arasında etkileşimler söz konusudur ve bu etkileşim de spinlerin birbirlerine paralel olarak dizilmelerine sebep olur. Bu yüzden de ferromanyetik madde enerjilerini minimize edecek şekilde domainlere ayrılır. Kararlı bir yapıda boyutları 10<sup>-5</sup> cm düzeyinde domainler vardır. Her bir domain farklı mıknatıslanma yönüne sahiptir bu yüzden de net manyetizasyon değeri

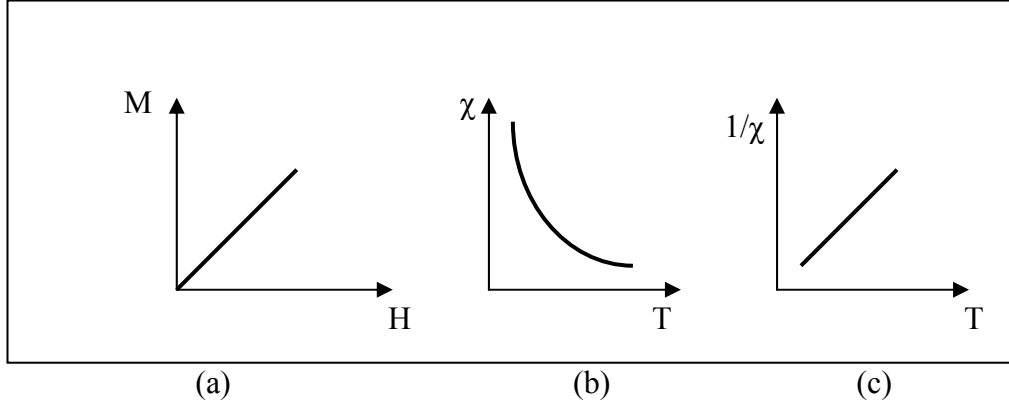
sıfırdır. Domainler birbirlerinden domain duvarlarıyla ayrılırlar. Dışarıdan manyetik alan uygulandığında domainler manyetik alan yönünde sıralanırlar. Paramagnetik maddelerden farklı olarak manyetik alan kaldırıldığında momentler aynı yönde yönlenmeye devam ederler. Yani ferromanyetik maddelerde manyetizasyon kalıcıdır. Ferromanyetik maddelerde mıknatıslanma değeri çok büyüktür. Mıknatıslanma şiddeti sadece uygulanan manyetik alana değil, numunenin önceki durumuna ve içinde bulunduğu koşullara da bağlı olarak değişir. Ferromanyetik maddeler çok yüksek sıcaklıklarda ısıtılmaları durumunda paralel dizilmiş manyetik momentler bozulur ve Curie sıcaklığında madde paramanyetik özellik gösterecek şekilde yapı değiştirir.

Mıknatıslanma için gerekli manyetik alan uygulandığında domain çeperleri domainlerin büyümesine katkıda bulunacak şekilde hareket ederler. Bu durumda domainlerin mıknatıslanma yönü aşağı yukarı manyetik alan yönünde olacaktır. Eğer alan şiddeti arttırılırsa mıknatıslanmanın yönü, alan ile tamamen aynı yönde olacak şekilde düzenlenir. Bütün dipoller sıralandıktan sonra  $M$  mıknatıslanma değeri sabit bir değere ulaşarak doyuma gider.  $H$  manyetik alınının şiddetini azalttığımız zaman  $M$  mıknatıslanma şiddeti de azalacaktır. ancak bu durumda eğri farklı bir yol izleyecektir.  $H$  değeri sıfır değerine düşürüldüğü zaman, mıknatıslanma şiddeti  $M$  nin sıfırlanmadığı görülür. Şekil 2.6' da görüldüğü gibi manyetik alanın yönünü ve şiddetini değiştirerek kapalı bir döngü elde edilmiş olur [17,18].



**Şekil 2.6:** Ferromanyetik bir madde için (a) histeris eğrisi, (b) mıknatıslanma eğrisi.

## 2.5 Paramanyetizma



**Şekil 2.7:** Paramanyetik maddelere dış manyetik alan uygulandığında manyetizasyondaki değişimi (a), sıcaklığa bağlı alınganlığın (b) ve ters alınganlığın(c) değişimini gösteren grafikler.

Paramagnetik maddeler pozitif değerli ve küçük bir magnetik alınganlığa sahiptirler. ( $0 < \chi < 1$ ) Söz konusu alınganlık dış magnetik alan etkisi altında sıralanabilecek serbestlikteki daimi magnetik momentlerin varlığından kaynaklanır. Bu atomik manyetik momentler kuantize olmuşlardır ve en küçük birimi Bohr manyetonudur.

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 0,927 \times 10^{-20} \text{ emu } (=9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2). \quad (2.7)$$

Geçiş metalleri 3d orbitalleri sayesinde manyetik momentlere sahiptir. Oda sıcaklığında dış manyetik alanın yokluğunda katı maddede ısıl titreşimler dipollerin gelişigüzel sıralanmalarına neden olur ve net manyetizasyon değeri sıfırdır. Dış manyetik alan uygulandığında dipoller manyetik alan yönünde sıralanırlar. Şayet uygulanan manyetik alan büyükse hemen hemen bütün dipoller sıralanır bu durumda birim hacme düşen net magnetik moment (yani mıknatıslanma şiddeti) de bu durumda büyük değerli olur.

M, H la lineer olarak değişim gösterir. Diyamanyetik maddelerde olduğu gibi, manyetik alan kaldırıldığında manyetizasyon sıfırlanır. Paramanyetik minerallere örnek olarak, fayalite,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , verilebilir.

Langevin Teorisi paramanyetizmayı daha iyi anlamamızı sağlar. Manyetik alan uygulandığında manyetik momentler alan boyunca sıralanır ve etkileşme enerjisi,

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta \quad (2.8)$$

$\theta$ ,  $\mu$  ve  $H$  arasındaki açıdır. Makroskopik sistemde toplam moment,  $\mu$ , birim hacim başına atom sayısı  $N$ , ve düzenlenme derecesi ile orantılıdır.

$$M = N\mu \langle \cos \theta \rangle \quad (2.9)$$

$T$  sıcaklığında termal dengede olan bir sistemde, olasılık Boltzmann dağılımıyla verilir,

$$p(U) = e^{-U/kT} \quad (2.10)$$

eşitlik (2.10)' da  $k$  Boltzman sabitidir.,  $k=1.38 \times 10^{-16}$  erg  $K^{-1}$

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int \cos \theta e^{-U/kT} d\Omega}{\int e^{-U/kT} d\Omega} \quad (2.11)$$

0 dan  $\pi$ 'ye, integral alındığında

$$M = N\mu L(x) \quad (2.12)$$

$$L(x) = \cot x - x^{-1} \quad (2.13)$$

$$x = \mu H / kT \quad (2.14)$$

Eşitlik 2.13 Langevin fonksiyonudur. Eşitlik 2.14'deki  $x$  parametresi düzenlenme enerjisi ile termal enerjinin oranıdır. Küçük  $x$  değerinde,

$$L(x) \approx x/3 \quad (2.15)$$

bu durumda magnetizasyon;

$$M \approx \frac{N\mu^2 H}{3kT} = \frac{C}{T} H \quad (2.16)$$

Manyetizasyon sıcaklıkla ters orantılıdır. Bu Curie yasası olarak bilinir ve C aşağıdaki gibi sabitidir.

$$C = \frac{N\mu^2}{3k} \quad (2.17)$$

Pierre curie, [17,18] deneysel olarak bazı koşullar altında, paramanyetik bir maddenin mıknatıslanmasının manyetik alanla doğru, mutlak sıcaklıkla ters orantılı olduğunu buldu. H=0 olduğunda mıknatıslanma sıfırdır. Bu durumda dipoller rastgele sıralanmışlardır. Mıknatıslanma artalan alan ve azalan sıcaklıkla artmaktadır. Yüksek alanlarda veya çok düşük sıcaklıklarda mıknatıslanma doyum değerine yaklaşır. Bu durumda, tüm manyetik dipol momentler uygulanan alan yönünde sıralanmışlardır [17,18,19].

Büyük x değerinde,  $L(x) \rightarrow 1$ , ve bütün momentler sıralanmıştır. Buna aşağıdaki gibi doyum manyetizasyonu denir[19].

$$M_s = N\mu \quad (2.18)$$

## 2. 6 Manyetik Anizotropi

Bazı durumlarda materyaldeki alinganlık yöne bağlı olarak değişir. Bu manyetik anizotropi olarak adlandırılır. Parçacık başına magnetik anizotropi enerjisi manyetik momenlerin belli bir yönde sıralanmasından sorumludur ve  $E(\theta)=K_{\text{eff}}V\sin^2\theta$  şeklinde ifade edilir.  $K_{\text{eff}}$  anizotropi sabiti,  $\theta$  manyetizasyon ve kolay eksen arasındaki açıdır. Anizotropinin iki önemli sebebi vardır.

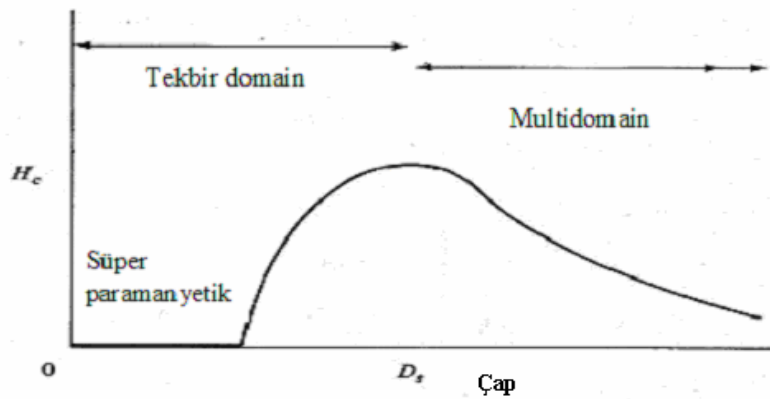
Magnetokristal anizotropi ve şekil anizotropisi. Kristal anizotropide bazı yönelimlerde  $M_s$  elde etmek kolaydır. Örneğin demir tek kristalinde [100] yöneliminde  $M_s$  yi elde etmek oldukça kolaydır. [111] yönelimi ise oldukça zordur ve [100] yönelimi kolay eksen olarak adlandırılır. [111] yöneliminde alınganlık daha küçüktür. Yüzey anizotropisinde ise manyetizasyon yüzeye bağlı olarak değişir örneğin, küresel olmayan parçacıklarda metaryalin uzun kenarı boyunca manyetizasyonu daha kolaydır [19].

## 2.7 Süperparamanyetizma

Bulk materyalde manyetik özellikleri tanımlayan anahtar parametreler, koersivite ( $H_c$ ), alınganlık ( $\chi$ ) kristal yapı, magnetik anizotropi enerjisi ve boşluk ve kusurların kompozisyonudur. Eğer boyut nano skalasına kadar küçülürse iki önemli parametre etkilidir. Bunlar boyut ve yüzeydir.

Küçük ferromagnetik parçacıklarda süperparamanyetikliğe geçişte iki önemli durum söz konusudur [1]:

- Ferromanyetik parçacıkların boyut değerleri belli bir limitin altına düştüğünde domain duvarları ortadan kalkar ve parçacık tek bir domain olarak kalır.



Şekil 2.7: Parçacıkların çapına bağlı koersivite değerleri.  $D_s$  : Tek domain boyutu.  $H_c$ : Koersivite [3].



büyük manyetik parçacıklar, multidomain yapıdadırlar ve bu domain yapıları domain duvarlarıyla birbirlerinden ayrılırlar. Domain duvarları magnetostatik enerji( $\Delta E_{MS}$ ) ve domain duvar enerjisinin ( $\Delta E_{dw}$ ) dengesiyle yapılırlar. Eğer parçacık boyutu azalır, belli bir değerin altına ( $D_c$ ) geldiğinde tek domain haline gelir. Bu kritik çap maddeye bağlı olarak değişir ve anizotropi enerjilerinin dağılımından etkilenir.,  $\Delta E_{MS} = \Delta E_{dw}$  olduğunda parçacık tek domain haline geçer ve küresel parçacıklarda kritik çap,  $D_c$ , aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$D_c \approx 18 \frac{\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M_s^2} \quad (2.19)$$

A: Etkileşim sabiti,  $K_{eff}$ : Anizotropi sabiti,  $\mu_0$ : Boşluğun geçirgenliği,  $M_s$ : Doyum manyetizasyonudur. Küresel ve etkileşme halinde olmayan parçacıklar için  $D_c$  değerleri Tablo 2.5’de verilmiştir.

Tek domaine sahip parçacıklarda domain içinde bütün sipinler aynı yönde sıralanmışlardır. Dış manyetik alan uygulandığında hareket ettirecek domain duvarları yoktur. Bu da parçacıklarda yüksek koersivite değerlerine neden olur. Çünkü manyetik alan uygulayarak domain duvarlarını yönlendirmek daha kolaydır. Tek domain durumunda parçacık boyutu arttıkça koersivite de artar.

$$H_c = 2K_U / M_s \left[ 1 - 5(kT / K_U V)^{1/2} \right] \quad (2.20)$$

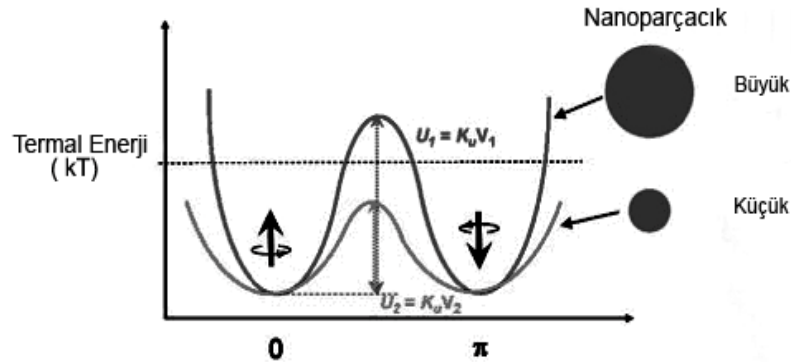
$M_s$ , doyum manyetizasyonudur. Ayrıca yüksek koersivitenin diğer bir sebebi de yüzey anizotropisidir.

**Tablo 2.5:** Küresel parçacıklar için tek domain sınır boyutu [1].

| Materyal                                 | $D_c$ (nm) |
|--|------------|
| Fe                                       | 14         |
| Co                                       | 70         |
| Ni                                       | 55         |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>           | 128        |
| $\Gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 166        |

- İkinci durum ise yeterince küçük parçacıklarda termal enerji atomik manyetik momentleri rastgele yönlendirir ve parçacık süperparamanyetik hale gelir.

Tek bir parçacığı ele aldığımızda parçacık başına manyetik anizotropi enerjisi manyetik momentleri belli bir yönde sıralar. Spin-up durumundan spin-down durumuna manyetik anizotropi enerji bariyeri, manyetik anizotropi sabiti ve hacimle orantılıdır. Şekil 2.8’de görüldüğü gibi parçacık boyutu küçüldüğünde, KV azalır ve termal enerji  $kT$  spinleri rastgele yönlendirebilir.  $kT > K_{eff}V$  olduğunda parçacığın manyetizasyon değeri sıfır olur ve parçacık süperparamanyetik hale gelir. Bu durumda kalıcı manyetizasyon ve koersivite değerleri sıfırdır ve histerisis eğrisi göstermezler. Böylece paramagnetik maddelere göre daha yüksek manyetizasyon değeri elde edilebilir.



**Şekil 2.8:** Manyetik nanoparçacıkların ferromanyetizmadan süperparamanyetizmaya geçişlerindeki enerji diyagramı [3].

Ferromanyetizmadan süperparamanyetizmaya geçiş sıcaklığı Blocking sıcaklığıdır ve  $T_B = K_U V / 25K$  şeklinde tanımlanır. Bu sıcaklık parçacık hacmine bağlıdır. Örneğin,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparçacıkları 55 nm de 300 K de ferrimagnetik özellik gösterir ve koersivite değeri 52 Oe dir. Fakat 12 nm boyutundaki parçacıklar süperparamanyetik özellik gösterir.

### 3. DENEYSEL TEKNİKLER

Bu çalışmada, ilk olarak demir- oleat kompleksi farklı iki yolla sentezlenmiş ve Termal Parçalama yöntemiyle parçalanarak monodispers manyetik nanoparçacıklar sentezlenmiş. Demir-oleat kompleksinin yapısal analizi kızılötesi spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) ve kimyasal analizi termogravimetrik analiz (Thermogravimetric Analysis, TGA) kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen manyetit nanoparçacıklarının yapısal analizi x-ışınları difraksiyonu (X-ray Diffraction, XRD), kimyasal analizi TGA, manyetik analizi, titreşimli numune magnetometresi (Vibrating Sample Magnetometer, VSM), boyut analizi, geçirmeli elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscopy, TEM) kullanılarak yapılmıştır. Bu bölümde analizlerde kullanılan cihazlar anlatılmaktadır.

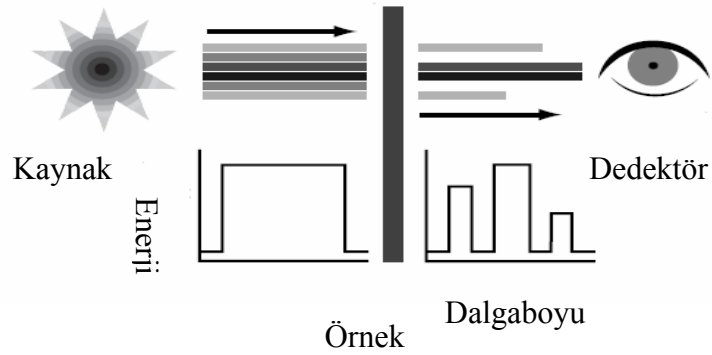
#### 3.1 Materyaller

Metanol(%99.9), hekzan(%95) ve demir tozu, Fe(III)klorür(%99) demir-oleat sentezinde kullanılmak üzere, kloroform(%99) parçacıkların çözeltilerinin hazırlanması için Merck'den temin edilmiştir. Oleik asit(%99) demir oleat sentezinde kullanılmak üzere Sigma-Aldrich'den alınmıştır. Nanoparçacık sentezinde kullanılmak üzere 1-Hekzadeken (%92) Aldrichden, trietilen glycol monobutyl ether (%70) Flukadan temin edilmiştir. Parçacıkların çöktürülmesinde kullanılan aseton (%99) Merck den temin edilmiştir.

#### 3.2 Kızılötesi Spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopisinde(FT-IR), infrared radyasyonu, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga arasındaki bölgeyi kapsar. Organik kimyada  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  arasında IR spektrumu bütün moleküler için karakteristiktir.

Aynı gruplar, molekülün kalan yapısına aldırılmayarak aynı frekansta veya band aralığında pik veririler. Genelleştirilmiş grup frekanslarıyla, kimyada yapısal incelemeler yapılarak molekül hakkında yapısal bilgiler elde edilebilir. FT-IR'ın şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



**Şekil 3.1:** FT-IR'ın şematik gösterimi.

Frekans  $100 \text{ cm}^{-1}$  den daha az olan IR radyasyonu emilir ve organik molekül tarafından moleküler rotasyon enerjisine dönüştürülür. Bu absorpsiyon kuantumlanmıştır bu yüzden moleküler rotasyon spektrumları kesik çizgilerdir.  $10000-100 \text{ cm}^{-1}$  aralığında absorblanan IR radyasyonu organik molekülde moleküler titreşim enerjisine dönüştürülür. Bu absorpsiyon da kuantumlanmıştır fakat titreşim frekansı çizgilerden ziyade bandlar gözlenir. Çünkü tek bir titreşim enerjisindeki değişime, rotasyon enerji değişimleri de eşlik eder. Rotasyon-titreşim bandları  $4000$  ve  $400 \text{ cm}^{-1}$  arasında meydana gelir. Absorpsiyonun frekansı veya dalgaboyu atomların kütlelerine, bağ kuvvet sabitine, atomun geometrisine bağlı olarak değişir. Band pozisyonu wavenumbers ( $\nu$ ) olarak verilir. Birimi  $\text{cm}^{-1}$  dir, dalgaboyuyla orantılıdır. Bu oran,  $\text{cm}^{-1} = 10^4/\lambda = 10^4/\mu\text{m}$  şeklinde tanımlanır [20,21].

İki çeşit moleküler titreşim vardır; stretching ve bending. Stretching titreşimi, bağ boyunca oluşan ritmik hareketlerdir, atomlararası mesafenin artarak azalmasıyla oluşur. Bending titreşimi ise bağlar arası açılarının değişmesiyle oluşur. Atomların

hareketi söz konusu değildir. Sadece bu titreşimler, moleküldeki dipol momentlerde ritmik değişimlere neden olur ve IR de gözlenir.

Stretching frekansları Hook's kanununa [20,21] göre belirlenebilir. Kanuna göre, iki atom ve onlar arasındaki bağ harmonik osilatör gibi davranır. Aşağıdaki eşitlik Hook kanunundan elde edilmiştir.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[ \frac{f}{(M_x M_y)/(M_x + M_y)} \right]^{1/2} \quad (3.1)$$

$\nu$  = titreşim frekansı ( $\text{cm}^{-1}$ )

$c$  = ışık hızı ( $\text{cm/s}$ )

$F$  = bağın kuvvet sabiti ( $\text{dyne/cm}$ )

$M_x$  = x atomunun kütlesi ( $\text{g}$ )

$M_y$  = y atomunun kütlesi

$f$ 'nin değeri tekli bağ için yaklaşıklık olarak  $5 \times 10^5$   $\text{dyne/cm}$  ve ikili ve üçlü bağlar için yaklaşıklık olarak bu değerin iki ve üç katına eşittir. Stretching frekansında hesaplanan absorpsiyon bölgeleri aşağıdaki bağlar için verilmiştir[20].

| <b><u>Bağ yapıları</u></b> | <b><u>Absorpsiyon Bölgesi(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</u></b> |
|----------------------------|--|
| C-C, C-O, C-N              | 1300-800   |
| C=C, C=O, C=N, N=O         | 1900-1500  |
| C≡C, C≡N                   | 2300-2000  |
| C-H, O-H, N-H              | 3800-2700  |

### 3.3 Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik Analiz (TGA), maddenin ağırlığındaki büyüklük ve oran değişimini, sıcaklık yada zamanın fonksiyonu olarak ölçer. Ölçümler, öncelikle  $1000^\circ\text{C}$  ye kadar, meteryalin bileşiminin ve termal kararlılığının önceden

belirlenmesinde kullanılır. Ölçümler, hava veya inert (Helyum, Argon veya Azot gazı) atmosferde sürdürülür.

Bu teknikle meteryal, aşağıda belirtildiği gibi, parçalanma, oksidasyon veya kurutma nedeniyle kütle artışı veya azalmasıyla karakterize edilebilir.

### **Kütle değişim mekanizması**

Kütle kaybı

- Parçalama : kimyasal bağların kırılması.
- Buharlaşma
- Örneğin atmosferle etkileşimi
- Desorpsiyon

Kütle artışı

- Oksidasyon : örneğin atmosferde okside olması
- Absorbsiyon

TGA ile, meteryalin termal kararlılığı, oksidatif kararlılığı, sistemin bileşimi, meteryalin parçalanma kinetiği belirlenebilir.

Ölçümler Perkin Emler, Diamond TG/DTA marka TGA ile alınmıştır.

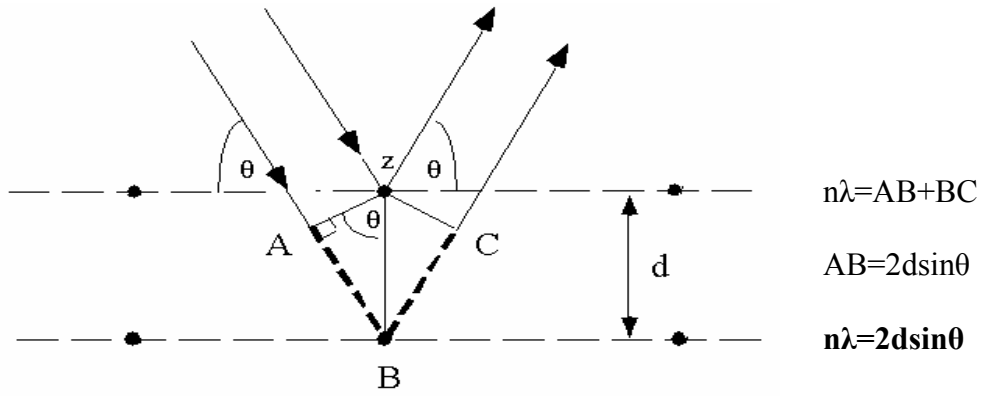
### **3. 4 X-Işınları Kırınımı**

Üç boyutlu amorf olmayan yapılar (ör: mineraller), kendini tekrar eden yüzeylerden oluşurlar. X-ışınları bu yüzeylere etki ettiklerinde, ışının bir kısmı yüzeyden geçer, bir kısmı yüzey tarafından absorblanır, bir kısmı kırılıp yansır ve dağılır, bir kısmı da difraksiyona uğrar. X-ışınları kristalde birim hücrelerin hangi atomlardan oluştuğuna ve bu atomların nasıl düzenlendiğine bağlı olarak her bir mineralde farklı bir şekilde difraksiyona uğrar. Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de şematik gösterimler verilmiştir.

X-ışınları difraktometresinde (XRD), x-ışınları vakum altında kapalı bir tüpte üretilir. X-ışınları örneğe çarptığında ve difraksiyona uğradığında Bragg Yasası kullanılarak yüzeyler arası mesafeler ölçülür.

Bragg denklemi;

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.2)$$

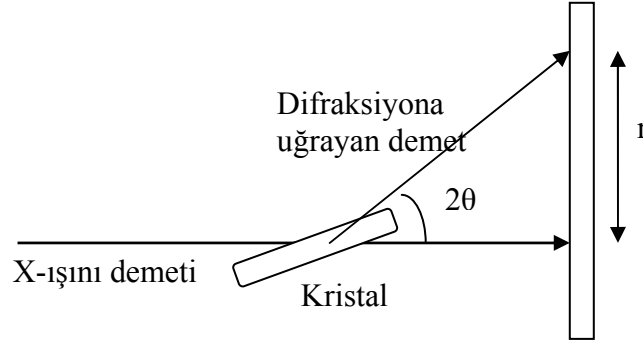


Şekil 3.2: Kristal düzlemden yansıyan X-ışınları.

Denklem 3.2’de,  $n$  tamsayı,  $d$  yüzeyler arası mesafe,  $\theta$  düzlemle ışınlar arasındaki açı,  $\lambda$  gelen x-ışınının dalga boyudur.  $\lambda$  bilindiğinde ve  $\theta$  ölçüldüğünde  $d$  hesaplanabilir ve bu ölçümler her bir örnek için karakteristiktir.

XRD analizi,

- Atom dizileri arasındaki yüzeylerin hesaplanmasında
- Tekbir kristaldeki yönelimin belirlenmesinde
- Bilinmeyen bir materyalin kristal yapısının belirlenmesinde
- Küçük kristal bölgelerin boyut ve yüzeylerinin ölçülmesinde kullanılır.



**Şekil 3.3:** X-ışınları difraksiyonu.

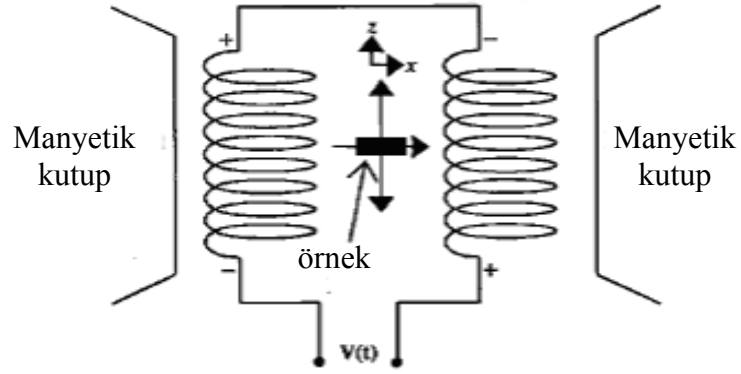
Nanoparçacıkların XRD ölçümleri, Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinde bulunan Philips Analytical marka XRD cihazıyla yapılmıştır.

### 3.5 Titreşimli Numune Magnetometresi

Titreşimli numune manyetometresi (VSM), Faradayın indüksiyon yasasına göre çalışır. VSM, manyetik materyalin, manyetik davranışlarını ölçmek için kullanılır. VSM de ilk önce çalışılacak örnek sabit manyetik alan içine yerleştirilir. Eğer örnek manyetikse, sabit manyetik alan, manyetik domainleri yada sipinleri düzenler ve örnek manyetize olur. Örnekteki manyetik dipol momentler, örnek etrafında manyetik alan yaratırlar. Örnek aşağı yukarı hareket ettirilerek titreştirilir ve manyetik alan zamanın bir fonksiyonu olarak değişir. Değişen manyetik alan Faraday kanununa göre bobinlerde bir akım indükler. Akım numunenin manyetizasyonu ile orantılıdır.

İndüksiyon akımı amplifikatör tarafından yükseltilir. Sabit manyetik alan verilen oranlarda değiştirilir ve manyetik alana bağlı manyetizasyon grafiği çizilir. VSM'in şematik gösterimi Şekil 3.4'de verilmiştir.





**Şekil 3.4:** VSM'in çalışma prensibini ifade eden şematik gösterimi.

Bu çalışmada, ölçüm için kullanılan elektromagnet  $\pm 2.25$  T manyetik alan aralığında çalışabilmektedir. Numune titreştiricisinin titreşim frekansı 75 Hz dir.

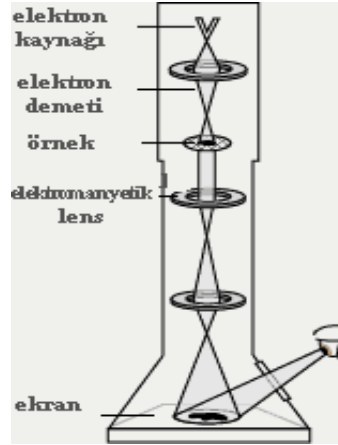
Nanoparçacıkların manyetik ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinde bulunan ADE EV9 Model VSM ile yapılmıştır. Kullanılan cihazın resmi Şekil 3.5'de verilmiştir.



**Şekil 3.5:** VSM cihazı.

### 3.6 Geçirmeli Elektron Mikroskobu

Geçirmeli Elektron mikroskobu (TEM), ışık mikroskopuyla aynı prensipte çalışır fakat ışık yerine elektronlar kullanılır. Şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir. Işık mikroskopuyla görebildiklerimiz ışığın dalga boyuyla sınırlıdır. TEM'de kısa dalga boylu elektronlar kullanılır ve böylece ışık mikroskopuna kıyasla daha iyi çözünürlükte görüntü elde edilir. TEM ile birkaç angstrom ( $10^{-10}$  m) büyüklüğünde cisimler görülebilir. Hücre içindeki küçük detaylar veya atomik boyuttaki meteryallerin görüntüleri elde edilebilir. Bu yüzden medikal, biyoloji ve malzeme biliminde sıkça kullanılan bir cihazdır.



Şekil 3.6: TEM' in şematik gösterimi.

Elektron kaynağından elektronlar saçılır vakumda hareket ederler. Elektromanyetik lenslerle odaklanarak oldukça ince bir ışık demeti örneğe yönlendirilir. Mikroskobun altında floresan ekranda görüntü oluşur [20].

TEM görüntüleri, 200 kV lik voltajda, Tecnai G2 F30 marka HRTEM kullanılarak alınmıştır.

## **4. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Bu bölümde bu çalışma geliştirilen solvotermal ve klasik yöntemle [11] elde edilen demir oleatların ve bu oleatlardan, farklı çözücüler içinde sentezlenen nanoparçacıkların analiz sonuçları verilmiştir.

### **4.1 Termal Parçalama Yöntemiyle Manyetik Nanoparçacık Sentezi**

Süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıklarının sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Öncelikle demir oleat öncül maddesi, geliştirilen solvotermal ve klasik teknikle [11] sentezlenmiş ve daha sonra yüksek kaynama noktalı çözücülerde kaynatılarak manyetik nanoparçacıklar elde edilmiştir. Bu nedenle her iki aşamada yapılan analizler ayrı ayrı incelenmiştir.

#### **4.1.1 Demir-oleat sentezi**

Literatürde [1,8,9] demir-oleat kompleksi demir (III) tuzu ve sodyum oleatın reaksiyonuyla uygun çözücü ortamları sağlanarak elde edilir. Bu çalışmada ise demir oleat sentezi bilinen bu yöntemin yanı sıra bu çalışma ile geliştirilen solvotermal teknikle demir tozu ve oleik asitin hekzan içinde kapalı kaplarda ısıtılması (solvotermal) şeklinde de elde edilmiştir. Bu geliştirilen yeni yöntemin avantajı daha az kimyasal reaktif ve çözücü kullanıldığından oldukça ekonomik olmasıdır. Ayrıca diğer yöntemle göre daha basittir. Klasik yöntemle yapılan sentezde ise aşırı çözücü kullanılmasına rağmen daha fazla ürün alınabilmektedir.

#### 4.1.1.1 Solvotermal Yöntem Kullanılarak Demir Oleat Sentezi

Yeni yöntemde; 0.1 g demir tozu, çeşitli miktarlarda oleik asit ve hekzanla karıştırıldı ve Şekil 4.1’de gösterilen basınçlı kaplara koyuldu. Basınçlı kaplar 200 °C’ye ayarlanmış etüvde belirli zamanlarda bekletildi. Bu aşamadaki sentez şartları Tablo 4.1’de özetlenmiştir. Daha sonra, elde edilen ürün bir behere alındı. Reaksiyon sonunda tepkimeye girmemiş demir tozları beherin altına koyulan bir mıknatıs yardımıyla, bir gece bekletilerek ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen demir-oleatın literatürle [6] uyumlu olarak kırmızı-siyah oldukça yoğun bir sıvı görünümüne sahip olduğu görüldü. Demir oleat, açık havada bekletilerek hekzan çözücüsü buharlaştırıldı ve tartılarak nanoparçacık sentezinde kullanıldı. Bazı deneylerde ise reaksiyona girmemiş oleik asiti uzaklaştırmak için demir-oleat kompleksi, üç kez etil alkol ve üç kez de asetonla yıkandı. Yoğun bir sıvı olan demir oleatın katılaştığı görüldü. Yıkandıktan sonra nanoparçacık sentezinde kullanıldı. Böylece yıkama işleminin demir oleat yapısı üzerindeki etkisi de incelenmiş oldu.



**Şekil 4.1** Demir-oleat öncül maddesinin sentezinde kullanılan basınca dayanıklı çelik kap.

**Tablo 4.1** Solvotermal olarak elde edilen demir-oleatın sentez şartları.

| Numune         | t / saat | m <sub>Oleik asit</sub> /g | V <sub>Hekzan</sub> /ml |
|----------------|----------|----------------------------|-------------------------|
| <b>Feol-1*</b> | 6        | 0.5                        | 10                      |
| <b>Feol-2*</b> | 6        | 1.0                        | 10                      |
| <b>Feol-3*</b> | 6        | 1.5                        | 10                      |
| <b>Feol-4*</b> | 6        | 2.0                        | 10                      |
| <b>Feol-5</b>  | 6        | 2.0                        | 10                      |
| <b>Feol-6</b>  | 6        | 1.0                        | 20                      |
| <b>Feol-7</b>  | 6        | 2.0                        | 20                      |
| <b>Feol-8</b>  | 6        | 3.0                        | 20                      |
| <b>Feol-9</b>  | 6        | 4.0                        | 20                      |
| <b>Feol-10</b> | 12       | 2.0                        | 20                      |
| <b>Feol-11</b> | 24       | 2.0                        | 20                      |
| <b>Feol-12</b> | 48       | 2.0                        | 20                      |
| <b>Feol-13</b> | 72       | 2.0                        | 20                      |
| <b>Feol-14</b> | 72       | 3.0                        | 20                      |

\*Yıkama yapılmadan nanoparçacık sentezinde kullanılan demir oleatlar. Bütün sentezlerde 0.1 g demir tozu kullanılmıştır.

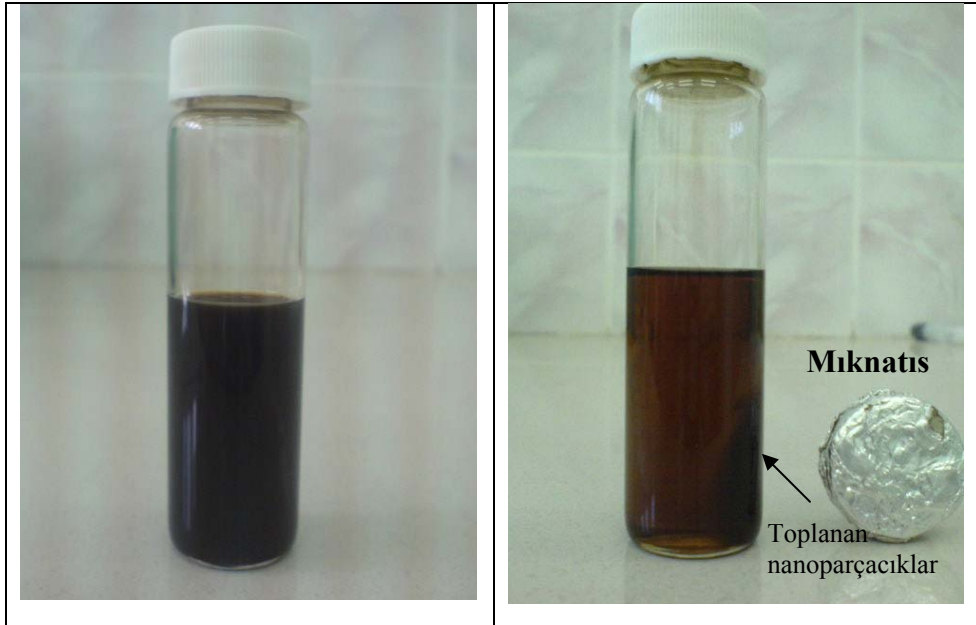
#### 4.1.1.2 Klasik Yöntemle Demir-Oleat Sentezi

Klasik yöntemde [11], 2.7 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  50 ml metanol içinde çözülerek üzerine 9 ml oleik asit eklenmiştir. Bu çözeltiye, 100 ml metanol içinde 1.2 g NaOH olan ikinci bir çözelti manyetik karıştırıcı altında karıştırılarak damla damla eklendi. Elde edilen çökelti 5 kez metanolle yıkandı ve etüvde 45 °C de 24 saat kurutuldu ve nanoparçacık sentezinde kullanıldı.

#### 4.1.2 Demir Oksit Nanoparçacıklarının Sentezi

Farklı yöntemlerle elde edilen demir oleat öncül maddeleri 1-hekzadeken ve trietilen gliko monobütil eter çözücüsü kullanılarak 100 rpm lik karıştırma eşliğinde çeşitli sürelerde kaynatıldı. Kaynatma sonunca kırmızı renkli demir-oleat çözeltisi siyaha dönüştü. Çözeltilerin oda sıcaklığına kadar soğuması beklendi. 1-hekzadeken çözücüsü kullanıldığında iki kez etil alkolle yıkandıktan sonra 40 ml aseton 10 ml hekzan çözeltisi ile 3 kez yıkanarak beherin altına koyulan miknatıs yardımıyla

nanoparçacıklar çöktürüldü. Trietilen gliko monobütil eter kullanıldığında ise bir kez saf suyla yıkandı. Daha sonra 40 ml aseton, 10 ml hekzan çözeltisi ile 3 kez yıkanarak beherin altına koyulan mıknatıs yardımıyla nanoparçacıklar çöktürüldü [6]. Elde edilen nanoparçacıklar çöktürüldükten sonra kloroform içinde çözülerek saklandı. Tekrar toz numuneler elde etmek istendiğinde çözeltinin üzerine aseton eklenerek kararlılığı bozuldu ve beherin altına koyulan mıknatıs yardımıyla nanoparçacıklar çöktürüldü. Nanoparçacıkları çöktürüp kuruttuktan sonra onları tekrar kloroform içinde dispers etmek zorlaşmıştır. Benzer problem L. Zhang ve arkadaşları tarafından da yaşanmıştır [23]. Bu yüzden nanoparçacıklar kloroform içinde depolanmışlardır. Şekil 4.2'nin (a) bölümünde kloroformda dispers edilmiş nanoparçacıklar, (b) bölümünde de ise bir gece bekletilerek mıknatıs yardımıyla toplanan parçacıklar görülmektedir. Bir gece bekletilmesine rağmen parçacıkların sadece bir kısmı mıknatıs tarafından toplanmış, bir kısmı ise kloroform içinde hala kararlı bir şekilde dispers haldedir.

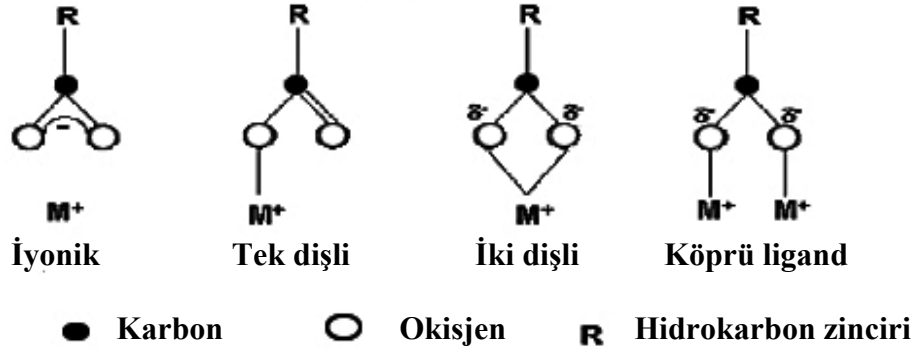


**Şekil 4.2:** Nanoparçacık dispersiyonlarının kararlılığı (a) kloroformda dispers edilmiş nanoparçacıklar, (b) dispersiyonun mıknatıs altında bir gece bekletilmesiyle nanoparçacıkların toplanması.

## 4.2 Solvotermal Yöntemle Sentezlenen Demir Oleatın Yapısal Analizi

Solvotermal olarak sentezlenen demir-oleatın yapısal analizi FT-IR kullanılarak yapılmıştır. Metal karboksilat için karakteristik IR bandları asimetrik titreşimler için  $1650-1510\text{ cm}^{-1}$ , simetrik titreşimler içinse  $1400-1280\text{ cm}^{-1}$  dir [6]. C=O titreşim piki  $1711\text{ cm}^{-1}$  bölgesindedir [9]. Karboksilik asit güçlü hidrojen bağları nedeniyle dimer olarak bulunur.  $1711\text{ cm}^{-1}$  piki ortamda bulunan serbest oleik asitten kaynaklanır.  $1285\text{ cm}^{-1}$  bandı dimerik yapıdaki C-O titreşim bandını gösterir. Demir oleat  $\nu(\text{COO}^-)$  bölgesinde ( $1711, 1590, 1520, 1440$ ) pek çok güçlü band içerir. Ayrıca  $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_3$  grupları sırasıyla  $2925\text{ cm}^{-1}$  ve  $2854\text{ cm}^{-1}$  de absorpsiyon yapar.  $3300-2500\text{ cm}^{-1}$  frekansı geniş O-H bandını ifade eder [20,21].

Metal karboksilat için dört farklı koordinasyon bulunmaktadır. Bunlar Şekil 4.3'da görüldüğü gibi iyonik, tek dişli, iki dişli ve köprü ligandır [6].



Şekil 4.3: Metal karboksilat koordinasyonları [6].

$\nu(\text{COO}^-)$  bandlarının pozisyonlarından,  $\Delta$ ,  $1330-1700\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde karboksilat koordinasyonları ortaya çıkar.  $\Delta > 200\text{ cm}^{-1}$ , tek dişli,  $\Delta < 110\text{ cm}^{-1}$  iki dişlidir.  $\Delta$  140 ile  $200\text{ cm}^{-1}$  arasında ise köprü ligandır [6].

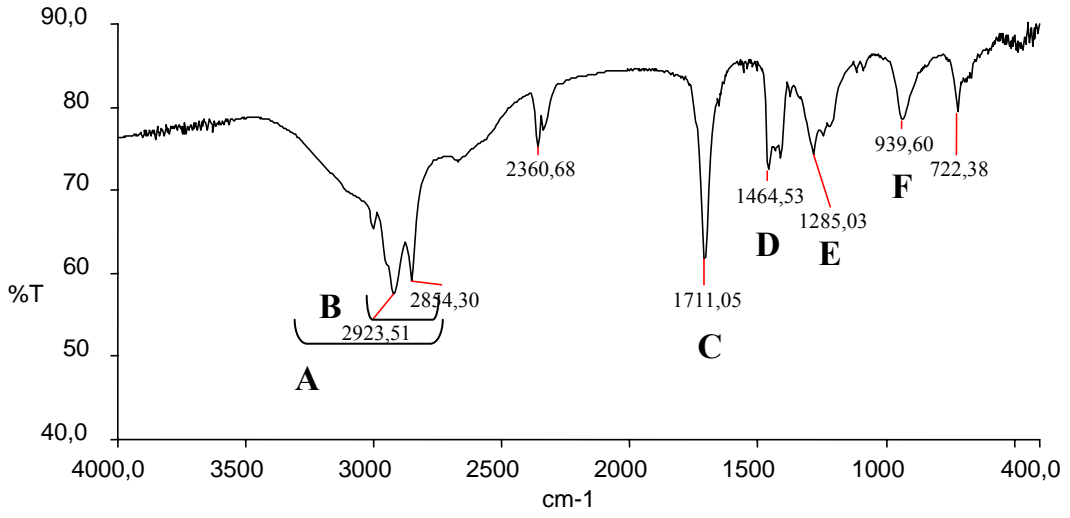
#### 4.2.1 Sentez Sırasında Kullanılan Oleik Asit Miktarının Etkisi

KBr peletleri hazırladıktan sonra sıvımsı demir oleat numuneleri bu peletlerin üzerine spatül yardımıyla hafifçe sürülmüş ve analiz edilmiştir. Solvotermal yöntemle demir oleat sentezi sırasında ilave edilen reaktif oleik asit miktarının demir oleat üzerine etkisini incelemek üzere 0.5 g (Feol-1), 1 g (Feol-2), 1.5 g (Feol-3) ve 2 g (Feol-4) oleik asit kullanarak demir oleatlar sentezlenmiştir. Elde edilen demir oleatlar etil alkol ve asetonla yıkanmadan nanoparçacık sentezinde kullanılmıştır. Nanoparçacıkların sentezi sırasında ayrıca ortama oleik asit ilave edilmemiştir.

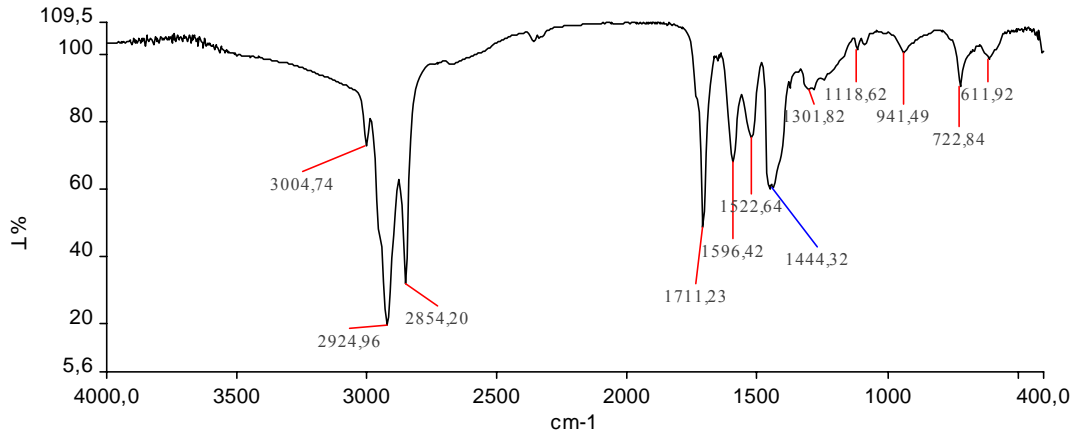
Demir-oleat eldesi için kullanılan oleik asidin FT-IR spektrumu elde edilen demir-oleatla karşılaştırılmak için alınmıştır ve Şekil 4.4’de görülmektedir.

Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de ise farklı oleik asit oranlarıyla sentezlenen demir oleatların FT-IR spektrumları gösterilmektedir. 1596 ve 1522  $\text{cm}^{-1}$ , iki farklı koordinasyonun bulunması nedeniyle oluşan band yarılmıştır[6]. FT-IR spektrumlarında 1711  $\text{cm}^{-1}$  (Şekil 4.4, C bandı) bandını içerdiği için reaksiyon sonrası elde edilen üründe reaksiyona girmemiş serbest oleik asit bulunduğu görülmüştür. Solvotermal olarak sentezlenen demir oleat kompleksinin FT-IR spektrumları literatürle uyum içindedir [6,23-25].

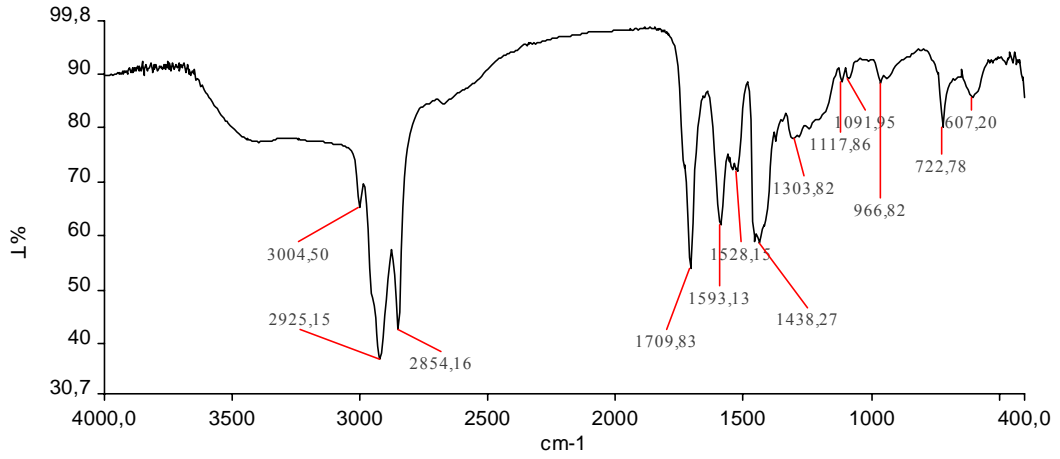




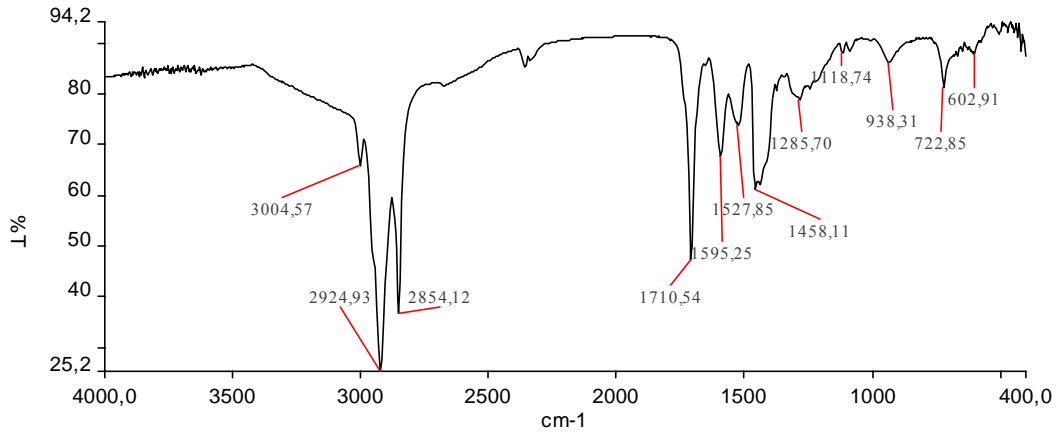
**Şekil 4.4:** Oleik asit. **A.** Geniş A bölgesi, 3300-2500  $\text{cm}^{-1}$  O-H titreşim bandı. **B.** C-H titreşim bandı, 2950,2923, 2855  $\text{cm}^{-1}$ . O-H titreşimiyle üst üste binmiştir. **C.** Dimerik karboksilik C=O titreşimi, 1711  $\text{cm}^{-1}$ . **D.** C-O-H bağları arasındaki açının değişimiyle oluşan band, 1464  $\text{cm}^{-1}$ . **E.** Dimerik yapıda C-O titreşimi, 1285  $\text{cm}^{-1}$ . **F.** O-H bağ açısının değişimi, 939  $\text{cm}^{-1}$ . **G.** CO<sub>2</sub> bandı[20,21].



**Şekil 4.5:** Basınçlı kaba 0.5 g oleik asit koyularak elde edilen Feol-1'in FT-IR spektrumu.

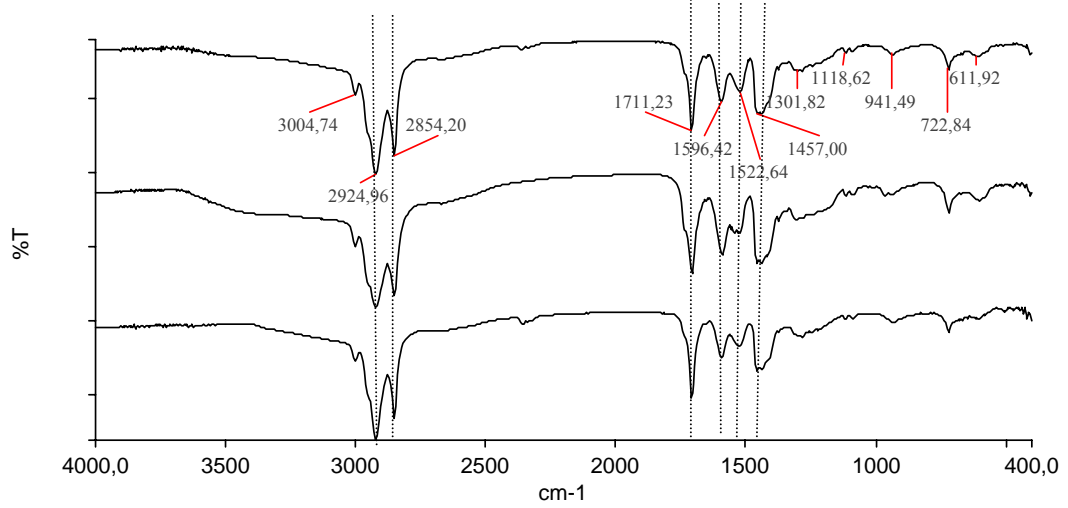


**Şekil 4.6:** Basınçlı kaba 1.5 g oleik asit koyularak elde edilen Feol-3'ün FT-IR spektrumu.



**Şekil 4.7:** Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen Feol-4'ün FT-IR spektrumu.

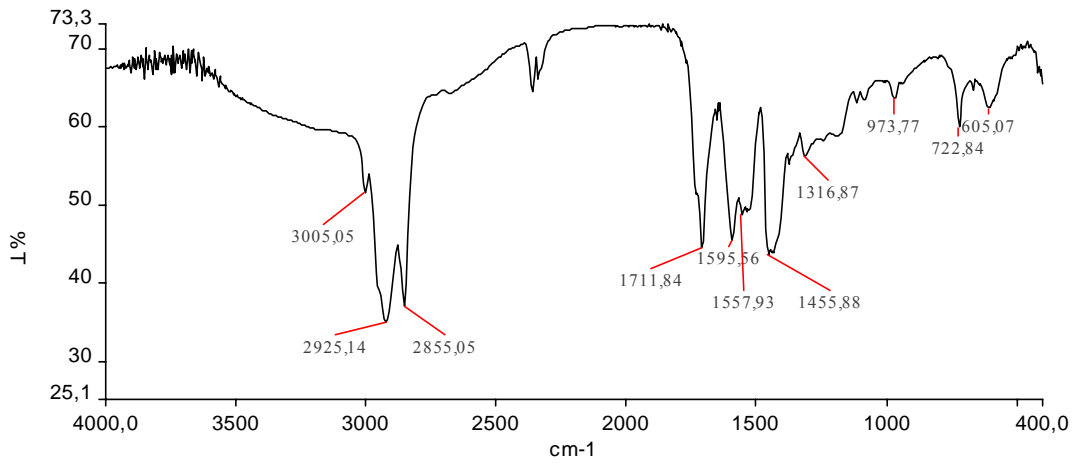
Oleik asit miktarları değiştirilerek hazırlanmış demir-oleat numunelerinin IR spektrumları Şekil 4.8'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Oleik asit miktarının değişimiyle aynı spektrumlar elde edilmiş ve demir-oleat yapısının değişmediği görülmüştür.



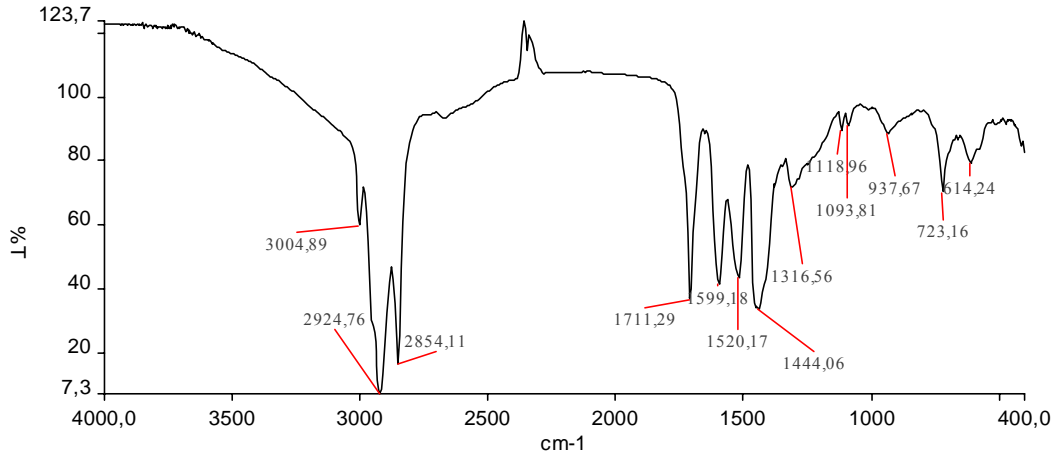
**Şekil 4.8:** Basınçlı kaplara a) 0.5, b)1.5, c)2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleatların FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.

#### 4.2.2 Reaksiyon Süresinin Demir Oleatın Yapısı Üzerine Etkisi

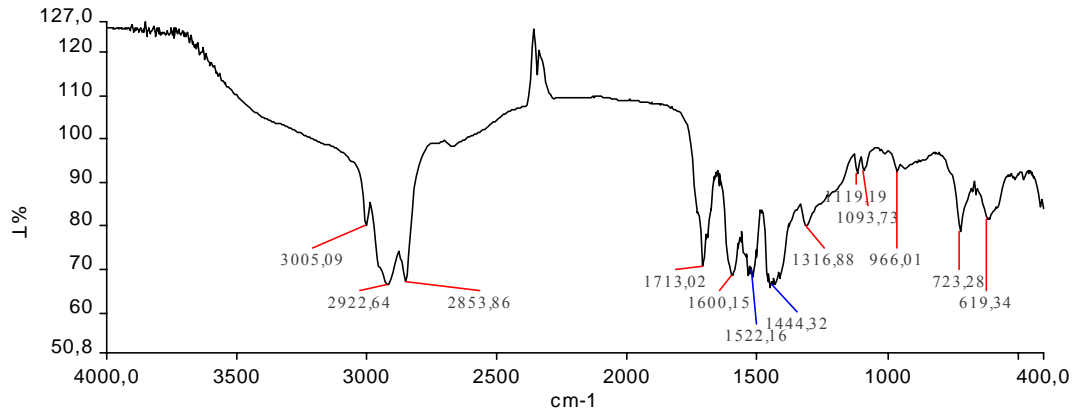
Demir-oleat kompleksi 200 °C de basınçlı kaplarda farklı bekleme sürelerinde sentezlendiğinde yapısında meydana gelen değişiklik FT-IR ile incelenmiştir. Reaksiyon süresi 6 (Feol-7), 12 (Feol-10), 24 (Feol-11), 48 (Feol-12), 72 (Feol-13) saat alınmıştır ve FT-IR spektrumları Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, ve Şekil 4.14’de verilmiştir. 24 ve 48 saatlerde 1711  $\text{cm}^{-1}$  pikinin şiddetinde azalma görülmüştür.



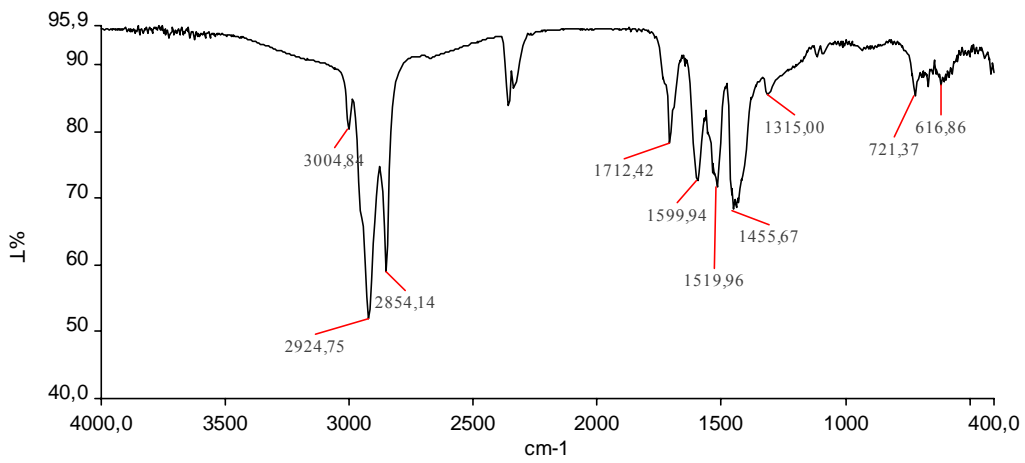
**Şekil 4.9:** Basınçlı kapta 6 saat bekletilerek elde edilen demir-oleatın (Feol-7) FT-IR spektrumu.



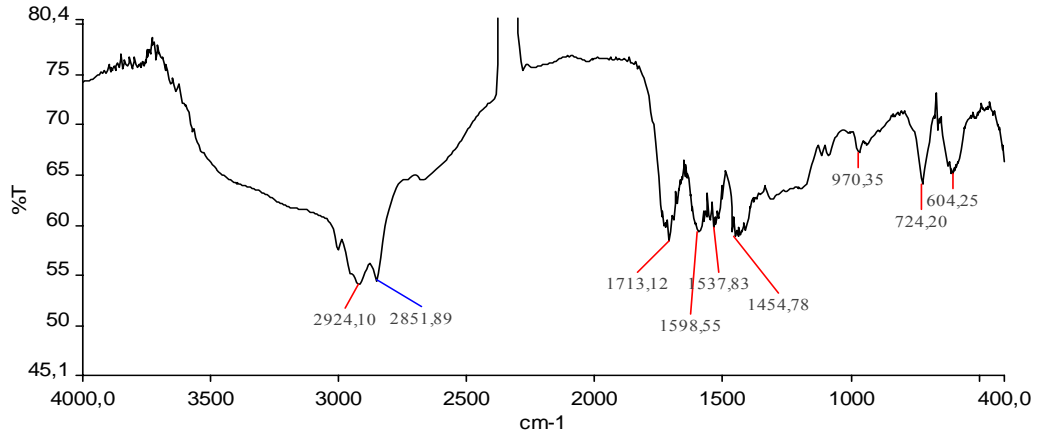
**Şekil 4.10:** Basınçlı kapta 12 saat bekletilerek elde edilen demir-oleatın (Feol-10) FT-IR spektrumu.



**Şekil 4.11:** Basınçlı kapta 24 saat bekletilerek elde edilen demir-oleatın (Feol-11) FT-IR spektrumu.

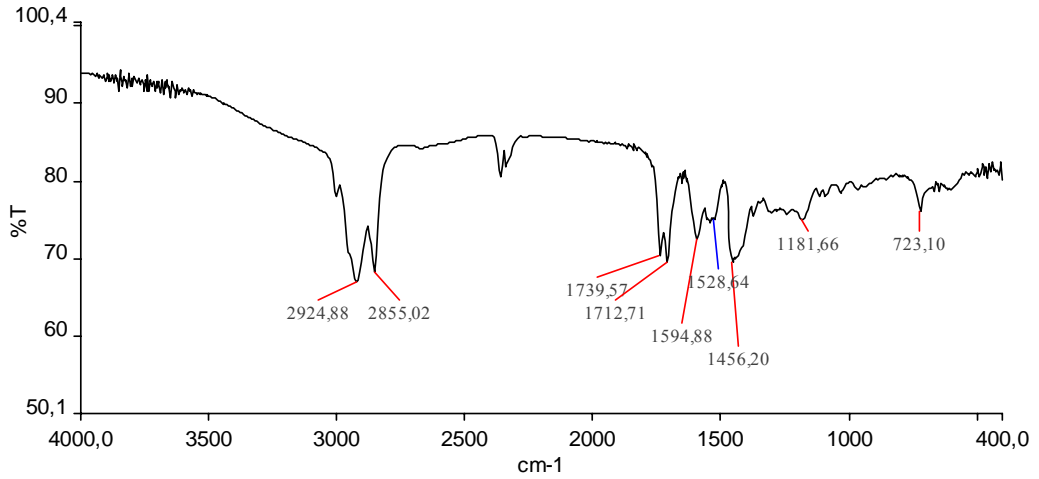


**Şekil 4.12:** Basınçlı kapta 48 saat bekletilerek elde edilen demir-oleatın (Feol-12) FT-IR spektrumu.



**Şekil 4.13:** Basınçlı kapta 72 saat bekletilerek elde edilen demir-oleatın (Feol-13) FT-IR spektrumu.

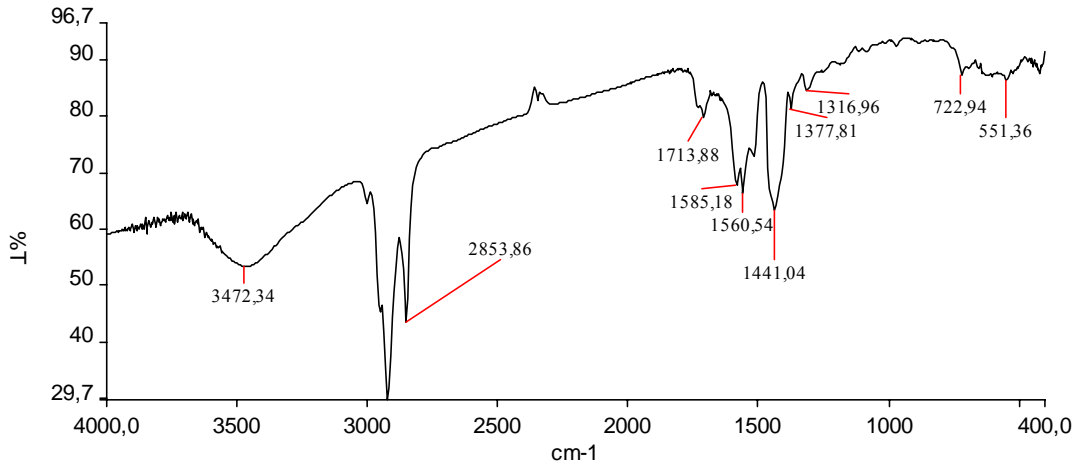
Şekil 4.14'de görüldüğü gibi demir-oleat sentezinde reaksiyon süresi 72 saate uzatıldığında oleik asidin oksidasyonu ile yeni ürünler oluşarak  $1739\text{ cm}^{-1}$  ve  $1181\text{ cm}^{-1}$ 'de özellikle oleik asit miktarı arttıkça yeni karbonil pikleri görülmüştür [26]. Metal karboksilat bandlarının şiddetlerinde azalma olmuştur.



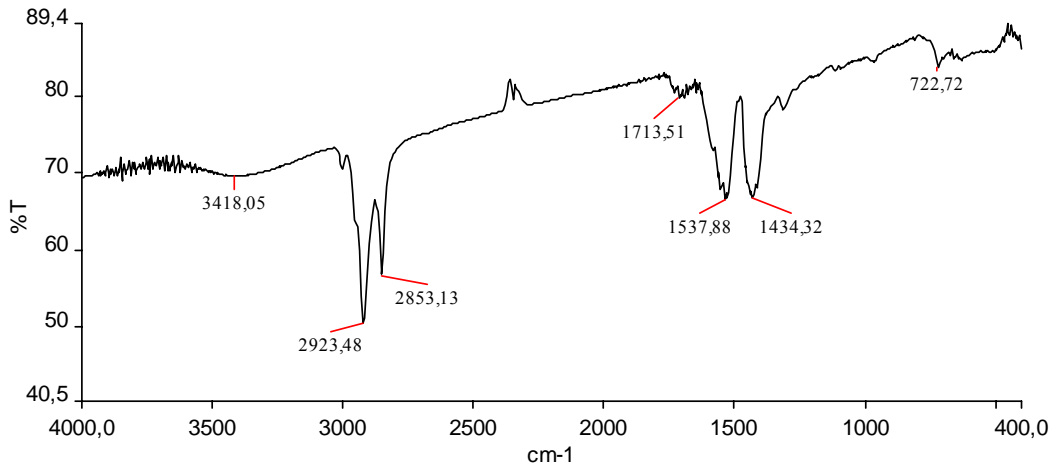
**Şekil 4.14:** Basınçlı kapta 72 saat bekletilen ve 3 g oleik asit içeren demir-oleatın (Feol-14) FT-IR spektrumu. .

### 4.2.3 Yıkama Sürecinin Demir Oleatın Yapısı Üzerine Etkisi

Yoğun bir sıvı olan demir-oleat, etil alkol ve asetonla yıkandığında katılaştığı görüldü. Etil alkol ve asetonla yıkanmış demir oleatın FT-IR spektrumunda da değişim gözlemlendi. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da yıkanmış demir-oleatların FT-IR spektrumları görülmektedir. Yıkandıktan sonra yapılan FT-IR ölçümlerinde  $1711\text{ cm}^{-1}$  bandının çekildiği gözlenmektedir. C bandının kaybolması ortamdaki serbest oleik asitin uzaklaştırıldığını gösterir [6]. Ayrıca dimerik yapıda C-O,  $1285\text{ cm}^{-1}$  bandı da kaybolur.  $1711\text{ cm}^{-1}$  bandının çekilme durumu benzer şekilde literatürde de görülmektedir [6]. Geniş O-H stretching bandı  $3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  bölgesindedir. Yıkamayla bu bölge de daralmıştır.

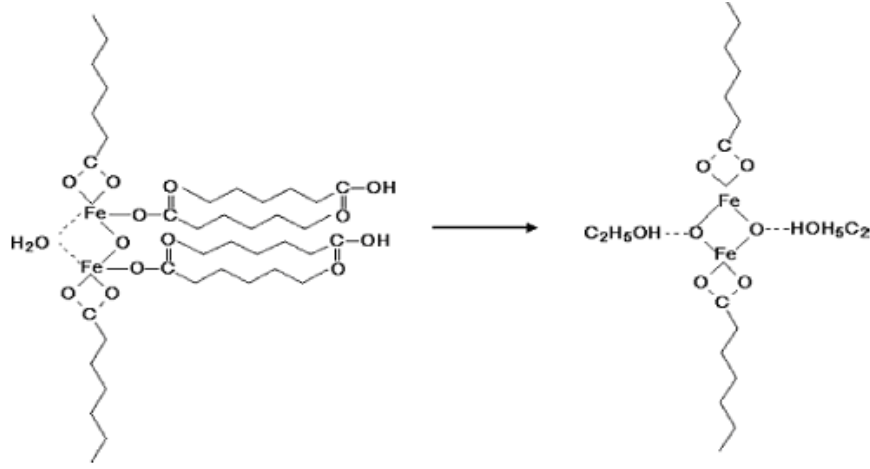


**Şekil 4.15:** Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak sentezlenen Feol-5’in etil alkol ve asetonla yıkandıktan sonraki FT-IR spektrumu.



**Şekil 4.16:** Basınçlı kaptan 24 saat bekletilerek sentezlenen Feol-11’in etil alkol ve asetonla yıkandıktan sonraki FTIR spektrumu.

Şekil 4.17’de görüldüğü gibi oleik asit yıkamayla uzaklaştırıldığında demir-oleat daha düzenli paketlenmiştir ve sadece iki dişli koordinasyonu (iki karakteristik band, 1537 ve 1434  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta = 103$ ) görülmektedir [6]. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da görüldüğü gibi 1596  $\text{cm}^{-1}$  ve 1522  $\text{cm}^{-1}$  de oluşan band yarılması ortadan kalkmıştır.



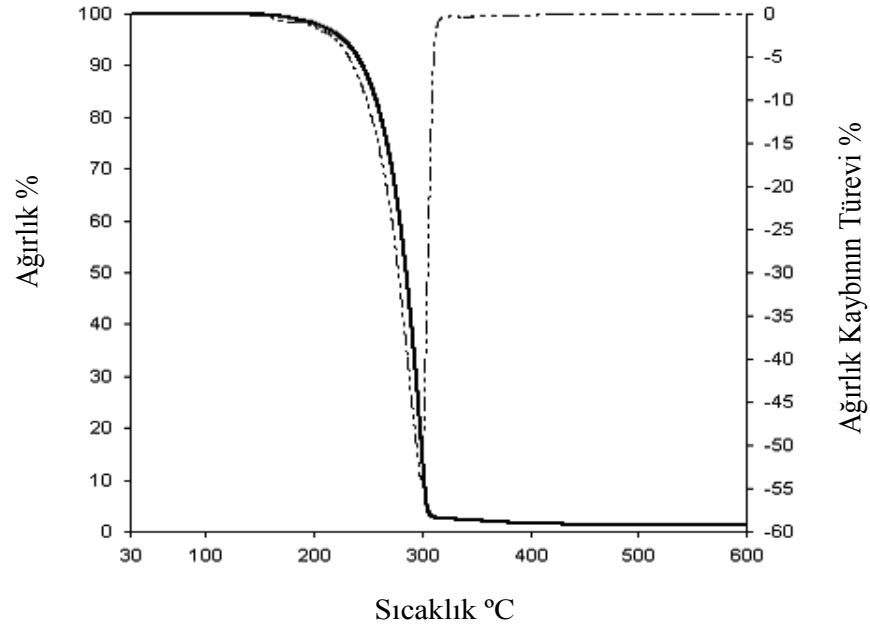
Şekil 4.17: Demir-oleat kompleksinin yıkama sonrası yapısı [6].

### 4.3 Demir Oleatın Termal Parçalanma Kinetiğinin Analizi

Yıkama işleminin demir oleatın yapısına etkilerini inceleyebilmek için ilk olarak yıkama işlemine tabi tutulmamış 1,5 g (Feol-3) ve 2 g (Feol-4) oleik asitten elde edilen demir oleatların TGA analizleri yapılmıştır. Daha sonrada yıkanmış 2 g (Feol-5) oleik asit içeren demir oleatın TGA analizi alınmış ve karşılaştırılmıştır.

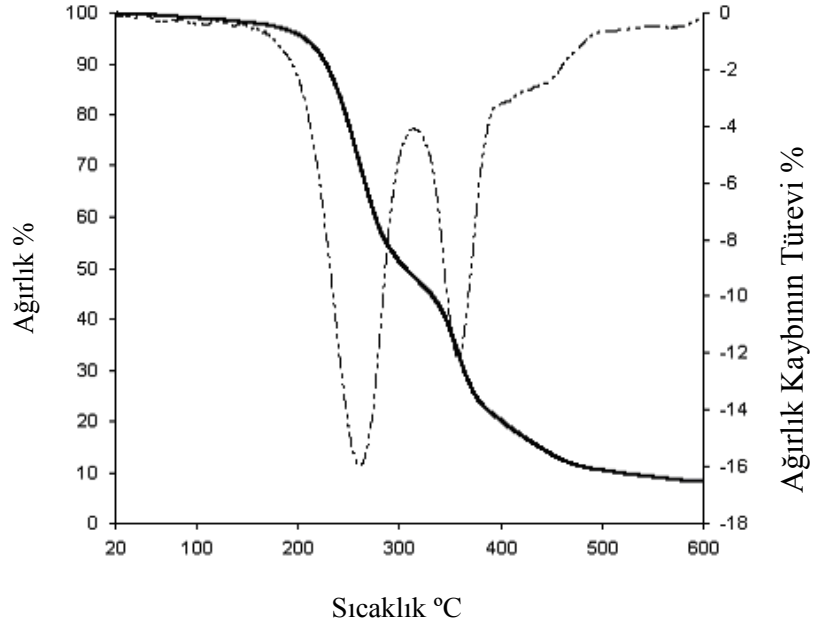
### 4.3.1 Yıkama İşlemine Tabi Tutulmamış Demir Oleatın Analizi

Demir oleatın termal parçalanma kinetiği, TGA ile yapılmıştır. Numuneler, azot gazı altında, 600 °C ye kadar 10 °C/dk hızla ısıtıldı. Örneklerin serbest oleik asit içerip içermediğini görebilmek için ilk önce oleik asidin TGA analizi yapılmıştır ve Şekil 4.18’de gösterilmektedir. Şekil 4.18’de görüldüğü gibi, oleik asidin TGA analizine parçalanması bir basamaklıdır ve 200-300 °C de % 98.7 ağırlık kaybı olmuştur. FTIR analizinde olduğu gibi TGA analizinden de demir-oleatların serbest oleik asit içerdiği Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de görülmektedir.

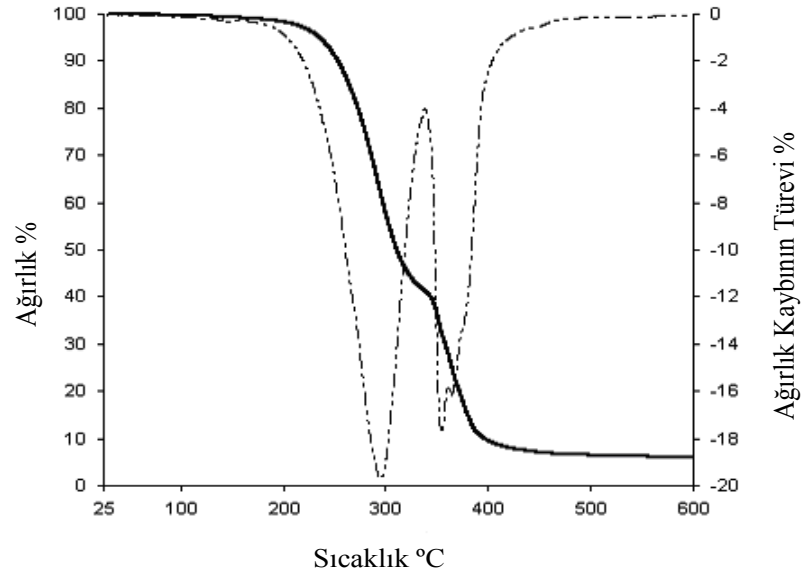


Şekil 4.18: Oleik asidin TGA/DTA analizi.





**Şekil 4.19:** Basınçlı kaba 1,5 g oleik asit koyularak elde edilen FeOl-3'ün TGA/DTA analizi.



**Şekil 4.20:** Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen FeOl-4'ün TGA/DTA analizi.

Tablo 4.2'de de ayrıntılı olarak gösterildiği gibi demir-oleatlarda parçalanma iki basamakta gerçekleşmiştir. İlk basamakta ortamdan serbest oleik asit uzaklaşmış ikinci basamakta ise oleat parçalanmıştır. Şekil 4.19'de görülen FeOl-3 numunesine ait TGA spektrumuna göre 222-292 °C de %51.7 ağırlık kaybı olurken 334-395 °C

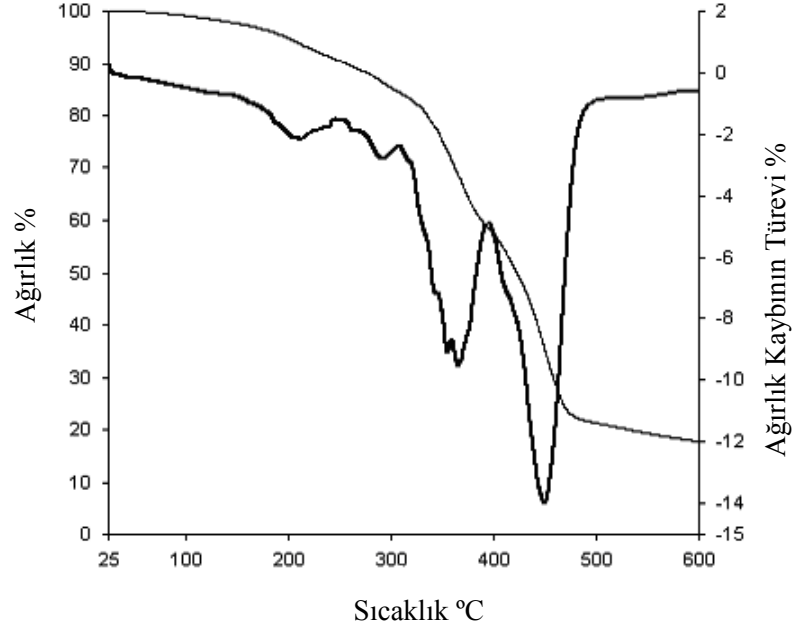
ler arasında % 37.3 lük bir kayıp olmuştur. Geri kalan ağırlık yüzdesi ise % 8 dir. Şekil 4.20’de görülen FeOl-4 numunesine ait TGA spektrumunda ise serbest oleik asit miktarı daha fazla olduğundan 254-320°C ler arasında % 58.7 lik ağırlık kaybı, 347-382 °C ler arasında %37 lik ağırlık kaybı olmuştur. Geriye kalan ağırlık yüzdesi % 5.9 dur.

**Tablo 4.2:** TGA/DTA analiz sonuçları.

|            | İlk kütle kaybı    |                      | İkinci kütle kaybı |                      |
|------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
|            | Türev Piki<br>(°C) | Ağırlık kaybı<br>(%) | Türev Piki<br>(°C) | Ağırlık kaybı<br>(%) |
| Oleik Asit | 300                | 98.7                 | -                  | -                    |
| FeOl-3     | 260                | 51.7                 | 357                | 37.3                 |
| FeOl-4     | 294                | 58.7                 | 353                | 34.5                 |

### 4.3.2 Yıkanmış Demir Oleatın Analizi

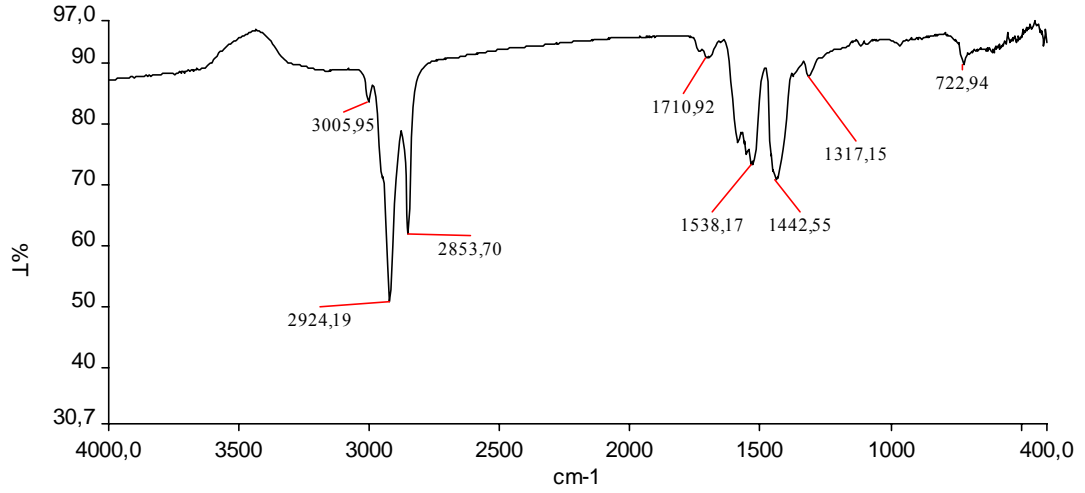
Bu kısımda, 2 g oleik asit kullanılarak elde edilen demir-oleatın (Feol-5 ) yıkandıktan sonra TGA analizi alınmıştır. Yıkamayla ortamdaki serbest oleik asidin büyük kısmının uzaklaşmış olduğu FT-IR da olduğu gibi TGA spektrumunda da görülmektedir. Şekil 4.21’de koyu renkli çizgilerle gösterilen ağırlık kaybının türev spektrumunda görüldüğü gibi kütle kaybı 152-243, 326-361, 417-474 °C lerde üç adımda gerçekleşmiştir. İlk kütle kaybı ortamda kalan çözücü ve serbest oleik asitten kaynaklanır. 200-300 °C arasında çok az bir kütle kaybı olmuştur. Bu da ortamda çok az miktarda oleik asit olduğunu gösterir ve FTIR analizini doğrular. Oleat zincirinin parçalanması 361 °C’de gerçekleşmiştir. 446 °C ise demir ile sıkı bağlanmış olan oleatın parçalanma sıcaklığıdır [27].



**Şekil 4.21:** Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen yıkanmış demir oleatın (Feol-5) TGA/DTA spektrumu.

#### 4. 4 Klasik Yöntemle Elde Edilen Demir Oleatın Yapısal Analizi

Klasik yöntemle elde edilen demir-oleatın yapısal analizi FT-IR ile yapılmıştır. Klasik yöntemle elde edilen demir-oleat defalarca metanolle yıkandığı için serbest oleik asidin büyük kısmı uzaklaştırılmıştır. Şekil 4.22’de görüldüğü gibi  $1711\text{ cm}^{-1}$  de bandının şiddeti azalmıştır. Metal karboksilat için  $1434\text{ cm}^{-1}$  simetrik,  $1531\text{ cm}^{-1}$  asimetrik titreşim bandlarıdır [6]. Solvotermal olarak elde ettiğimiz yıkanmış demir oleatlarla benzer spektrum elde edilmiştir.



**Şekil 4.22:** Klasik yöntemle elde edilen demir-oleatın FT-IR spektrumu.

#### **4.5 Solvotermal Olarak Elde Edilen Demir-Oleatlardan Sentezlenen Nanoparçacıkların Analizleri**

Solvotermal yöntemle elde edilen demir oleatlardan sentezlenen nanoparçacıkların sentez şartları Tablo 4.3’de verilmiştir. Elde edilen nanoparçacıkların yapıları ve özellikleri FT-IR, TGA, XRD, VSM ve TEM kullanılarak analiz edildi.

Tabloda görülen Feol-1, Feol-2, Feol-3 ve Feol-4 nolu demir-oleatlar etil alkol ve asetonla yıkanmadan nanoparçacık sentezinde kullanıldı. Diğer bütün örneklerde ise yıkanmış demir-oleatlar kullanıldı.

**Tablo 4. 3:** Nanoparçacıkların sentez şartları.

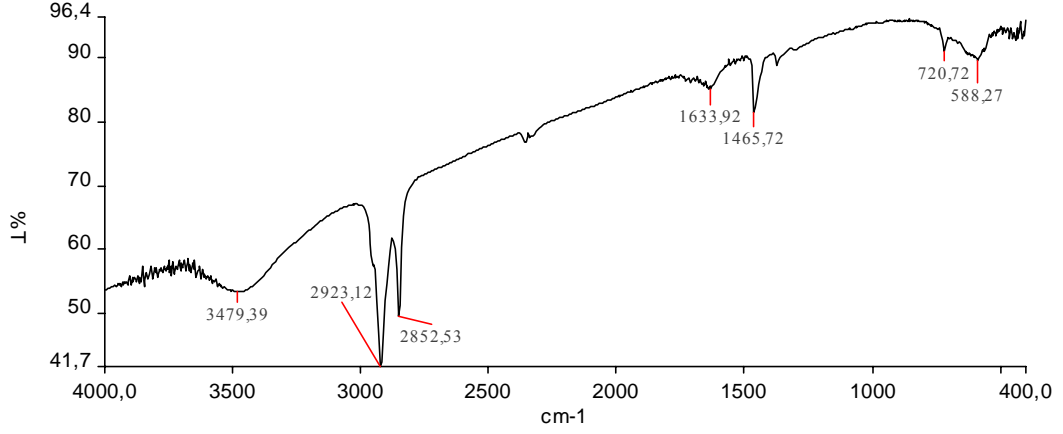
| Numune No | Fe-Oleat Numuneleri | Fe-Oleat miktarı (g) | Çözücü miktarı (ml) | Oleik asit miktarı (ml) | Reaksiyon süresi (dk) |
|-----------|---------------------|----------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|
| A1        | FeOl-1              | 0.54                 | 10                  | -                       | 180                   |
| A2        | FeOl-2              | 1.01                 | 10                  | -                       | 180                   |
| A3        | FeOl-3              | 1.53                 | 10                  | -                       | 180                   |
| A4        | FeOl-4              | 1.90                 | 10                  | -                       | 180                   |
| A5        | FeOl-5              | 0.29                 | 10                  | -                       | 180                   |
| A6        | FeOl-5              | 0.30                 | 10                  | 0.30                    | 180                   |
| A7        | FeOl-6              | 0.26                 | 20                  | 0.26                    | 180                   |
| A8        | FeOl-7              | 0.51                 | 20                  | 0.50                    | 180                   |
| A9        | FeOl-8              | 0.40                 | 20                  | 0.40                    | 180                   |
| A10       | FeOl-9              | 0.56                 | 20                  | 0.56                    | 180                   |
| A11       | Feol-11             | 0.48                 | 20                  | 0.50                    | 120                   |
| A12       | FeOl-12             | 0.69                 | 20                  | 0.50                    | 180                   |
| A13       | Feol-13             | 0.49                 | 20                  | 0.50                    | 180                   |
| A14       | FeOl-14             | 0.50                 | 20                  | 0.50                    | 180                   |
| A15       | FeOl-11             | 0.58                 | 20                  | 0.50                    | 30                    |

\* A1-A14 nolu örneklerde çözücü olarak 1-hekzadekan kullanılmış, yalnızca A15 nolu örnekte trietilen gliko monobütül eter kullanılmıştır.

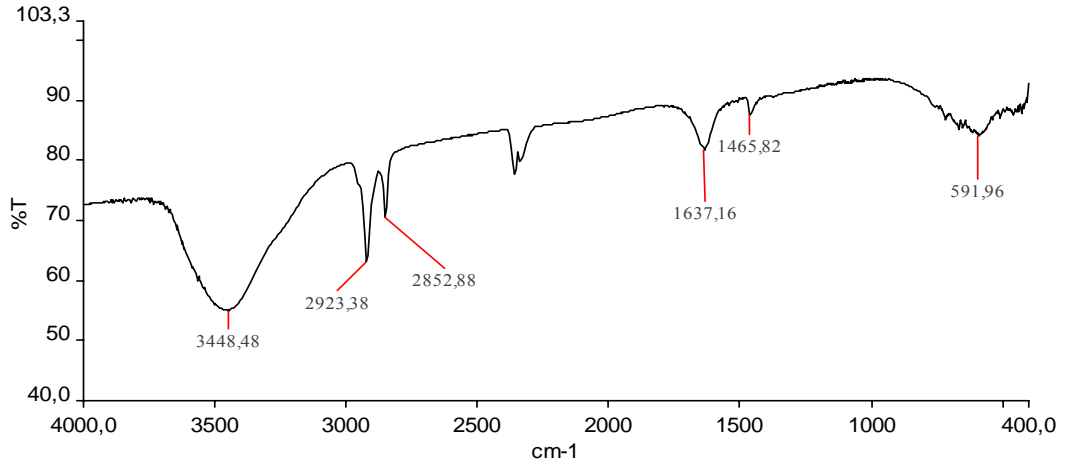
#### 4.5.1 Yapısal Analiz

Elde edilen nanoparçacıkların yüzeylerinin oleik asitle kaplı olduğunu doğrulamak amacıyla parçacıkların FT-IR spektrumları alındı. Kloroformda çözülmüş olan parçacıklar KBr paletinin üzerine damlatılarak FT-IR analizi için örnekler hazırlandı. Kloroform uzaklaştıktan sonra ölçümler alındı. 2923 ve 2852  $\text{cm}^{-1}$  bandları  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  gruplarının varlığını gösterir. Şekil 4.23 ve Şekil 4.33 arasındaki bütün spektrumlarda bu bandları görülmektedir. Ayrıca 590  $\text{cm}^{-1}$  bandı da karakteristik Fe-O bandıdır. 1633 ve 1465  $\text{cm}^{-1}$  bandlarına asimetric ve simetric karboksilat ( $\text{COO}^-$ ) titreşimleri neden olur. FT-IR analizleri bize bütün nanoparçacıkların yüzeylerinin oleik asitle kaplı olduğunu göstermiştir.

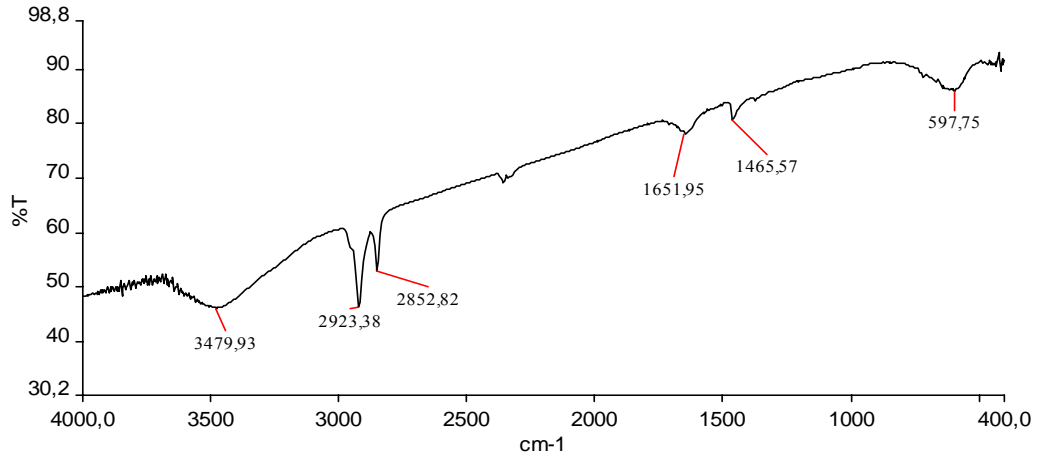
Basınçlı kaba 0,5 g oleik asit koyularak elde edilen demir oleattan sentezlenen nanoparçacıkların(A1) FT-IR spektrumuna bakıldığında  $CH_2$  ve  $CH_3$  gruplarına ait  $2923\text{ cm}^{-1}$  ve  $2852\text{ cm}^{-1}$  bandlarının 1g (A2), 1.5 g(A3) ve 2 g(A4) oleik asitten sentezlenenlere kıyasla daha şiddetli oldukları görülmektedir.



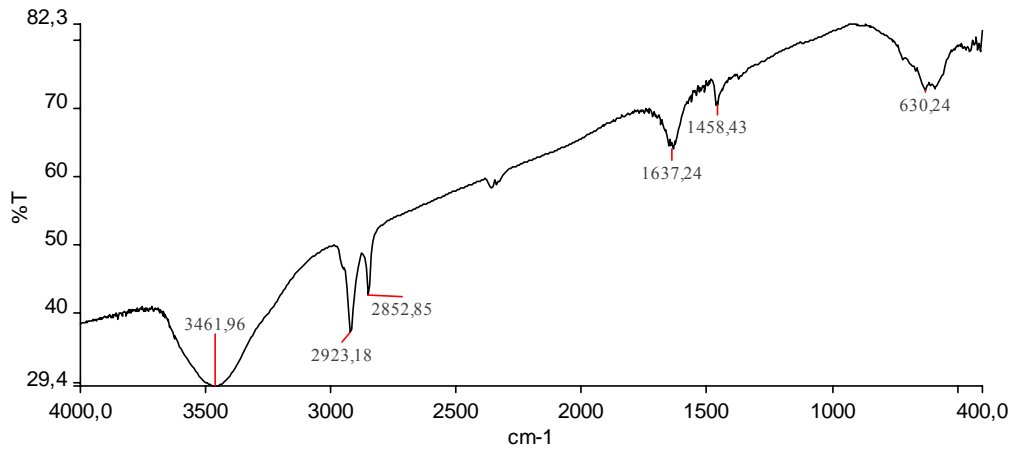
**Şekil 4.23:** Basınçlı kaba 0,5 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A1) FT-IR spektrumu .



**Şekil 4.24:** Basınçlı kaba 1 g oleik asit koyularak elde edilen demir oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A2) FT-IR spektrumu .

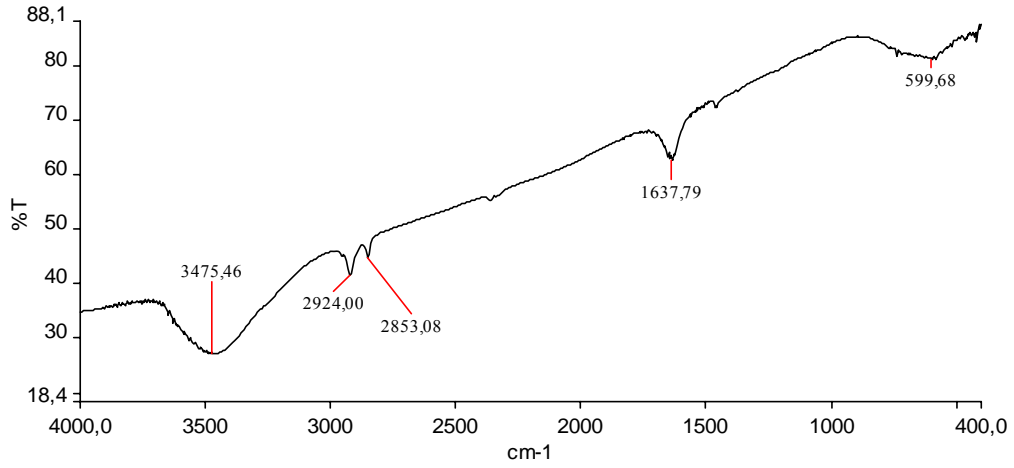


**Şekil 4.25:** Basınçlı kaba 1.5 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A3) FT-IR spektrumu .

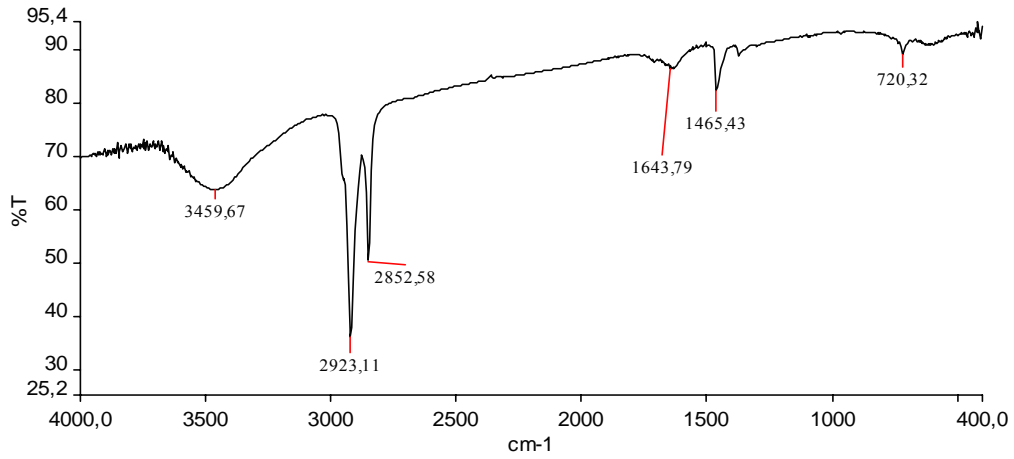


**Şekil 4.26:** Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A4) FT-IR spektrumu.

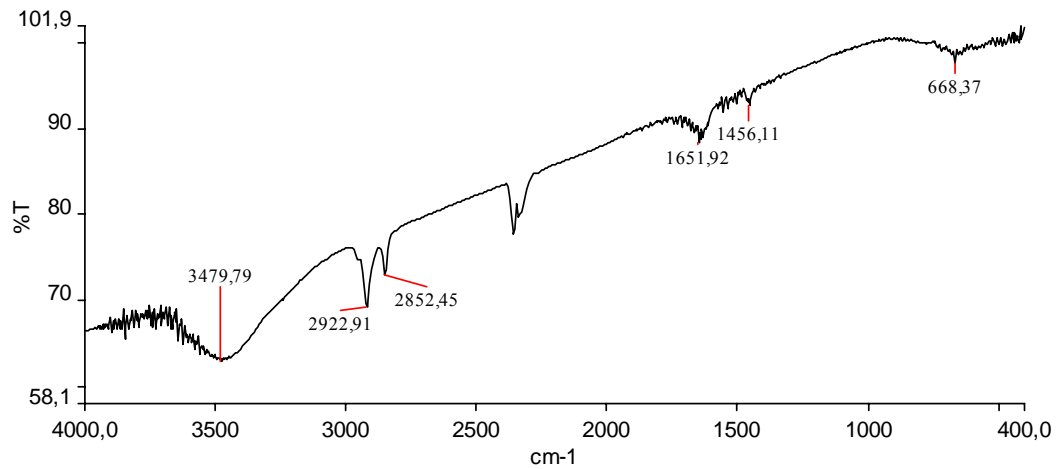
A5 ve A6 nolu numunelerde aynı şartlarda (2 g oleik asitten sentezlenen yıkanmış demir oleatlar) sentezlenen demir oleatlar kullanılmıştır. Fakat A5’de nanoparçacık sentezi sırasında ortama oleik asit ilave edilmezken A6’ da 0,3 ml oleik asit ilave edilmiştir. Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’e bakıldığında oleik asit ilave edildiğinde daha şiddetli 2923 ve 2852 cm<sup>-1</sup> bandları elde edilmiştir. A6 nolu numunede parçacıkların yüzeyleri daha çok oleik asitle kaplanmıştır.



**Şekil 4.27:** Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A5) FT-IR spektrumu.

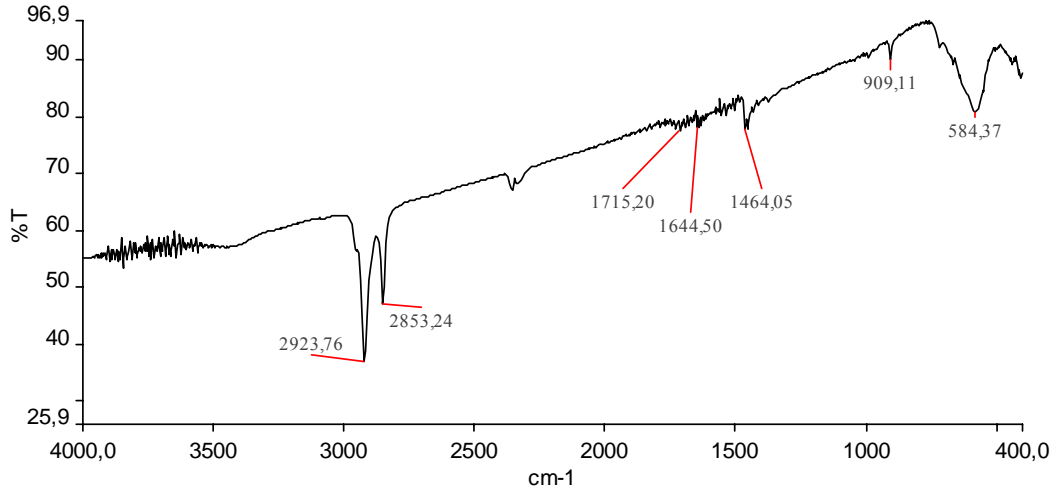


**Şekil 4.28:** Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A6) FT-IR spektrumu.

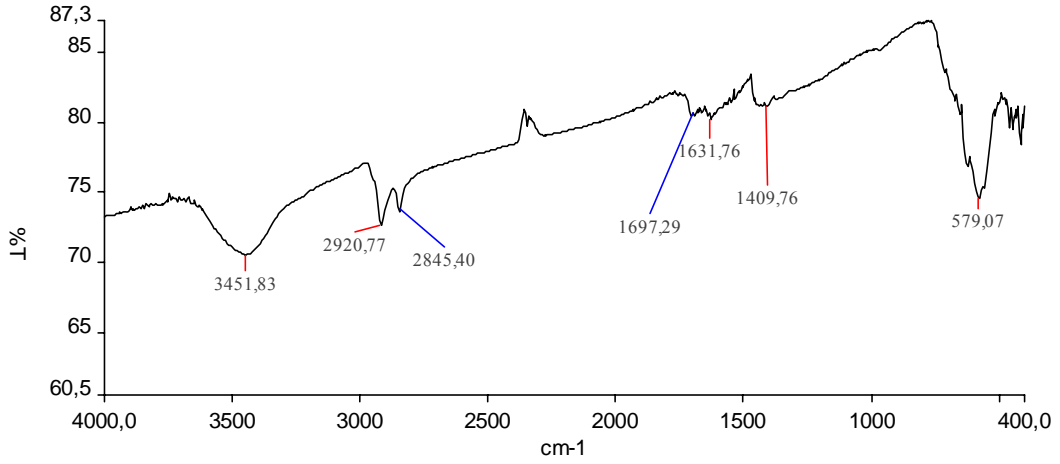


**Şekil 4.29:** Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A8) FT-IR spektrumu .

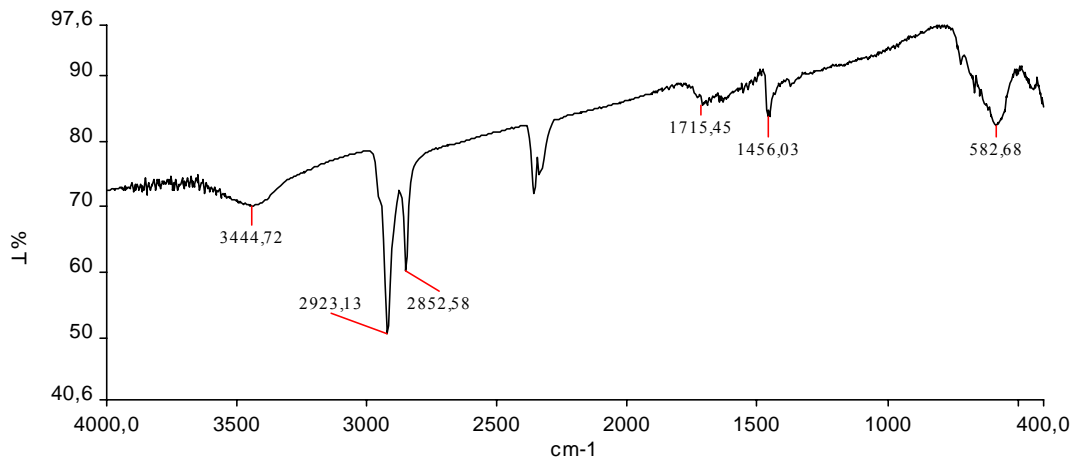




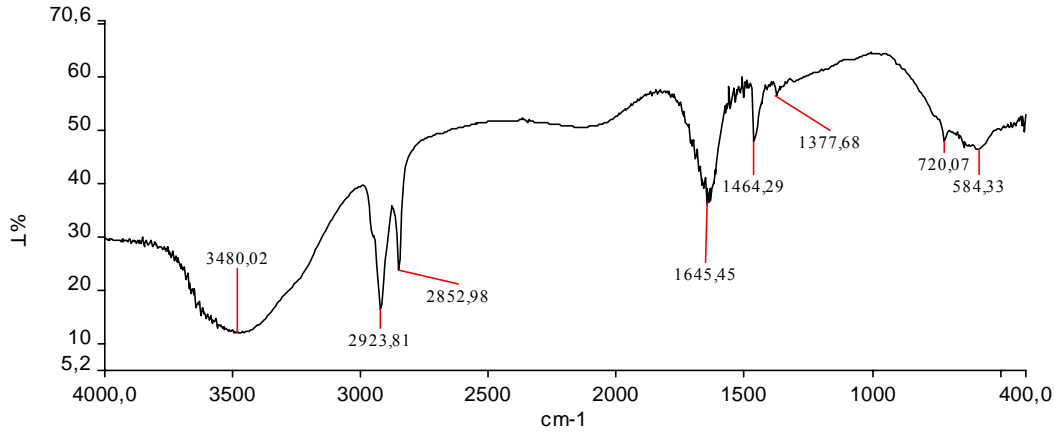
**Şekil 4.30:** Basınçlı kaba 3 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A9) FT-IR spektrumu.



**Şekil 4.31:** Basınçlı kaba 4 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan (feol-9) sentezlenen nanoparçacıkların (A10) FT-IR spektrumu .



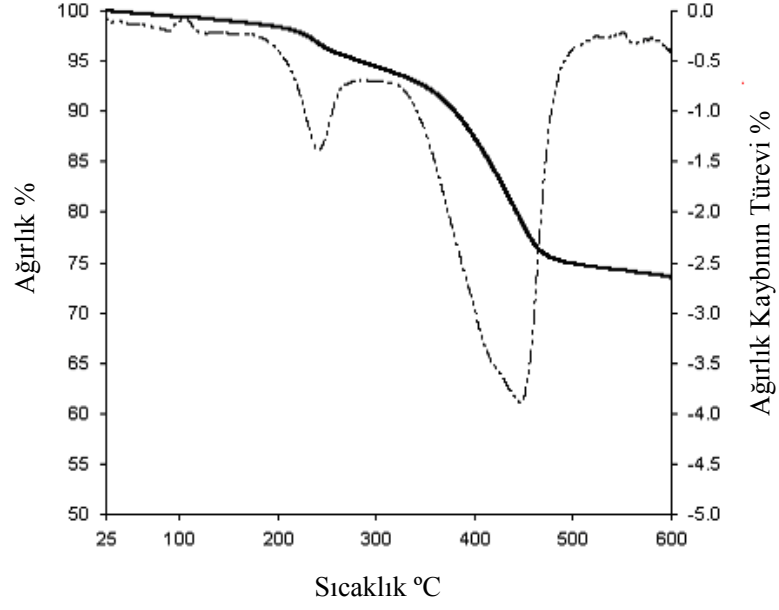
**Şekil 4.32:** Basınçlı kaptta 48 saat bekletilerek elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A12) FT-IR spektrumu.



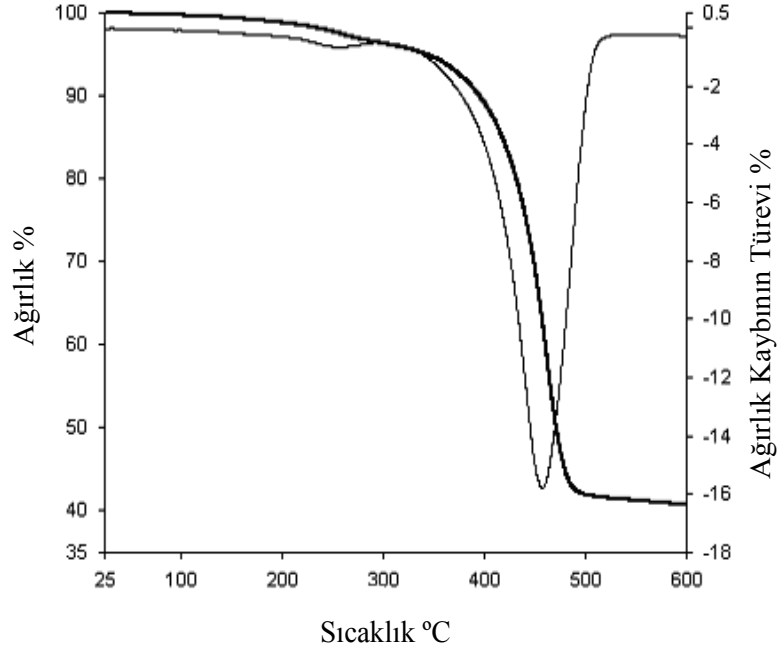
**Şekil 4.33:** Basınçlı kapta 72 saat bekletilerek elde edilen demir-oleattan (feol-13) sentezlenen nanoparçacıkların (A13) FT-IR spektrumu .

#### 4.5.2 Termal Parçalanma Kinetiği

Oleat kompleksleri yüksek sıcaklıkta parçalanarak kütle kaybederken, manyetit gibi metalik maddeler yüksek sıcaklıkta kararlıdır. Nanoparçacıklarının yüzeylerinin oleatla kaplı olduğunu göstermek ve kaplanma yüzdesini bulabilmek için TGA analizi yapılmıştır. Şekil 4.34'de görüldüğü gibi 2 g oleik asit kullanılarak elde edilen demir oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A5) ağırlık kaybı 193-277, 371-473 °C de iki adımda gerçekleşmiştir. İlk adımda fiziksel olarak absorblanmış oleatın ve çözücünün uzaklaşmasıyla % 5.7 oranında ağırlık kaybı olmuştur. İkinci adımda ise nanoparçacıkların yüzeyine sıkıca bağlanmış olan oleat parçalanmış ve % 20 oranında ağırlık kaybı olmuştur. Kalan kütle ise % 73.5 tir. Şekil 4.35'de görüldüğü gibi 2 g oleik asit kullanılarak elde edilen demir oleattan sentezlenen nanoparçacıkların (A8) ise parçalanması 424-481 °C de tek adımda gerçekleşmiştir. Kalan kütle % 40.676 dır.



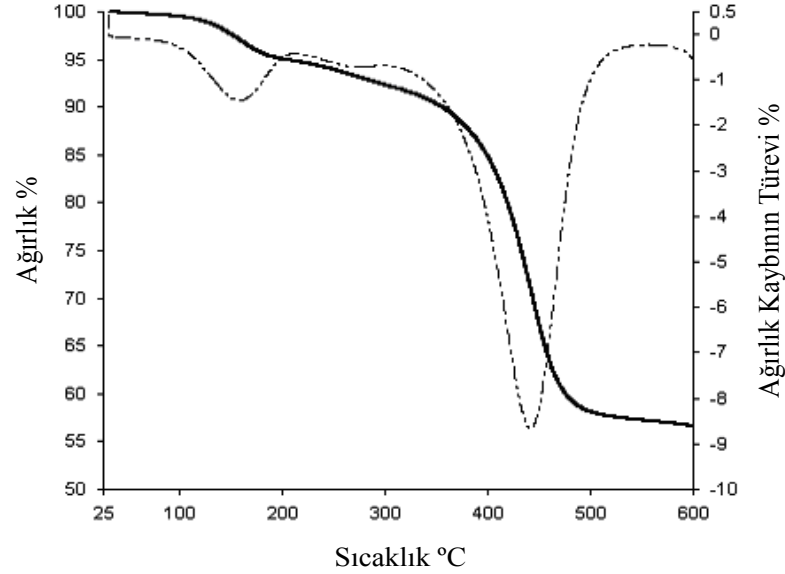
**Şekil 4.34:** Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A5) nanoparçacıkların TGA/DTA spektrumu.



**Şekil 4.35:** Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A8) nanoparçacıkların TGA/DTA spektrumu.

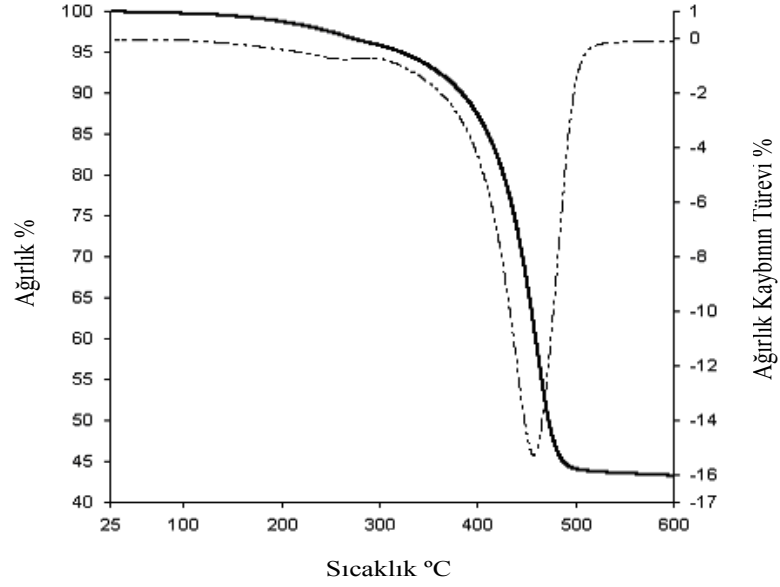
Şekil 4.36’da görüldüğü gibi basınçlı kaba 4 g oleik asit koyularak elde edilen demir oleattan sentezlenen nanoparçacıklara (A10) ait TGA spektrumuna

bakıldığında ağırlık kaybı 119-187, 395-472 °C lerde iki adımda gerçekleşmiştir. İlk adımda örnek içinde kalmış olan çözücü uzaklaşmış, ağırlık kaybı % 5.2 oranında olmuştur. İkinci adımda ise nanoparçacık yüzeyine sıkıca bağlanmış oleat parçalanmıştır. Kalan kütle % 56.561 dir.

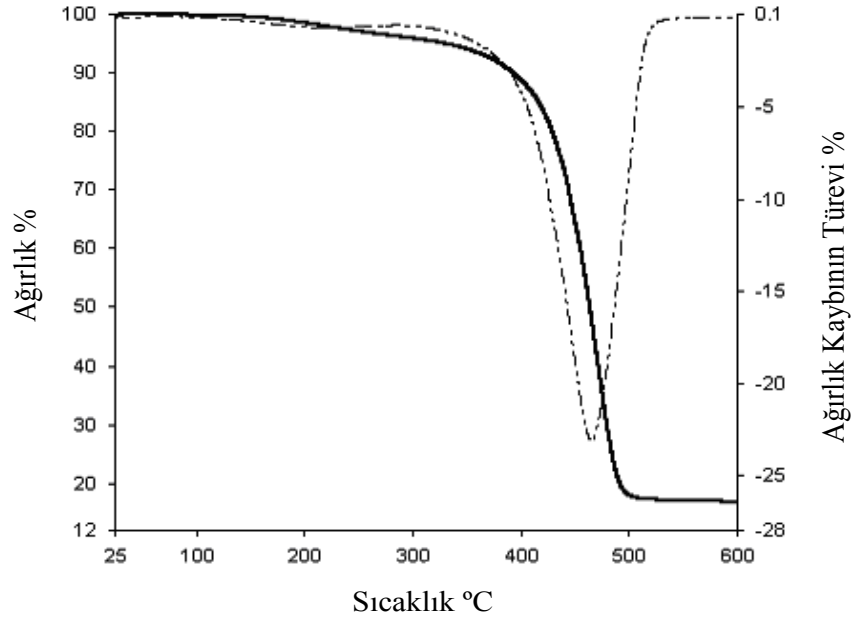


**Şekil 4.36:** Basınçlı kaba 4 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A10) nanoparçacıkların TGA/DTA spektrumu

Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de görülen basınçlı kapta 48 saat bekletilerek elde edilen demir oleat kullanılarak sentezlen (A12) ve basınçlı kapta 72 saat bekletilerek elde edilen demir-oleat kullanılarak sentezlen (A13) numaralı örneklerde parçalanma tek adımda sırasıyla 413-480, 429-490°C lerde gerçekleşmiş ve kalan kütle oranları % 43.208, %16.806 dır. A13 numaralı örnek diğerlerine oranla daha çok oleik asit içermektedir. Bütün örneklerdeki parçalanma adımlarına bakıldığında, oleatın, nanoparçacıkların yüzeyinde tek tabaka olarak kaplandığı görülmektedir [28].



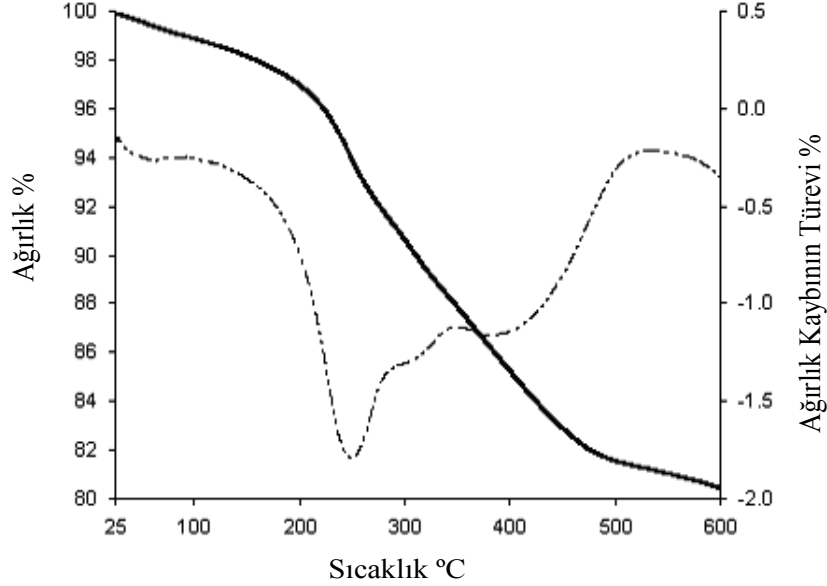
**Şekil 4.37:** Basınçlı kapta 48 saat bekletilerek elde edilen demir-oleat kullanılarak sentezlen (A12) nanoparçacıkların TGA/DTA spektrumu.



**Şekil 4.38:** Basınçlı kapta 72 saat bekletilerek elde edilen demir-oleat kullanılarak sentezlen (A13) nanoparçacıkların TGA/DTA spektrumu.

Şekil 4.39'da görüldüğü gibi, basınçlı kapta 24 saat bekletilerek elde edilen demir-oleat kullanılarak trietilen gliko monobütül eter içinde sentezlen nanoparçacıkların (A15) parçalanması iki adımda gerçekleşmiştir. İlk adımda 198-249 °C ler arasında % 8 lik kütle kaybı olurken, ikinci adımda 299-446 °C ler

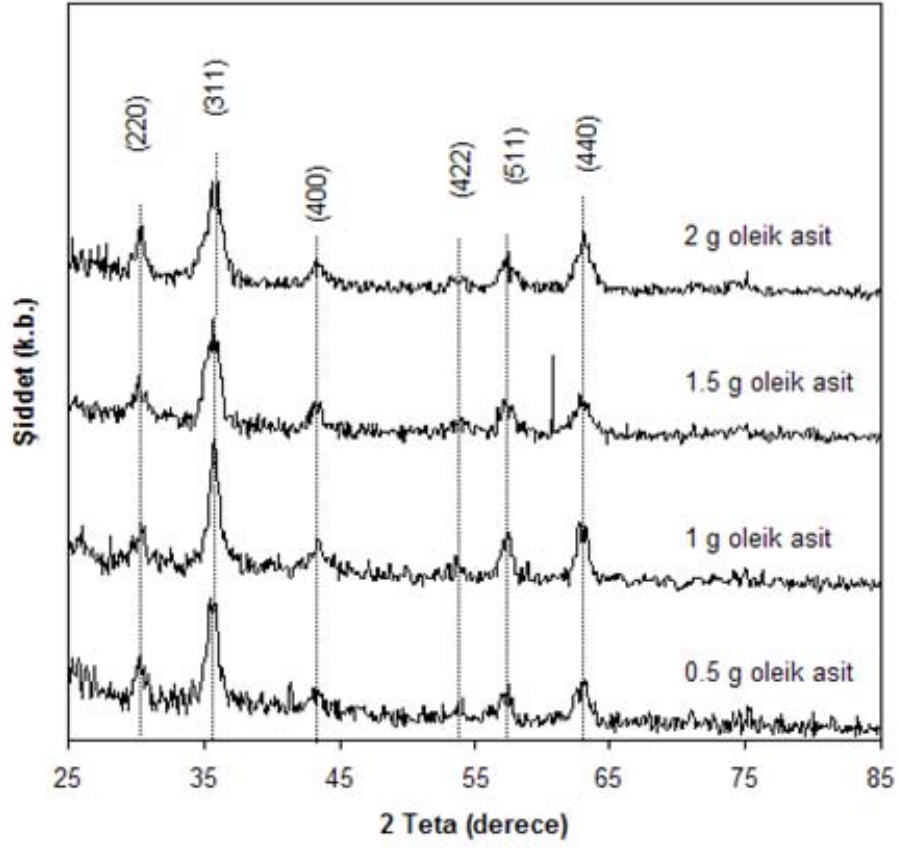
arasında % 9 luk bir kütle kaybı olmuştur. İlk adımda çözücü uzaklaşmış, ikinci adımda ise nanoparçacıkların yüzeyine kimyasal olarak bağlanmış oleat parçalanarak uzaklaşmıştır. Sentezde kullanılan çözücü polar karakterdedir. Parçacıkların yüzeyleri diğer çözücüye oranla daha az kaplanmıştır. Kalan kütle % 80.4'tür.



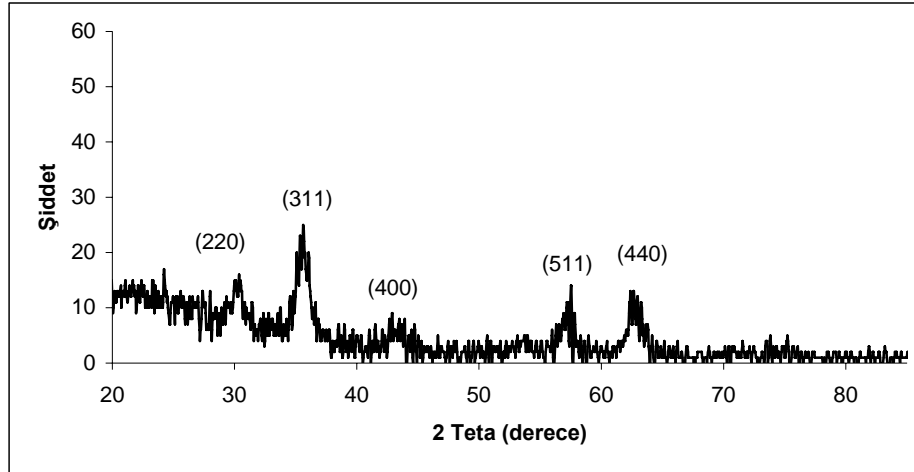
**Şekil 4.39:** Basıncılı kapta 24 saat bekletilerek elde edilen demir-oleat kullanılarak trietilen gliko monobütül eter içinde sentezlenen (A15) nanoparçacıkların TGA/DTA spektrumu.

### 4.5.3 Kristal Yapı Analizi

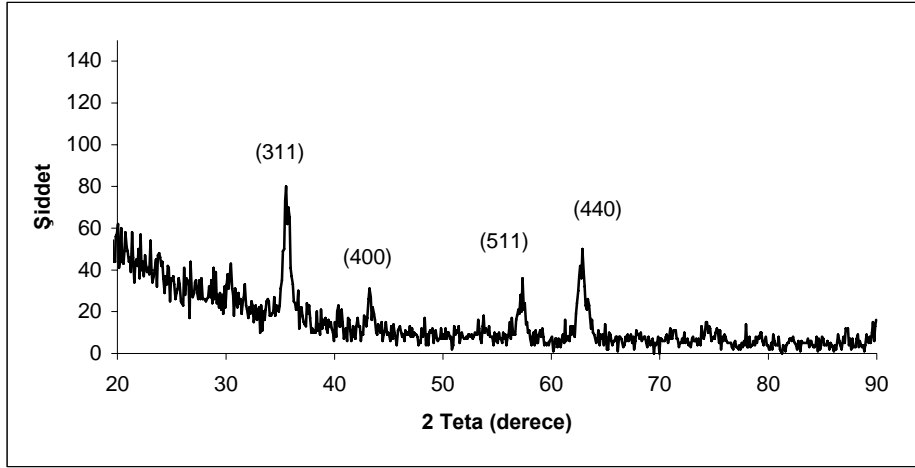
Elde edilen nanoparçacıkların kristal yapılarını belirlemek için XRD analizleri yapılmıştır. Ölçümlerde örnekler mıknatıs yardımıyla camın üzerinde biriktirilmiş ve kloroform uçurularak düz bir yüzey elde edilmiştir. Nanoparçacıklar pek çok karakteristik pik içermektedir: (220), (311), (400), (422), (511), (440) [20]. Şekil 4.40 ve Şekil 4.47 arasındaki x-ışınları kırınım grafiklerine bakıldığında bütün örneklerin bu pikleri içerdiği görülmektedir. Buna göre ters spinel kübik yapıda  $Fe_3O_4$  yada  $\gamma-Fe_2O_3$  nanoparçacıkları elde edilmiştir [24]. Manyetitin ve maghemitin XRD spektrumları benzerdir ve bu yüzden bu analizle hangi tür parçacık elde edildiği bilinemez. Belirlenmesi için Mössbauer analizi gerekmektedir [13].



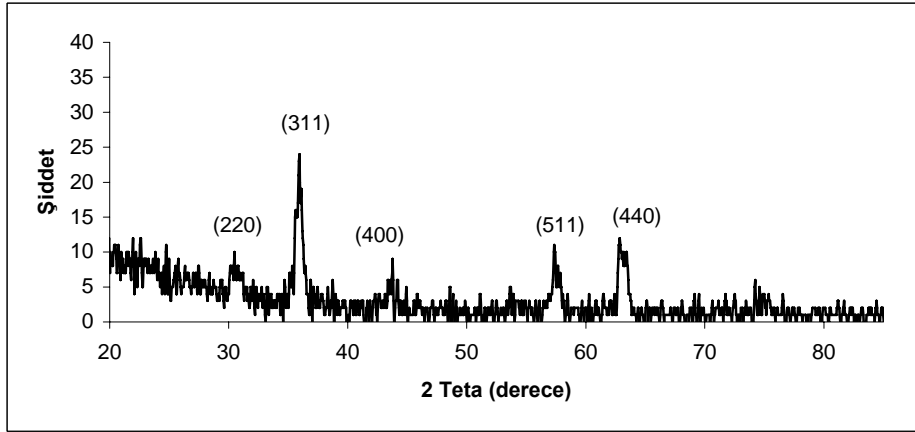
**Şekil 4.40:** Değişik miktarlarda oleik asit kullanılarak elde edilen demir-oleatlardan sentezlenen A1, A2, A3 ve A4 nolu numunelere ait x-ışını kırınım grafikleri.



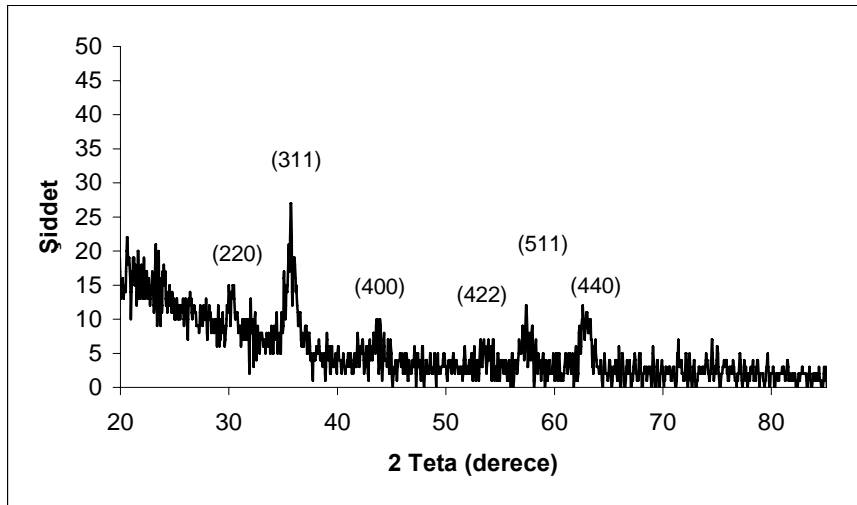
**Şekil 4.41:** Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A5) nanoparçacıkların x-ışını kırınım grafiği.



**Şekil 4.42:** Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A6) nanoparçacıkların x-ışını kırınım grafiği.

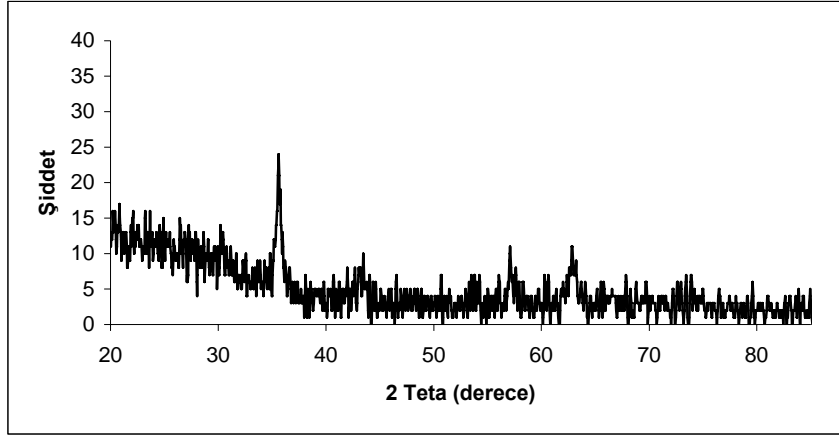


**Şekil 4.43:** Basınçlı kaba 1 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A7) nanoparçacıkların X-ışınları kırınım deseni.

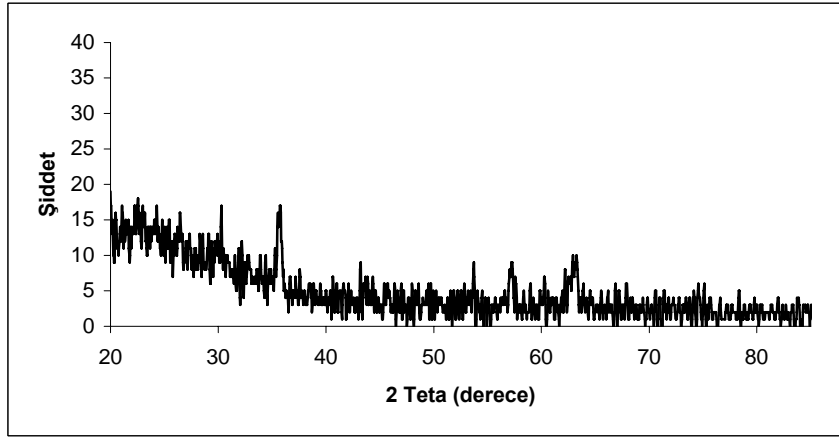


**Şekil 4.44:** Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleat kullanılarak sentezlenen (A8) nanoparçacıkların X-ışınları kırınım deseni.

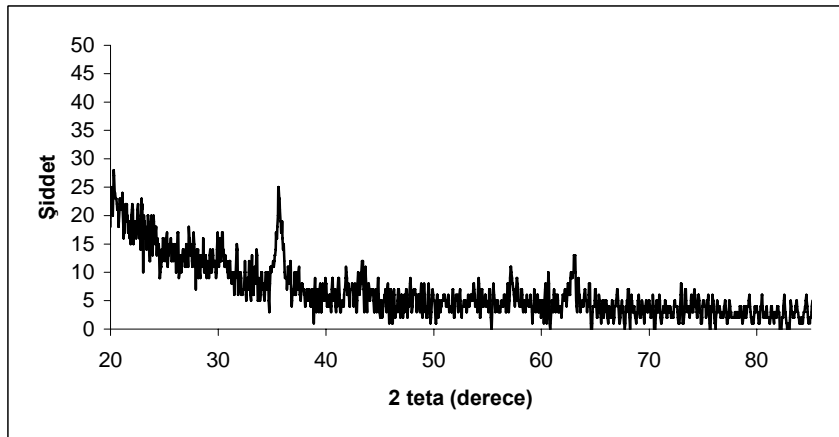




**Şekil 4.45:** : Basınçlı kaba 4 g oleik asitkoyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A10) nanoparçacıkların X-ışınları kırınım deseni.



**Şekil 4.46:** Basınçlı kapta 48 saat bekletilerek elde edilen demir-oleat kullanılarak sentezlen (A12) nanoparçacıkların X-ışınları kırınım deseni.



**Şekil 4.47:** Basınçlı kapta 72 saat bekletilerek elde edilen demir-oleat kullanılarak sentezlen (A13) nanoparçacıkların X-ışınları kırınım deseni.

XRD analizinden parçacıkların kristal çapları hesaplanmıştır. En şiddetli pik için (311) Scherrer formülü kullanılarak parçacık çapı hesaplanmıştır [24,27] ve parçacık çapları Tablo 4.4’de verilmiştir.

$$D = \frac{0,9\lambda}{B(2\theta)\cos\theta} \quad (4.1)$$

Eşitlikte  $\lambda$ , X ışınları dalga boyu (1.5406Å), B(2 $\theta$ ) pikin yarı maksimum genişliği,  $\theta$  pikin difraksiyon açısıdır. Nanoparçacıkların boyutları XRD verilerine göre 6.42-18.96 nm arasında değişmektedir.

**Tablo 4.4:** XRD verileri kullanılarak hesaplanan nanoparçacık çapları.

| <b>Örnek</b> | <b>2<math>\theta</math></b> | <b>FWHM</b> | <b>Kristal Çap<br/>D<sub>XRD</sub> (nm)</b> |
|--------------|-----------------------------|-------------|---|
| <b>A1</b>    | 35.65                       | 0.88        | 9.48  |
| <b>A2</b>    | 35.75                       | 0.85        | 9.82  |
| <b>A3</b>    | 35.65                       | 1.20        | 6.95  |
| <b>A4</b>    | 35.65                       | 1.30        | 6.42  |
| <b>A5</b>    | 35.78                       | 1.08        | 7.73  |
| <b>A6</b>    | 35.62                       | 0.70        | 11.92                                       |
| <b>A7</b>    | 35.78                       | 0.60        | 13.90                                       |
| <b>A8</b>    | 35.68                       | 0.68        | 12.27                                       |
| <b>A10</b>   | 35.62                       | 0.44        | 18.96                                       |
| <b>A12</b>   | 35.62                       | 0.57        | 14.64                                       |
| <b>A13</b>   | 35.64                       | 0.60        | 13.91                                       |

#### 4.5.4 Boyut Analizi

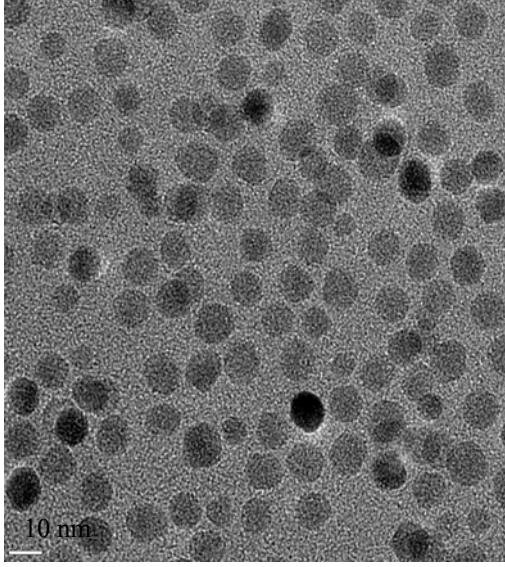
Nanoparçacıkların kloroform içinde seyreltik çözeltileri hazırlandıktan sonra karbon kaplı gridlerin üzerine damlatıp, kloroformun uzaklaştığından emin olduktan sonra, numunelerin TEM ile görüntüleri alınmıştır. Elde edilen görüntülerden parçacıkları sayılarak, ortalama boyut hesaplanmıştır.

#### **Oleik asit miktarının ve yıkamanın etkisi**

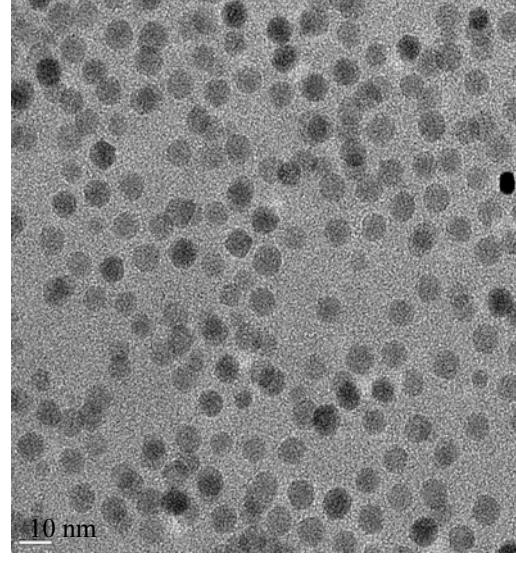
Şekil 4.48' da görüldüğü gibi (a)A1, (b)A4 ve (c)A5 numaralı deneylerde, sırasıyla  $10.2 \pm 3.2$ ,  $7.6 \pm 2.9$  ve  $8.2 \pm 2.2$  nm çaplarında küresel nanoparçacıklar elde edilmiştir. Buna göre oleik asit miktarı arttırıldığında parçacık çapı azalmıştır. A4 ve A5 nolu numuneleri karşılaştırdığımızda demir oleatı yıkama yaparak kullandığımızda ortamda daha az miktarda oleik asit olduğundan parçacık çapı artmıştır.

#### **Bekletme süresinin etkisi**

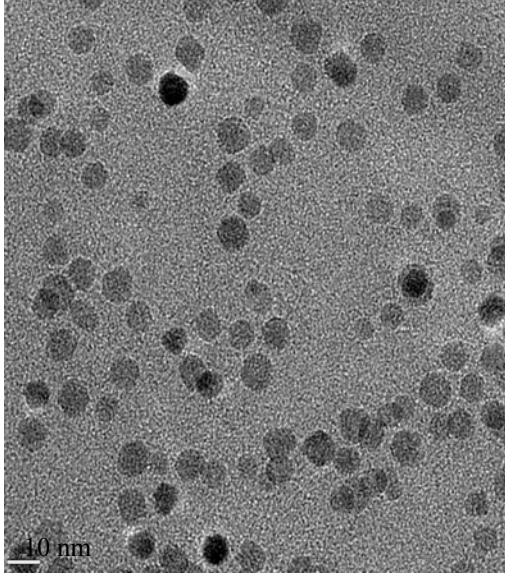
Basınçlı kapta 72 saat bekletilerek elde edilen demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıkların(A13) boyutu  $8.3 \pm 1.9$  nm dir. Şekil 4.48 (d)' da görüldüğü gibi parçacıklar büyüdükçe şekilleri küresellikten uzaklaşmıştır. Ayrıca bazı parçacıklar büyümeden kalmıştır.



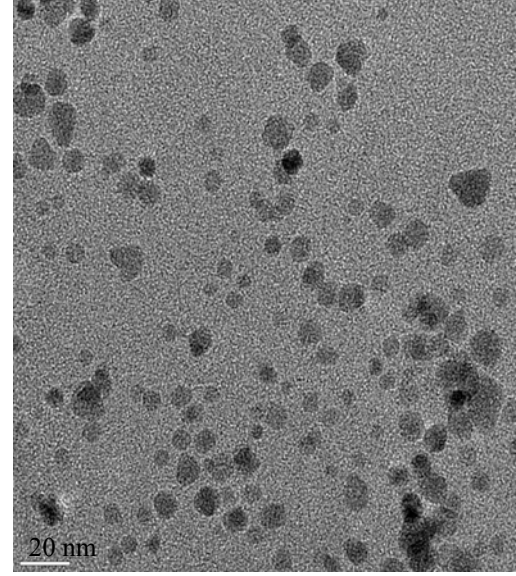
(a)



(b)



(c)



(d)

**Şekil 4.48:** (a) Basınçlı kaba 0.5 g oleik asit koyularak elde edilen demir oleattan,(b). 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan, (c) 2 g oleik asitten koyularak elde edilen yıkanmış demir-oleattan, (d) basınçlı kapta 72 saat bekletilerek elde edilen demir oleattan sentezlenen nanoparçacıkların TEM görüntüleri.

#### 4.5.5 Manyetik Analizi

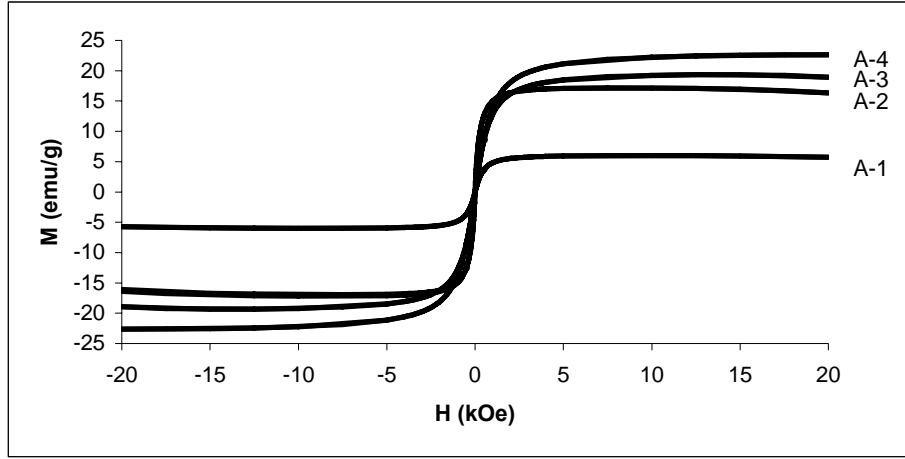
Bu çalışmada VSM ile manyetik özellikleri oda sıcaklığında  $\pm 20$  kOe aralığında ölçülmüştür. Grafikler  $\pm 3$  kOe'de verilmiştir. Şekil 4.49 ve Şekil 4.61 arasında örneklerin manyetizasyon eğrileri verilmiş ve şekillerin içinde koersivite,  $H_c$  değerleri gösterilmiştir. Tablo 4.5'e bakıldığında bazı örneklerin süperparamanyetik, bazılarının ise küçük  $H_c$  değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Bağlı doyum manyetizasyonu,  $M_s$  değerleri bulk materyale 92 emu/g [1] kıyasla küçüktür. Bunun sebebi süperparamanyetik etki, parçacıkların çevresinin diyamanyetik oleik asitle kaplı olması ve bu nedenle de parçacıkların kütle değerlerinin doğru ölçülememesidir. Ayrıca parçacık boyutu küçüldükçe yüzey alanı arttığından yüzeylerdeki spin bozulmaları nedeniyle  $M_s$  değerleri düşmektedir [7,22]. Parçacıkların bağlı  $M_s$  değerleri parçacık boyutuna ve kaplanma yüzdesine bağlı olarak azalmaktadır.

Farklı oleik asit konsantrasyonları ile elde edilen yıkama yapılmadan kullanılan demir oleatlardan elde edilen A1, A2, A3 ve A4 numaralı nanoparçacıkların hepsi süperparamanyetiktir.  $M_s$  değerleri sırasıyla, 6 emu/g, 17.2 emu/g, 19 emu/g, 22.5 emu/g dır. A1 ve A2 numaralı örneklerde parçacığın kristal boyutları aynı olmasına karşın A1 de bağlı  $M_s$  değeri daha düşüktür. Bunun sebebi ise A1 numaralı nanoparçacıkların yüzeylerinin, diğer örneklere oranla daha çok oleik asitle kaplı olması ve bu yüzden de gerçek kütlelerinin doğru belirlenememesidir [7].

Ayrıca bazı örneklerde TGA analizlerinden faydalanarak manyetit parçacıklarının oleik asitsiz kütleleri hesaplanmış ve böylece sadece manyetik nanoparçacıklara ait  $M_s$  değerleri bulunmuş ve Tablo 4.5'de verilmiştir. Nanoparçacıkların kütlelerinden oleik asidin kütlesi çıkarıldığında  $M_s$  değerleri nanoparçacıkların boyutlarına ve kaplanma yüzdelere bağlı olarak artmıştır ve birbirlerine yakın değerler elde edilmiştir.

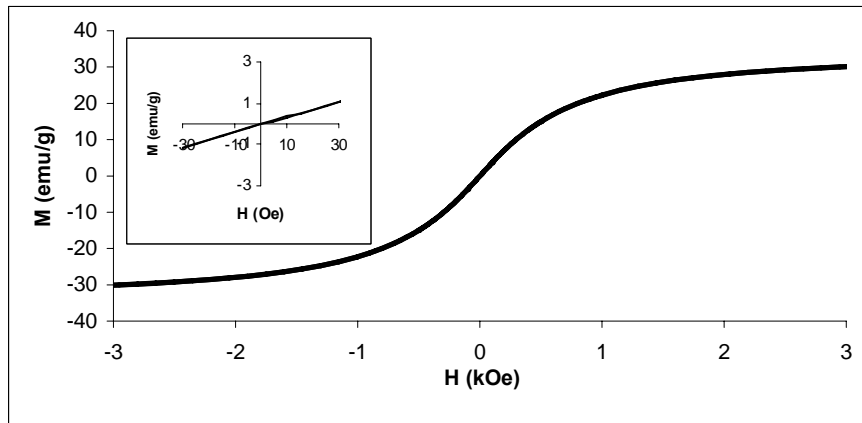
Şekil 4.49: Farklı miktarlarda oleik asitten elde edilen (0.5, 1, 1.5 ve 2 g ) demir-oleatlar kullanılarak sentezlenen nanoparçacıkların değişen manyetik alana

bağlı bağlı manyetizasyon eğrileri.i görülmektedir. Buna göre oleik asit miktarı arttıkça bağlı manyetizasyon,  $M_s$  değerleri azalmıştır.

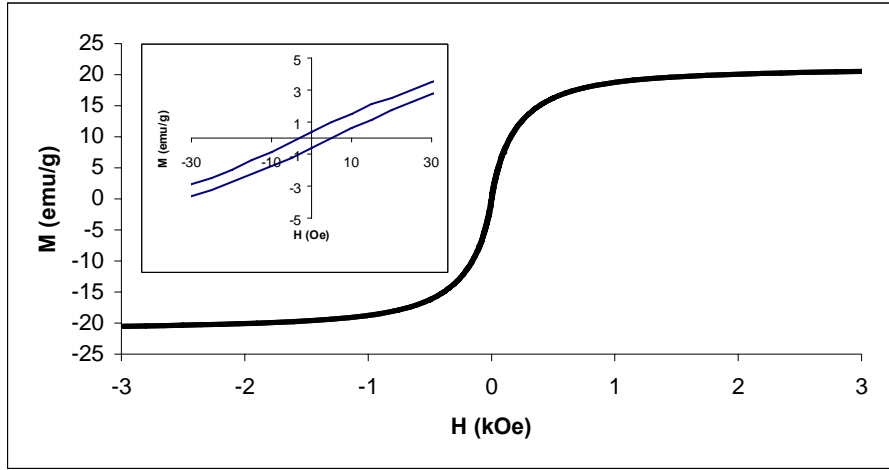


**Şekil 4.49:** Farklı miktarlarda oleik asitten elde edilen (0.5, 1, 1.5 ve 2 g ) demir-oleatlar kullanılarak sentezlenen nanoparçacıkların değişen manyetik alana bağlı bağlı manyetizasyon eğrileri.

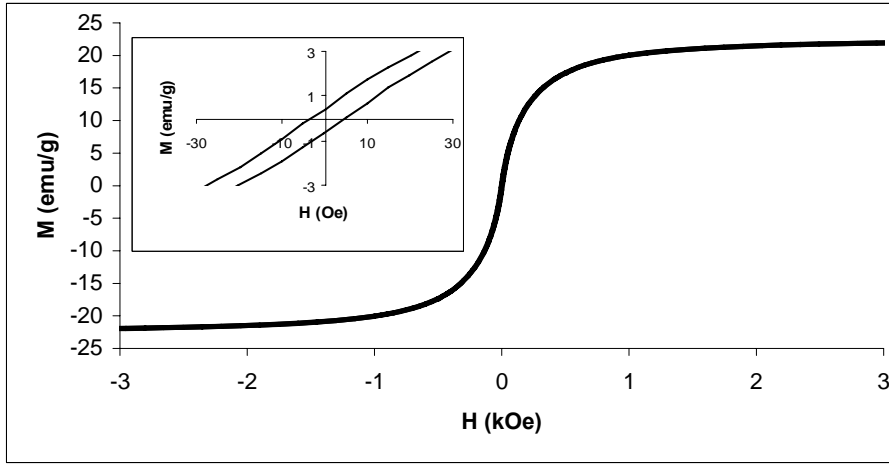
TGA analizi sonucuna göre Şekil 4.50’de görüldüğü gibi A5 numaralı örneğin  $M_s$  değeri 33.22’dir ve  $H_c$  görülmemektedir. TGA analizine bakıldığında (Tablo 4.5) parçacıkların ağırlık yüzdesi diğer örneklerle kıyasla daha büyüktür. Bu yüzden daha büyük bağlı  $M_s$  değeri elde edilmiştir. FT-IR analizinden A6 nolu nanoparçacıkların yüzeylerinin A5’e oranla daha çok oleik asitle kaplı olduğunu söylemiştik. Şekil 4.51’e bakıldığında A5’e göre daha küçük bağlı  $M_s$  değeri elde edilmiştir.



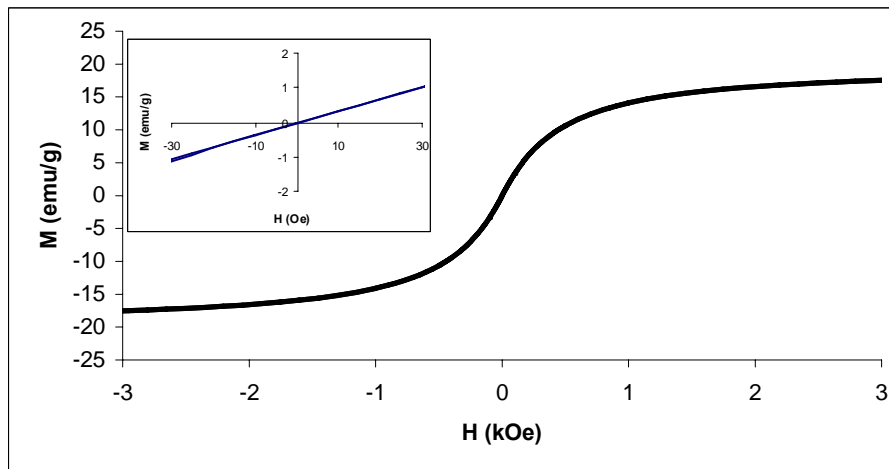
**Şekil 4.50:** Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A5) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.



Şekil 4.51: Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A6) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.

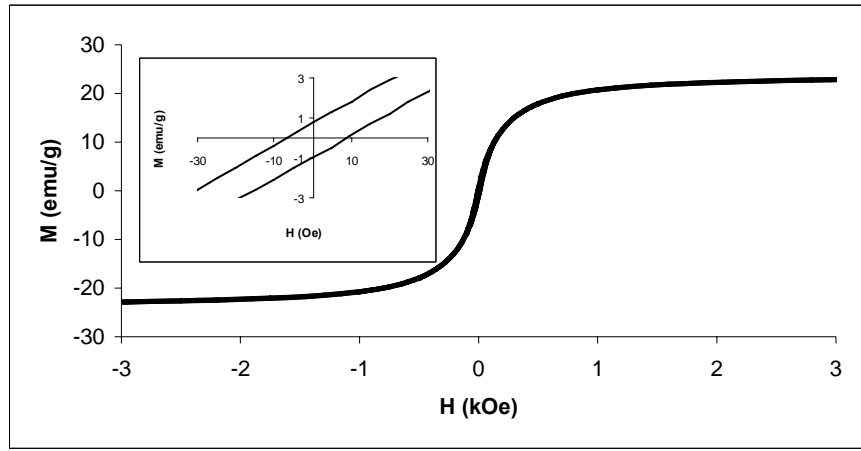


Şekil 4.52: : Basınçlı kaba 1 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A7) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.

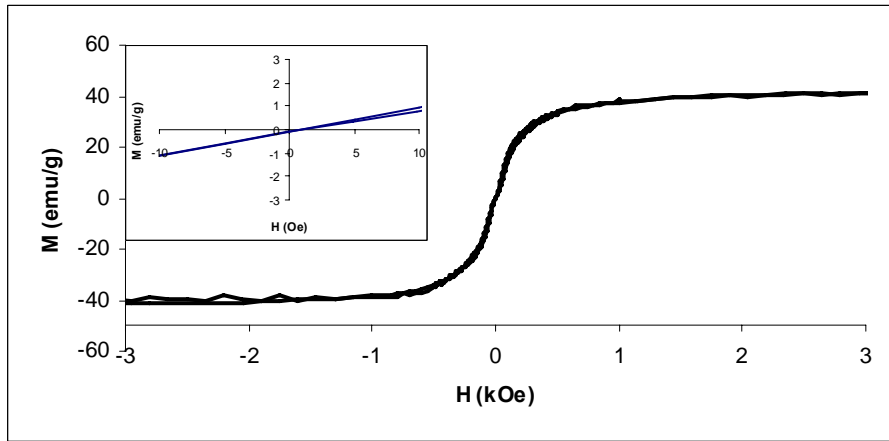


Şekil 4.53: Basınçlı kaba 2 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A8) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.

Örnekler katı hale getirilerek VSM ölçümleri alınmıştır. Bazı örneklerde küçük  $H_c$  değerleri görülmektedir. Nanoparçacıklar oleik asitle kaplı olduklarından toz halde parçacıklar arasında etkileşmeler olmakta ve bu da küçük  $H_c$  değerlerine sebep olmaktadır. Bu örneklerin sıvı olarak VSM ölçümleri alındığında  $H_c$  değerleri sıfıra düşmektedir [23]. A9 numaralı örnekte 7.89 luk koarsivite değeri görülmektedir. Şekil 4.55’ de görüldüğü gibi parçacıklar heksanda çözülerek VSM ölçümü alındığında  $H_c$  değeri sıfıra gitmiş ve  $M_s$  değeri artmıştır.

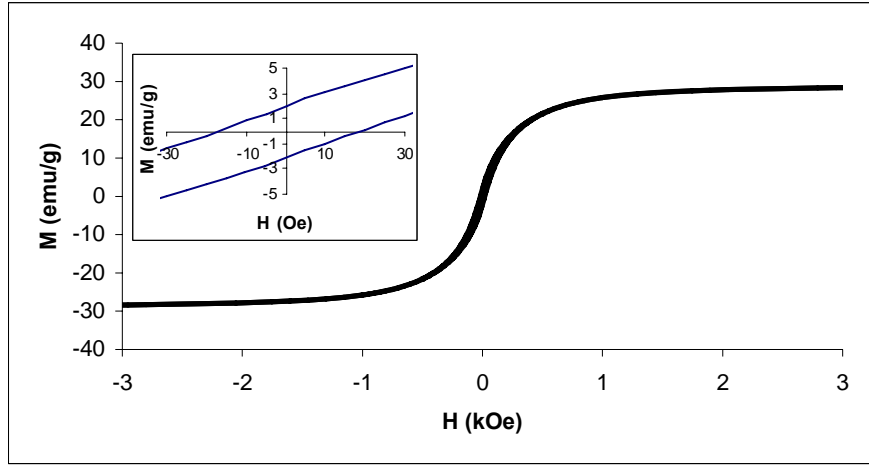


Şekil 4.54: : Basınçlı kaba 3 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A9) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.

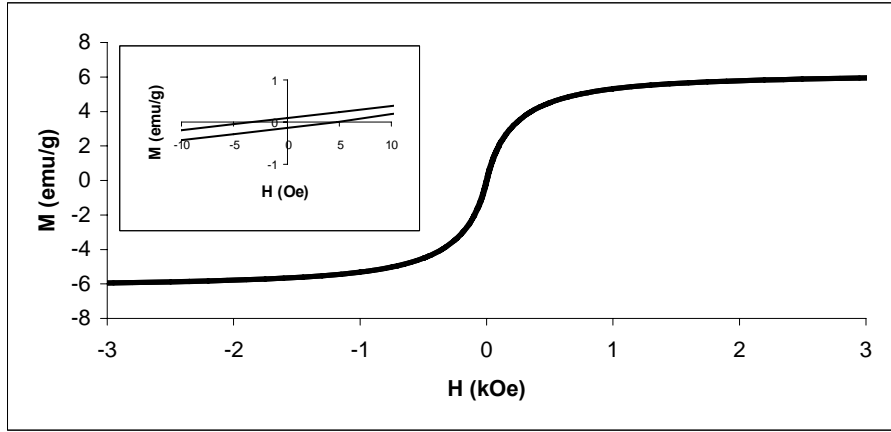


Şekil 4.55: Çözelti olarak ölçüm alınmış A9 numaralı numunenin manyetizasyon eğrisi.

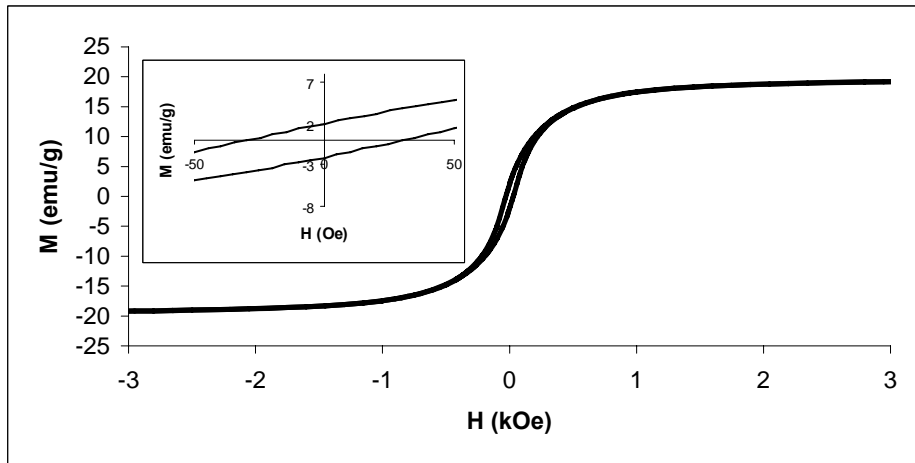




Şekil 4.56: Basınçlı kaba 4 g oleik asit koyularak elde edilen demir-oleattan sentezlenen (A10) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.

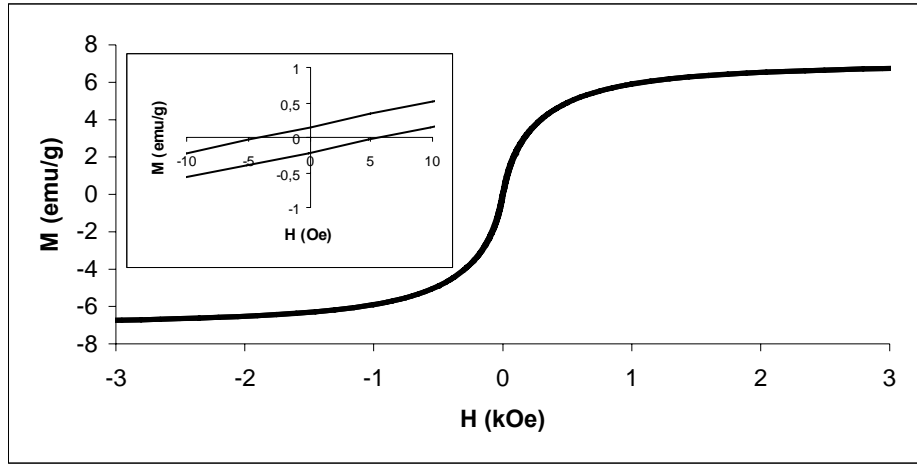


Şekil 4.57: Basınçlı kapta 24 saat bekletilerek elde edilen demir-oleat kullanılarak sentezlenen (A11) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.

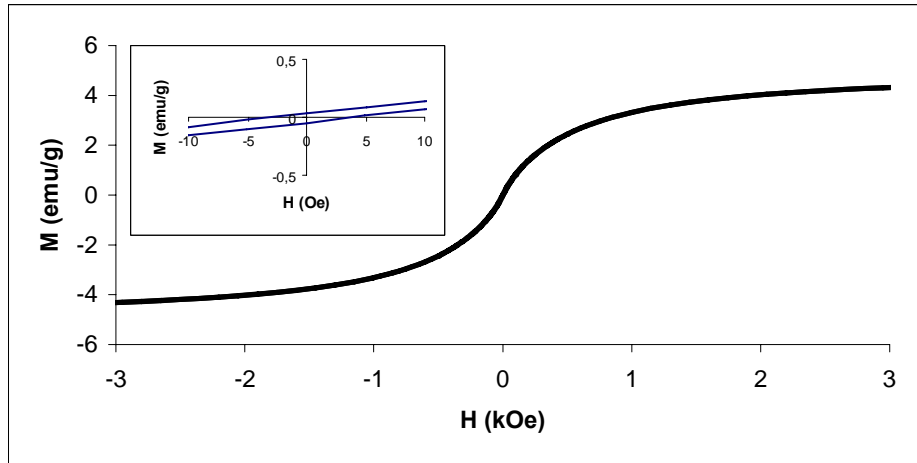


Şekil 4.58: Basınçlı kapta 48 saat bekletilerek elde edilen-demir oleat kullanılarak sentezlenen (A12) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.

A13 numaralı örneğe bakıldığında oldukça küçük bir bağıl  $M_s$  (6 emu/g) değeri görülmektedir. TGA analizi sonucuna göre mutlak  $M_s$  hesaplandığında değer 35.7 emu/g a yükselmektedir. Parçacıkların kütlelerinin % 83.2'si oleik asittir. TEM analizlerine bakıldığında A5 ile hemen hemen aynı boyutta oldukları görülmektedir. A5 nolu örneğin % 26.5'i oleik asittir ve  $M_s$  değeri (45.2 emu/g) A13'e kıyasla daha büyüktür. Buna göre parçacıkların yüzeylerindeki oleik asit parçacıkların  $M_s$  değerlerini etkilemektedir.

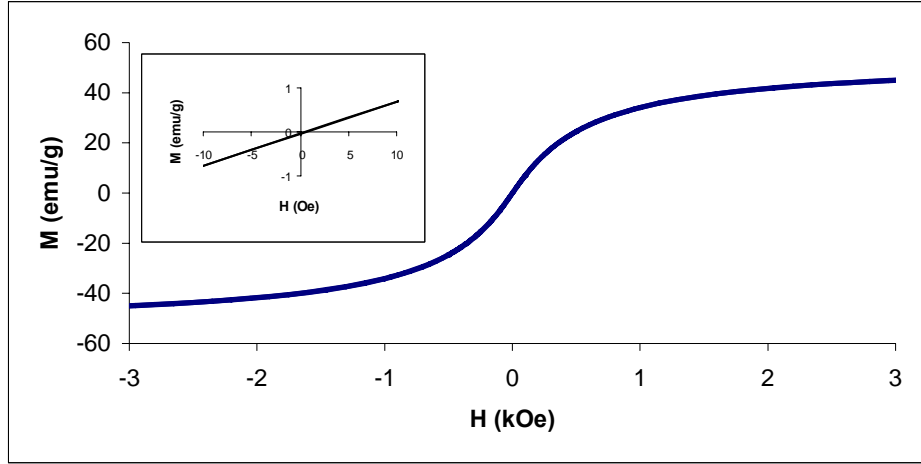


Şekil 4.59: Basınçlı kapta 72 saat bekletilerek elde edilen demir-olaet kullanılarak sentezlen (A13) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi



Şekil 4.60: Basınçlı kapta 72 saat bekletilerek 3 g oleik asitten elde edilen demir olaet kullanılarak sentezlen (A14) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi

Trietilen gliko monobütül eter içinde sentezlenen nanoparçacıkların bağıl  $M_s$  değeri (51.3 emu/g) 1-hekzadeken içinde sentezlenenlere oranla daha büyüktür. TGA analizine göre parçacıkların kütesinin %19.6 sı olaik asittir. Mutlak  $M_s$  (63.81 emu/g) değeri de diğer çözücüdeki değerlere göre daha yüksektir.



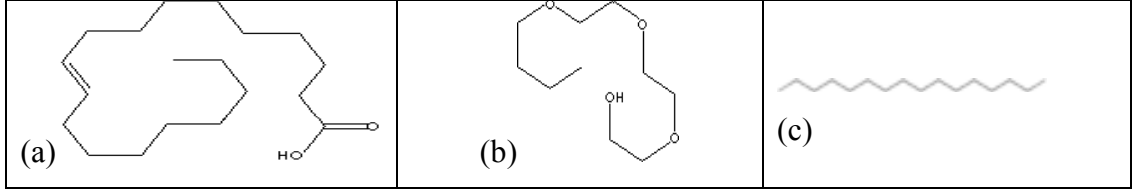
**Şekil 4.61:** Trietilen glikomonobütül eter içinde sentezlenen (A15) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.

**Tablo 4.5:** Nanoparçacıkların manyetik özellikleri.

|     | Bağıl $M_s$<br>(emu/g) | $H_c$<br>(Oe) | TGA<br>(%)<br>Kalan kütle | $M_s$ (emu/g)<br>(oleik asit<br>uzaklaştırıldığında) |
|-----|------------------------|---------------|---------------------------|--|
| A1  | 6.00                   | 0.2           |                           |  |
| A2  | 17.19                  | 0.2           |                           |  |
| A3  | 19.40                  | 0.3           |                           |  |
| A4  | 22.50                  | 0.3           |                           |  |
| A5  | 33.22                  | 0.2           | %73.5                     | 45.20  |
| A6  | 21.35                  | 4.2           |                           |  |
| A7  | 22.68                  | 3.9           |                           |  |
| A8  | 19.20                  | 0.1           | %40.7                     | 47.20  |
| A9  | 30.57                  | 7.2           |                           |  |
| A10 | 29.44                  | 17.9          | %56.6                     | 52.01  |
| A11 | 6.30                   | 3.4           |                           |  |
| A12 | 20.15                  | 30.3          | %43.2                     | 46.64  |
| A13 | 6.00                   | 8.3           | %16.8                     | 35.71  |
| A14 | 4.80                   | 3.3           |                           |  |
| A15 | 51.30                  | 0.0           | %80.4                     | 63.81  |

#### **4.6 Klasik Yöntemle Elde Edilen Demir-Oleat Kullanılarak sentezlenen Nanoparçacıkların Analizi**

Klasik yöntemle elde edilen demir-oleat kullanılarak farklı çözücüler içinde (1-hekzadeken ve trietilen gliko monobütül eter (Şekil 4.62)) sisteme oleik asit ilave edilerek veya edilmeden termal parçalama yöntemiyle nanoparçacıklar sentezlenmiştir. Nanoparçacıkların sentezi sırasında kullanılan parametreler Tablo 4.6'da verilmiştir.



**Şekil 4.62:** (a) Oleik asit, (b) Trietilen gliko monobütül eter, (c) 1-hekzadeken.

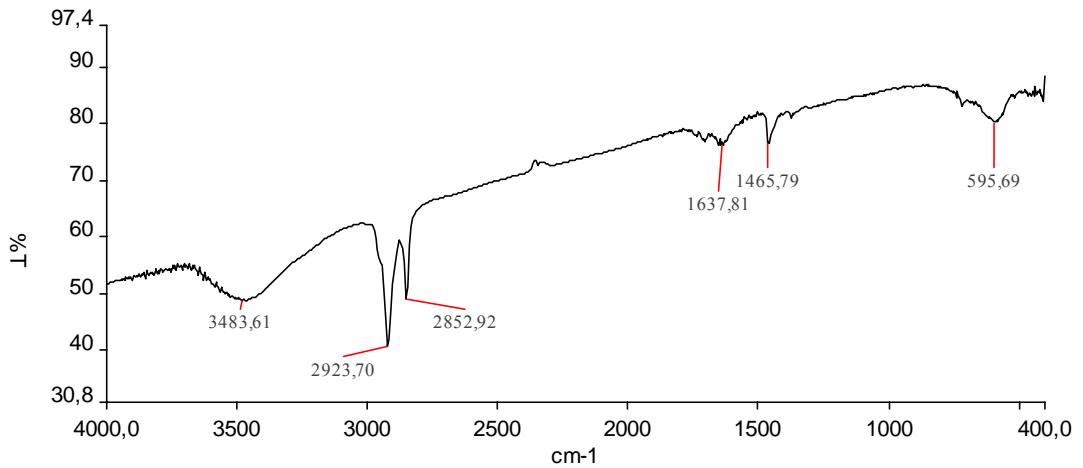
**Tablo 4.6:** Nanoparçacık sentez şartları. B nolu örneklerde 1-hekzadeken, C nolu örneklerdeyse trietilen gliko monobütül eter kullanılmıştır.

|           | <b>Fe-Oleat<br/>Miktarı(g)</b> | <b>Oleik Asit<br/>miktarı(ml)</b> | <b>Çözücü<br/>Miktarı(ml)</b> | <b>Reaksiyon<br/>Süresi(dk)</b> |
|-----------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| <b>B1</b> | 0.9                            | 0.4                               | 10                            | 180                             |
| <b>B2</b> | 0.9                            | 0.9                               | 10                            | 180                             |
| <b>B3</b> | 0.9                            | 1.3                               | 10                            | 180                             |
| <b>B4</b> | 0.9                            | 2.2                               | 10                            | 180                             |
| <b>B5</b> | 0.9                            | -                                 | 10                            | 60                              |
| <b>B6</b> | 1.8                            | -                                 | 10                            | 60                              |
| <b>B7</b> | 1.8                            | -                                 | 20                            | 60                              |
| <b>B8</b> | 0.9                            | -                                 | 10                            | 30                              |
| <b>C1</b> | 0.9                            | 0.4                               | 10                            | 180                             |
| <b>C2</b> | 0.9                            | 0.4                               | 10                            | 30                              |
| <b>C3</b> | 0.9                            | 0.9                               | 10                            | 30                              |
| <b>C4</b> | 0.9                            | 1.3                               | 10                            | 30                              |
| <b>C5</b> | 0.9                            | 2.2                               | 10                            | 30                              |
| <b>C6</b> | 0.9                            | -                                 | 10                            | 30                              |

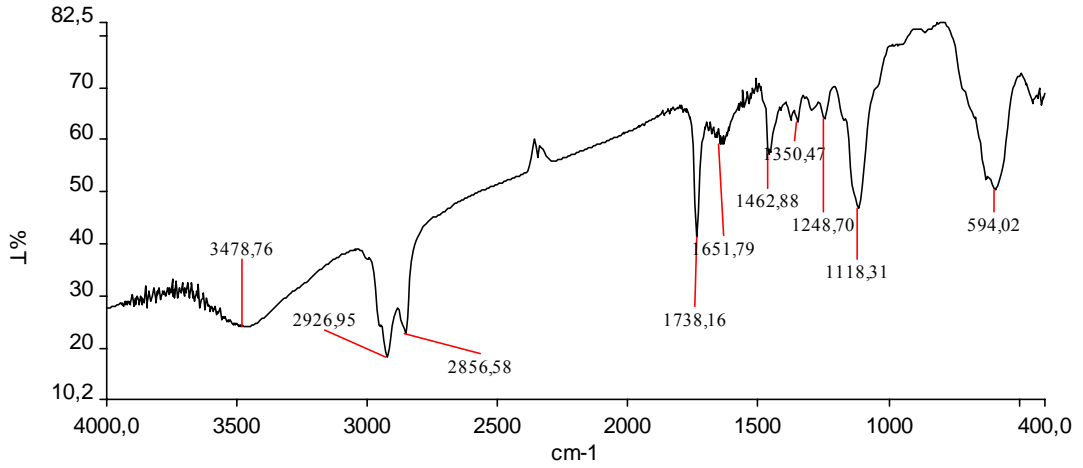
#### 4.6.1 Yapısal Analiz

Elde edilen nanoparçacıkların yüzeylerinin oleik asitle kaplı olduğunu doğrulamak amacıyla parçacıkların FTIR spektrumları alınmıştır. Kloroformda çözülmüş olan parçacıklar KBr paletinin üzerine damlatılarak örnekler hazırlandı. Kloroform uzaklaştıktan sonra ölçümler alındı. Farklı çözücülerde sentezlenen

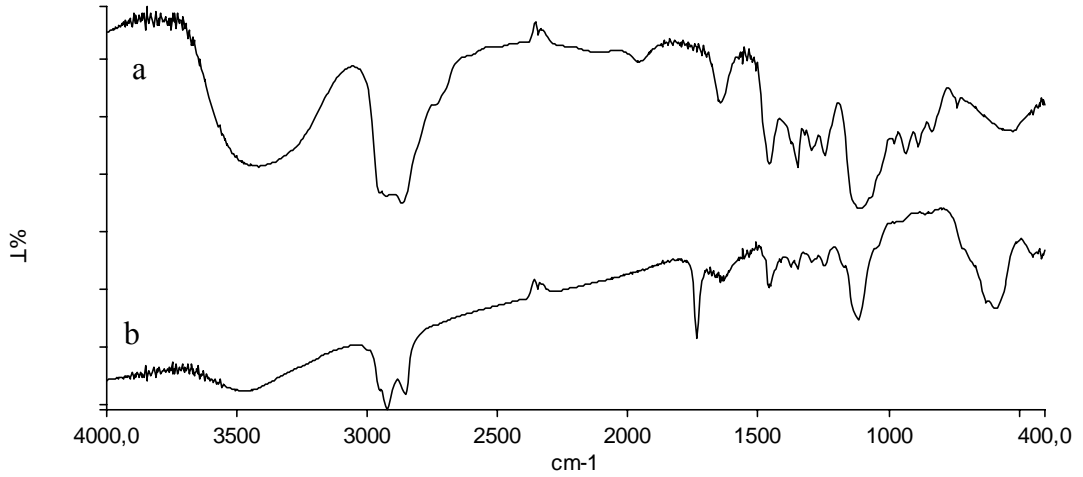
nanoparçacıkların FT-IR spektrumları Şekil 4.63 ve Şekil 4.64’de verilmiştir. CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> gruplarına ait olan 2923 ve 2852 cm<sup>-1</sup> bandları ve 590 cm<sup>-1</sup> deki Fe-O bandı tüm spektrumlarda görülmektedir. FT-IR analizleri bize bütün nanoparçacıkların yüzeylerinin oleik asitle kaplı olduğunu göstermiştir. Şekil 4.64’de görüldüğü gibi trietilen gliko monobütül eter içinde sentezlenen nanoparçacıklarda farklı bir IR spektrumu gözlenmiştir. Bunun nedeni bir hidroksil grubu taşıyan çözücü ile karboksil grubu taşıyan oleik asitin bir esterleşme reaksiyonu vermesidir. Çünkü ester oluşturması nedeniyle 1738 cm<sup>-1</sup> de C=O titreşim bandı görülmektedir. Ayrıca nanoparçacıkların yüzeylerinde çözücü moleküllerinin olduğu Şekil 4.65’deki grafikten, özellikle 1100 cm<sup>-1</sup> de görülen eter gruplarına ait piklerden anlaşılmaktadır. Esterleşme reaksiyonu nedeniyle parçacık yüzeylerinden çözücüyü uzaklaştırmak mümkün olamamıştır.



**Şekil 4.63:** Sentez sırasında, 0.9 ml oleik asit kullanılarak 180 dk da sentezlenen (B2) nanoparçacıkların FTIR analizi.



**Şekil 4.64:** Sentez sırasında, 0.4 ml oleik asit kullanılarak 30 dk da sentezlenen (C2) nanoparçacıkların FTIR analizi.



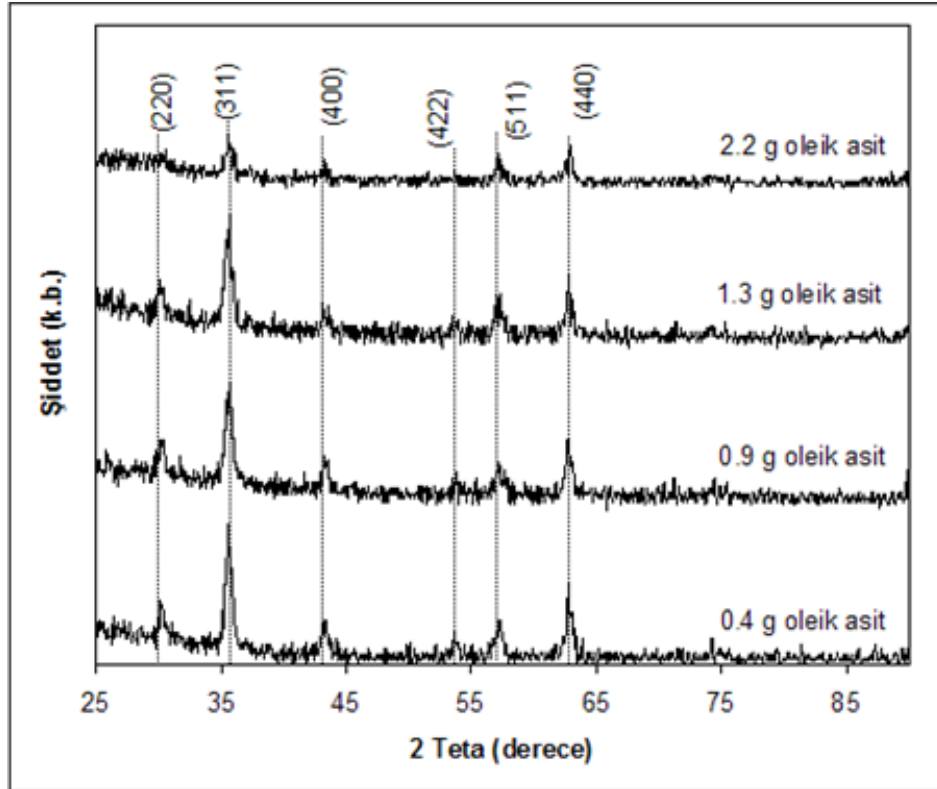
**Şekil 4.65:** (a) Tiretilen gliko monobütül eter' in, (b) C2 nolu nanoparçacıkların FTIR analizleri.

#### 4.6.2 Kristal Yapı Analizi

Nanoparçacıkların kristal yapıları ve boyutları XRD spektrumlarından incelenmiştir. 1-hekzadeken çözücüsünde hazırlanmış nanoparçacıklar için  $30,3286^\circ$ ,  $35,6087^\circ$ ,  $43,2548^\circ$ ,  $54,5135^\circ$ ,  $57,5190^\circ$  ve  $63,6352^\circ$   $2\theta$  pikleri için  $d(\text{Å})=2,9447$ ,  $2,5192$ ,  $2,0899$ ,  $1,6819$ ,  $1,6010$  ve  $1,4610$  değerleri elde edilmiştir. Trietilen gliko monobütül eterde sentezlenmiş nanoparçacıklar içinse  $30,0111^\circ$ ,  $35,4945^\circ$ ,  $43,4470^\circ$ ,  $57,0816^\circ$ ,  $62,8502^\circ$  pikleri için  $d(\text{Å})=2,9776$ ,  $2,5292$ ,  $2,0829$ ,  $1,6135$  ve  $1,4786$  değerleri elde edilmiştir. Nanoparçacıklar pek çok karakteristik pik içermektedir: (220), (311), (400), (422), (511), (440) [22]. Buna göre ters spinel kübik yapıda

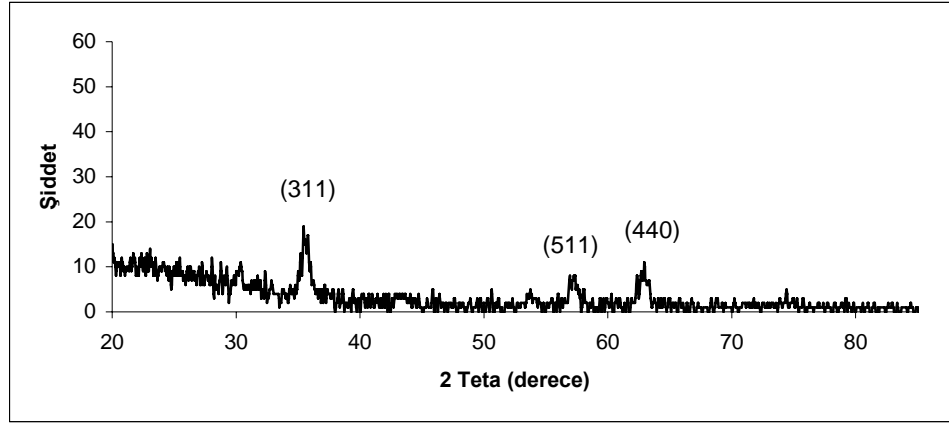
$Fe_3O_4$  yada  $\gamma-Fe_2O_3$  nanoparçacıkları elde edilmiştir [24]. Parçacıkların ortalama kristal boyutları en şiddetli pik için (311) Scherrer eşitliğiyle hesaplanmış ve Tablo 4.7 de verilmiştir.

Şekil 4.66'da 1-hekzadeken çözücüsünde farklı oleik asit konsantrasyonlarında sentezlenen nanoparçacıkların spektrumları verilmiştir. Sentez sırasında 1, 2, 3 ve 5 mmol oleik asit kullanıldığında sırasıyla 13.24 nm, 13.04 nm, 12.27 nm ve 8.02 nm boyutlarında parçacıklar elde edilmiştir. 1 mmol, 2mmol ve 3 mmol de pik şiddetleri fazla değişmezken 5 mmol oleik asit kullanıldığında pik şiddetleri ve kristal boyut azalmıştır.

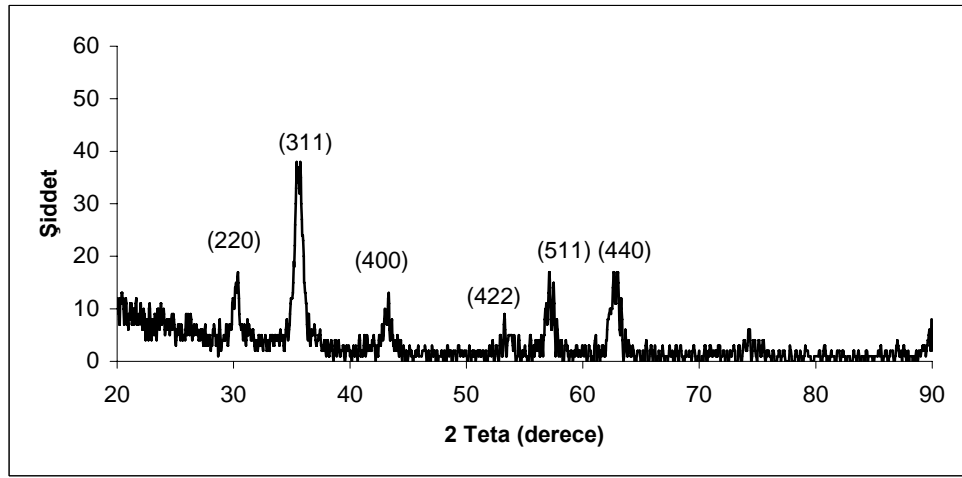


Şekil 4.66: Farklı oleik asit konsantrasyonlarında sentezlenen B1, B2, B3 ve B4 nolu numunelerin X-ışınları kırınım deseni.

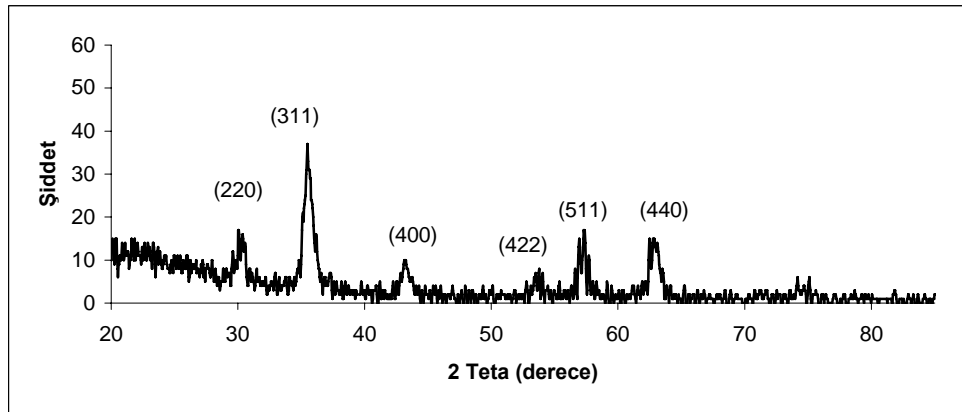




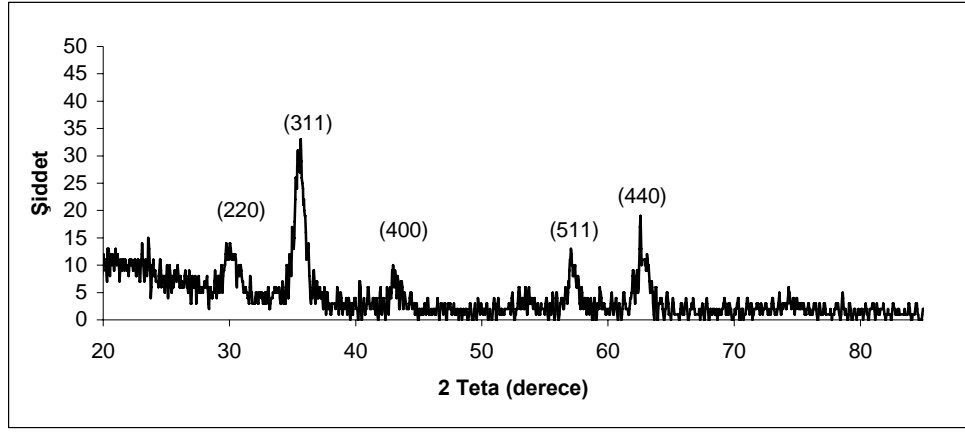
Şekil 4.67: Oleik asit içermeyen B5 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni.



Şekil 4.68: Demir-oleat konsantrasyonu iki katına çıkarılmış oleik asit içermeyen B6 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni.

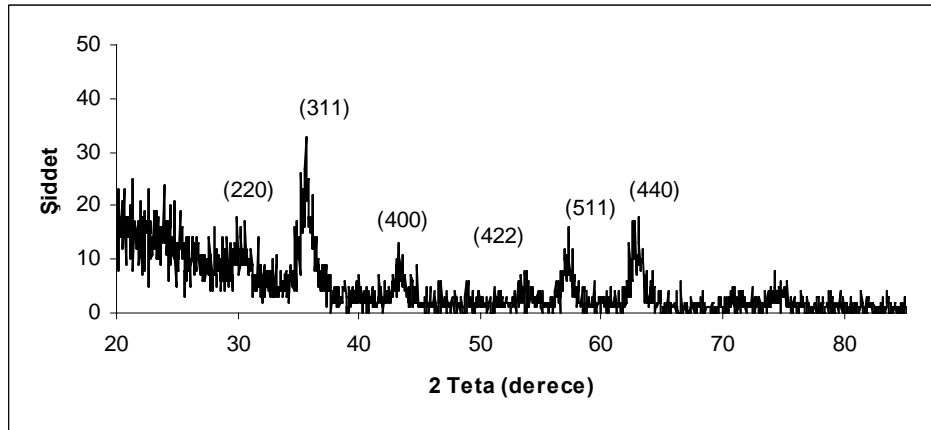


Şekil 4.69: Demir-oleat ve çözücü konsantrasyonu iki katına çıkarılmış oleik asit içermeyen B7 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni.

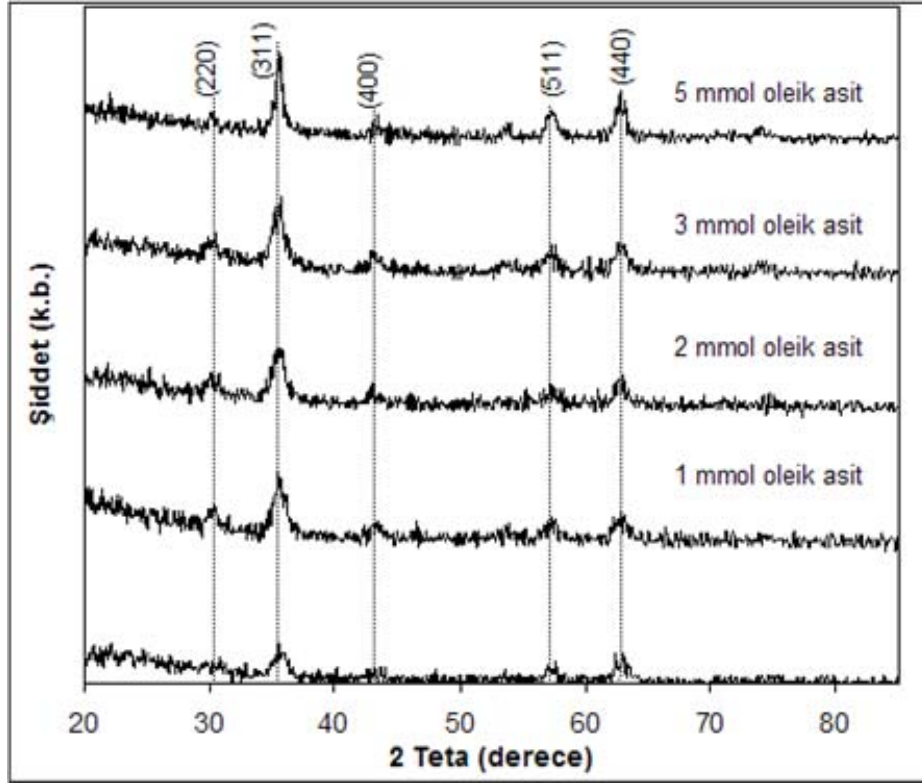


**Şekil 4.70:** Oleik asit içermeyen ve 30 dk da sentezlenen B8 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni.

Şekil 4.71’de 0.4 ml oleik asit kullanılarak 180 dk da sentezlenen nanoparçacıkların kırınım deseni görülmektedir. 30 dk da sentezlenen C2 nolu parçacıklara göre daha büyük kristal boyutta nanoparçacıklar elde edilmiştir. Şekil 4.72:Farklı oleik asit konsantrasyonlarında 30 dk da sentezlenen C6, C2, C3,C4 ve C5 nolu numunelerin x-ışını kırınım grafikleri. verilmiştir. C6 nolu numunede sentez sırasında oleik asit ilave edilmemiştir. C2, C3, C4 ve C5 nolu nanoparçacıklarda ise sentez sırasında sisteme sırasıyla 1 mmol, 2 mmol, 3mmol ve 5 mmol oleik asit ilave edilmiştir. Oleik asit miktarı arttıkça pik şiddetleri artmıştır. Özellikle oleik asit ilave edilmediğinde pik şiddetleri iyice azalmış ve küçük kristal boyutta parçacıklar elde edilmiştir.



**Şekil 4.71:** Sentez sırasında 0.4 ml oleik asit ilave edilen ve 180 dk da sentezlenen C1 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni.

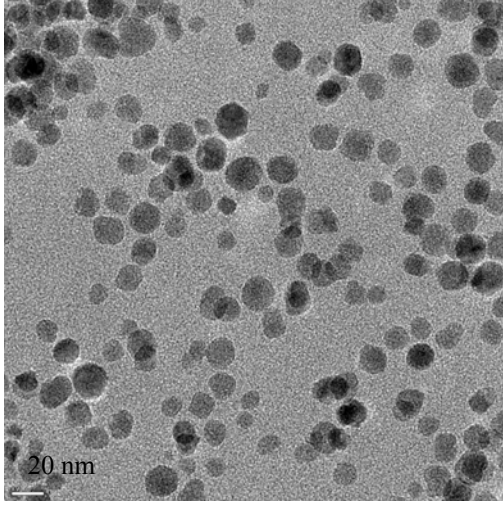


Şekil 4.72:Farklı oleik asit konsantrasyonlarında 30 dk da sentezlenen C6, C2, C3,C4 ve C5 nolu numunelerin x-ışını kırınım grafikleri.

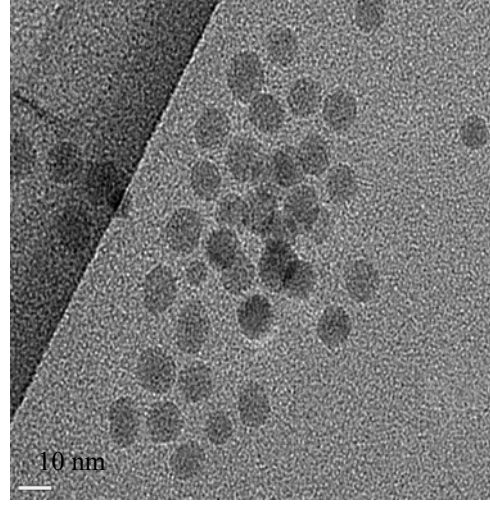
#### 4.6.3 Boyut Analizi

Şekil 4.73'de verilen TEM görüntülerinden 1-hekzadeken çözücüsü içinde sentezlenmiş olan B1(a), B4(b), B5(c) ve B8(d) nolu örneklerin çapları sırasıyla  $16.5 \pm 2.3$ ,  $9.5 \pm 1.7$ ,  $11.4 \pm 2.6$  ve  $9.9 \pm 2.0$  nm hesaplanmıştır. 1 mmol oleik asit kullanıldığında  $16.5 \pm 2.3$  nm çapında parçacıklar elde edilirken, 5 mmol oleik asit kullanıldığında  $9.5 \pm 1.7$  nm çapında küresel parçacıklar elde edilmiştir. Ortama oleik asit ilave edilmeden 1 saat ve 30 dk kaynatılan örneklerde sırasıyla  $11.4 \pm 2.6$  ve  $9.9 \pm 2.0$  nm çaplarında küresel ve kübik nanoparçacıklar elde edilmiştir. Parçacıkların boyutları arttıkça kübik nanoparçacıklar oluşmuştur. Trietilen gliko monobütil eter çözücüsünde sentezlenen C1(e), C2(f), C3(g), C4(h), C5(i), C6(j) nolu örneklerin çapları sırasıyla  $10.3 \pm 1.6$ ,  $9.5 \pm 1.7$ ,  $9.2 \pm 2.0$ ,  $9.1 \pm 2.2$ ,  $11.4 \pm 2.3$  ve  $8.6 \pm 1.6$  nm hesaplanmıştır. Bu çözücü kullanılarak sentezlenen nanoparçacıklar küresel değildir. C1 ve C2 nolu örneklere bakıldığında reaksiyon süresi kısaldığında parçacık çapı küçülmüştür. 1 mmol(C2), 2 mmol(C3) ve 3 mmol(C4) oleik asit

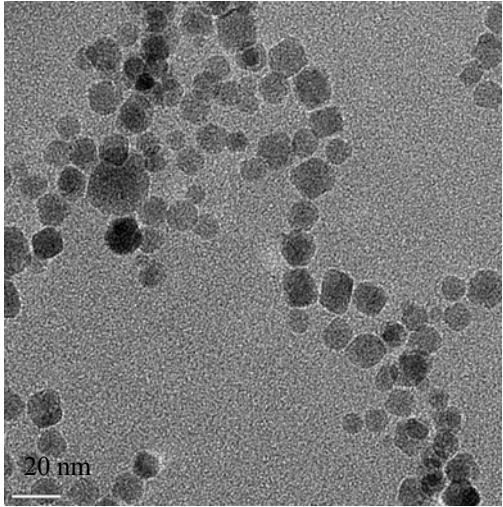
kullanıldığında daha polidispers parçacıklar elde edilmiştir. Şekil 4.74'de görüldüğü gibi 1-hekzadekonde sentezlenen parçacıklardan farklı olarak 5 mmol oleik asit kullanıldığında parçacık çapı artmıştır.



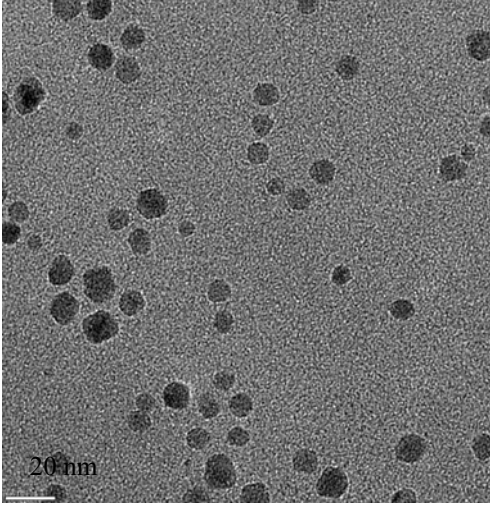
(a)



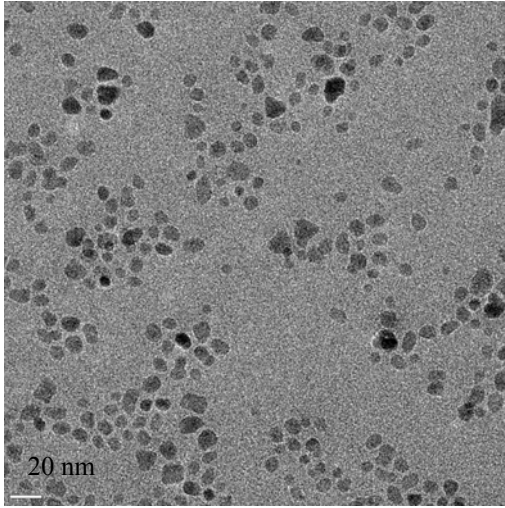
(b)



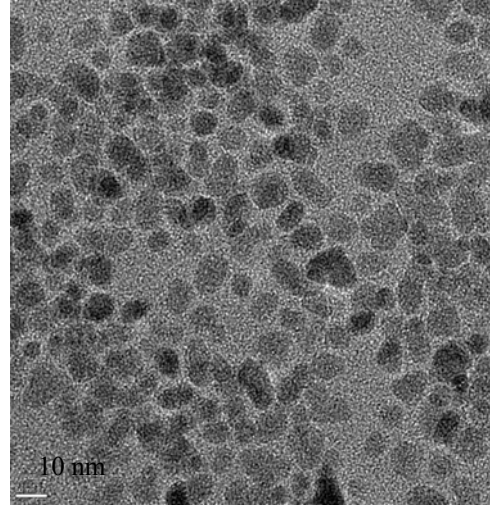
(c)



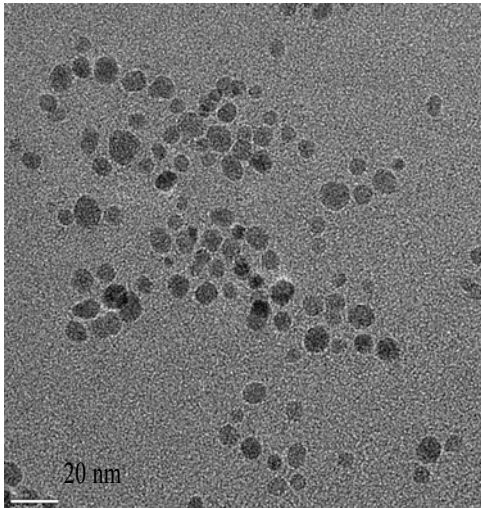
(d)



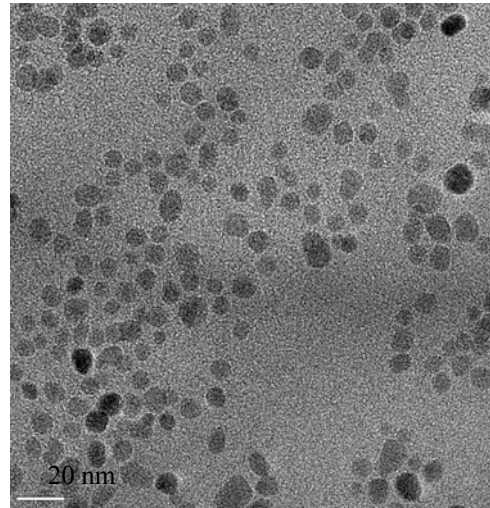
(e)



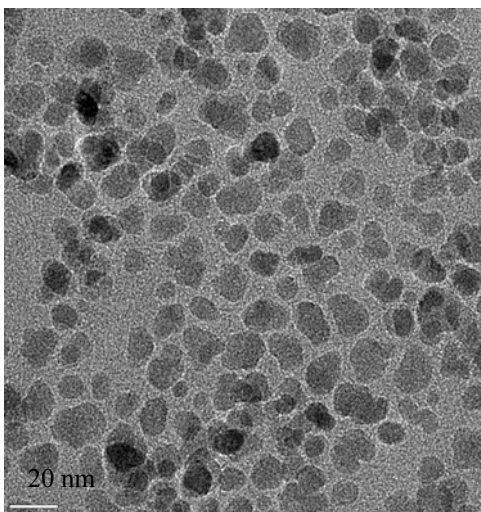
(f)



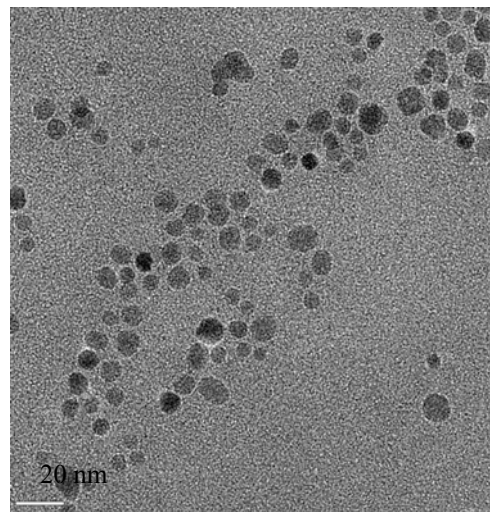
(g)



(h)

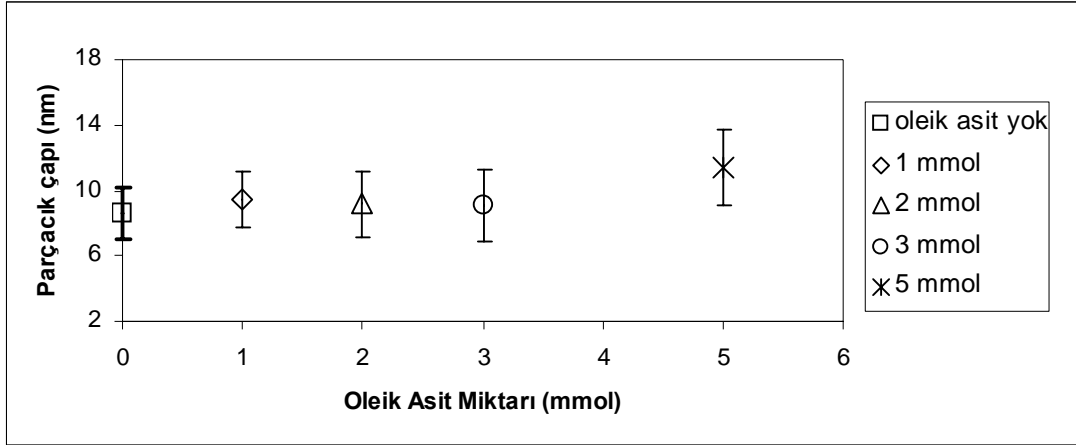


(i)



(j)

**Şekil 4.73:** 1-hekzadeken çözücüsünde sentezlenen (a) B1(0.4 ml oleik asit içeren,180 dk da sentezlenen), (b) B4(2.2 ml oleik asit içeren,180 dk da sentezlenen), (c) B5(oleik asit içermeyen,60 dk da sentezlenen), (d) B8(oleik asit içermeyen,30 dk da sentezlenen), trietilen gliko monobütül eter çözücüsünde sentezlenen (e) C1(0.4 ml oleik asit içeren, 180 dk da sentezlenen), (f) C2(0.4 ml oleik asit içeren,30 dk sentezlenen), (g) C3(0.9 ml oleik asit içeren,30 dk da sentezlenen), (h) C4(1.3 ml oleik asit içeren,30 dk da sentezlenen), (i) C5(2.2 ml oleik asit içeren,30 dk da sentezlenen), (j) C6(oleik asit içermeyen, 30 dk da sentezlenen) nolu örneklerin TEM görüntüleri.

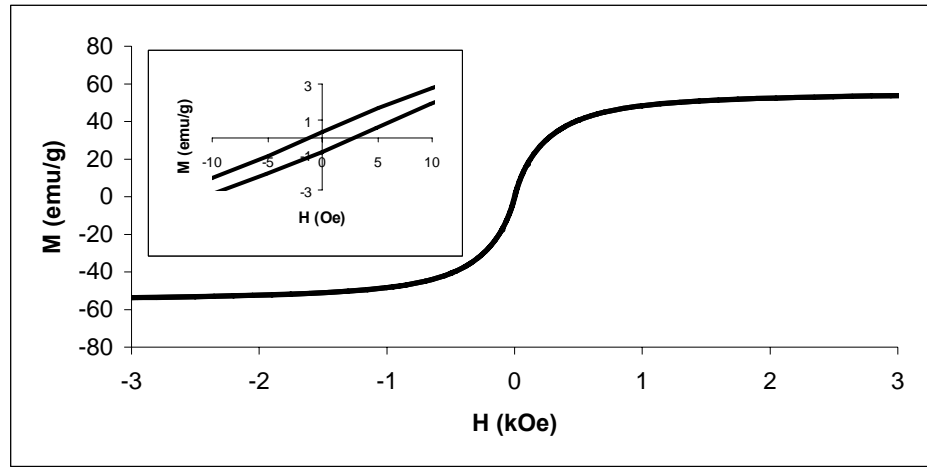


**Şekil 4.74:** Trietilen gliko monobütül eterde oleik asit miktarına bağlı olarak parçacık çapındaki değişim.

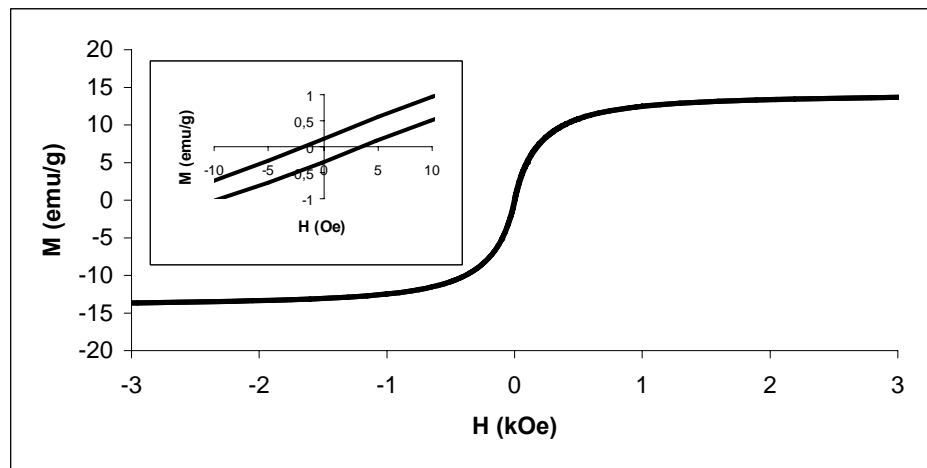
#### 4.6.4 Manyetik Analiz

Bu çalışmada VSM ile manyetik özellikleri oda sıcaklığında  $\pm 20$  kOe aralığında ölçülmüştür. Grafikler  $\pm 3$  kOe'de verilmiştir. Şekil 4.75 ve Şekil 4.89 arasında Tablo 4.6'da verilen parametrelere bağlı olarak sentezlenen nanaoparçacıkların manyetizasyon eğrileri ve şeklin içindeki indekslerde de koersivite değerleri verilmiştir. Tablo 4.7'de değişik deneysel koşullar altında üretilen nanoparçacıkların manyetik özellikleri, TEM ve XRD den elde edilen boyutları verilmiştir. 1-hekzadeken çözücüsünde sentezlenmiş bazı örneklerde küçük

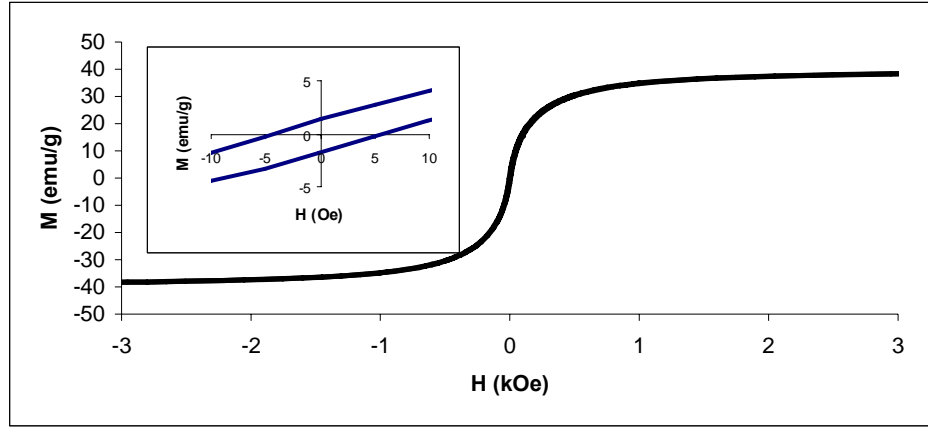
koersivite değerleri görülmektedir. Bu örneklerin çözelti olarak VSM lmleri alındığında koarsivite değerleri sıfırlanmaktadır. Şekil 4.78’da verilen B4 nolu örnekte 3.11 Oe lik koersivite değeri görülmektedir. Şekil 4.79’de görüldüğü gibi nanoparçacıklar kloroform içinde çözülerek VSM lm alındığında koersivite 0.13 Oe olmuştur. Trietilen gliko monobütil eter çözücüsü kullanılarak sentezlenen nanoparçacıkların hiçbirinde koersivite değeri görülmemiştir.



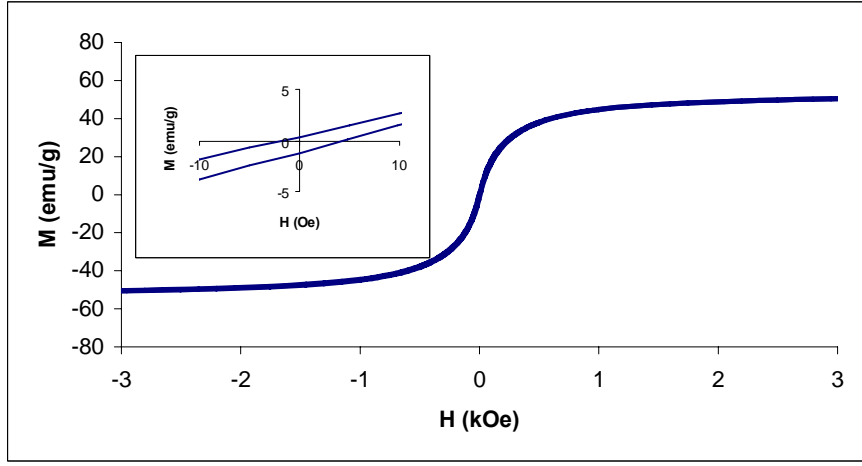
Şekil 4.75: Sentez sırasında 0.4 ml oleik asit kullanılan (B1) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.



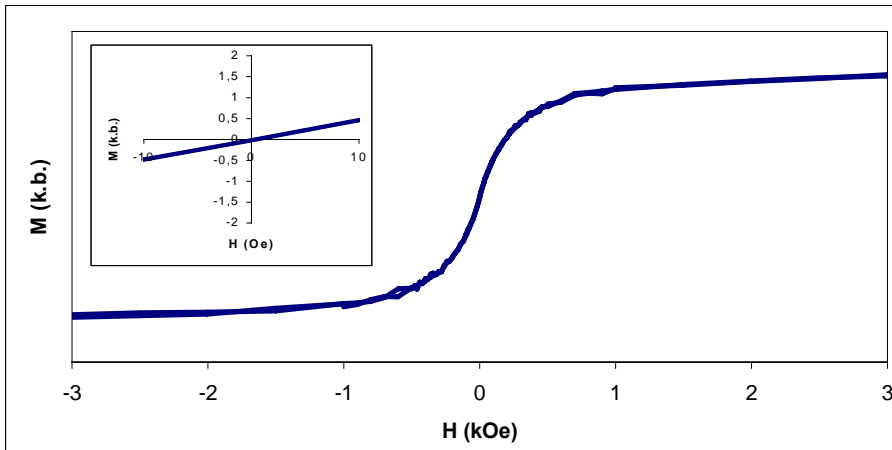
Şekil 4.76: Sentez sırasında 0.9 ml oleik asit kullanılan (B2) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.



Şekil 4.77: Sentez sırasında 1.3 ml oleik asit kullanılan (B3) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi

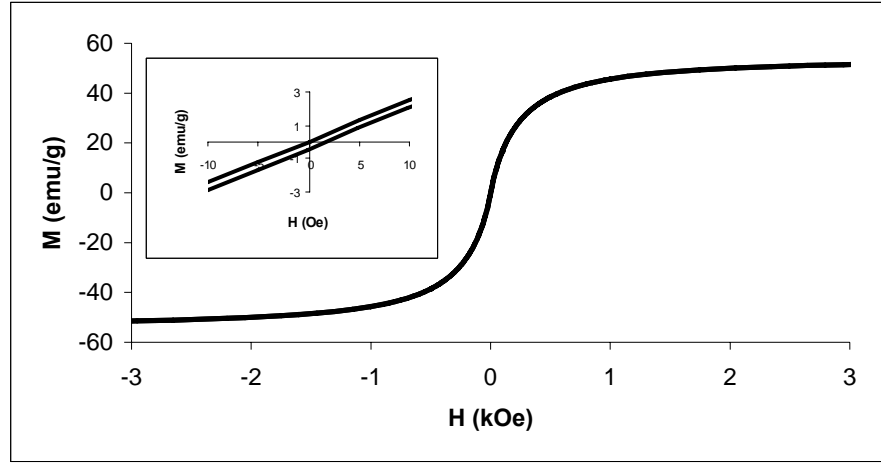


Şekil 4.78: Sentez sırasında 2.2 ml oleik asit kullanılan (B4) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.

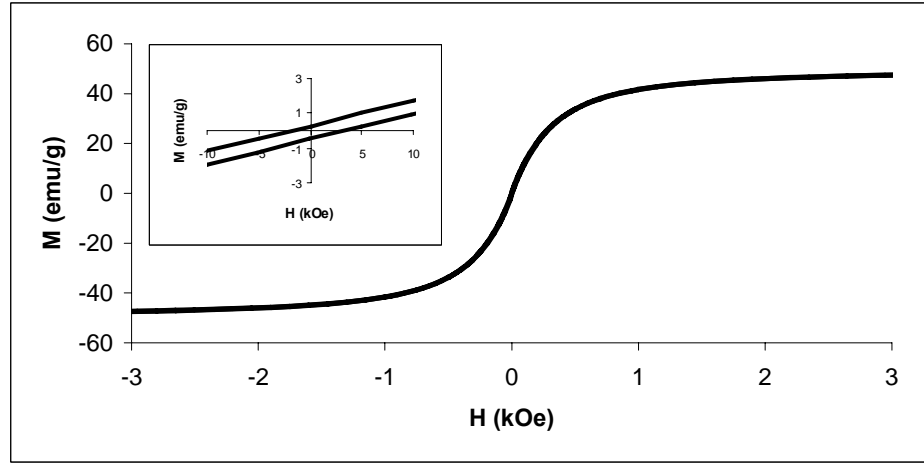


Şekil 4.79: Kloroform içinde dispers edilmiş B4 nolu nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.

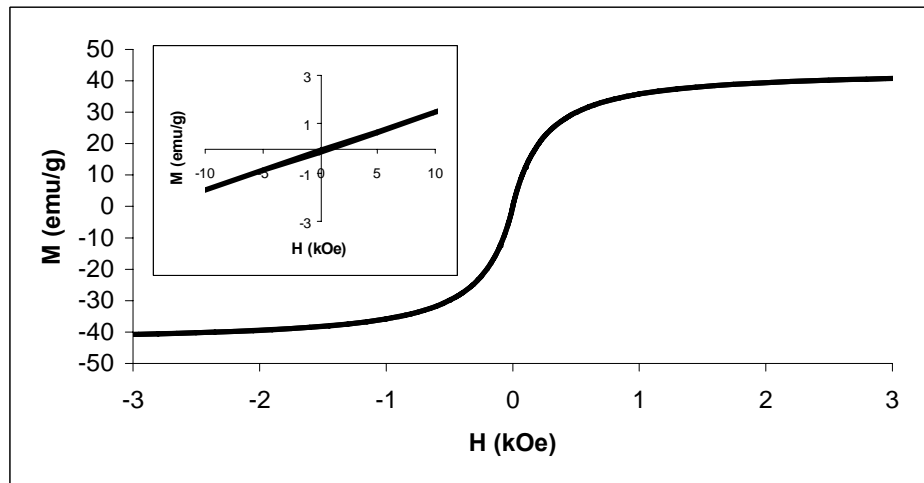




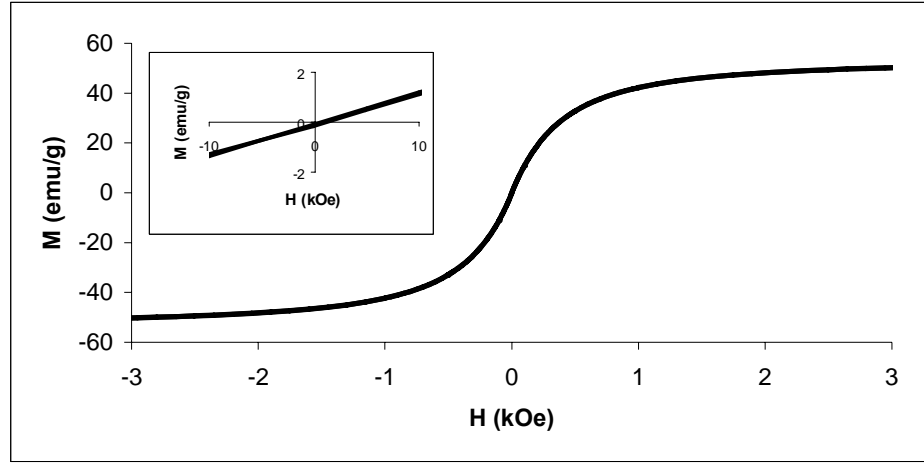
Şekil 4.80: Oleik asit kullanılmayarak 60 dk da sentezlenen (B5) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.



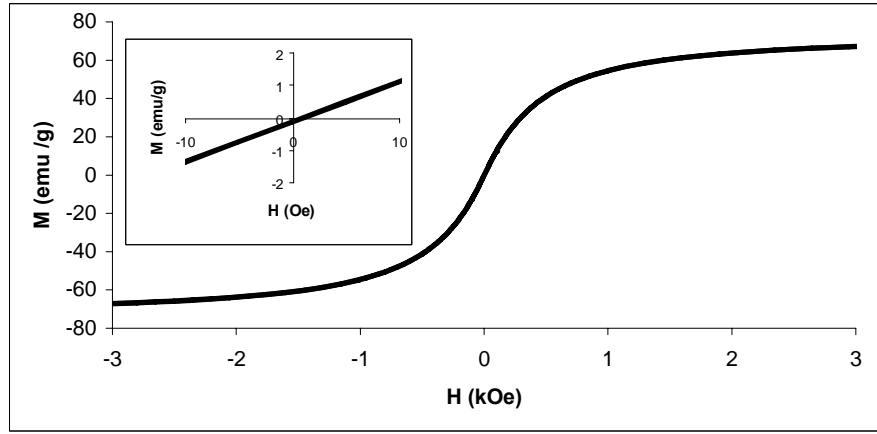
Şekil 4.81: Demir oleat konsantrasyonu iki katına çıkarılarak 60 dk da sentezlenen (B6) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi



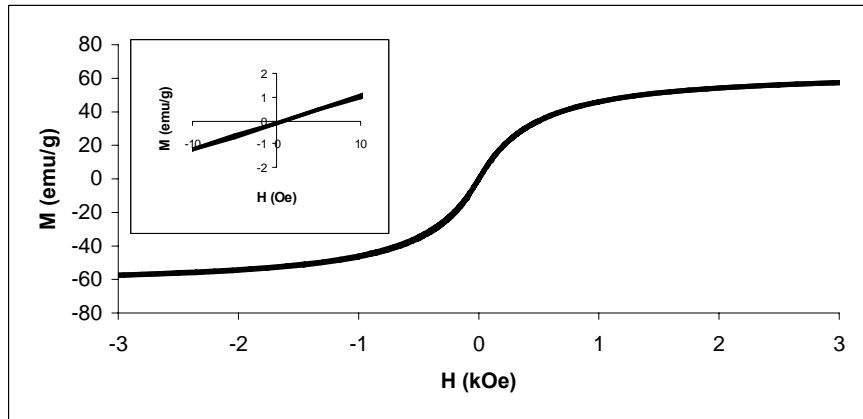
Şekil 4.82: Demir oleat ve çözücü konsantrasyonu iki katına çıkarılarak 60 dk da sentezlenen (B7) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi



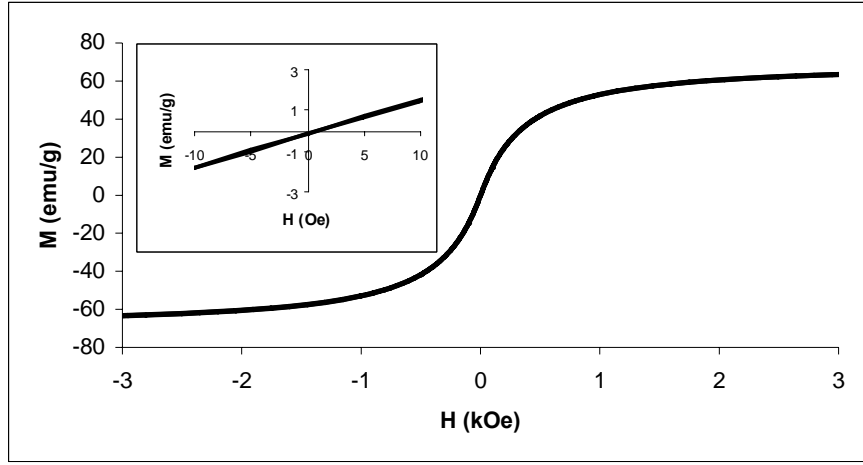
Şekil 4.83: Sentezi 30 dk sürdürülen oleik asit içermeyen(B8) nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi.



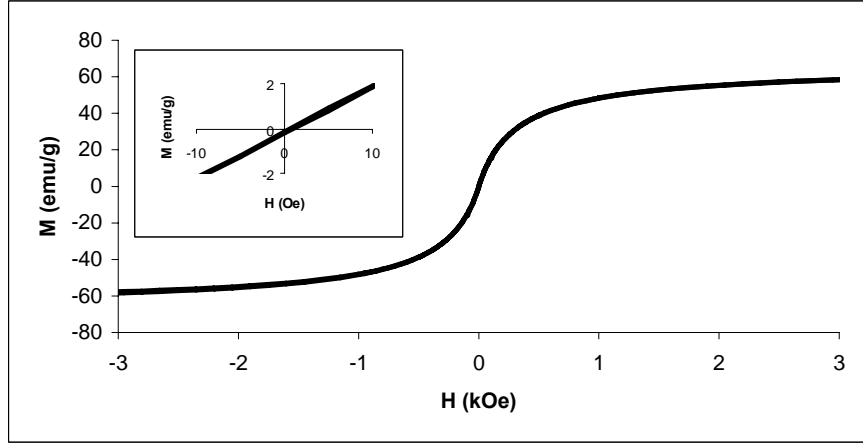
Şekil 4.84: Sentezi 180 dk sürdürülen ve 0.4 ml oleik asit içeren (C1) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.



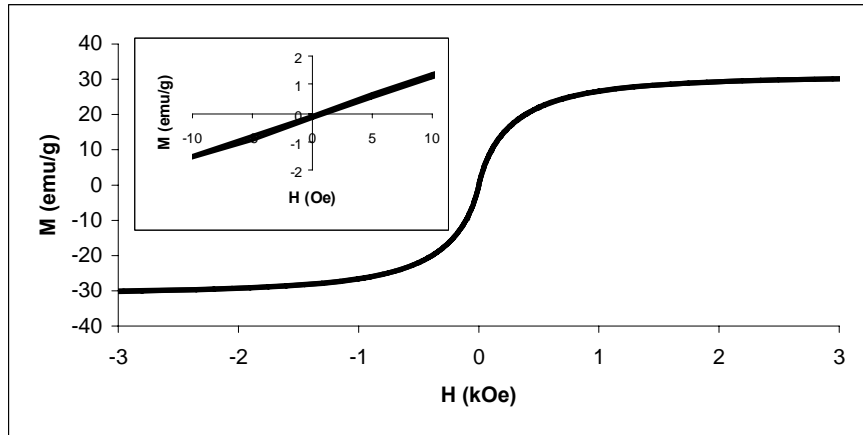
Şekil 4.85: Sentezi 30dk sürdürülen ve 0.4 ml oleik asit içeren (C2) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.



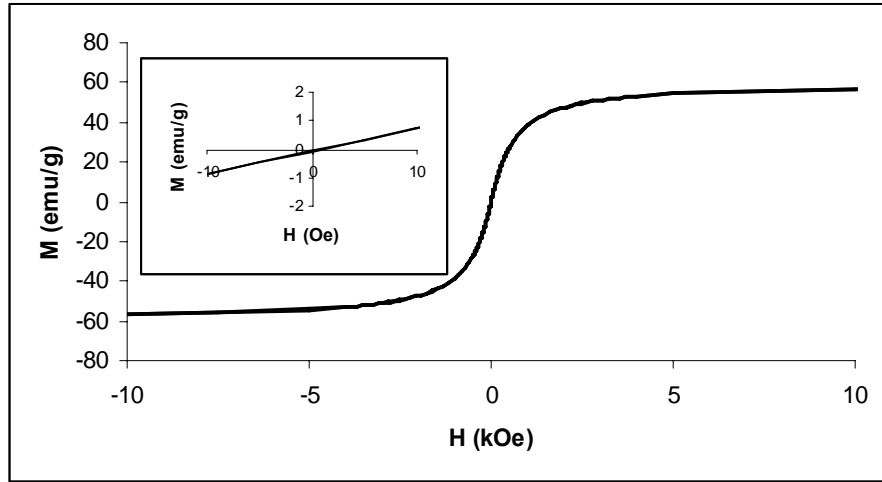
Şekil 4.86: Sentezi 30 dk sürdürülen ve 0.9 ml oleik asit içeren (C3) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.



Şekil 4.87: Sentezi 30 dk sürdürülen ve 1.3 ml oleik asit içeren (C4) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.



Şekil 4.88: Sentezi 30 dk sürdürülen ve 2.2 ml oleik asit içeren (C5) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.



**Şekil 4.89:** Sentezi 30 dk sürdürülen ve oleik asit içermeyen (C6) nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrisi.

**Tablo 4.7:** Nanoparçacıkların manyetik özellikleri ve boyutları.

|     | $D_{TEM}$<br>(nm) | $D_{XRD}$<br>(nm) | $M_S$<br>(emu/g) | $H_C$<br>(Oe) |
|-----|-------------------|-------------------|------------------|---------------|
| B-1 | $16.5 \pm 2.3$    | 13.24             | 57.3             | 2.09          |
| B-2 |                   | 13.04             | 14.3             | 2.76          |
| B-3 |                   | 12.27             | 41.3             | 5.08          |
| B-4 | $9.5 \pm 1.7$     | 8.02              | 55.2             | 3.11          |
| B-5 | $11.4 \pm 2.6$    | 10.98             | 54.3             | 0.82          |
| B-6 |                   | 9.93              | 50.3             | 2.42          |
| B-7 |                   | 9.93              | 43.1             | 0.33          |
| B-8 | $9.9 \pm 2.0$     | 10.18             | 53.6             | 0.12          |
| C-1 | $10.3 \pm 1.6$    | 9.70              | 65.9             | 0.11          |
| C-2 | $9.5 \pm 1.7$     | 9.07              | 62.7             | 0.05          |
| C-3 | $9.2 \pm 2.0$     | 7.72              | 68.2             | 0.07          |
| C-4 | $9.1 \pm 2.2$     | 8.34              | 66.4             | 0.16          |
| C-5 | $11.4 \pm 2.3$    | 13.90             | 31.6             | 0.36          |
| C-6 | $8.6 \pm 1.6$     | 7.19              | 58.0             | 0.06          |

## 5. SONUÇ

Manyetik nanoparçacıklar farklı çözücüler içinde, demir-oleat öncül maddesi kullanılarak termal parçalama metoduyla sentezlenmişlerdir. İlk olarak demir-oleat öncül maddesi bu çalışmayla geliştirilen solvotermal metod ve klasik metodla sentezlenmiştir. Daha sonra da elde edilen demir-oleat yüksek sıcaklıkta, termal parçalama tekniğiyle, parçalanarak demir oksit nanoparçacıkları sentezlenmiştir.

Solvotermal metodla sentezlenen demir oleatlar, etil alkol ve asetonla yıkanarak veya yıkama yapılmadan nanoparçacık sentezinde kullanılmıştır. Yıkama işlemi yapılmadan alınan FT-IR ve TGA analizlerinden demir-oleatın serbest oleik asit içerdiği görülmüştür. TEM analizleri, düşük (0,5 g) ve yüksek (2 g) oleik asit konsantrasyonunda elde edilen, yıkanmayan demir oleatlar kullanıldığında sırasıyla  $10.2 \pm 3.2$  ve  $7.6 \pm 2.9$  nm çaplarında monodispers ve küresel nanoparçacıklar elde edilmiştir. Konsantrasyonun artması, elde edilen nanoparçacıklar da boyuların düşmesine sebep olduğu görülmüştür. Demir oleat etil alkol ve asetonla yıkandığında, serbest oleik-asit ortamdan uzaklaştırıldığı için FT-IR ve TGA spektrumlarında farklılık oluşmuş ve belirgin olarak FT-IR spektrumunun  $1711 \text{ cm}^{-1}$  bandının çekildiği gözlenmiştir. TEM analizi sonucu, 2 g oleik asitten elde edilen demir oleat yıkandıktan sonra nanoparçacık sentezinde kullanıldığında  $8.3 \pm 1.9$  nm çaplarında küresel nanoparçacıklar elde edilmiştir. Ortamdan oleik asit uzaklaştığı için nanoparçacıkların büyüdüğü görülmüştür. Basınçlı kaplarda demir oleat sentezinde reaksiyon süresi 72 saate uzatıldığında oleik asidin oksidasyonu ile yeni ürünler oluşmuş ve bunların FT-IR spektrumu yeni karbonil pikleri verdiği görülmüştür. TEM ile yapılan araştırmada, 72 saat bekletilmiş 2 g oleik asit içeren yıkanmış demir-oleattan sentezlenen nanoparçacıklar  $8.3 \pm 1.9$  nm çapındadır ve bazı parçacıklar büyümeden kalmışlardır ve büyüyen nanoparçacıklar ise küresel değillerdir. Bu durumun demir-oleatın 72 saat 200 C'de bekletilmesi ile yapısında oluşan oksidasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. XRD spektrumları, nanoparçacıkların  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  veya  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  olduklarını göstermektedir. Ayrıca, XRD verilerinden parçacık çapları da hesaplanmış ve TEM verileriyle uyumlu oldukları

görülmüştür. Yıkama işlemine tabi tutulmadan sentezlenen nanoparçacıkların VSM analizlerine bakıldığında hepsi oda sıcaklığında süperparamanyetiktir. Oysa ki yıkama işlemi yapıldığında sentezlenen nanoparçacıkların bazılarında küçük de olsa koersivite değerleri elde edilmiştir. VSM ölçümleri, nanoparçacıkların çözelti şeklinde hazırlanarak tekrarlandığında koersivite değerlerinin kaybolduğu görülmüştür. Nanoparçacıklar toz haldeyken yüzeylerindeki oleik asit nedeniyle birbirleriyle etkileşmekte ve bu yüzden de küçük koersivite değerleri ölçülmektedir. FT-IR ve TGA analizleri parçacıkların yüzeylerinin tek tabaka oleik asitle kaplı olduğunu doğrulamaktadır. TGA analizlerinden parçacıkların yüzeylerindeki oleik asit miktarları bulunmuş ve parçacıkların mutlak  $M_s$  değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Parçacık boyutuna bağlı olarak mutlak  $M_s$  değerleri 35 emu/g-45 emu/g arasında değişmektedir. Trietilen gliko monobütil eter çözücüsü kullanılarak da nanoparçacıklar elde edilmişlerdir. Bu durumda nanoparçacıkların yüzeylerinin oleik asitle daha az kaplandığı görülmüştür. 1-hekzadeken çözücüsünde elde edilen nanoparçacıklara kıyasla daha büyük mutlak doyum manyetizasyon değerine (63 emu/ g ) sahip nanoparçacıklar elde edilmiştir. Ayrıca bu parçacıklarda koersivitenin sıfır olduğu görülmüştür. Bunun nedenin, bu çözücü ile nanoparçacık yüzeyünün daha az oleik asit ile kaplanması sonucu, olduğu düşünülmektedir.

İkinci olarak klasik yöntemle elde edilen demir-oleat, farklı çözücüler içinde parçalanarak nanoparçacık sentezinde kullanılmıştır. Oleik asit miktarı ve reaksiyon süreleri değiştirilerek bu parametrelerin sentezlenen nanoparçacıklar üzerindeki etkileri incelenmiştir. Klasik yöntemle, demir oleat eldesi sırasında kompleks bol miktarda metanolla yıkandığından FT-IR spektrumunun yorumu sonucunda, daha az miktarda serbest oleik asit içerdiği görülmüştür. Trietilen gliko monobütil eter oleik asitle esterleşme reaksiyonu verdiği için, 1-hekzadeken çözücüsünde sentezlenen nanoparçacıklardan hidroksil grubu taşıyan çözücü ile karboksil grubu taşıyan oleik asitin bir esterleşme reaksiyonu vermesiyle, FT-IR spektrumunda  $1738\text{ cm}^{-1}$  de yeni bir band elde edilmiştir. TEM görüntülerine bakıldığında 1-hekzadeken çözücüsü kullanıldığında küresel veya kübik nanoparçacıklar elde edilmişken, trietilen gliko monobütil eter kullanıldığında ise ne kübik ne de küresel olan parçacıklar elde edilmiştir. Koersivite değerleri ise, 1-hekzadeken çözücüsünde sentezlenen nanoparçacıkların bazılarında küçük ölçülmüştür. Bu parçacıkların da çözelti

ortamında hazırlanmasıyla, VSM analizleri tekrarlandığında koersivitenin sıfıra olduğu görülmüştür. Trietilen gliko monobütül eter kullanıldığında ise numunelerin hiçbirinde koersivite değeri gözlenmemiş ve diğer çözücüye kıyasla daha büyük bağıl  $M_s$  değerleri elde edilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada temel olarak Termal Parçalama Metodunun geliştirtmesi amaçlanarak farklı uygulamalarda kullanılabilecek farklı özellikteki demir-oksit nanoparçacıklarının sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bunun için, demir-oleat öncül maddesi bu çalışma ile geliştirilen Solvotermal bir metdotla yapılmış ve standart teknikle karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır. Uygulama alanları açısından nanoparçacıkların boyutları, şekilleri, kimyasal ve manyetik özellikleri önem taşımaktadır. Uygulama alanına bağlı olarak aranılan özellikte nanoparçacıklar sentezleyebilmek için, parametrelere bağlı olarak nanoparçacık özelliklerindeki değişimleri incelenmiştir. Buna göre farklı boyutlarda ve şekillerde, farklı manyetizasyon değerlerine sahip, içerdiği oleik asit miktarının yüzdeleri farklı olan nanoparçacıklar sentezlenmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Lu A., Salabas E.L. and Schüth F., “Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization And Application”, *Angew. Int. Ed.*, (2007) **46**,1222-1244
- [2] Teja A. S., Koh P., “Synthesis, Properties, And Application Of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* (2008) 1-24
- [3] Jun Y., Seo J., and Cheon J., “Nanoscaling Laws Of Magnetic Nanoparticles And Their Applicabilities In Biomedical Sciences”, *Accounts of Chemical Research* (2008) **41**, 179-189
- [4] Laurent S., Forge D., Port M., Roch A. Robic C. Elst L.V., Muller R.N., “Magnetic Iron Oxide Nanoparticles”, *Chem.Rev.*(2008) **108**, 2064-2110
- [5] Duran J.D.G. Arias J.L., Gallardo V., Delgado A.V., “Magnetic Colloids As Drug Vehicles”, *Journal of Pharmaceutical Sciences* (2008) **97**, 2948-2983.
- [6] Bronstein L. M., Huang X., Retrum J., Schmucker A., Pink M., Stein B. D., Dragnea B., “Influence Of Iron Oleate Complex Structure On Iron Oxide Nanoparticle Formation”, *Chem. Matter*, (2007) **19**, 3624-3632
- [7] Lee D. K., Kim Y. H., Zhang X., Kang Y. S., “Preparation Of Monodisperse Co and Fe Nanoparticle Using Precursor Of  $M^{2+}$ -Oleate<sub>2</sub>”, *Current Applied Physic*, (2005)
- [8] Park J., Lee E., Hwang N., Kang M., Kim S. C., Hwang Y., Park J., Noh H., Kim J., Park J., Hyeon T., “One-Nanometer-Scale Size-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles”, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2005) **44**, 2872-2877
- [9] Park J., An K., Hwang Y., Park, J., Noh H., Kim J., Park J., Hwang N., Hyeon T., “Ultra-Large-Scale Syntheses Of Monodisperse Nanocrystals”, (2004)
- [10] Roca A.G., Morales M.P., and Serna “Synthesis of Monodispersed Magnetite Particles From Different Organometallic Precursors”, *C.J., Ieee Transactions on magnetics*, (2006) **42**.



- [11] Chen Z.P., Zhang Y., Zhang S., Xia J.G., Liu J.W., Xu K., Gu N., “Preparation And Characterization Of Water-Soluble Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Via Surface Double-Exchange With DMSA”, *Colloids and Surfaces A:Phsicochem. Eng.Aspects* (2008) **316**, 210-216
- [12] Hyeon T., Lee S.S., Park J., Chung Y., and H.Bin Na “Synthesis Of Highly Crystalline And Monodisperse Maghemite Nanocrystallites Without A Size-Selection Process”, *J. Am. Soc.*, (2001) **123** 12798.
- [13] Woo K., Hong J., Choi S., Lee H., Ahn J., Kim C.S., and Lee S.W., “Easy Synthesis And Magnetic Properties Of Iron Oxide Nanoparticles”, *Chem.Mater.*, (2004) **16**,2814-2818
- [14] Lefebure S., Dubois E., Cabuil V., Neveu S. And Massart R., “Monodisperse Magnetic Nanoparticles: Preparation And Dispersion In Water and Oils”, *J. Matter. Res*, (1998) **13**
- [15] Lee K.M., Sorensen C. M. and Klabunde K. J., “Synthesis And Characterization Of Stable Colloidal Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Particles In Water-In-Oil Microemulsions”, *IEEE* (1992) 7803-0637.
- [16] Wang S. B., Min Yu-Lin, Yu Shu-Hong. *A.Chem.Soc.*(2007)
- [17] “Temel Elektrik Ve Manyetizma” , Prof.Dr.Mehmet Bayrak
- [18] “Electricity and Magnetism”, Bleaney, B.I., Bleaney B.
- [19] “Magnetism”, Sorensen C. M., Kansas State University, Manhattan, Kansas.
- [20] “Spectrometric Identification Of Organic Compounds”, Silverstein R.M., G.Clayton Bassler, Terence C. Morrill.
- [21] “Organic Structural Spectroscopy”, Joseph B. Lambert, Herbert F. Shurvell, David A. Lighter, R.Graham Cooks
- [22] [http://nobelprize.org/educational\\_games/physics/microscopes/tem/index.html](http://nobelprize.org/educational_games/physics/microscopes/tem/index.html) (10 Haziran 2009)
- [23] Zhang L., He R., Gu H., “Oleic Acid Coating On Monodisperse Magnetite Nanoparticles” , *Applied Surface Science* (2006) **253**, 2611-2617

- [24] Hong R. Y., Li J. H., Li H.Z., Ding J., Zeng Y., Wei D. G., “Synthesis Of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Without Inert Gas Protection Used As Precursors Of Magnetic Fluids”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2008) **320**, 1605-161424
- [25] Taniguchi T., Nakagawa K., Watanabe T., Matsushita N., and Yoshimura M., “Hydrothermal Growth Of Fatty Acid Stabilized Iron Oxide Nanocrystals”, *J.Phys. Chem.*, **113**, 839-843
- [26] Roonasi P., “Adsorption And Surface Reaction Properties Of Synthesized Magnetite Nanoparticles”, Lulea University of Thecnology (2007) S-971 Sweden.
- [27] Han Y.C., Cha H.G., Kim C.W., Kim Y.H.,and Kang Y. S., “Synthesis of Highly Magnetized Iron Nanoparticles by A Solventless Thermal Decomposition Method”, *J.Phys. Chem.* (2007) **111**, 6275-6280.
- [28] Shen L., Laibinis P. E. and Hatton T. A., “Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis And Interactions At Interfaces”, *Langmuir* (1999) **15**, 447-453
- [29] Liu Z. L., Liu Y. J., Yao K. L., Ding Z. H., Tao J. And Wang X., “Synthesis and Magnetic Properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles” , *Journal of Materials Synthesis and Processing*, Vol.10, No.2, (2002)
- [30] Lee S. Y., Harris M. T., “Surface Modification Of Magnetic Nanoparticles Capped By Oleic Acids: Characterization And Colloidal Stability in Polar Solvents”, *Journal of Colloidal and Interface Science*, (2006) **293**, 401-408
- [31] Maity D., Agrawal D.C., “Synthesis Of Iron Oxide Nanoparticles Under Oxidizing Enviroment And Their Stabilization In Aqueous And Non-Aqoeous Media”, *Journal of Magn.and Magnetic Materials*, **308** (2007) 46-55
- [32 ] Guardia P., Batlle-Brugal B., Roca A.G, Iglesias O., Morales M. P., Serna C.J., Labarta A. and Batlle X. “Surfactant Effects in Monodisperse Magnetite Nanoparticles Of Controlled Size” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*
- [33] Han Y. C, Heo J. K., Kim Y. H., Kang Y. S., “Heating Temperature Effect On Magnetic Property Of a Fe Nanoparticles” , *Mol. Cryst. Lig. Cryst.*, Vol.472 (2007), 69/[459]