

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



**SÜPERPARAMANYETİK KOBALT FERRİT
NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÜŞRA BİLİR

BALIKESİR, 2014

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



**SÜPERPARAMANYETİK KOBALT FERRİT
NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÜŞRA BİLİR

BALIKESİR, 2014

KABUL VE ONAY SAYFASI

Büşra BİLİR tarafından hazırlanan "SÜPERPARAMANYETİK KOBALT FERRİT NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 08.08.2014 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR

Üye
Prof. Dr. Mustafa GÖKTEPE

Üye
Prof. Dr. Halil GÜLER


.....

.....

.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Cihan ÖZGÜR

.....

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma
Projeleri Birimi BAP tarafından 2014/53 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

**SÜPERPARAMANYETİK KOBALT FERRİT NANOPARÇACIKLARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
BÜŞRA BİLİR
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HAKAN KÖÇKAR)

BALIKESİR, 2014

Bu çalışmanın amacı, ortak çöktürme metoduyla maksimum manyetizasyona, M_{max} sahip süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacıkları sentezlemek ve karakterize etmektir. Çalışılan her bir parametre için maksimum manyetizasyona sahip süperparamanyetik özellik gösteren nanoparçacık belirlenmiş ve bir sonraki parametrenin sentez şartları çalışılmıştır.

Kobalt ferrit nanoparçacıklar öncelikle 20 °C - 80 °C aralığında sentezlenmiştir. Titreşimli numune magnetometresi ile yapılan manyetik analizler, 80 °C'deki numunenin süperparamanyetik olduğunu ve M_{max} değerinin 19.9 emu/g olduğunu göstermektedir. Bu numunenin X-ışını kırınım deseninden, XRD geçirmeli elektron mikroskobu görüntüsünden ve manyetizasyon verilerinden elde edilen parçacık boyutları (d_{XRD} , d_{TEM} ve d_{VSM}) sırasıyla 7.2 nm, 5.1 ± 1.3 nm ve 5.1 ± 0.4 nm'dir. Farklı baz konsantrasyonlarında sentezlenen manyetik nanoparçacıkların baz konsantrasyonu 0.5 M'dan 7.0 M'a arttıkça M_{max} değerlerinde de artış meydana gelmektedir. En yüksek baz konsantrasyonu (9.0 M) değerinde koersivite, H_c gözlenmiştir. Numunenin XRD'den hesaplanan kristal boyutu 14.9 nm'dir ve parçacık süperparamanyetik karakter göstermemektedir. Numunelerin XRD ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, FT-IR analizlerine göre kobalt ferrit yapıda olduğu görülmektedir. Toplam iyon miktarı arttıkça FT-IR bant şiddetlerini azaldığı ve bantların genişlediği görülmektedir. Toplam iyon miktarı 0.15 mol olan numunede H_c gözlenmiştir. 0.2 mol ile 1.5 mol arasındaki tüm numunelerde süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacıklar elde edilmiştir. $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]$ oranı 1/2 ve 1/1 olduğunda, numuneler süperparamanyetik ve en yüksek M_{max} değeri 1/2 oranında elde edilmiştir. 5 dakikadan 90 dakikaya kadar tüm numunelerin M_{max} değerleri reaksiyon süresiyle orantılı olarak artmıştır. 120 dakikadan daha yüksek reaksiyon sürelerinde H_c gözlenmiştir ve maksimum sürede (210 dakika) sentezlenen numunenin d_{TEM} değeri 7.2 ± 1.4 nm'dir. Reaksiyonun karıştırma hızı arttıkça süperparamanyetik numunelerin M_{max} değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. En düşük karıştırma hızı olan 50 rpm değerinde H_c gözlenmiştir. 100 rpm ile 1850 rpm arasında sentezlenen tüm numuneler süperparamanyetik olup en yüksek M_{max} değerine 100 rpm karıştırma hızında ulaşılmıştır.

Bu çalışmada yüksek M_{max} değerlerine sahip süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacıklar elde edilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacıkların sahip olduğu en yüksek M_{max} değeri 41.0 emu/g'dir, d_{VSM} 6.1 ± 0.7 nm, d_{TEM} 5.6 ± 1.6 nm ve d_{XRD} 7.0 nm olarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: süperparamanyetik / kobalt ferrit nanoparçacıklar / ortak çöktürme

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SUPERPARAMAGNETIC COBALT FERRITE NANOPARTICLES

MSC THESIS
BÜŞRA BİLİR

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. HAKAN KÖÇKAR)

BALIKESİR, 2014

The aim of this work is to synthesize superparamagnetic cobalt ferrite nanoparticles with high maximum magnetization, M_{\max} by co-precipitation and to characterize them. Superparamagnetic nanoparticles having the highest saturation magnetization are determined for each synthesis parameter and then following synthesis parameter's conditions are studied.

Cobalt ferrite nanoparticles were primarily synthesized between 20 °C to 80 °C. Magnetic analysis which was made by vibrating sample magnetometer, showed that the sample synthesized at 80 °C is superparamagnetic and has a M_{\max} value of 19.9 emu/g. Particle sizes of the sample determined from X-ray diffraction pattern, XRD transmission electron microscope image and magnetic measurement data (d_{XRD} , d_{TEM} ve d_{VSM}) are 7.2 nm, 5.1 ± 1.3 nm and 5.1 ± 0.4 nm, respectively. M_{\max} values of magnetic nanoparticles, which are synthesized using different base concentrations, increases as the base concentration increases from 0.5 M to 7.0 M. Coercivity, H_c was observed at the highest base concentration (9.0 M). The crystal size which was calculated by XRD of sample, is 14.9 nm and the sample doesn't show superparamagnetic character. The samples was observed to be in cobalt ferrite structure according to the XRD and fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR analysis. Intensities of transmission bands in the FT-IR become lower and the bands become wider with the increase of total ion amount. H_c was observed in the sample having 0.15 mol of total ion content. Superparamagnetic cobalt ferrite nanoparticles were obtained in all samples between 0.2 mol and 1.5 mol. It was observed that the samples are superparamagnetic when $[\text{Co}^{+2}/\text{Fe}^{+3}]$ ratios are 1/2 and 1/1 and, the highest M_{\max} value was obtained at the ratio of 1/2. From 5 minutes to 90 minutes M_{\max} values of all samples increased in proportion to the reaction time. H_c was observed for the samples synthesized at higher reaction times than 120 minutes and d_{TEM} of the sample synthesized at the maximum reaction time (210 minutes) is 7.2 ± 1.4 nm. A decrease occurred in M_{\max} values of superparamagnetic samples when stirring rate of the reaction increased. H_c was observed in 50 rpm which is the lowest stirring rate. All samples synthesized between 100 rpm and 1850 rpm are superparamagnetic and the highest M_{\max} value was reached at 100 rpm stirring rate.

In this study, superparamagnetic cobalt ferrite nanoparticles having high M_{\max} values were obtained. The highest M_{\max} value of the superparamagnetic cobalt ferrite nanoparticles synthesized in this study is 41.0 emu / g and the d_{VSM} of these nanoparticles are calculated to be 6.1 ± 0.7 nm, d_{TEM} value is 5.6 ± 1.6 nm and d_{XRD} value is 7.0 nm.

KEYWORDS: superparamagnetic / cobalt ferrite nanoparticles / co-precipitation

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	viii
SEMBOL LİSTESİ.....	ix
ÖNSÖZ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	4
2.1 Manyetizmanın Temel Kavramları	4
2.2 Nanoparçacıklarda Manyetizma	6
2.3 Süperparamanyetizma	7
2.4 Kobalt Ferritin Özellikleri	10
2.5 Nanoparçacık Sentez Teknikleri	13
2.6 Ortak Çöktürme Tekniği.....	15
3. DENEYSEL TEKNİKLER.....	17
3.1 Ortak Çöktürme Yöntemi ile Kobalt Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi	17
3.2 X-Işını Kırınımı.....	19
3.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi.....	21
3.4 Geçirmeli Elektron Mikroskobu	21
3.5 Titreşimli Numune Magnetometresi	23
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	26
4.1 Ortak Çöktürme Yöntemi ile Süperparamanyetik Kobalt Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi	26
4.2 Yapısal Analiz.....	28
4.2.1 X-Işını Kırınımıyla Analiz.....	28
4.2.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisiyle Analiz	46
4.2.3 Geçirmeli Elektron Mikroskobuyla Analiz.....	53
4.3 Manyetik Analiz.....	69
5. SONUÇ	84
6. KAYNAKLAR	88

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 2.1: H_c 'ye karşı parçacık çapı (D_s : Süperparamanyetik boyutu, D_T : Tek domain boyutu).....9
- Şekil 2.2: Spinel birime ait hücre yapısının şematik gösterimi.....12
- Şekil 3.1: Ortak çöktürme ile kobalt ferrit sentezinde kullanılan sistem.....18
- Şekil 3.2: a) Reaksiyon sonrası çöktürülmüş numune
b) Kurutulmuş numune.....19
- Şekil 3.3: Kristal düzlemden yansıyan X-Işınları.....20
- Şekil 3.4: Geçirmeli Elektron Mikroskobu şematik gösterimi.....22
- Şekil 3.5: Titreşim ünitesi, elektromıknatıs ve kontrol paneli.....24
- Şekil 4.1: 20°C ve 80°C'de sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri.(A1:20°C ve A4:80°C).(Burada; baz konsantrasyonu=1.5M, toplam iyon miktarı=0.3 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....29
- Şekil 4.2: Baz konsantrasyonu değiştirilerek sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (B1: 0.5M, B3: 1.5M, B6: 6M, B8: 8M ve B9: 9M). (Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, toplam iyon miktarı=0.3 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....31
- Şekil 4.3: Toplam iyon miktarı değiştirilerek sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri.(C1:0.15 mol, C4:0.6 mol ve C7:1.5 mol). (Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz konsantrasyonu=7.0M, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....35
- Şekil 4.4: Farklı $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]$ oranlarında sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri.(D1: $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/1$ ve D4: $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/4$). (Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz konsantrasyonu=7.0M, toplam iyon miktarı=0.2 mol, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....38
- Şekil 4.5: Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri.(E1:5 dakika, E4:60 dakika, E6:90 dakika ve E10:210 dakika'dır). (Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz konsantrasyonu=7.0M, toplam iyon miktarı=0.2 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$ ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....40
- Şekil 4.6: Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri.(F2:100 rpm, F4:1000 rpm ve F6:1850 rpm). (Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz konsantrasyonu=7.0M, toplam iyon miktarı=0.2 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$ ve reaksiyon süresi=90 dakika olarak sabit tutulmuştur.).....44

- Şekil 4.7:** Farklı sıcaklıklarda sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (A1: 20°C, A2: 40°C, A3: 60°C ve A4: 80°C). (Burada; baz konsantrasyonu= 1.5M, toplam iyon miktarı 0.3mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....47
- Şekil 4.8:** Farklı baz konsantrasyonlarında sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (B1: 0.5M NH₃, B2: 1.0M NH₃, B3: 1.5M NH₃, B4: 3.0 M NH₃, B5: 4.5 M NH₃, B6: 6.0M NH₃, B7: 7.0M NH₃, B8: 8.0 M NH₃ ve B9: 9.0 M NH₃). (Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, toplam iyon miktarı 0.3 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....48
- Şekil 4.9:** Toplam iyon miktarı değiştirilerek sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (C1: 0.15 mol, C2: 0.2 mol, C3: 0.3 mol, C4: 0.6 mol, C5: 0.9 mol, C6: 1.2 mol ve C7: 1.5 mol). (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, baz konsantrasyonu 7.0 M, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}] = 1/2$, reaksiyon süresi= 60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....49
- Şekil 4.10:** Farklı $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]$ oranlarında sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (D1: 1/1, D2: 1/2, D3: 1/3 ve D4: 1/4). (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, baz konsantrasyonu 7.0 M, toplam iyon miktarı = 0.2 mol, reaksiyon süresi= 60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....50
- Şekil 4.11:** Farklı sürelerde sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (E1: 5 dakika, E2: 10 dakika, E3: 20 dakika, E4: 30 dakika, E5: 60 dakika, E6: 90 dakika, E7: 120 dakika, E8: 150 dakika, E9: 180 dakika ve E10: 210 dakika). (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, baz konsantrasyonu 7.0 M, toplam iyon miktarı = 0.2 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}] = 1/2$ ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....51
- Şekil 4.12:** Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (F1: 50rpm, F2: 100 rpm, F3: 500 rpm, F4: 1000 rpm, F5: 1500 rpm ve F6: 1850 rpm). (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, baz konsantrasyonu 7.0 M, toplam iyon miktarı = 0.2 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}] = 1/2$ ve reaksiyon süresi = 90 dakika olarak sabit tutulmuştur.).....52
- Şekil 4.13:** A4 numunesine ait TEM fotoğrafı.(A4:80°C).(Burada baz konsantrasyonu=1.5M, toplam iyon miktarı=0.3 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....54

- Şekil 4.14:** Farklı baz konsantrasyonları kullanarak sentezlenen (a) B1, (b) B6, (c) B7 ve (d) B9 numunelerine ait TEM fotoğrafları. (B1: 0.5 M NH₃, B6: 6.0 M NH₃, B7: 7.0 M NH₃ ve B9: 9.0 M NH₃'dür.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, toplam iyon miktarı= 0.3 mol, [Co⁺²]/[Fe⁺³] = 1/2, reaksiyon süresi = 60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....56
- Şekil 4.15:** Toplam iyon miktarı değiştirilerek sentezlenen (a) C1, (b) C2 ve (c) C7 numunelerine ait TEM fotoğrafları. (C1:1.5 mol, C2:0.2 mol ve C7:1.5 mol) (Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz konsantrasyonu=7.0M, [Co⁺²]/[Fe⁺³]=1/2, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....59
- Şekil 4.16:** Farklı [Co⁺²]/[Fe⁺³] oranları ile sentezlenen (a) D2 ve (b) D4 numunelerine ait TEM fotoğrafları. (D2: [Co⁺²]/[Fe⁺³] = 1/2 ve D4: [Co⁺²]/[Fe⁺³] = 1/4.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, baz konsantrasyonu = 7.0 M, toplam iyon miktarı = 0.2 mol, reaksiyon süresi = 60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....62
- Şekil 4.17:** Farklı reaksiyon süresiyle sentezlenen (a) E1, (b) E6 ve (c) E10 numunelerine ait TEM fotoğrafları. (E1: 5 dakika, E6: 90 dakika ve E10: 210 dakika.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, baz konsantrasyonu = 7.0M, toplam iyon miktarı = 0.2 mol, [Co⁺²]/[Fe⁺³] = 1/2 ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....64
- Şekil 4.18:** Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen numunelerden (a) F1, (b) F2 ve(c) F6 numunelerine ait TEM fotoğrafları. (F1: 50 rpm, F2: 100 rpm ve F6: 1850 rpm.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, baz konsantrasyonu = 7.0 M, toplam iyon miktarı = 0.2 mol, [Co⁺²]/[Fe⁺³] = 1/2 ve reaksiyon süresi = 90 dakika olarak sabit tutulmuştur.).....67
- Şekil 4.19:** Farklı sıcaklıklarda sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıklarının ±20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri. (A1:20°C, A2:40°C, A3:60°C, A4:80°C). (Burada; baz konsantrasyonu= 1.5 M, toplam iyon miktarı= 0.3 mol, [Co⁺²]/[Fe⁺³]= 1/2, reaksiyon süresi = 60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....70

- Şekil 4.20:** Farklı baz konsantrasyonlarında sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıkların ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri.(B1: 0.5 M NH₃,B2: 1.0 M NH₃, B3: 1.5 M NH₃, B4: 3.0 M NH₃, B5: 4.5 M NH₃ B6: 6.0 M NH₃, B7: 7.0 M NH₃, B8: 8.0 M NH₃ ve B9: 9.0 M NH₃'tür.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, toplam iyon miktarı= 0.3 mol [Co⁺²]/[Fe⁺³]= 1/2, reaksiyon süresi= 60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....72
- Şekil 4.21:** Toplam iyon miktarı değiştirilerek sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıkların ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri. (C1: 0.15 mol, C2: 0.2 mol, C3: 0.3 mol, C4: 0.6 mol, C5: 0.9 mol, C6: 1.2 mol ve C7: 1.5 mol'dür.) (Burada; sıcaklık = 80°C, baz konsantrasyonu=7.0 M, [Co⁺²]/[Fe⁺³]=1/2, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....75
- Şekil 4.22:** Farklı [Co⁺²]/[Fe⁺³] oranlarında sentezlenen kobalt ferrit parçacıkların ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri. (D1: [Co⁺²]/[Fe⁺³]=1/1,D2: [Co⁺²]/[Fe⁺³]= 1/2, D3: [Co⁺²]/[Fe⁺³]= 1/3 ve D4: [Co⁺²]/[Fe⁺³]=1/4). (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, baz konsantrasyonu: 7.0M NH₃, toplam iyon miktarı= 0.3 mol, reaksiyon süresi = 60 dakika ve karıştırma hızı = 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....77
- Şekil 4.23:** Farklı sürelerde sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıkların ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri. (E1:5 dakika, E2:10 dakika, E3:20 dakika, E4:30 dakika, E5:60 dakika, E6:90 dakika, E7:120 dakika, E8:150 dakika, E9:180 dakika ve E10:210 dakika'dır.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, baz konsantrasyonu=7.0M NH₃, toplam iyon miktarı=0.2 mol ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....79
- Şekil 4.24:** Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıkların ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri. (F1: 50 rpm, F2: 100 rpm, F3: 500 rpm, F4: 1000 rpm, F5: 1500 rpm ve F6: 1850 rpm' dir.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı: 80°C, baz konsantrasyonu: 7.0 M NH₃, [Co⁺²]/[Fe⁺³] = 1/2, toplam iyon miktarı = 0.2 mol ve reaksiyon süresi=90dakika olarak sabit tutulmuştur.).....81

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Bazı ferrit malzemelerin kritik çapları	8
Tablo 4.1: Ortak çöktürme yöntemi ile elde edilen kobalt ferrit nanoparçacıkların sentez şartları.....	27
Tablo 4.2: Sıcaklık parametresinden elde edilen numunelerin d_{XRD} değerleri	30
Tablo 4.3: Farklı baz konsantrasyonlarında sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri.....	33
Tablo 4.4: Toplam iyon miktarı değiştirilerek sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri.....	36
Tablo 4.5: Farklı $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]$ oranında sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri.....	39
Tablo 4.6: Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri.....	42
Tablo 4.7: Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri.....	45
Tablo 4.8: 80C'de sentezlenen numunenin d_{TEM} değeri.....	54
Tablo 4.9: Farklı baz konsantrasyonlarında sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri	58
Tablo 4.10: Toplam iyon miktarı değiştirilerek sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri	60
Tablo 4.11: Farklı $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]$ oranında sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri	63
Tablo 4.12: Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri	64
Tablo 4.13: Farklı karıştırma hızında sentezlenen nanoparçacıkların parçacık boyutu.....	68
Tablo 4.14: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen numunelerin parçacık boyutları ve manyetik sonuçları.....	71
Tablo 4.15: Farklı baz konsantrasyonları kullanılarak sentezlenen numunelerin parçacık boyutları ve manyetik sonuçları.....	73
Tablo 4.16: Toplam iyon miktarı değiştirilerek elde edilen numunelerin parçacık boyutları ve manyetik sonuçları.....	75
Tablo 4.17: $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]$ oranı değiştirilerek elde edilen numunelerin parçacık boyutları ve manyetik sonuçları.....	77
Tablo 4.18: Farklı sürelerde elde edilen kobalt ferrit nanoparçacıkların parçacık boyutu ve manyetik sonuçları.....	80
Tablo 4.19: Farklı karıştırma hızlarında elde edilen kobalt ferrit nanoparçacıkların parçacık boyutları ve manyetik sonuçları.....	82
Tablo 4.20: Sentez parametrelerine bağlı olarak elde edilen numunelerin parçacık boyutları ve manyetik sonuçları.....	83

SEMBOL LİSTESİ

- M** : Manyetizasyon
m : Net manyetik moment
V : Hacim
H : Manyetik alan
B : Manyetik indüksiyon
 μ : Manyetik geçirgenlik
 μ_0 : Boslugun manyetik geçirgenligi
 χ : Manyetik alınganlık
E : Enerji
 θ : Aç1
k_B : Boltzman sabiti
T : Sıcaklık
 μ_B : Bohr magnetonu
M_{max} : Maksimum manyetizasyon
M_r : Kalıcı manyetizasyon
H_c : Koersivite
H_{max} : Maksimum alan
D : Parçacık çapı
D_T : Tek domain boyutu
D_k : Kritik parçacık çapı
D_c : Kritik tanecik büyüklüğü
E_a : Anizotropi enerjisi
K : Anizotropi sabiti
E_p : Potansiyel enerji
E_{top} : Toplam enerji
 τ : Zaman
 τ_0 : Parçacık momentinin enerji bariyerini asması için gereken süre
T_B : Bloklama sıcaklığı
d_{hkl} : Düzlemler arası mesafe
2 θ : Kırınım açısı
 λ : Dalgaboyu
t : Kristal büyüklüğü
B : Düzleme ait pikin yarı yükseklikteki pik genişligi
 ϵ : Elektromotor kuvvet
N : Sarım sayısı
 Φ : Manyetik akı
A : Alan
d_{MAG} : Manyetik parçacık boyutu
 σ_{MAG} : Manyetik parçacık boyutunun standart sapması
 χ_i : Baslangıç alınganlığı

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca büyük yardım ve desteğini gördüğüm, hoşgörüsünü eksik etmeyen ve deneyimleri ile bana yol gösteren değerli danışmanım Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR'a çok teşekkür ederim.

Çalışmanın tamamında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, sentez ve analizlerin yapılması sırasında yardımcı olan Doç. Dr. Öznur KARAAĞAÇ'a çok teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimi ile bana yardımcı olan Fatmahan ÖZEL'e teşekkür ederim.

Numunelerin TEM analizleri için Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, UNAM'a, XRD ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümünden Prof. Dr. Halil GÜLER'e, FT-IR ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü'ne teşekkür ederim.

BAP 2014/53 nolu proje ile bazı kimyasal-sarf malzemelerin alınmasında destek sağlayan Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim. Ayrıca, VSM sisteminin alınmasında 2005K120170 nolu proje ile destek olan Devlet Planlama Teşkilatı'na teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi, bu çalışma süresince de hep yanımda olan, özellikle verdikleri manevi destekleriyle beni ayakta tutan sevgili aileme tüm kalbimle teşekkür ederim.

Balıkesir, 2014

Büşra BİLİR

1. GİRİŞ

20. yüzyılda Richard Feynman'ın ortaya koyduğu nanoyapı kavramı günümüzde hem teknolojinin şu anda bulunduğu konum hem de gelecekte ihtiyaçlara yönelik getireceği çözümler açısından oldukça önemli bir yer tutmaktadır [1]. Nanoyapılar günümüzde geniş ilgi duyulan bir konudur. Bunun sebebi, yığın malzemelerde gözlenemeyen fakat teknolojiye ihtiyaç duyulan fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasıdır. Nano boyutlara doğru gidildikçe malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde oldukça şaşırtıcı değişiklikler meydana gelmektedir. Örneğin, malzeme metal ise yapı yığın halden nano boyuta indikçe daha güçlü ve sert olmaktadır. Nano boyuttaki maddelerin bu özelliği büyük boyuttaki maddeden çok daha üstün özelliğe sahip malzemenin veya sistemin geliştirilmesine imkan tanımaktadır [2, 3, 4].

Nanoteknoloji yeni nano yapılar tasarlayıp sentezlemeyi, mevcut nano yapıları veya molekülleri kullanılabilir hale getirmeyi ve bu yapıların kazandığı ilginç özellikleri yeni uygulamalarda kullanmayı amaçlar [5]. Başka bir ifadeyle de nanoteknolojinin amacını açıklamak mümkündür. Şöyle ki, nanoteknoloji bilinen moleküllere yeni atom veya moleküller ekleyerek bunları işlevsel hale getirir. Kuantum noktaları, nanotüpler ve nanoteller gibi yapay yapıları tasarlayıp bunların sentezini yapar. Sentezlenen bu yapılar çok aktif olurlar ve önemli kimyasal süreçlere de yardımcı olurlar [4, 5]. Nanoteknoloji; kozmetik sanayi, biyoteknoloji, nanoelektronik aygıtlar [6, 7, 8], nanomanyetik malzemeler [9], nanofilmler [1] gibi pek çok uygulama alanına sahiptir.

Manyetik nanoparçacıklar küçük boyutlara sahip olması, eşsiz manyetik özellikleri sebebiyle ve uygulama alanlarının çokluğu nedeniyle bilim insanlarının ilgisini çekmektedir [10]. Manyetik nanoparçacıklar pek çok göçmen hayvanın vücudunda ve mikroorganizmalarda da bulunur. Bu parçacıklar canlılar tarafından manyetik pusula gibi kullanılırlar [11]. Manyetik nanoparçacıkların, manyetik kayıt cihazlarında, biyoteknolojik ve biyomedikal alanda uygulamalarını görmek mümkündür. Yüksek yoğunluklu manyetik kayıt alanında kullanılacak cihazların

yüksek kalıcı manyetizasyona sahip olması istenir. Bu cihazların parçacık boyutunun küçülmesiyle daha küçük bit boyutunda ve daha yüksek yoğunlukta kayıt imkanını meydana getirmektedir [12]. Manyetik nanoparçacıklar biyomedikal alanda kötü huylu hücrelerin hipertermik tedavisinde, manyetik rezonans görüntüleme (Magnetic Resonance Image, MRI) ve ilaç taşımada kullanılabilirler [13]. Manyetik nanoparçacıklar biyomedikal alanda oldukça faydalıdır. Bunun sebeplerinden biri; nanoparçacıklar birkaç nanometreden onlarca nanometreye kadar değişebilen kontrol edilebilir bir büyüklüğe sahiptir. Diğer bir sebebi ise manyetik nanoparçacıkların dış bir manyetik alan tarafından kontrol edilebilmesidir. Örneğin, bir anti-kanser ilacı vücudun hedeflenen bölgesine gönderilmesinde kullanılır [12].

Kobalt ferrit nanoparçacıklar, manyetik nanoparçacıklar arasında önemli bir yer tutar. Kobalt ferrit nanoparçacıklar; yüksek koersiviteye, yüksek manyetik anizotropiye, orta derecede doyum manyetizasyonuna sahip manyetik malzeme olarak bilinir. Kobalt ferrit nanoparçacıkların bu özelliklere sahip olması uygulama alanları için umut verici olmuştur. Bu uygulamalar arasında; elektronik, kataliz ve manyetik kayıt cihazları sayılabilir. Yüksek doyum manyetizasyonuna ve sıfır koersiviteye sahip kobalt ferrit nanoparçacıklar ilaç taşıma, biyomedikal ve biyoteknolojik uygulamalar için elverişlidir [14, 15].

Kobalt ferrit nanoparçacıklar ortak çöktürme, mikroemülsiyon, termal parçalama, hidrotermal sentez gibi birçok farklı yöntemle elde edilebilirler. Ancak bu yöntemlerden bazıları gerek ekonomik olarak gerekse sentez sonrası elde edilen ürün miktarı açısından kullanışlı değildir. Sözü edilen sentez teknikleri içinden en kullanışlısı, en basiti, en çok ürün vereni ortak çöktürmedir. Bunların yanı sıra oda sıcaklığı da dahil istenilen sıcaklıklarda sentez gerçekleştirilebilir ve diğer tekniklere göre daha ekonomiktir [12, 16]. Kobalt ferrit nanoparçacıkların ortak çöktürmesi, uygun oranlarda karıştırılan Co^{+2} ve Fe^{+3} iyonların bazik ortamda güçlü bir karıştırıcı altında çöktürülmesine dayanır [17].

Bu çalışmanın amacı, yüksek doyum manyetizasyonuna sahip biyoteknolojik uygulamalar için elverişli süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacıklar elde etmektir. Bunun için öncelikle kobalt ferrit nanoparçacıklar farklı sıcaklıklarda sentezlenmiştir. En yüksek doyum manyetizasyon değerine sahip olan parçacığın sentez şartları belirlenmiş ve bir sonraki parametre olan baz konsantrasyonu

parametresine geçilmiştir. Burada da en yüksek doyum manyetizasyonuna sahip süperparamanyetik özellik gösteren parçacık belirlenmiş ve bir sonraki parametrenin sentez şartları tayin edilmiştir. Toplam iyon miktarı, $[Co^{+2}/Fe^{+3}]$ oranı, reaksiyon süresi ve reaksiyon karıştırma hızı parametrelerinde sentezlenen tüm numunelerin sınırları ve sentez şartları bu şekilde belirlenmiştir.

Bu çalışma; Giriş, Kuramsal Bilgi, Deneysel Teknikler, Bulgular ve Tartışma ve Sonuç olmak üzere beş bölümden oluşmaktadır. İlk bölüm olan Giriş bölümünde, nanoyapı, nanoteknoloji ve manyetik nanoparçacıklar hakkında bilgi verilmektedir. Çalışmanın amacı, içeriği ve bölümleri de tanıtılmaktadır. İkinci bölüm olan Kuramsal Bilgi bölümünde, yapılan çalışma için gerekli olan teorik bilgiler ve kavramlar anlatılmıştır. Deneysel Teknikler bölümünde, kobalt ferrit nanoparçacıkların elde edilişi anlatılmaktadır. Ayrıca bu bölümde sentezlenen numunelerin özelliklerinin incelenmesinde kullanılan teknikler hakkında bilgi verilmektedir. Bulgular ve Tartışma bölümünde çalışmada elde edilen veriler, analiz sonuçları verilmekte ve bu sonuçlar yorumlanmaktadır. Sonuç bölümünde ise elde edilen sonuçlar özetlenmektedir.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1 Manyetizmanın Temel Kavramları

Malzeme içerisindeki elektrik yüklerinin hareketi manyetizma ile ilgilidir. Maddeye manyetik özellik kazandıran etkenler atomun yapısındaki elektronların spin ve orbital hareketlerine dayanır. Negatif yük taşıyan elektronlar hareket ettikçe manyetik alan üretirler. Elektronun sahip olduğu manyetik momentin bileşkesi, elektronun yörünge etrafındaki hareketinden kaynaklanan manyetik moment ile spin hareketinden kaynaklanan manyetik momenttir [18,19].

Manyetizasyon, maddenin birim hacmindeki net manyetik moment olarak tanımlanır.

$$M = \frac{m}{V} \quad (2.1)$$

M manyetizasyon, m net manyetik moment, V maddenin hacmidir. Hareketli elektrik yükleri tarafından oluşturulan manyetik alan, H manyetizmanın temel kavramlarından biridir. Manyetik indüksiyon, B bir manyetik alanın malzemeye etki etmesi sonucu malzemenin gösterdiği tepki olarak tanımlanır. Manyetik alan ile manyetik indüksiyon arasındaki ilişki;

$$B = \mu \quad (2.2)$$

şeklinde verilir [20, 21].

Eşitlikteki μ malzemenin manyetik geçirgenlik katsayısıdır. Manyetik geçirgenlik, malzemenin uygulanan manyetik alana karşı göstermiş olduğu mıknatıslanmanın ölçüsüdür.

Manyetik indüksiyon maddenin manyetizasyonu ile etkilenir. Madde bir dış alana maruz kaldığında toplam ya da net manyetik indüksiyon,

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (2.3)$$

eşitliği ile gösterilir. Denklemdaki $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Wb/Am'dir ve serbest uzayın manyetik geçirgenliğini temsil eder. $\mu_0 H$ yalnızca manyetik alan tarafından üretilen manyetik indüksiyon, $\mu_0 M$ ise malzeme tarafından üretilen manyetik indüksiyondur [22].

Manyetik malzemelerin türlerini belirlemede manyetik geçirgenliğin yanı sıra manyetik alınganlık da, χ önemli yere sahiptir. Manyetik alınganlık dışarıdan uygulanan manyetik alanın neden olduğu manyetik moment değişimini gösterir.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.4)$$

eşitliği ile verilir.

İndüklenen manyetik alan değerinin uygulanan manyetik alana oranı manyetik geçirgenliği verir.

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2.5)$$

Manyetik alınganlık ile manyetik geçirgenlik arasında,

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (2.6)$$

şeklinde bir bağıntı vardır. Denklemdaki μ_0 değeri hava ya da boşluğun manyetik geçirgenliğidir [23].

Bir malzemenin manyetik özelliğinin incelenmesinde manyetik alınganlık önemli yere sahiptir. Manyetik alınganlığın sıcaklığı, büyüklüğü ve uygulanan alana bağlı olması farklı manyetik malzemelerin manyetik davranışlarının belirlenmesini sağlar. Bu manyetik davranışlar incelendiğinde malzemeler temel olarak diyamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik olarak sınıflandırılmıştır [24, 25].

Çalışmamızla kısmen ilgili olan paramanyetik malzemede bulunan atomlar net bir manyetik momente sahiptir. Manyetik alanın yokluğunda atomik momentler birbirini yok eder ve net bir mıknatıslanma gözlenemez. Dış bir manyetik alan uygulandığı zaman momentler uygulanan alan boyunca sıralanmaya başlar. Ancak bu sıralanma termal uyarılma tarafından engellenir. Malzemeye uygulanan dış manyetik alan yüksek, sıcaklıkta düşük olduğu zaman manyetik momentler uygulanan alan yönünde sıralanır. Dış manyetik alan kaldırıldığında paramanyetik

malzemeler tekrar eski hallerine geri dönerler. Paramanyetizmada, pozitif manyetik alinganlıktan söz edilir. Çünkü elektronun hem spini hem de yörüngesel hareketi manyetizasyona katkı sağlar. $\chi \sim 10^{-3}-10^{-5}$ mertebesindedir. Dış manyetik alan kaldırıldığında paramanyetik malzemeler eski haline geri dönerler. Paramanyetik malzemelere örnek olarak, Al, Pt, Na ve W ile lantanitlerin tuzları ve oksitleri, oksijen verilebilir [24, 25, 26].

2.2 Nanoparçacıklarda Manyetizma

Nano boyutlara gidildikçe malzemelerin manyetik özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Bu alandaki en belirgin değişiklikler ferromagnetik/ferrimagnetik malzemelerin gösterdiği koersivite değerinde meydana gelir [27, 28]. Ferromanyetik bir malzeme içerisinde bulunan atomik manyetik momentler domain olarak adlandırılan bölgelerde paralel olarak sıralanmış şekilde bulunur. Domainler, dış bir manyetik alan uygulanmadığında madde içerisinde rastgele yönelirler. Dolayısıyla madde manyetize değildir. Dış bir manyetik alan uygulandığında domainler alan yönüne yönelir ve madde manyetize olur [2].

Anizotropi ve parçacıklar arası değiş tokuş etkileşimleri nanoparçacıkların manyetizması için oldukça önemlidir [28]. Manyetik alan manyetik malzemelere uygulandığında malzeme içerisindeki manyetik momentler uygulanan alan doğrultusunda yönelirler. Manyetik anizotropi gösteren malzemelerdeki manyetik momentler kristalin bir doğrultusunda uygulanan dış manyetik alan altında hemen düzenlenirken, başka bir doğrultusunda uygulanan dış manyetik alanda daha zor düzenlenirler. Burada manyetik düzenlenimin kolay ya da zor olacağı uygulanan alanın yönünün kristalin hangi doğrultusunda olacağına bağlıdır. Bu tip özellik gösteren malzemeler manyetik anizotropik malzemelerdir [24, 25]. Malzemelerin manyetik karakterini etkileyen önemli parametreler arasında parçacıklar arasındaki değiş tokuş etkileşmesi gelmektedir. Değiş tokuş etkileşimleri parçacıkların manyetik momentlerinin yönelimlerini etkiler. Parçacıklar arasındaki bu etkileşimler parçacıkların yüzeyinde bulunan atomların sayısı ile doğru orantılı olarak artmakta ve parçacıklar arasındaki uzaklıkta ters orantılı olarak azalmaktadır. Parçacık boyutu azaldıkça hacim/yüzey oranı artar. Dolayısıyla diğer atomlarla etkileşebilecek atomların sayısını artırır [27].

Malzemeler çok-domainli durumda iken tanecikler manyetik domainlere bölünmüştür. Domainler içerisinde meydana gelen değiş tokuş etkileşimi manyetik momentleri aynı yöne yönlendirir. Parçacıkların birden çok domainden oluşması manyetik enerjiyi azaltır. Belli bir tanecik büyüklüğünün altında domain duvarlarını oluşturmak enerji için tercih edilen bir durum değildir. Dolayısıyla malzeme tek domain durumuna gelir. Tek domain durumunun meydana geldiği kritik tanecik büyüklüğü, D_c domain duvar enerjisinin bir fonksiyonudur.

$$D_c = \frac{3.4K\delta}{\pi^2 M_s^2} \quad (2.7)$$

denklemleri ile gösterilebilir. Burada K anizotropi katsayısı, M_s doyum manyetizasyonu ve δ domain duvar kalınlığıdır [29].

2.3 Süperparamanyetizma

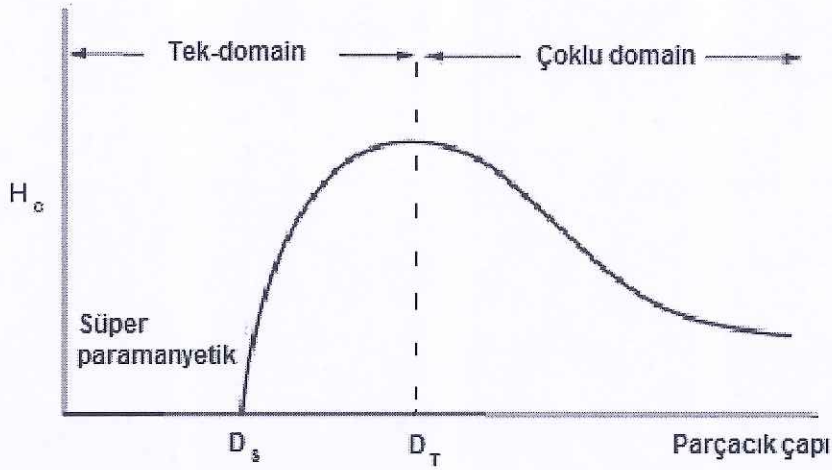
Hacimli manyetik malzemeler, her biri aynı tarafa yönelmiş spin gruplarından oluşan manyetik domain bölgelerine sahiptir. Domainler karakteristik bir genişliğe sahip domain duvarlarıyla ayrılmışlardır ve bu domainler magnetostatik enerjiyi minimum yaparlar. Dış manyetik alan etkisiyle domain duvarlarında hareketlenmeler ve çekirdeklenmeler oluşur. Bu hareketlenmeler ve çekirdeklenmeler magnetostatik enerjiyi küçültür. Eğer manyetik malzemenin boyutu kritik bir değere ($D_{k_r} \sim 100\text{nm}$) düşerse domain duvarlarını oluşturmak için gerekli olan enerji miktarı magnetostatik enerjideki azalmadan daha büyük olmaya başlar ve çoklu domain durumu desteklenemez. Sonuç olarak yalnızca tekli domainler oluşur [30].

Kritik parçacık büyüklüğü birçok manyetik malzeme için 100 nm'nin altındadır. Ancak bazı manyetik malzemeler 10 ile 800 nm aralığında değişmektedir. Tablo 2.1'de bazı ferrit malzemelerin kritik parçacık büyüklükleri verilmiştir.

Tablo 2.1: Bazı ferrit malzemelerin kritik çapları [1].

Malzeme	Dk_r (nm)
Fe_3O_4	< 100
$NiFe_2O_4$	40-60
$CoFe_2O_4$	50
$MnFe_2O_4$	50

Manyetik nanoparçacıkların büyüklükleri kritik parçacık çapı Dk_r ' nin altına indirildiğinde, manyetik momentlerin ısı hareketliliği artar. Isıl hareketlerinin artmasıyla malzeme süperparamanyetik özellik göstermeye başlar. Bu durumda manyetik momentler kararsız olur ve koersivite sıfıra gider. Parçacığın boyutuna göre koersivitenin değişimi Şekil 2.1'de, gösterilmektedir [26]. Engelleme sıcaklığı T_B , süperparamanyetik malzemede manyetik momentlerin hareketlerinin engellendiği dolayısıyla serbest olamadıkları belirli geçiş sıcaklığıdır. Anizotropik faktörler süperparamanyetik nanoparçacıkların manyetik davranışlarını etkiler. Bu faktörler arasında; şekil, gerilme, değiş-tokuş ve kristal anizotropisi sayılabilir.



Şekil 2.1: H_c 'ye karşı parçacık çapı (D_s : Süperparamanyetik boyutu, D_T : Tek domain boyutu) [26].

Nanoparçacıkların süperparamanyetik özelliği manyetik anizotropi ile ilgilidir. Nanoparçacıkların manyetizasyonu kolay eksene döndüğünde manyetik anizotropi enerjisi minimum olmaktadır. Bu durum,

$$E_A = KV \sin 2\theta \quad (2.8)$$

eşitliği ile verilir. E_A enerji bariyeri, K magnetokristal anizotropi, V parçacığın hacmi, θ ise manyetizasyon ile kolay eksen arasındaki açıdır [31].

Durulma zamanı kullanılarak da süperparamanyetizma karakterize edilebilir. Süperparamanyetik parçacıkların durulma zamanına bağlı manyetik davranışları,

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

eşitliği ile ifade edilir. τ_0 manyetizasyon vektörlerinin karakteristik dönü zamanı, k_B Boltzman sabiti ve T sıcaklıktır. Zaman ölçeği 10^{-9} ve 10^{-13} s arasında değişmektedir. τ_0 zamanını etkileyen faktörler arasında uygulanan dış alan, doyum manyetizasyonu, sıcaklık, parçacık hacmi gibi parametreler bulunabilir [32]. Eğer sabit sıcaklık değerinde ölçülmüş olan karakteristik zaman τ değerinden küçük olursa momentlerin gevşemeleri yavaşlar ve ferromanyetik özellik göstermeye başlarlar. Eğer ölçülen

karakteristik zaman τ değerinden büyük olursa momentler hızlı bir şekilde gevşemeye başlar ve numune süperparamanyetik davranış gösterir [1].

Süperparamanyetik nanoparçacıkların tıpkı ferromanyetik, ferrimanyetik ve antiferromanyetik maddeler gibi manyetik özelliğini değiştiren kritik sıcaklık, T_B değerine sahiptir. Bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında termal enerji parçacıklar arasındaki etkileşimi yenecek kadar kuvvetli hale gelir. Nanaoparçacıklar koersivite ve kalıcı manyetizasyon göstermezler yani süperparamanyetik karakterdedir. Eğer kritik sıcaklığın altına inilirse termal enerjide de düşme meydana gelir. Dolayısıyla nanoparçacıklar arası etkileşim enerjisi aktif hale gelir ve parçacıklar süperparamanyetik özelliklerini kaybederler [26].

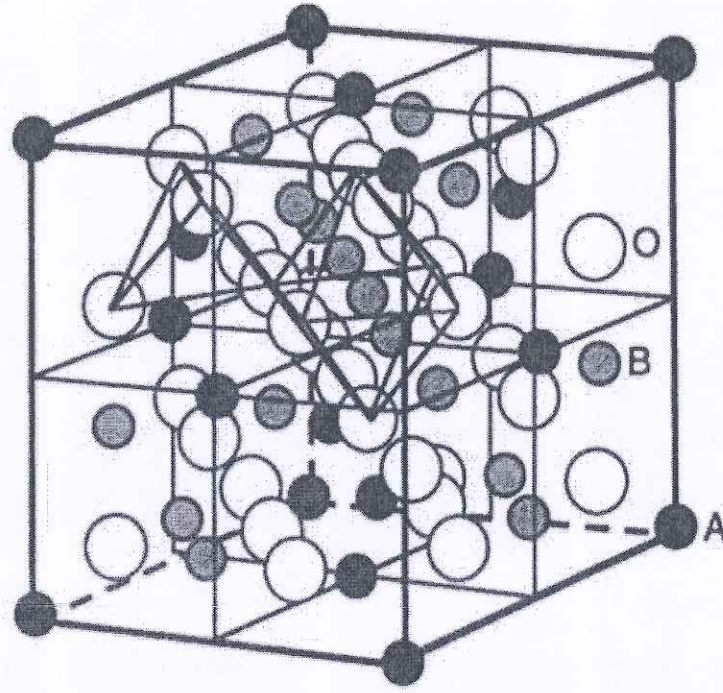
2.4 Kobalt Ferritin Özellikleri

Ferritler, manyetik seramik malzeme olarak adlandırılır ve bunlar ilave metalik iyon içeren demir oksitli bileşikleridir. Ferritler, yumuşak ve sert ferritler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Ferritlerin yapısında demir oksit (Fe_2O_3) ile çeşitli ilave metal iyonları bulunur. Kristal yapıyı ve ferritin tipini Fe_2O_3 ile birleşen iyonlar belirler. Manyetik alandan çıkarıldıktan sonra manyetik özelliğini yavaş yavaş kaybeden yani geçici manyetiklik gösteren ferritler yumuşak ferritlerdir. Yumuşak ferritlerin çoğu ters spinel yapıda olup, $MOFe_2O_3$ veya MFe_2O_4 genel bileşimine sahiptirler. Burada M iki değerlikli metal iyonudur (Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2}). Yumuşak ferritler, dakikada birçok kez manyetizasyon ve demanyetizasyon edilebilme özelliğine sahiptir. Bu yüzden yüksek frekans işlemleri gerektiren uygulamalar için tercih edilebilir [12, 13, 14].

Son zamanlarda bilgi iletişim teknolojisindeki hızlı gelişmeler nedeniyle yumuşak manyetik maddelerin yüksek frekanslı işlemlerine olan ilgi artmıştır. Bunun nedeni, manyetik ferrit nanoparçacıkların kalıcı mıknatıslar, manyetik ilaç salınımı ve yüksek yoğunluklu kayıt cihazları gibi bazı teknolojik alanlardaki yaygın kullanımıyla beraber yüksek performanslı ve düşük maliyetli oluşlarıdır. Ferritler yüksek manyetik geçirgenlik ve yüksek elektriksel özdirenç özelliğine sahiptir. Bu nedenle optik, manyetik ve elektriksel özelliklerinden dolayı bilimsel ve teknolojik olarak ilgi çekmektedir [14, 15].

Kobalt ferrit (CoFe_2O_4), nanoparçacıklar, yüksek anizotropi sabiti ($2.65 \times 10^6 - 5.1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$), orta derecede doyum manyetizasyonu ($M_s = 80 \text{ emu/g}$), yüksek koersivite ve manyetostriktiviteye sahiptir [16, 17]. 40 nm boyutundaki bir tek domain CoFe_2O_4 'in oda sıcaklığındaki koersivite değeri 4.3 kOe'dir. CoFe_2O_4 parçacıklarının yüksek koersivite ve doyum manyetizasyonuna sahip olması bazı uygulama alanları için oldukça elverişlidir. Bu uygulama alanları arasında manyetik kayıt cihazları, yüksek yoğunluklu veri depolama aletleri, elektronik cihazlar ve kataliz sayılabilir. Yüksek doyum manyetizasyonuna sahip süperparamanyetik CoFe_2O_4 nanoparçacıklar ilaç taşıma, biyoteknoloji, biyomedikal gibi uygulama alanlarında kullanılır [15, 17].

CoFe_2O_4 , en basit kristal yapıya sahip olan spinel ferrit grubundadır. Oksijenin bir fcc yapı oluşturduğu, ters kübik spinel yapıya sahiptir [14]. Oksijen atomları, tetrahedral ve oktahedral bölgelerini geçiş metali katyonları ile doldurulan kapalı bir kübik örgü oluşturur. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi Co^{+2} dört yüzlü ve sekiz yüzlü alanları kaplamaktadır. Manyetik gruplaşmanın sağlanabilmesi için CoFe_2O_4 materyalinin manyetik düzeni, Co^{+2} 'nin kimyasal yapısının düzenlenmesiyle kontrol edilebilir [12, 17].



A: Tetrahedral bölge

CoFe_2O_4 : $a=8.39^\circ$

B: Oktahedral bölge

$A+B=\text{Co}+\text{Fe}$

C: Oksijen anyonu

Şekil 2.2: Spinel birime ait hücre yapısının şematik gösterimi [12].

Manyetik özellikler nanoparçacıkların boyutlarına bağlı olarak değişmektedir. Aynı boyuttaki nanoparçacıkların sentezi uygulama alanları için oldukça önemlidir. Ferrit nanoparçacıkların boyutları farklı sentez teknikleri kullanılarak, sentez parametreleri değiştirilerek ayarlanabilir [12]. CoFe_2O_4 nanoparçacıklar elde etmek için kullanılan sentez teknikleri arasında; ortak çöktürme, hidrotermal sentez, termal parçalama, mikroemülsiyon sayılabilir [17]. Bahsedilen sentez teknikleri Bölüm 2.5'te özetlenmiştir.

2.5 Nanoparçacık Sentez Teknikleri

Nanoparçacıklar fiziksel ve kimyasal olarak birçok farklı teknikle sentezlenebilir. Fiziksel yöntemlerle, örneğin; mekanik öğütme, lazerle eritme yöntemi, buhar yoğunlaştırma yöntemi ile hazırlanan nanoparçacıklar kolay sentezlendiği ve büyük miktarlarda elde edildiği için daha sık kullanılır. Ancak bu yöntemde sentezleme işlemi birkaç aşamada gerçekleştirilmekte ve hazırlanan numunelerin parçacık büyüklüğündeki dağılım çok geniş olmaktadır. Kimyasal yöntemlerde ise parçacıkların kristal özellikleri, şekli, büyüklük dağılımı ve saflığı gibi parametreler incelenebilmesi nedeniyle daha kullanışlıdır [1]. Burada kimyasal yöntemlerden bazıları ile ilgili bilgi verilmektedir. Bu yöntemler; mikroemülsiyon, termal parçalama, hidrotermal sentez ve ortak çöktürmedir.

Mikroemülsiyon, birbiri içerisinde çözünmeyen iki sıvı içinde meydana gelmektedir. Örneğin su ve yağ molekülleri birbirine karıştırıldığında, her iki malzemede birbiri içinde çözünmeyen kararlı askılar oluştururlar [1, 2]. Su içerisinde yağ mikroemülsiyonlarında oluşan mikrodamlacıklara 'misel', yağ içerisinde su mikroemülsiyonlarında oluşan mikrodamlacıklara da 'ters misel' adı verilir [3]. Mikroemülsiyon sentezleme yönteminde, su-yağ karışımında sulu çözelti kısmı, karışıma konulan Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Mn^{+2} gibi metal tuzlarını veya sodyum hidroksit (NaOH), amonyum hidroksit (NH_4OH) gibi çöktürücüler içermektedir. Çözeltideki yağ fazı su içinde çözünmeyen organik sıvıyı oluşturmaktadır. Yağ fazı için polar olmayan organik çözücüler kullanılmaktadır (hegzan, heptan, tolüen gibi). Birbiri içerisinde çözünmeyen bu sıvıların yüzeyleri arasında büyük gerilimler oluşur. Mikroemülsiyonu kararlı hale getirebilmek için yüzey aktif malzemeler kullanılır. Yüzey aktif malzemenin bir ucu hidrofobik diğer ucu hidrofiliktir ve bu sayede yüzey aktif malzeme iki sıvı faz arasında bir sınır oluşturmaktadır [1].

Bu yöntemle küresel, dikdörtgen ve küp şeklinde nanoparçacıklar elde edilebilir. Mikroemülsiyon yönteminde nanoparçacıkların dağılımları, kristalize olmaları ve parçacık boyutu iyi bir şekilde kontrol edilebilir. Ancak mikroemülsiyonda elde edilen ürün termal parçalama ve ortak çöktürmeye göre oldukça azdır ve üretim hızı düşüktür. Büyük miktarda parçacık sentezleyebilmek için çok miktarda çözücüye gerek vardır ve bu yüzden çok kullanışlı bir yöntem değildir [1, 2, 3].

Termal parçalama, organik bazlı bir yöntemdir. Küçük boyutlarda monodispers süperparamanyetik nanoparçacıklar, yüksek sıcaklıkta termal parçalama yöntemi ile sentezlenebilir. Sürfaktant içeren organometalik bileşikler yüksek kaynama noktasına sahip organik çözücü ortamında parçalanmasıyla çok daha küçük manyetik nanokristaller sentezlenebilir [7]. Parçacık boyutunu ve morfolojisini belirleyen parametreler arasında; reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan öncül madde, kullanılan çözücünün cinsi, kullanılan sürfaktant ve miktarı incelenebilir. Öncül madde organometalik bileşikler metilasetilasetonatlar, karboniller veya metal kupferronatlar olabilir. Karbonillerde olduğu gibi, eğer öncül madde içindeki metal sıfır değerlikli ise termal parçalama ilk olarak nanometal oluşumuna neden olur fakat iki basamaklı işlemlerde oksit nanoparçacık üretimi gerçekleştirilebilir. Organik çözücüde dispers olan nanoparçacıklar termal parçalama yöntemiyle sentezlenebilir ancak biyoteknolojik uygulamalarda suda çözünebilen manyetik nanoparçacıklar tercih edilir [8].

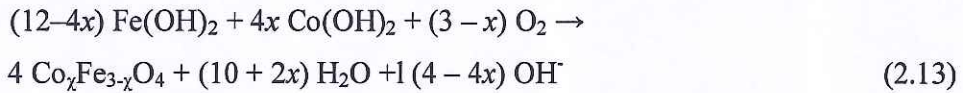
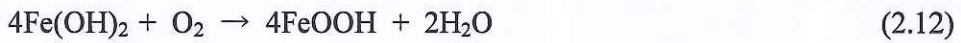
Çözelti fazında gerçekleşen bir sentez tekniği olan hidrotermal sentez, yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta metal tuzlarının hidroliz ve dehidratasyonuna dayanır [1,2]. Kimyasallar sıvı fazda yüksek basınca dayanıklı olan basınçlı kaba konulur ve 100 ile 300°C aralığında belli bir süre ısıtılır. Kabın içerisinde bulunan su kaynama sıcaklığının üzerinde bulunması durumunda içeride yüksek basınç oluşur. Çünkü, kabın hacmi sabittir [1]. Reaksiyon süresi, sıcaklık, basınç gibi parametreler nanoparçacığın kristal yapısını, kimyasal yapısını ve saflığını etkileyebilmektedir. Ayrıca bu parametreler parçacıkların büyümesini kontrol etmek için ve yüksek çekirdeklenme hızını sabitlemek için ayarlanabilir [1,2]. Hidrotermal sentezde meydana gelen işlemler üretim sonrası bir işlem gerektirmez ve organik çözücü içermez. Bu nedenle çevreye bir zararı yoktur. Bu yöntemin dezavantajı ürün miktarının oldukça az olmasıdır ve parçacık kristallerinin büyümesi durumunda parçacıkların süperparamanyetik özelliğini kaybetme ihtimalidir [8].

CoFe_2O_4 nanoparçacıkların ortak çöktürmesi, uygun oranlarda karıştırılan Co^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının bazik ortamda güçlü bir karıştırıcı altında çöktürülmesi esasına dayanır [4]. Bu yöntem Bölüm 2.6'da ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

2.6 Ortak Çöktürme Tekniği

Manyetik nanoparçacıkların sentezi için pek çok teknik geliştirilmiştir. Bu teknikler içerisinde en çok kullanılanı, en etkili, ekonomik ve basit olanı ortak çöktürmedir [9]. Bu sentezleme tekniğinin en büyük avantajı fazla miktarda ürün vermesidir. Reaksiyon süresi diğer tekniklere göre daha kısadır ve reaksiyon oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir [1, 3, 6].

Kobalt ferrit nanoparçacıklar ortak çöktürme yöntemiyle Co^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının bazik ortamda güçlü bir karıştırıcı altında çöktürülmesiyle elde edilir [10]. Ortak çöktürme yönteminde reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ortam pH'ı 8 ile 14 arasında olmalıdır. Bu yöntemle elde edilen parçacıkların boyutları, $\text{Co}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ oranı, kullanılan tuz, sıcaklık, baz tipi, pH ve iyonik şiddete bağlı olarak değişir [3,4]. O_2 'li ortamda ortak çöktürmede son ürün elde edilene kadar birçok ara basamak gerçekleşir [5]. Bu reaksiyonlar,



olarak verilebilir. Reaksiyonlardan da anlaşılıyor ki, kobalt ferrit oluşabilmesi için baz konsantrasyonu tüm reaksiyonların oluşmasına yeterli olmalıdır.

Ortak çöktürme yönteminin sağladığı en büyük avantaj fazla miktarda nanoparçacık sentezlenebilmesidir. Ancak parçacık boyutunu kontrolü sınırlıdır. Bunun sebebi, kristal gelişimin yalnızca kinetik faktörler tarafından kontrol edilmesidir. Ortak çöktürme işlemi sırasında iki basamak meydana gelir. Oluşan basamaklardan birincisi çekirdeklenmedir. Çözeltilerin derişimi kritik süper doyuma ulaştığında nanoparçacık çekirdekleri oluşmaya başlar. İkinci basamak ise büyümedir. Bu basamakta oluşan çekirdekler büyür ve kristaller oluşur. Elde edilen kobalt ferrit nanoparçacıkların monodispers olması bu iki basamağın birbirinden

ayrılması ile mümkündür [1, 6, 10]. Sentezi etkileyen parametrelerin kontrolü bunu sağlayabilir. Bu parametreler arasında, reaksiyon sıcaklığı, Co^{+2}/Fe^{+3} oranı, Co iyon konsantrasyonu, reaksiyon süresi, karıştırma hızı sayılabilir [2].

3. DENEYSEL TEKNİKLER

Bu bölümde kobalt ferrit nanoparçacıkların sentezlendiği sistemler ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için kullanılan teknikler anlatılmaktadır. İlk olarak kobalt ferrit nanoparçacıkların ortak çöktürme metoduyla sentezlendiği sistem verilecektir. Bununla birlikte, sentez için kullanılan kimyasallar verilecektir. Ardından elde edilen kobalt ferrit nanoparçacıkların karakterizasyonunda kullanılan sistemler anlatılacaktır. Sentezlenen nanoparçacıkların manyetik karakterizasyonu titreşimli numune magnetometresi (vibrating sample magnetometer, VSM) ile yapılmıştır. Nanoparçacıkların yapısal analizi için x-ışını kırınımı (X-ray diffraction, XRD) ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) kullanılmıştır. Numunelerin parçacık boyutu geçirmeli elektron mikroskobu (transmission electron microscope, TEM) ile belirlenmiştir.

3.1 Ortak Çöktürme Yöntemi ile Kobalt Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi

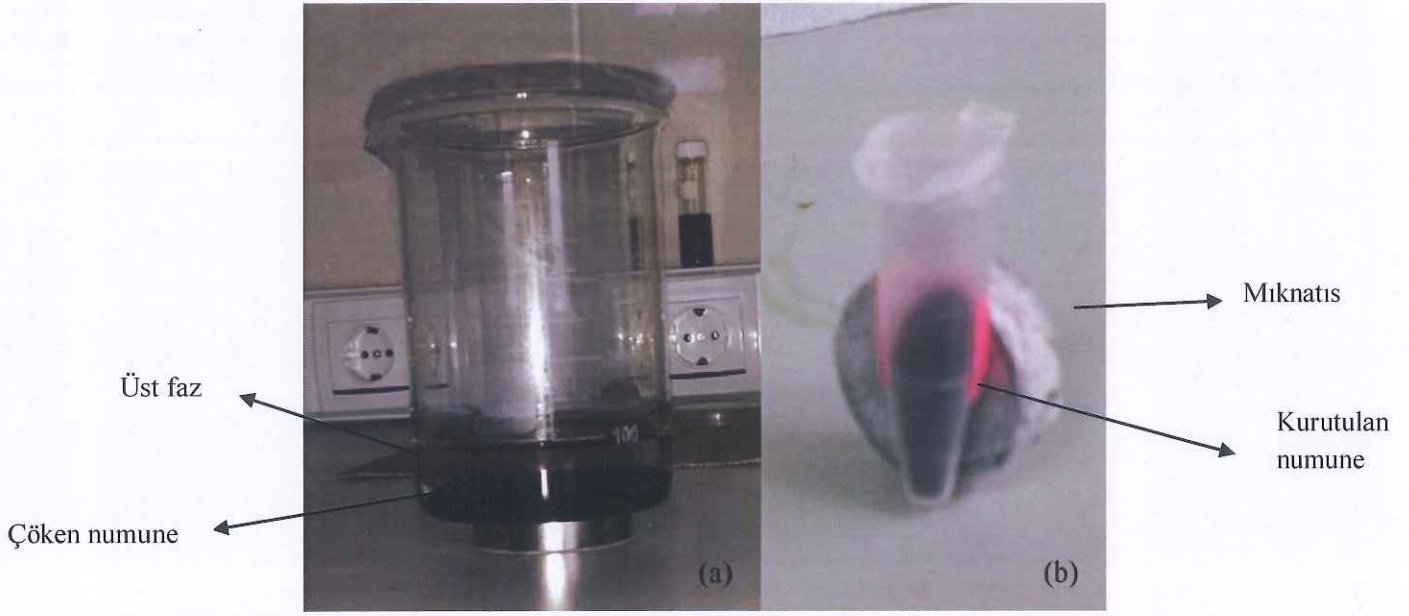
Kobalt ferrit nanoparçacıkların sentezi açık hava ortamında ortak çöktürme metoduyla yapılmıştır. Ortak çöktürme için kullanılan sistem 0-2000 rpm aralığında çalışan VELP Scientifica marka mekanik karıştırıcı, 500 ml'lik iki boyunlu balon, cam karıştırma çubuğu ve sirkülasyonlu su banyosundan oluşmaktadır. Farklı sıcaklıklarda çalışmak için balon sirkülasyonlu su banyosu içine yerleştirilir. Sisteme ait bir fotoğraf Şekil 3.1'de verilmektedir.



Şekil 3.1: Ortak çöktürme ile kobalt ferrit sentezinde kullanılan sistem.

Sentez için kobalt (II) klorür heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka > 98%), demir (III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich > 99%) ve baz çözeltisi için amonyak (NH_4OH , Merck 25%) kullanılmıştır.

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ istenilen miktarda tartılarak (Sartorius marka GD603-0CE model 4 hane duyarlıklı terazi ile) çözelti hazırlanır. Hazırlanan çözelti balona alınır. İstenilen sıcaklık ve karıştırma hızına ulaşıldıktan sonra amonyak çözeltisi hızlıca tek seferde karışıma ilave edilir. Reaksiyon sonunda ürün behere alınır ve mıknatıs altında bekletilir. Üst faz ayrılarak pH ölçümü yapılır. Mıknatıs üzerinde bekletilen ürünün çökeltisi üst fazından ayrılarak birkaç kez saf su ile yıkanır. Malzeme ölçümler için kuru hale getirilmelidir. Bunun için 70°C ' de Nüve FN 500 marka etüvde kurutulur. Kurutulmuş numuneler yapısal ve manyetik ölçümler için desikatörde saklandı. Şekil 3.2 (a) ve (b)'de sırasıyla reaksiyon sonrasında çöktürülmüş ve kurutulmuş numuneye ait fotoğraflar görülmektedir.

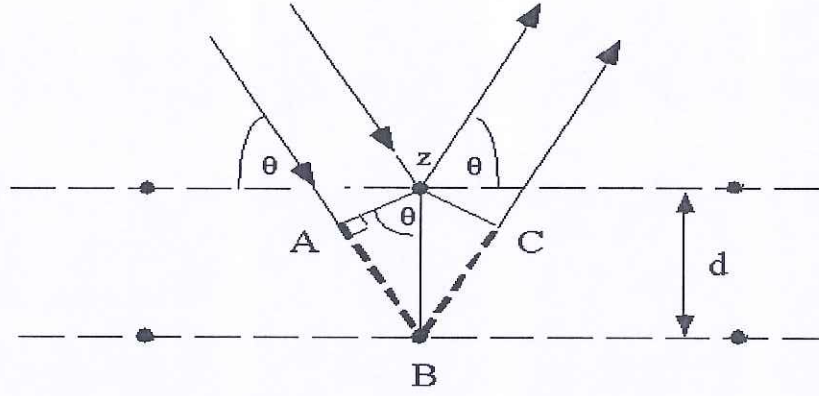


Şekil 3.2: Reaksiyon sonrası çöktürülmüş numune(a), kurutulmuş numune(b)

3.2 X-Işını Kırınımı

X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD) 1912 yılında Max Von Laue tarafından keşfedilmiştir. Kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir [33]. X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde ışınlar tam yansımaya uğrarlar. Bu ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar [35]. Şekil 3.4'de şematik gösterimi verilmiştir. Kristal yapıdaki bu saçılmalara kırınım denir. Saçılma sırasında yapıcı ve yıkıcı girişimler oluşur. Saçılan x-ışınları yapıcı girişim yaparak birbirini güçlendirir ve yapıcı girişim sadece Bragg denklemini sağlayan geliş açılarında meydana gelir [33, 36]. Bragg Denklemi:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad n = 1,2,3,\dots \quad (3.1)$$



Şekil 3.3: Kristal düzlemden yansıyan X-Işınları [37].

Denklem 3.1’de n yansıma mertebesi, λ gelen X-ışınının dalga boyu, d yüzeyler arası mesafe, θ gönderilen ışının düzlemlerle yaptığı gelme açısıdır [38]. Malzemedeki kristal düzlemlerine ait kristal büyüklükleri Scherrer formülü [39] ile hesaplanır:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.2)$$

Burada, t kristal büyüklüğü, B incelenen düzleme ait pikin yarı yükseklikteki pik genişliği değeri, θ incelenen düzleme ait pikin ortaya çıktığı açının yarısıdır [39].

XRD analizi ile [35, 37];

- Kristallerin doğrultuları belirlenebilir.
- Bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı belirlenebilir.
- Kristalin örgü yapısı belirlenebilir.

Bu çalışmada nanoparçacıkların XRD ölçümleri, Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi’nde bulunan Philips PANalytical’s X’Pert PRO marka XRD cihazı ile yapılmıştır. Ölçüm için, Bölüm 3.1’de anlatıldığı gibi kurutularak toz halde elde edilen numuneler kullanılmıştır. Toz numuneler kobalt ferrite ait karakteristik piklerin görüldüğü 20° - 80° aralığında 0.15406 nm dalgaboylu CuK_α ışını ile taranmıştır. Parçacıkların kristal boyut, d_{XRD} hesapları Scherrer eşitliği kullanılarak XRD desenlerinde görülen en şiddetli pike göre yapılmıştır.

3.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Infrared radyasyonu elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga arasındaki bölgeyi içerir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (Fourier Transform Infrared spectroscopy, FT-IR) bu bölgeler arasında kalan enerjinin moleküler veya molekül içi gruplar tarafından soğurulmasının ölçümüne dayanır. Moleküldeki bağların titreşimleri ve dönüşleri için gerekli olan dalga enerjisinin IR cihazı tarafından elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden gönderilmesiyle soğurulma gerçekleşir. Numune üzerine gönderilen IR radyasyonunun bir kısmı numune tarafından soğurulur. Bir kısmı da direkt olarak geçirilir. Moleküllere ait ortaya çıkan soğurma ve geçirme spektrumları numunedeki moleküllerin karakteristik spektrumlarıdır. Spektrumda ortaya çıkan piklerin şiddeti maddenin miktarı ile ilgili bilgi verir. Ayrıca piklerin ortaya çıktığı dalga boyu atomlar arasındaki bağları tanımlar. Dolayısıyla FT-IR spektroskopisi ile bilinmeyen malzeme tanımlanabilir ve numunede bulunan maddeler belirlenebilir [40, 41].

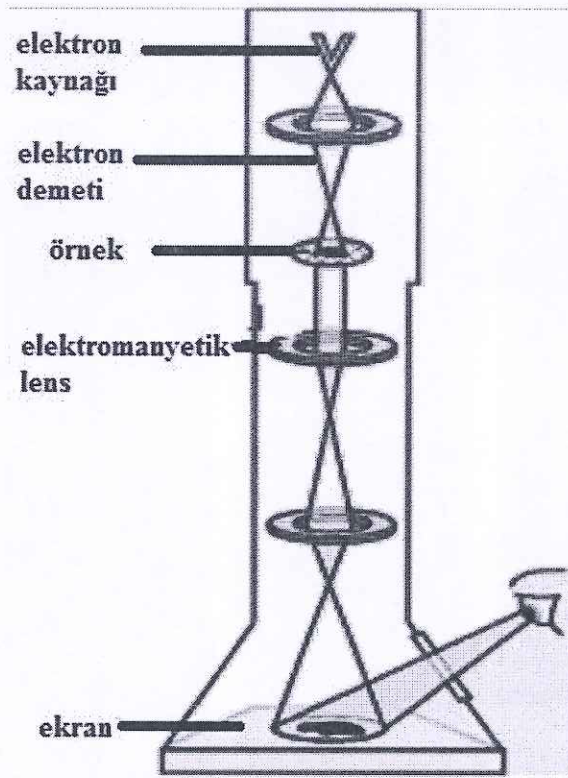
Bu çalışmada, numunelerin FT-IR analizleri için Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer marka FT-IR cihazı kullanılmıştır. FT-IR ölçümleri disk haline getirilen katı numuneler ile yapılmıştır ve yardımcı madde olarak KBr kullanılmıştır. Disk hazırlamak için numune iyice ezilir, toz haline getirilir ve buna KBr eklenir. Karışım homojen hale getirilir, uygun miktarda alınıp preslenir ve ölçüm için kullanılacak olan disk elde edilir.

3.4 Geçirmeli Elektron Mikroskobu

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların bir numune üzerine gönderilmesi elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşmelere sebep olur. Numuneden değişik enerjide elektronlar ve x-ışınları çıkar. Bu etkileşmelerden yararlanılarak numune incelenir ve bu da geçirmeli elektron mikroskobunun Transmission Electron Microscope, TEM) temelini oluşturur. TEM'in şematik gösterimi Şekil 3.4'de verilmiştir. TEM'in çalışma prensibi ışık mikroskobunun çalışma prensibiyle aynıdır. Her ikisi de çıplak gözle görülemeyen cisimleri büyütme için kullanılır [42]. TEM'de ışık yerine elektronlar kullanılır. Bu özelliği

ile ışık mikroskobundan ayrılır. Işık mikroskobunda görebildiklerimiz ışığın dalga boyuyla sınırlıdır.

TEM'i ışık mikroskobundan ayıran bir diğer özellik ise; elektronlarının küçük de Broglie dalga boyuna sahip olması ve bundan dolayı yüksek çözünürlükte görüntü elde edebilmesidir. TEM ile ışık mikroskoplarından çok daha küçük boyutta inceleme yapılabilir. Bu özelliğinden dolayı TEM fizik, kimya, biyoloji, medikal, malzeme bilimi gibi birçok bilim dalında sıkça kullanılan bir cihaz haline gelmiştir [34, 35].



Şekil 3.4: Geçirmeli Elektron Mikroskobu şematik gösterimi[37].

Bu çalışmada, numunelerin TEM analizi, Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, UNAM' da bulunan FEI Tecnai G2 F30 marka TEM ile yapılmıştır. TEM analizi için numunelerin seyreltik dispersiyonu grid üzerine damıtılarak kurutulmuştur. Bunun için sentezden sonra TEM analizi için bir

miktar numune ayrılarak 2.0 M HClO₄ (Merck %60) çözeltisi ile Massart'ın çalışmasındaki [55] gibi uygulanmış ve asidik dispersiyonları hazırlanmıştır. Bununla birlikte, TEM analizlerinde bazı numunelerin, reaksiyon sonunda ayrılan ve başka bir işleme tabi tutulmayan sıvısı kullanılmıştır. Elde edilen TEM fotoğraflarındaki parçacıkların boyutları ImageJ programı ile ölçülmüştür.

3.5 Titreşimli Numune Magnetometresi

Titreşimli numune magnetometresi (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) manyetik bir malzemenin, manyetik davranışlarını ölçmek için kullanılır. VSM ile titreşen bir malzemeye manyetik alan uygulayarak ve uygulanan manyetik alana karşı malzemenin tepkisini ölçerek, manyetik özellikleri belirlenir. VSM' in çalışma prensibi Faraday'ın indüksiyon yasasına dayanır. Bu yasaya göre kapalı bir devredeki manyetik akı değişimi, devrede indüksiyon elektromotor kuvvet (e.m.k.) oluşturur. Oluşan indüksiyon e.m.k,

$$\varepsilon = -N \frac{d\phi}{dt} \quad (3.3)$$

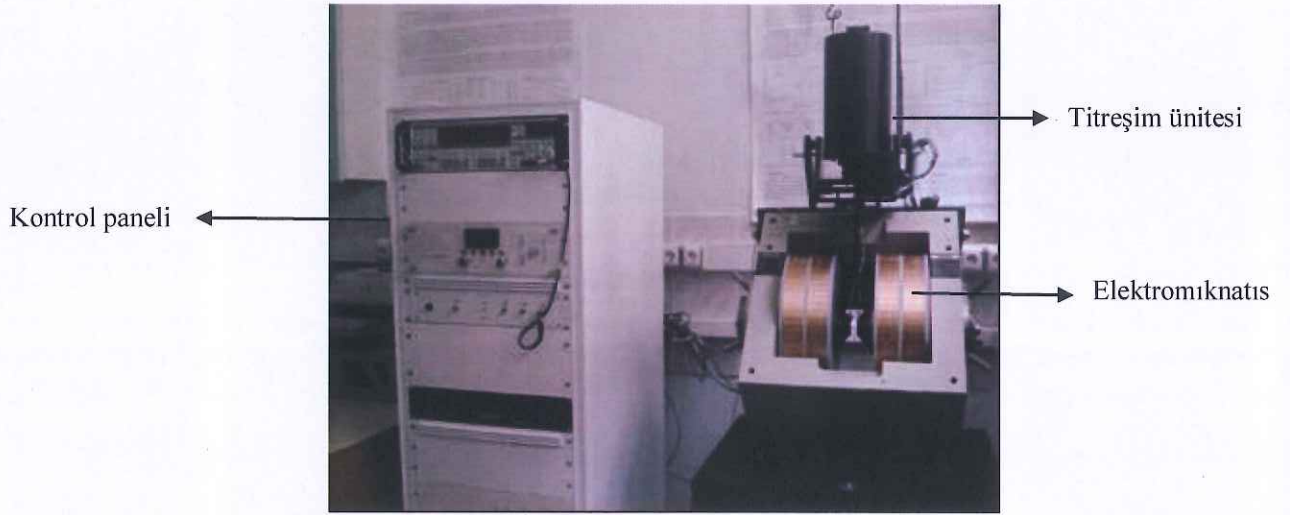
ile verilir. N manyetik akının geçtiği bobinin sarım sayısı, Φ manyetik akıdır.

Manyetik akı değişimi farklı yollarla sağlanabilir. Bunlardan bazıları; zamanla değişen manyetik alan uygulamak, manyetik alanda bulunan numuneyi titreştirmek, kapalı devrenin alanını veya yönünü değiştirmektir. VSM, manyetik alanda titreşen numunede manyetik akı değişimi oluşturur. Manyetik akı değişimi sonucunda indüksiyon e.m.k'sı oluşur ve VSM indüksiyon e.m.k'sını ölçer. VSM ile manyetizasyon ölçümü direkt olarak yapılır. Algılayıcı bobinler arasındaki boşlukta numune varken ve yokken ölçülen manyetik indüksiyon arasındaki fark hesaplanır [3, 36]. Ölçüm sonucunda elde edilen veriler uygulanan manyetik alana göre manyetizasyon değişimini verir. Gerçek manyetizasyon değerini bulmak için sistem manyetik moment değeri bilinen nikel (Ni) standart ile kalibre edilir. Ni standardın bilinen manyetik moment değerinin, VSM ile ölçülen manyetik moment değerine oranı kalibrasyon sabitini verir ve ölçümlerde kullanılır. Ölçümlerde kullanılan numuneler için gerçek manyetik moment değerleri hesaplanır. Kalibrasyon işleminden sonra ölçümü yapılacak numune örnek tutucunun ucuna yerleştirilir ve

titreştiriciye takılır. Numunelerin histerisis eğrileri, istenilen değerler arasında isteğe bağlı aralıklarla uygulanan manyetik alana karşı ölçülen manyetik moment değeri ile elde edilir [3, 36].

Bu çalışmada ölçüm için kullanılan elektromagnet ± 20 kOe manyetik alan aralığında çalışabilmektedir. Numune titreştiricinin titreşim frekansı 75 Hz'dir.

Kobalt ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde bulunan ADE EV9 Model VSM ile yapılmıştır. Kullanılan cihazın resmi Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5: Titreşim ünitesi, elektromıknatıs ve kontrol paneli

Süperparamanyetik nanoparçacıkların manyetik boyutları Chantrell ve ark. [57] yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. Parçacık boyutu (d_{MAG}) ve standart sapma (σ_{MAG}) sırasıyla;

$$d_{MAG} = \left[\frac{18k_B T}{\pi m_s} \sqrt{\frac{\chi_i}{3M_s H_0}} \right]^{1/3} \quad (3.4)$$

$$\sigma_{MAG} = \frac{1}{3} \left[\ln \left(\frac{3\chi_i H_0}{M_s} \right) \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

Eşitlikleri ile hesaplanır [58]. Burada m_s ve M_s sırasıyla bulk fazın ve manyetik nanoparçacıkların doyum manyetizasyonudur. M_s , kobalt ferritin yoğunluğunu 5.29 g/cm^3 [59] alınarak hesaplanmıştır. χ_i başlangıç alinganlığıdır ve $\chi_i = \left(\frac{dM}{dH} \right)_{H \rightarrow 0}$ şeklinde hesaplanır. k_B Boltzman sabiti ve T sıcaklığı 298.15 K 'dir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde, çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve yapılan çalışmaların açıklamaları yer almaktadır. Açık hava ortamında ortak çöktürme yöntemi ile sentezlenen süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özellikleri farklı parametrelere bağlı olarak incelenmiştir.

4.1 Ortak Çöktürme Yöntemi ile Süperparamanyetik Kobalt Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi

Bu kısımda, süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacıkların açık hava ortamında ortak çöktürme metoduyla sentezi anlatılmıştır. Bölüm 3’de anlatılan teknikler kullanılarak yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

Süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacıklar farklı sentez şartları çalışılarak incelenmiştir. Bu sentez şartları; reaksiyon sıcaklığı, baz konsantrasyonu, toplam iyon miktarı, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]$ oranı, reaksiyon süresi ve karıştırma hızıdır. Sentez şartları Tablo 4.1’de verilmektedir.

Sirkülasyonlu su banyosu kullanılarak ortam sıcaklığı 20°C ile 80°C arasında değiştirilmiştir. Ortak çöktürmede kullanılan baz çözeltisi stok çözülden (%25’lik NH_4OH çözeltisi) seyreltilerek hazırlanmıştır. Baz konsantrasyon değerleri; 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 3.0 M, 4.5 M, 6.0 M, 7.0 M, 8.0 M ve 9.0 M’dir. Reaksiyonda kullanılan en yüksek konsantrasyondaki baz çözeltisi stok çözülden doğrudan alınmıştır. Baz konsantrasyonları toplam çözeltinin 250 ml olduğu düşünülerek hesaplanmıştır. Kobalt ferrit nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özelliklerini incelemek amacıyla sentezdeki toplam iyon miktarı değiştirilmiştir. $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]$ oranı; 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 olarak incelenmiştir. Reaksiyon süresi 5 dakikadan mekanik karıştırıcının sorunsuz şekilde çalışabildiği 210 dakikaya kadar çıkarılmıştır. Sentez için 50-1850 rpm karıştırma hızı aralığında çalışılmıştır.

Tablo 4.1: Ortak çöktürme yöntemi ile elde edilen kobalt ferrit nanoparçacıkların sentez şartları

Numune	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Baz konsantrasyonu (M)	Toplam İyon Miktarı (mol)	[Co ²⁺]/[Fe ³⁺] Oranı	Reaksiyon Süresi (dakika)	Karıştırma Hızı (rpm)
A1	20	1.5	0.3	1/2	60	1000
A2	40	1.5	0.3	1/2	60	1000
A3	60	1.5	0.3	1/2	60	1000
A4	80	1.5	0.3	1/2	60	1000
B1	80	0.5	0.3	1/2	60	1000
B2	80	1.0	0.3	1/2	60	1000
B3	80	1.5	0.3	1/2	60	1000
B4	80	3.0	0.3	1/2	60	1000
B5	80	4.5	0.3	1/2	60	1000
B6	80	6.0	0.3	1/2	60	1000
B7	80	7.0	0.3	1/2	60	1000
B8	80	8.0	0.3	1/2	60	1000
B9	80	9.0	0.3	1/2	60	1000
C1	80	7.0	0.15	1/2	60	1000
C2	80	7.0	0.2	1/2	60	1000
C3	80	7.0	0.3	1/2	60	1000
C4	80	7.0	0.6	1/2	60	1000
C5	80	7.0	0.9	1/2	60	1000
C6	80	7.0	1.2	1/2	60	1000
C7	80	7.0	1.5	1/2	60	1000
D1	80	7.0	0.2	1/1	60	1000
D2	80	7.0	0.2	1/2	60	1000
D3	80	7.0	0.2	1/3	60	1000
D4	80	7.0	0.2	1/4	60	1000
E1	80	7.0	0.2	1/2	5	1000
E2	80	7.0	0.2	1/2	10	1000
E3	80	7.0	0.2	1/2	20	1000
E4	80	7.0	0.2	1/2	30	1000
E5	80	7.0	0.2	1/2	60	1000
E6	80	7.0	0.2	1/2	90	1000
E7	80	7.0	0.2	1/2	120	1000
E8	80	7.0	0.2	1/2	150	1000
E9	80	7.0	0.2	1/2	180	1000
E10	80	7.0	0.2	1/2	210	1000
F1	80	7.0	0.2	1/2	90	50
F2	80	7.0	0.2	1/2	90	100
F3	80	7.0	0.2	1/2	90	500
F4	80	7.0	0.2	1/2	90	1000
F5	80	7.0	0.2	1/2	90	1500
F6	80	7.0	0.2	1/2	90	1850

4.2 Yapısal Analiz

Ortak çöktürme yöntemiyle sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıkların yapısal analizi; x-ışını kırınımı (x-ray diffraction, XRD), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) ve geçirmeli elektron mikroskobu (transmission electron microscope, TEM) ile yapılmıştır.

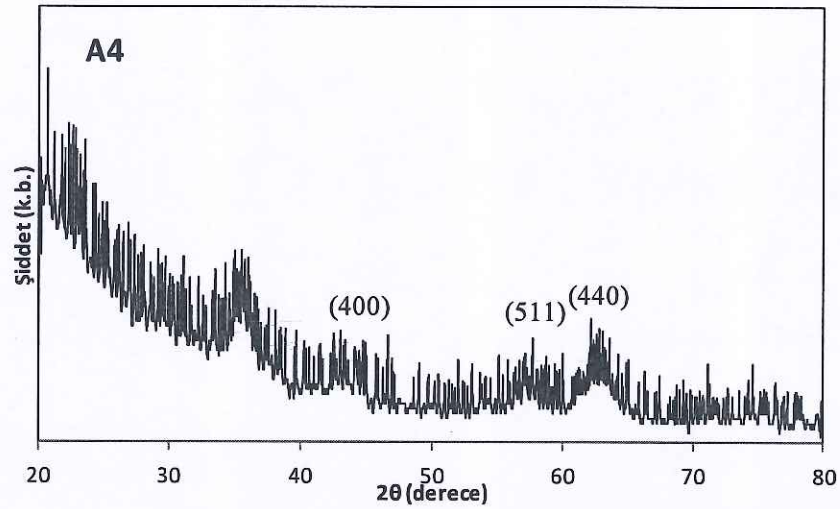
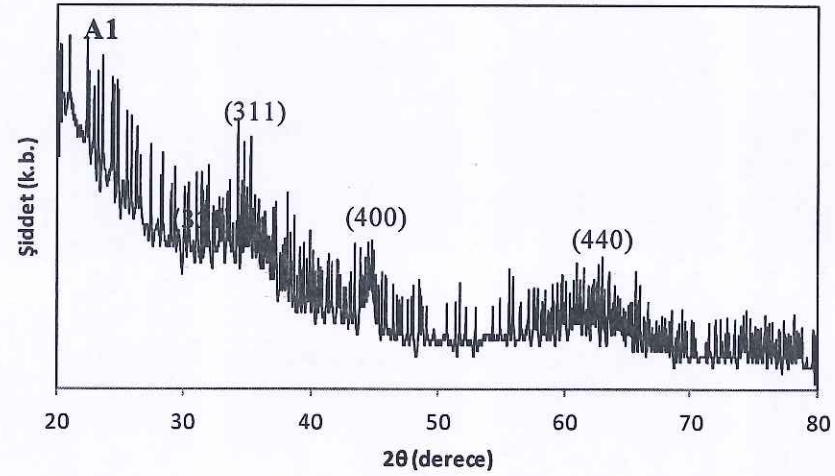
4.2.1 X-Işını Kırınımıyla Analiz

Elde edilen kobalt ferrit nanoparçacıkların kristal yapısını belirlemek için XRD analizleri yapılmıştır. Sıcaklık değişiminin, ortak çöktürme metoduyla sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıkların yapısal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. 20 °C ve 80 °C'de sentezlenen numunelerin XRD desenleri A1 ve A4 olarak Şekil 4.1'de, kristal boyutları, d_{XRD} Tablo 4.2'de gösterilmiştir. A1 ve A4 numunesinin XRD desenlerinde kübik spinel yapıya ait pikler görülmektedir. A1 numunesinde, $2\theta \approx 35^\circ$, 43° ve 63° civarında sırasıyla (311), (400) ve (440) pikleri görülmektedir. A4 numunesinde, $2\theta \approx 35^\circ$, 43° , 57° ve 63° civarında (311), (400), (511) ve (440) pikleri görülmektedir. JCPDS no 22-1086 kartına göre numunelerin kobalt ferrit olduğu anlaşılmaktadır.

Çalışmamızda tüm numunelerin d_{XRD} 'leri Scherrer formülüne [45] göre (311) pikine ait yarı yükseklikteki pik genişliği (full width of half maximum, FWHM) kullanılarak hesaplanmıştır. 20 °C ve 80 °C sıcaklığında sentezlenen numunelerin hesaplanan d_{XRD} değerleri sırasıyla 1.6 nm ve 7.2 nm'dir. Parçacık boyutunda sıcaklığın artmasıyla artış meydana geldiği görülmektedir. Bununla birlikte piklerin şiddetlendiği ve pik genişliklerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Y. Qu ve ark. [44], ortak çöktürme yöntemiyle elde edilen kobalt ferrite ait XRD desenlerinde reaksiyon sıcaklığının 40 °C'den 100 °C'ye artışı ile pik genişliklerinde belirgin bir düşüşün yani parçacıkların boyutunda artışın meydana geldiğini ortaya koymuştur. Baz çözeltilisi olarak sodyum hidroksit (NaOH) kullanılan bu çalışmada 80 °C'de elde edilen numunenin parçacık boyutu 29.6 nm olarak hesaplanmıştır. Çalışmamızda baz çözeltilisi olarak amonyak (NH₃) kullanılmıştır ve 80 °C'de elde edilen numunenin d_{XRD} değeri 7.2 nm olarak hesaplanmıştır. Bir başka

çalışma olan M.M. El-Okr ve ark. [43], farklı sıcaklıklarda (20 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C) elde ettikleri kobalt ferrit nanoparçacıkların sıcaklığın artmasıyla pik şiddetlerinin belirginleştiğini ve pik genişliklerinin azaldığı söylemektedir. Bizim çalışmamızda da bu çalışmaya benzer şekilde reaksiyon sıcaklığı arttıkça pik şiddetleri belirginleşmiştir ve pik genişliği azalmıştır.



Şekil 4.1: 20 °C ve 80 °C’de sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri.(A1:20°C ve A4:80°C).(Burada; baz konsantrasyonu=1.5M, toplam iyon miktarı=0.3 mol,[Co⁺²]/[Fe³]=1/2, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.2: Sıcaklık parametresinden elde edilen numunelerin d_{XRD} değerleri

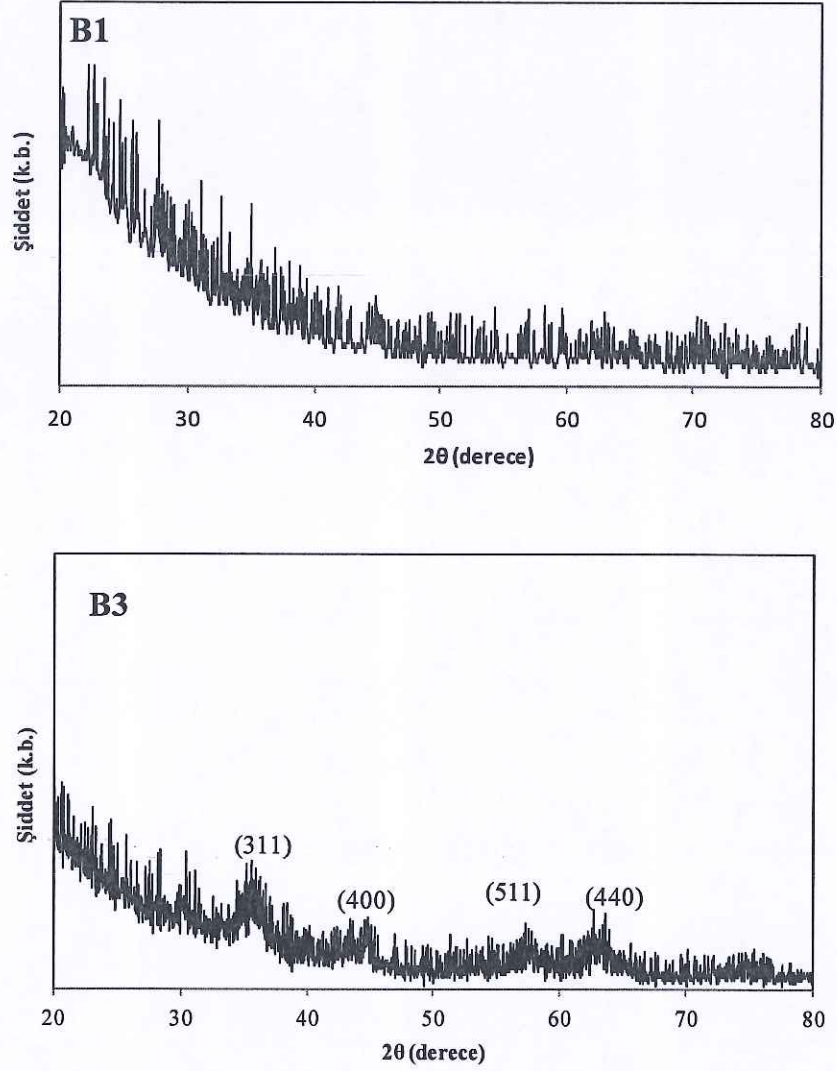
Numune	Sıcaklık (°C)	d_{XRD} (nm)
A1	20	1.6
A2	40	-
A3	60	-
A4	80	7.2

Farklı baz konsantrasyonu değerlerinde sentezlenen B1, B3, B6, B8 ve B9 numunelerinin XRD ölçümü alınmış ve Şekil 4.2’de gösterilmektedir. B1 numunesi en düşük baz konsantrasyonuna sahiptir ve XRD deseninde belirgin pik gözlenmemektedir. Bu nedenle d_{XRD} değeri hesaplanamamıştır. B1 numunesinin Bölüm 4.2.3’de TEM fotoğraflarından elde edilen parçacık boyutu oldukça küçüktür. XRD deseninde belirgin bir pik göstermemesi parçacık boyutunun küçük olması şeklinde yorumlanabilir. Bu durum, bölüm 4.2.2’de FT-IR analizi ile de desteklenmektedir. B3 ve B6 numunesine ait (311), (400), (511) ve (440) pikleri sırasıyla $2\theta \approx 35^\circ$, 43° , 57° ve 63° civarında görülmektedir. B8 numunesinde, $2\theta \approx 35^\circ$, 43° , 57° , 63° ve 74° civarında (311), (400), (511), (440) ve (533) pikleri görülmektedir. B8 numunesinde, B3 ve B6 numunelerinden farklı olarak (533) piki görülmektedir. B9 numunesinde ise $2\theta \approx 35^\circ$, 43° , 53° , 57° , 63° ve 74° civarında (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) pikleri görülmektedir. B3, B6, B8 ve B9 numunelerinin d_{XRD} değerleri sırasıyla 6.8 nm, 7.0 nm, 9.9 nm ve 14.9 nm’dir. Baz konsantrasyonu değerinin artmasıyla parçacıkların boyutlarında artış meydana geldiği görülmektedir.

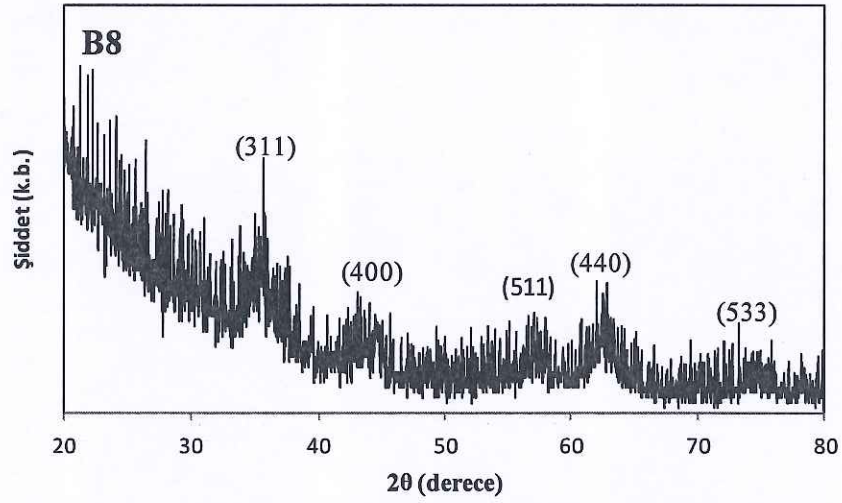
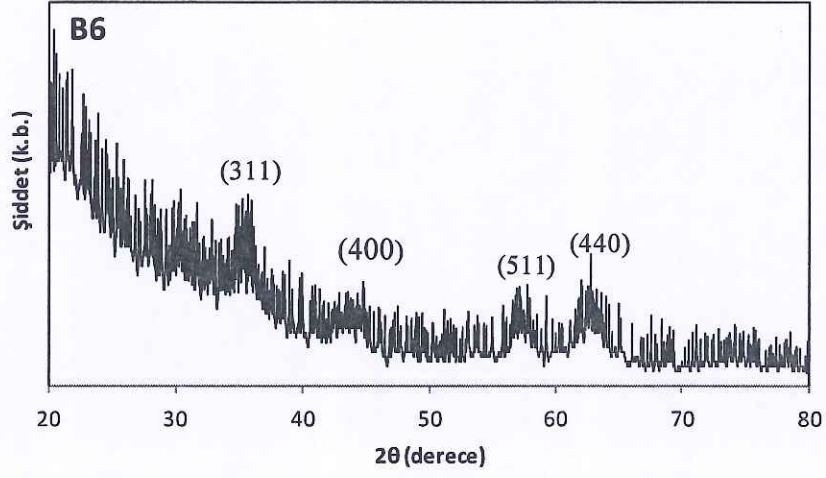
Ortak çöktürmede, kobalt ferrit nanoparçacıklarını elde edebilmek için ortam pH’ının Bölüm 2’de bahsedildiği gibi 8 ile 14 arasında olması gerekir. Reaksiyon sonrasında B1, B6, B8 ve B9 numunelerinin pH değerleri sırasıyla 8.61 ± 0.26 , 11.01 ± 0.26 , 10.76 ± 0.26 ve 11.09 ± 0.26 olduğu görülmüştür. B1, B6, B8 ve B9 kadar reaksiyon sonrası ortam pH’larının değerlerine göre reaksiyon sırasında pH’ın kobalt ferrit elde edilmesi için uygun olduğu söylenebilir.

Y. Zhang ve ark. [46] farklı baz konsantrasyonlarında (0.4 M, 1.6 M ve 3.2 M) çalışarak ortak çöktürme yoluyla kobalt ferrit nanoparçacıklar elde etmişlerdir. Baz çözeltisi olarak NaOH kullanılmıştır. Baz konsantrasyonu 1.6 M’den 3.2 M’a

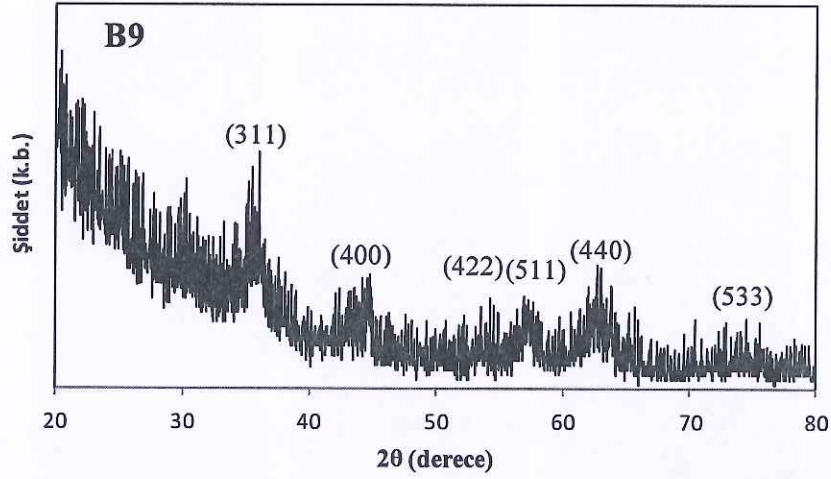
arttığında parçacıkların d_{XRD} değerleri 11.5 nm'den 12.5 nm'ye artmıştır ve pik genişliklerinde belirgin bir düşüşün olmadığını gözlemlemiştir. Çalışmamızda baz çözeltisi olarak NH_3 kullanılmıştır. 0.5 M'dan 9.0 M'a artan baz konsantrasyonu ile beraber parçacık boyutu da 6.8 nm'den 14.9 nm'ye artmıştır.



Şekil 4.2: Baz konsantrasyonu değiştirilerek sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (B1:0.5M, B3: 1.5M, B6:6.0M, B8:8.0M ve B9:9.0M). (Burada; reaksiyo sıcaklığı=80°C, toplam iyon miktarı=0.3 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)



Şekil 4.2 (devam): Baz konsantrasyonu değiştirilerek sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (B1:0.5M, B3:1.5M, B6:6.0M, B8:8.0M ve B9:9.0M). (Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, toplam iyon miktarı=0.3 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)



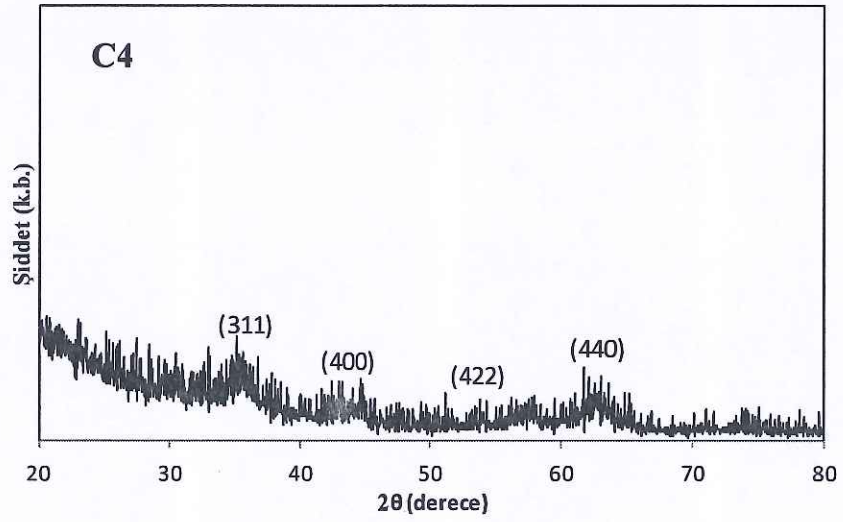
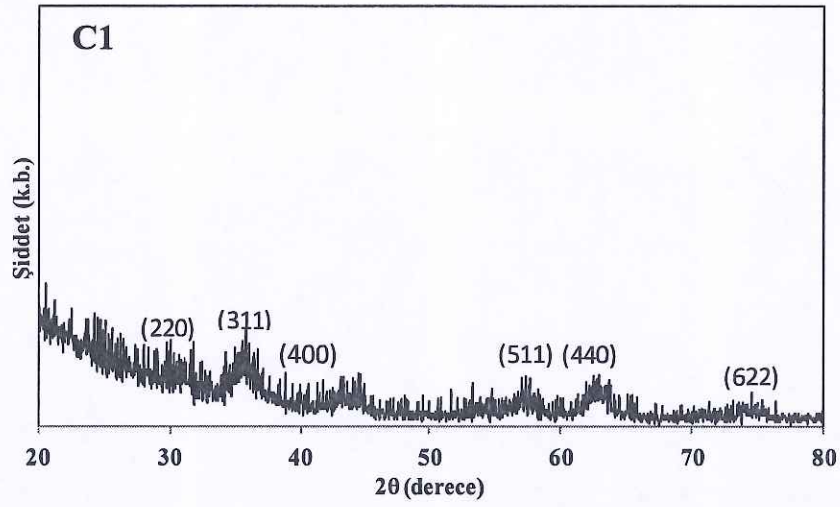
Şekil 4.2 (devam): Baz konsantrasyonu değiştirilerek sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (B1:0.5M, B3:1.5M, B6:6.0M, B8:8.0M ve B9:9.0M). (Burada; reaksiyo sıcaklığı=80°C, toplam iyon miktarı=0.3 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.3: Farklı baz konsantrasyonlarında sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri

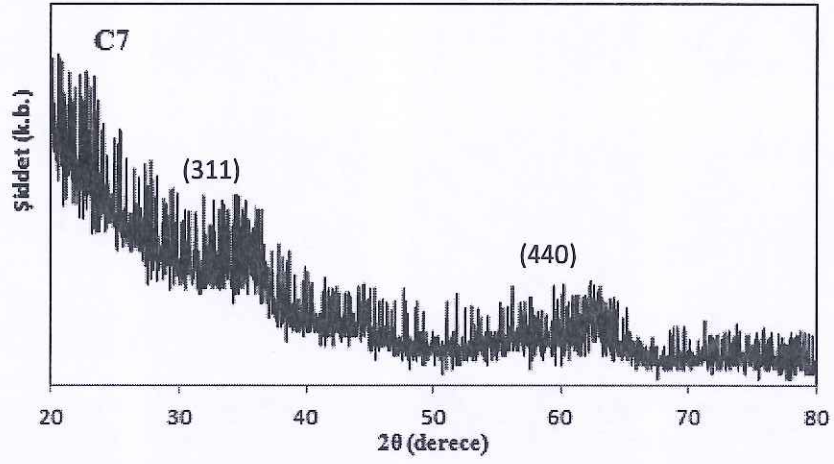
Numune	Baz konsantrasyonu (M)	d_{XRD} (nm)
B1	0.5	-
B2	1.0	-
B3	1.5	6.8
B4	3.0	-
B5	4.5	-
B6	6.0	7.0
B7	7.0	-
B8	8.0	9.9
B9	9.0	14.9

Tablo 4.1'de belirtildiği gibi farklı toplam iyon miktarına göre sentezlenen C1, C4 ve C7 numunelerinin XRD desenlerinde kübik spinel yapıya ait pikler görülmektedir. C1 numunesinde, $2\theta \approx 30^\circ$, 35° , 43° , 57° , 63° ve 75° civarında (220), (311), (400), (511), (440) ve (622) pikleri görülmektedir. C4 numunesinde, $2\theta \approx 35^\circ$, 43° , 53° ve 63° civarında (311), (400), (422) ve (440) pikleri görülmektedir. C7 numunesinde, $2\theta \approx 35^\circ$ ve 63° civarında (311) ve (440) pikleri görülmektedir. En şiddetli pikler olan (311) ve (400) dışındaki pikler kaybolmuştur. C1 ve C4 numunesine göre C7 numunesinin pik şiddetleri oldukça zayıftır. Bunun sebebi sentez sonucu elde edilen kobalt ferrit nanoparçacıkların d_{XRD} değerinin diğer numunelere göre daha küçük olması şeklinde yorumlanabilir. Bu sonuç Bölüm 4.2.3'de bahsedilen TEM boyutlarındaki değişim ile de gözlenmektedir. Tablo 4.4'de belirtildiği gibi C1, C4 ve C7 numunelerinin hesaplanan d_{XRD} değerleri sırasıyla 5.1 nm, 6.3 nm ve 3.8 nm'dir.

Reaksiyon sonrası C2 ile C7 numunelerinin pH değerleri sırasıyla 11.11 ± 0.26 , 10.85 ± 0.26 , 10.77 ± 0.26 , 10.19 ± 0.26 , 10.09 ± 0.26 ve 10.02 ± 0.26 'dir. Toplam iyon miktarı arttıkça pH değerlerinde azalma meydana gelmiştir. C2 numunesinden C10 numunesine kadar reaksiyon sonrası ortam pH'larının değerlerine göre reaksiyon sırasında pH'ın kobalt ferrit elde edilmesi için uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 4.3: Toplam iyon miktarı değiştirilerek sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri.(C1:0.15 mol, C4:0.6 mol ve C7:1.5 mol).(Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz konsantrasyonu=7.0M, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)



Şekil 4.3 (devam): Toplam iyon miktarı değiştirilerek sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri.(C1:0.15 mol, C4:0.6 mol ve C7:1.5 mol).(Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz konsantrasyonu=7.0M, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

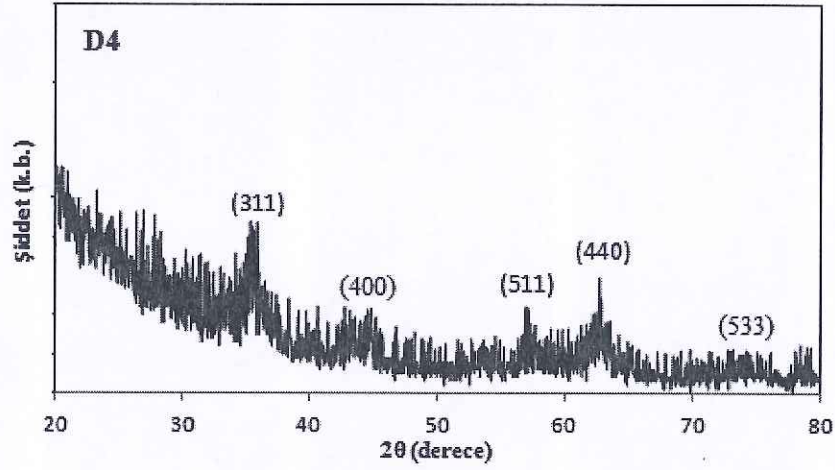
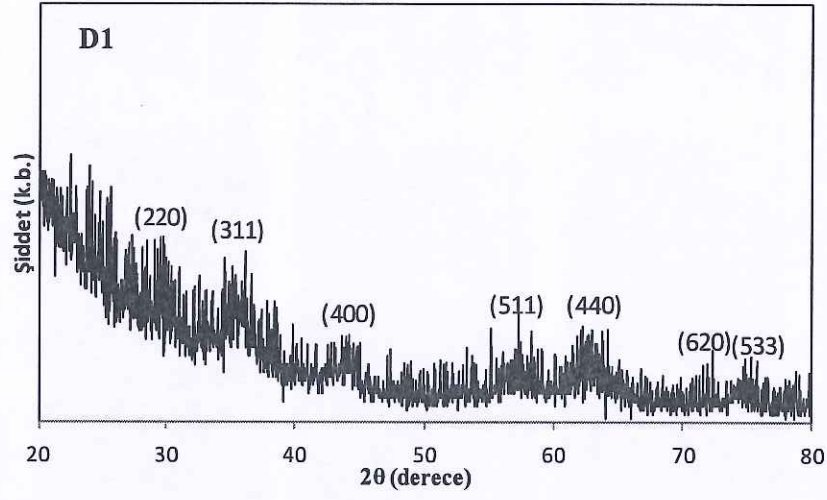
Tablo 4.4: Toplam iyon miktarı değiştirilerek sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri

Numune	İyon Miktarı (mol)	d_{XRD} (nm)
C1	0.15	5.1
C2	0.2	-
C3	0.3	-
C4	0.6	6.3
C5	0.9	-
C6	1.2	-
C7	1.5	3.8

Tablo 4.1' de farklı $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranlarında sentezlenen numunelere ait XRD desenleri Şekil 4.4'de verilmiştir. D1 numunesinin kübik spinel yapıya ait (220), (311), (400), (511), (440), (620) ve (533) pikleri sırasıyla $2\theta \approx 30^\circ, 35^\circ, 43^\circ, 57^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 74° civarında görülmektedir. D4 numunesinde ise (311), (400), (511), (440) ve (533) pikleri sırasıyla $2\theta \approx 35^\circ, 43^\circ, 57^\circ, 63^\circ$ ve 74° civarında görülmektedir. JCPDS no 22-1086 kartına göre numunelerin kobalt ferrit olduğu anlaşılmaktadır. Numunelerin XRD desenlerinde en şiddetli pikin 35° civarındaki (311) piki olduğu görülmektedir. Tablo 4.5'de belirtildiği gibi D1 ve D4 numunelerinin d_{XRD} değerleri sırasıyla 7.4 nm ve 6.3 nm olarak hesaplanmıştır. $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranının 1/1'den 1/4'e azalmasıyla pik şiddetlerinde düşme meydana gelmiştir. $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranının 0, 1/19, 1/9, 1/4 ve 3/7 olduğu bir çalışmada [47], 0 ile 1/9 oranları arasında XRD desenlerinde farklı faza olan $\alpha\text{-FeOOH}$ ait pik gözlenmiştir. 1/4 ve 3/7 oranında bizim çalışmamızda olduğu gibi başka faza ait pik gözlenmemiştir.

Nguyen ve ark. [56] 0.4, 0.2 ve 0 $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranında sentezledikleri ve baz çözeltisi olarak NaOH kullandıkları çalışmalarında nanoparçacıkların d_{XRD} değerlerini sırasıyla 11 nm, 10 nm ve 9.5 nm olarak hesaplamışlardır. $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranı azaldıkça parçacık boyutlarının azaldığını ortaya koymuşlardır. Baz çözeltisi olarak NH_3 kullandığımız çalışmamızda [56] çalışmasında olduğu gibi $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranı azaldıkça parçacık boyutlarının da 7.4 nm'den 6.3 nm'ye azaldığı görülmektedir. Bizim çalışmamızda parçacık boyutunun [56] çalışmasına göre küçük olması farklı baz çözeltisinin kullanılması şeklinde yorumlanabilir.

D1, D2, D3 ve D4 numunelerin reaksiyon sonrası ölçülen pH değerleri sırasıyla 10.91 ± 0.26 , 10.99 ± 0.26 , 11.04 ± 0.26 ve 11.03 ± 0.26 'dir. pH değerlerinde belirgin bir farklılık gözlenmemiştir.



Şekil 4.4: Farklı $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranlarında sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri.(D1: $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]=1/1$ ve D4: $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]=1/4$). (Burada; reaksiyon sıcaklığı= 80°C , baz konsantrasyonu= 7.0 M , toplam iyon miktarı= 0.2 mol , reaksiyon süresi= 60 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

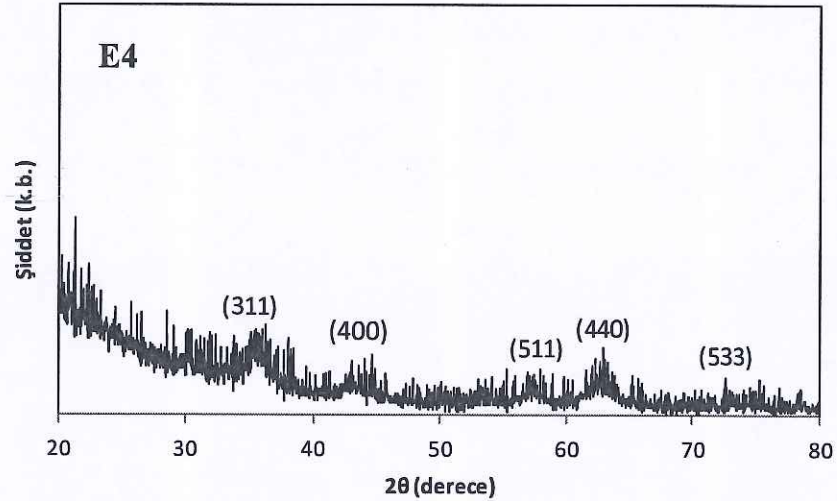
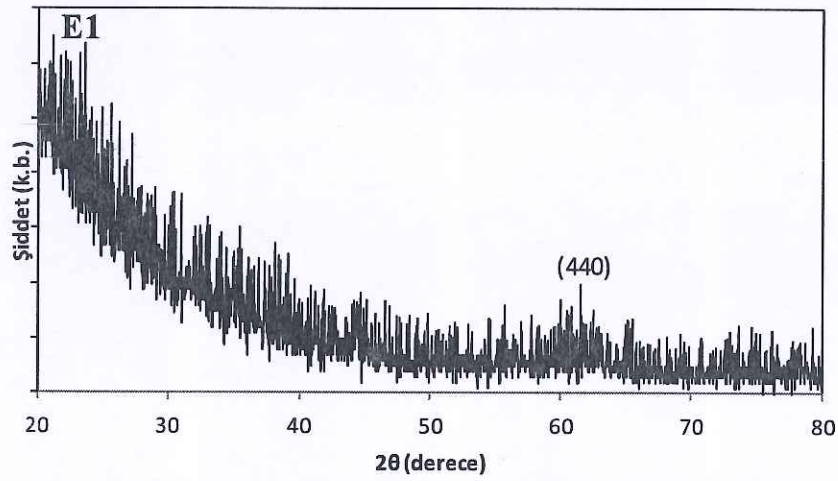
Tablo 4.5: Farklı $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranında sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri

Numune	$[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ Oranı	d_{XRD} (nm)
D1	1/1	7.4
D2	1/2	-
D3	1/3	-
D4	1/4	6.3

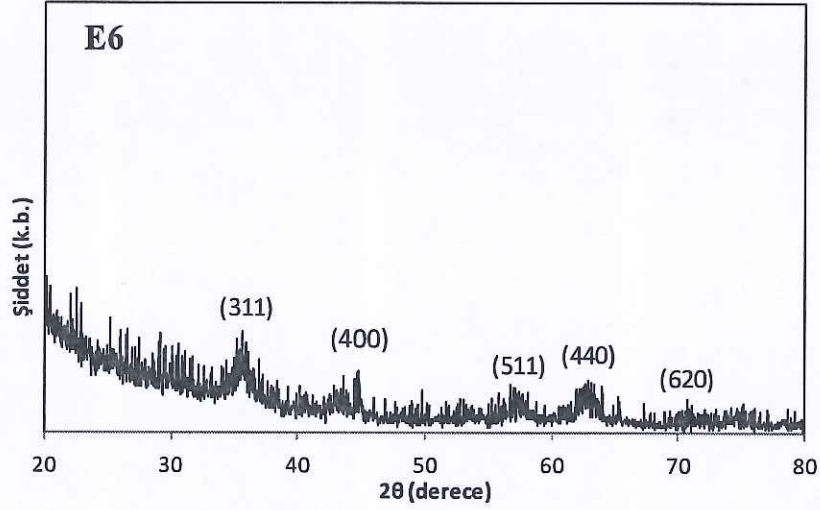
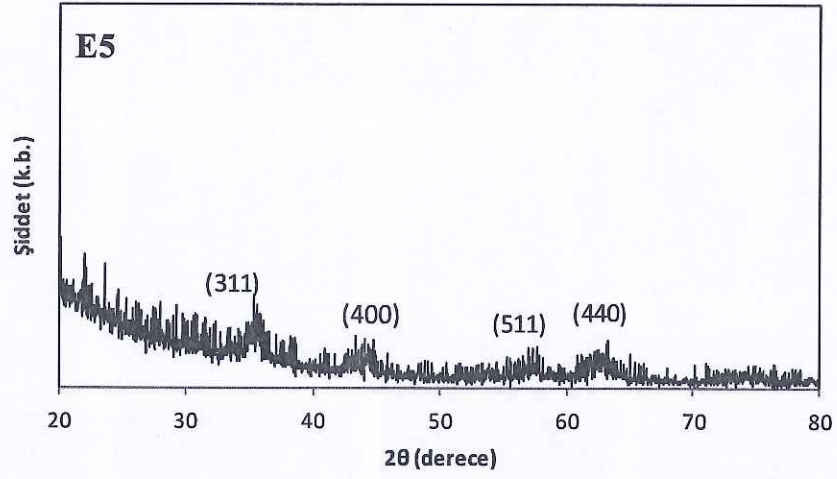
Tablo 4.1’de belirtildiği gibi farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen numunelerin XRD desenleri Şekil 4.5’de verilmiştir. E1 numunesinde, $2\theta \approx 63^\circ$ civarında (440) piki görülmektedir. Bu pik dışında başka bir pik görülmemektedir. E4 numunesinde, $2\theta \approx 35^\circ, 43^\circ, 57^\circ, 63^\circ$ ve 74° civarında (311), (400), (511), (440) ve (533) pikleri görülmektedir. E5 numunesinde, $2\theta \approx 35^\circ, 43^\circ, 57^\circ$ ve 63° civarında (311), (400), (511) ve (440) pikleri görülmektedir. E6 numunesinde, (311), (400), (511), (440) ve (620) pikleri sırasıyla $2\theta \approx 35^\circ, 43^\circ, 57^\circ, 63^\circ$ ve 70° civarında görülmektedir. E10 numunesinde ise (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) pikleri sırasıyla $2\theta \approx 30^\circ, 35^\circ, 43^\circ, 53^\circ, 57^\circ, 63^\circ$ ve 74° civarında görülmektedir. Reaksiyon süresinin artmasıyla XRD desenlerinde gözlenen pik şiddetlerinde artış gözlenmektedir. En şiddetli pik 210 dakikada sentezlenen numuneye aittir. Tablo 4.6’da belirtildiği gibi parçacıkların hesaplanan d_{XRD} değerleri E4, E5, E6 ve E10 numuneleri için sırasıyla 6.8 nm, 6.9 nm, 7.3 nm ve 10.7 nm olarak hesaplanmıştır. Çalışmamızda tüm numunelerin d_{XRD} ’leri Scherrer formülüne [45] göre (311) pikine ait yarı yükseklikteki pik genişliği (full width of half maximum, FWHM) kullanılarak hesaplanmıştır. E1 numunesinin XRD deseninde (311) piki gözlenmemiştir. Bu yüzden d_{XRD} değeri hesaplanamamıştır. Bölüm 4.2.3’de TEM fotoğrafından hesaplanan parçacık boyutu 3.5 ± 1.6 nm’dir. S. Ayyappan ve ark. [13] 1.3 dakika, 2 dakika, 5 dakika, 15 dakika, 30 dakika, 60 dakika ve 120 dakika sürelerde yaptıkları sentezlerde d_{XRD} değerlerini sırasıyla 13.9 nm, 14.4 nm, 15 nm, 15.5 nm, 16 nm, 17 nm ve 19 nm olarak hesaplamıştır. Reaksiyon süresinin artmasıyla parçacık boyutlarının artış gösterdiği ancak önemli bir farklılık olmadığını ortaya koymuştur. Bu çalışmada, baz çözeltisi olarak NaOH kullanılmıştır. Yaptığımız çalışmada, 5 dakika ile 210 dakika arasında sentezlenen numunelerin reaksiyon süresinin artışıyla beraber parçacık boyutunda artış gözlenmektedir.

Reaksiyonun başlangıcında oluşan kristallerin boyutunun reaksiyon süresinin artmasıyla orantılı olarak arttığı söylenebilir.

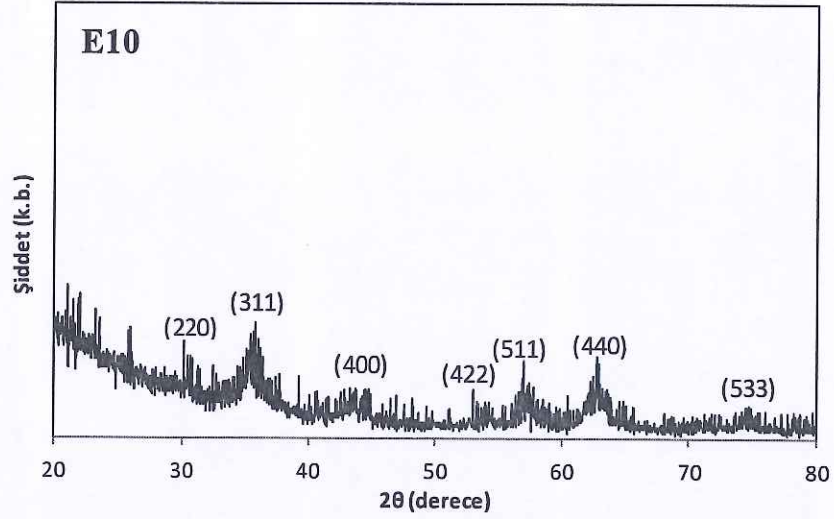
Reaksiyon sonrası ölçülen ortam pH'ları, E1'den E10'a kadar sırasıyla 11.20 ± 0.26 , 11.27 ± 0.26 , 11.25 ± 0.26 , 11.47 ± 0.26 , 11.24 ± 0.26 , 10.95 ± 0.26 , 10.98 ± 0.26 , 10.66 ± 0.26 , 10.62 ± 0.26 ve 10.68 ± 0.26 'dir. E1'den E10'a kadar reaksiyon sonrası ortam pH'larının değerlerine göre reaksiyon sırasında pH'nın kobalt ferrit elde edilmesi için uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 4.5: Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (E1:5 dakika, E4: 60 dakika, E6:90 dakika ve E10: 210 dakika'dır).(Burada; reaksiyon sıcaklığı= 80°C , baz konsantrasyonu= 7.0M , toplam iyon miktarı= 0.2mol , $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]=1/2$ ve karıştırma hızı= 1000rpm olarak sabit tutulmuştur.)



Şekil 4.5 (devam): Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri.(E1:5 dakika, E4:60 dakika, E6:90 dakika ve E10:210 dakika'dır). (Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz konsantrasyonu=7.0M, toplam iyon miktarı=0.2 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$ ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)



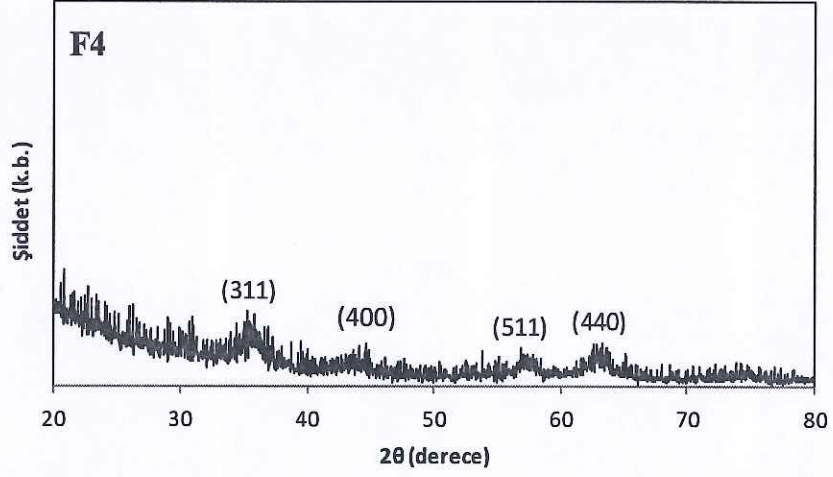
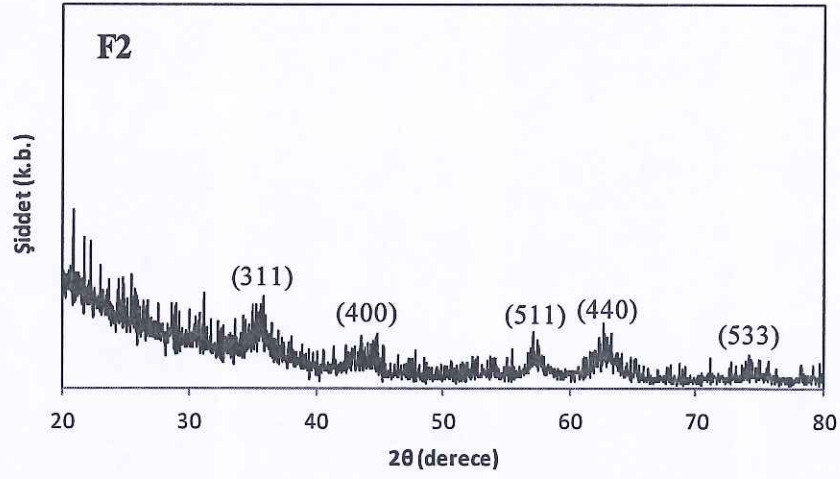
Şekil 4.5 (devam): Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri.(E1:5 dakika, E4:60 dakika, E6:90 dakika ve E10:210 dakika'dır). (Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz konsantrasyonu=7.0M, toplam iyon miktarı=0.2 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$ ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.6: Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri

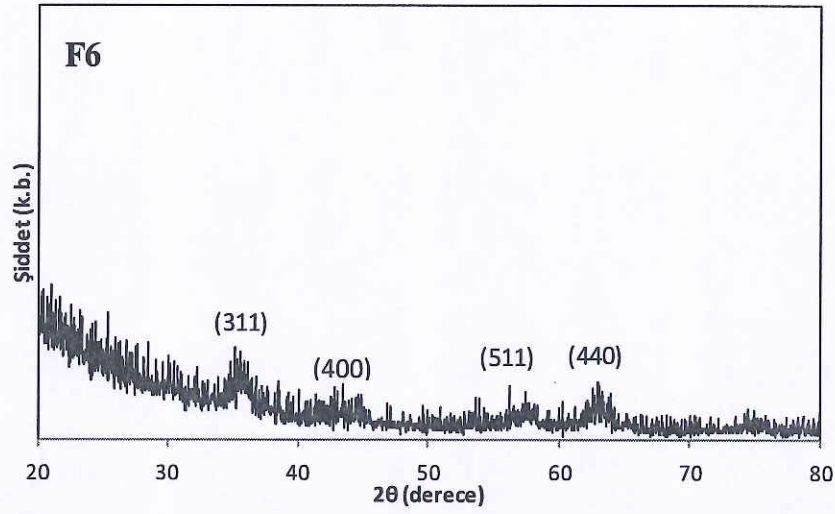
Numune	Süre (dakika)	d_{XRD} (nm)
E1	5	-
E2	10	-
E3	20	-
E4	30	6.8
E5	60	6.9
E6	90	7.3
E7	120	-
E8	150	-
E9	180	-
E10	210	10.7

Tablo 4.1' de son parametre olarak verilen farklı karıştırma hızlarında sentezlenen numunelere ait XRD desenleri Şekil 4.6'da verilmektedir. XRD desenlerinde belirgin bir farklılık görülmemektedir. F2 numunesinde $2\theta \approx 35^\circ, 43^\circ, 57^\circ, 63^\circ$ ve 74° civarında sırasıyla (311), (400), (511), (440) ve (533) pikleri ortaya çıkmıştır. F4 ve F6 numunelerinde (311), (400), (511) ve (440) pikleri $2\theta \approx 35^\circ, 43^\circ, 57^\circ$ ve 63° civarında görülmektedir. F2 numunesinde, F4 ve F6 numunelerinden farklı olarak (533) piki görülmektedir. Tablo 4.7'de bu numunelerin d_{XRD} değerleri sırasıyla 7.0 nm, 6.3 nm ve 6.1 nm olarak gösterilmektedir. Karıştırma hızının artmasıyla parçacıkların kristal boyutlarında az miktar da olsa azalma meydana gelmiştir. Yüksek karıştırma hızında demir oksit (Fe_3O_4) sentezlenen bir çalışmada [48], karıştırma hızının artmasıyla parçacık boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Bizim çalışmamızda da bu çalışmaya benzer olarak karıştırma hızının artmasıyla parçacık boyutları az miktarda küçülmüştür.

Reaksiyon sonrası ölçülen pH değerleri F1'den F6'ya kadar sırasıyla $11.08 \pm 0.26, 11.05 \pm 0.26, 11.04 \pm 0.26, 11.01 \pm 0.26, 11.02 \pm 0.26$ ve 11.06 ± 0.26 'dir. Numunelerin pH değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemektedir ve ortak çöktürmede kobalt ferrit elde edebilmek için uygun değerde olduğu söylenebilir.



Şekil 4.6: Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri.(F2: 100 rpm, F4: 1000 rpm ve F6: 1850 rpm).(Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz konsantrasyonu=7.0 M, toplam iyon miktarı=0.2 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$ ve reaksiyon süresi=90 dakika olarak sabit tutulmuştur.)



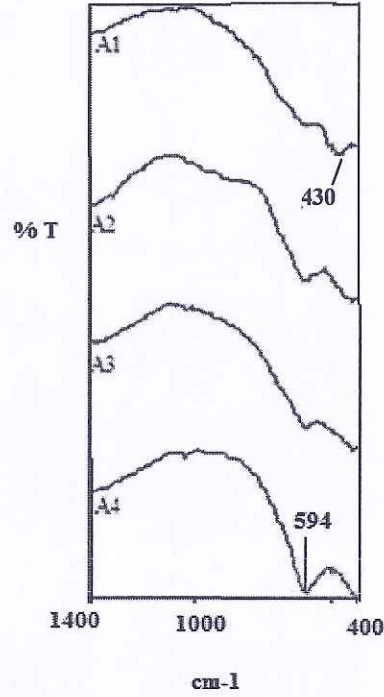
Şekil 4.6 (devam): Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri.(F2: 100 rpm, F4: 1000 rpm ve F6: 1850 rpm).(Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz konsantrasyonu=7.0M, toplam iyon miktarı=0.2 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$ ve reaksiyon süresi=90 dakika olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.7: Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri

Numune	Karıştırma Hızı (rpm)	d_{XRD} (nm)
F1	50	-
F2	100	7.0
F3	500	-
F4	1000	6.3
F5	1500	-
F6	1850	6.1

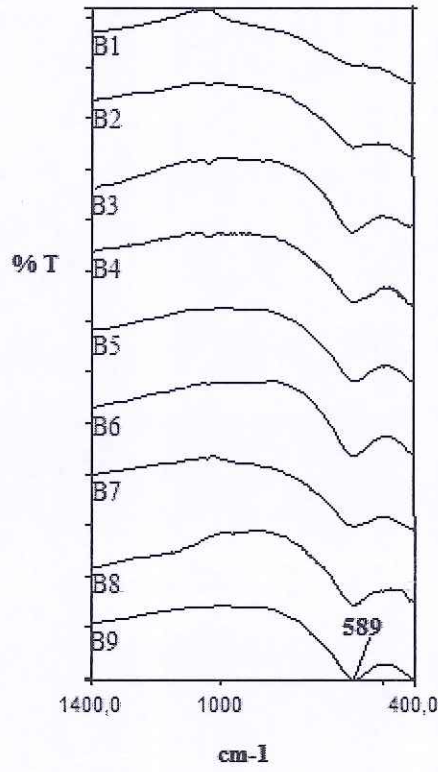
4.2.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisiyle Analiz

Bu kısımda, incelenen tüm numunelerin sentez şartları Tablo 4.1'de belirtildiği gibidir. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen numunelerin A1'den A4'e kadar FT-IR spektrumu Şekil 4.7'de verilmektedir. Tüm numunelerin FT-IR spektrumları 1400 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} aralığında ölçülmüştür. $500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ civarında ortaya çıkan pikler M-O band titreşimlerini gösterir. Burada M metal iyonlarına (Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2}) karşılık gelir [50, 51]. Numunelerin spektrumunda 590 cm^{-1} civarında ortaya çıkan pik kobalt ferrit yapısında Co-O bağının oluştuğunu göstermektedir [15]. A1'den A4'e kadar tüm numunelerin spektrumunda 594 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik literatüre göre [15, 52] kobalt ferrit oluşumunu ifade etmektedir. A1 numunesinde 430 cm^{-1} civarında bir pik daha görülmektedir. Bu pikin maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ait olabileceği [49] düşünülmektedir. Diğer numunelerden farklı olarak A1 numunesi siyah yerine kahverengiye yakın sarı renkte elde edilmiştir. Bu numunenin kobalt ferrit ile birlikte maghemit fazı da içerdiği düşünülebilir.



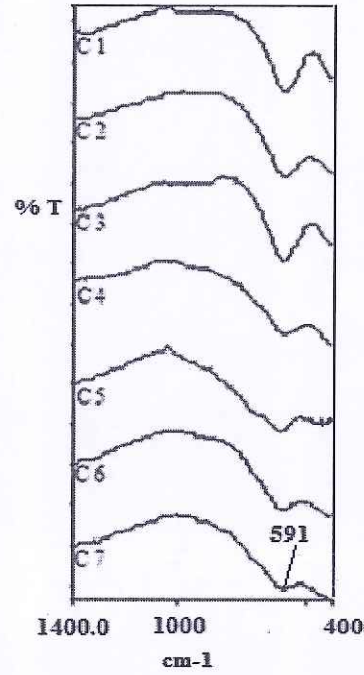
Şekil 4.7: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (A1: 20°C, A2: 40°C, A3: 60°C ve A4: 80°C). (Burada; baz konsantrasyonu= 1.5 M, toplam iyon miktarı 0.3 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}] = 1/2$, reaksiyon süresi = 60 dakika ve karıştırma hızı = 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Farklı baz konsantrasyonlarında sentezlenen B1'den B9'a kadar numunelerin FT-IR spektrumu Şekil 4.8'de verilmektedir. Tüm numunelerin spektrumunda 589 cm^{-1} civarında pik gözlenmektedir. FT-IR spektrumu üzerinde gözlenen pik kobalt ferrit oluşumunu [15, 52] ifade etmektedir. XRD desenlerinde pik şiddetlerinin azalmasına benzer şekilde FT-IR spektrumunda da baz konsantrasyon değeri azaldıkça kobalt ferrite ait band zayıflamaktadır. B1 numnesinde XRD deseninde olduğu gibi FT-IR spektrumunda da pik gözlenmemiştir.



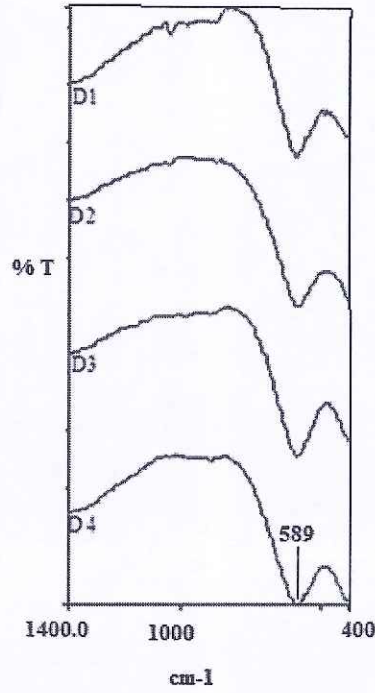
Şekil 4.8: Farklı baz konsantrasyonlarında sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (B1: 0.5 M NH_3 , B2: 1.0 M NH_3 , B3: 1.5 M NH_3 , B4: 3.0 M NH_3 , B5: 4.5 M NH_3 , B6: 6.0 M NH_3 , B7: 7.0 M NH_3 , B8: 8.0 M NH_3 ve B9: 9.0 M NH_3). (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C , toplam iyon miktarı = 0.3 mol, $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}] = 1/2$, reaksiyon süresi = 60 dakika ve karıştırma hızı = 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Şekil 4.9'da toplam iyon konsantrasyonları değiştirilerek sentezlenen numunelerin C1'den C7'ye kadar FT-IR spektrumu verilmektedir. Tüm numunelerde 591 cm^{-1} civarında ortaya çıkan pik literatüre [15, 52] göre kobalt ferrit oluşumunu ifade etmektedir. Toplam iyon miktarı arttıkça spektrumda gözlenen bandlar zayıflamakta ve genişlemektedir.



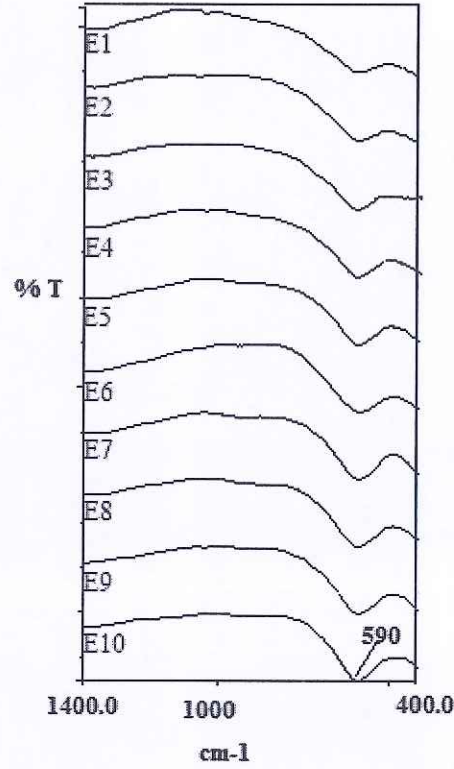
Şekil 4.9: Toplam iyon miktarı değiştirilerek sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (C1: 0.15 mol, C2: 0.2 mol, C3: 0.3 mol, C4: 0.6 mol, C5: 0.9 mol, C6: 1.2 mol ve C7: 1.5 mol). (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, baz konsantrasyonu 7.0 M, $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}] = 1/2$, reaksiyon süresi = 60 dakika ve karıştırma hızı = 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Farklı $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranları ile sentezlenen D1'den D2'ye kadar numunelere ait FT-IR spektrumu Şekil 4.10' da verilmektedir. Numunelerin spektrumunda 589 cm^{-1} civarında ortaya çıkan pik kobalt ferrit oluşumunu ifade etmektedir [15, 52]. $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranının azalmasıyla XRD desenlerinde pik şiddetlerinin az oranda azaldığı gözlemlenmiştir. Buna benzer olarak FT-IR spektrumunda da $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranının azalmasıyla band aralıklarında önemli bir değişikliğin olmadığı gözlenmektedir.



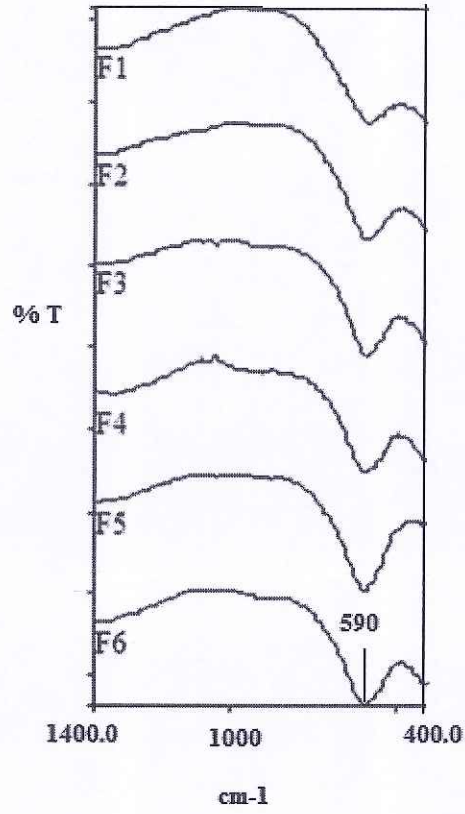
Şekil 4.10: Farklı $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]$ oranlarında sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (D1: 1/1, D2: 1/2, D3: 1/3 ve D4: 1/4). (Burada; reaksiyon sıcaklığı = $80^{\circ}C$, baz konsantrasyonu 7.0 M, toplam iyon miktarı = 0.2 mol, reaksiyon süresi = 60 dakika ve karıştırma hızı = 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Şekil 4.11’de görülen farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen numunelere ait FT-IR spektrumunda 590 cm^{-1} civarında ortaya çıkan pik kobalt ferrit oluşumunu [15, 52] ifade etmektedir. FT-IR spektrumu incelendiğinde reaksiyon süresinin artmasıyla pikler şiddetlenmekte ve daralmaktadır. Reaksiyon süresi değiştirilerek sentezlenen numunelerin XRD desenleri incelendiğinde reaksiyon süresinin artmasıyla pik şiddetlerinde artış meydana gelmiş ve piklerin belirgin hale geldiği gözlenmektedir. FT-IR spektrumları ile XRD desenleri uyum içindedir.



Şekil 4.11: Farklı sürelerde sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (E1: 5 dakika, E2: 10 dakika, E3: 20 dakika, E4: 30 dakika, E5: 60 dakika, E6: 90 dakika, E7: 120 dakika, E8: 150 dakika, E9: 180 dakika ve E10: 210 dakika). (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80 °C, baz konsantrasyonu 7.0 M, toplam iyon miktarı = 0.2 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}] = 1/2$ ve karıştırma hızı = 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen numunelere ait FT-IR spektrumu F1'den F6'ya Şekil 4.12'de verilmektedir. F1'den F6'ya kadar tüm numunelerin spektrumunda 590 cm^{-1} civarında ortaya çıkan ve kobalt ferrit yapısını ifade eden pik [15, 52] görülmektedir.

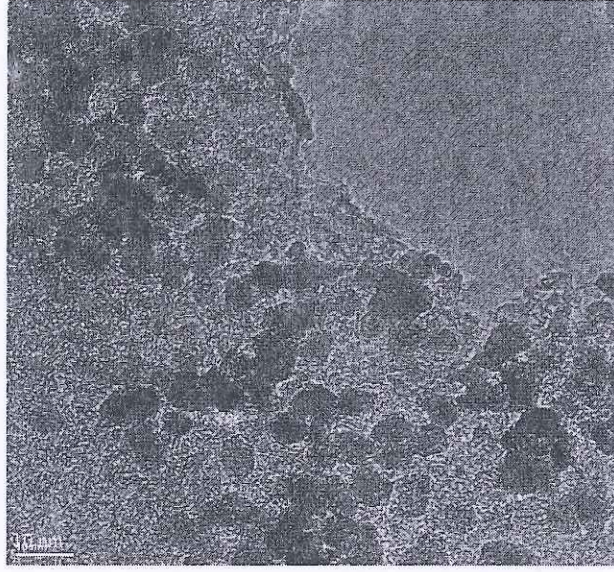


Şekil 4.12: Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (F1: 50 rpm, F2: 100 rpm, F3: 500 rpm, F4: 1000 rpm, F5: 1500 rpm ve F6: 1850 rpm). (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, baz konsantrasyonu 7.0 M, toplam iyon miktarı = 0.2 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}] = 1/2$ ve reaksiyon süresi = 90 dakika olarak sabit tutulmuştur.)

4.2.2 Geçirmeli Elektron Mikroskopuyla Analiz

Elde edilen kobalt ferrit nanoparçacıkların fiziksel boyutları, d_{TEM} geçirmeli elektron mikroskobu (transmission electron microscope, TEM) ile ölçülmüştür. Parçacıkların boyutları TEM cihazında kullanılan ImageJ programı ile hesaplanmıştır. Tablo 4.8'de A4 numunesinin d_{TEM} değeri verilmektedir.

Çalışmamızda ilk sentez şartı olan reaksiyon sıcaklığından, 80°C'de sentezlenen A4 numunesinin TEM fotoğrafı Şekil 4.13'te verilmiştir. Bu parçacığın d_{TEM} değeri 5.1 ± 1.3 nm olarak hesaplanmıştır. Sašo Gyergyek ve ark. [54] ortak çöktürme yöntemiyle 80 °C'de elde ettikleri kobalt ferrit nanoparçacıkların TEM fotoğrafından hesaplanan d_{TEM} değerini 6.0 ± 3.0 nm olarak hesaplamıştır. Bizim çalışmamızda ve [54] çalışmasında 80 °C'de sentezlenen numunenin d_{TEM} değerinin birbiriyle uyumlu olduğu söylenebilir. Yapılan bir başka çalışmada [44] ise 80 °C'de sentezlenen numunenin TEM fotoğrafından elde edilen d_{TEM} değeri 34 nm olarak hesaplanmıştır. Bizim çalışmamızdan farklı olarak [44] çalışmasında baz çözeltisi olarak NaOH kullanılmıştır. Baz çözeltisinin farklı olması nedeniyle [44] çalışmasındaki numunenin d_{TEM} değerinin, bizim çalışmamızdaki numunenin d_{TEM} değerinden büyük olduğu düşünülebilir.



Şekil 4.13: A4 numunesine ait TEM fotoğrafı.(A4:80°C). (Burada baz konsantrasyonu=1.5M, toplam iyon miktarı=0.3mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

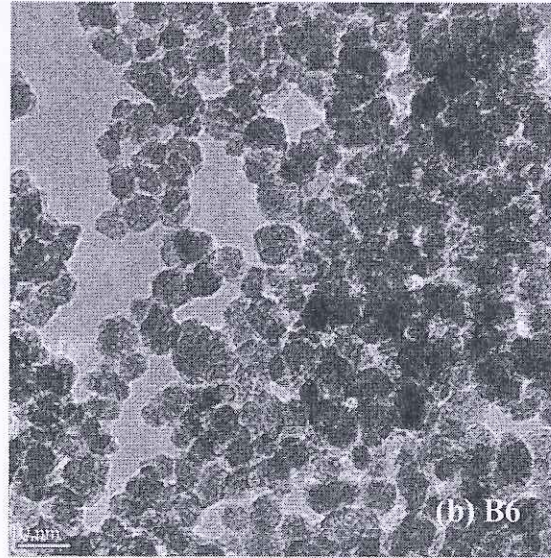
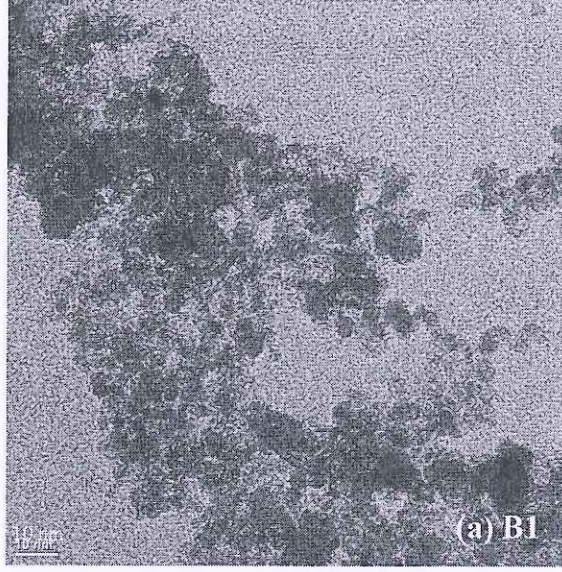
Tablo 4.8: 80 °C'de sentezlenen numunenin d_{TEM} değeri

Numune	Sıcaklık (°C)	d_{TEM} (nm)
A1	20	-
A2	40	-
A3	60	-
A4	80	5.1 ± 1.3

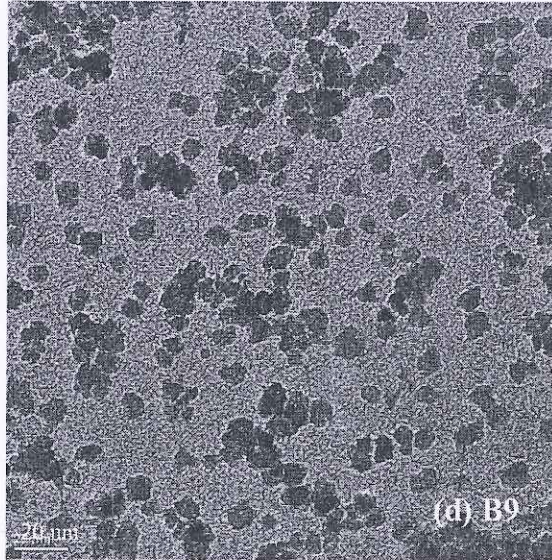
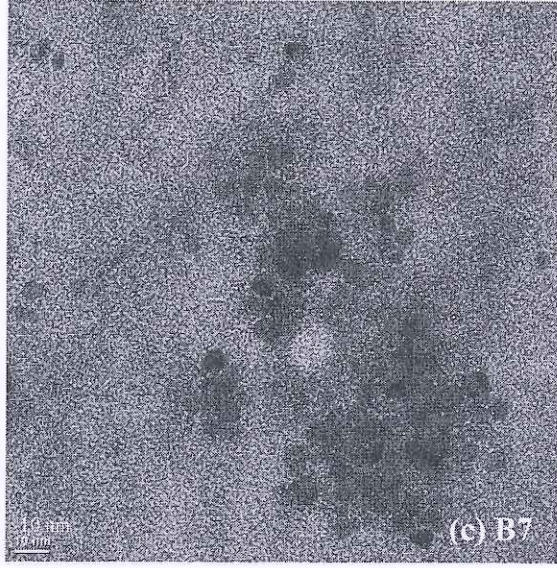
Tablo 4.1' de verilen farklı baz konsantrasyonlarında sentezlenen numunelerden B1, B6, B7 ve B9'a ait TEM fotoğrafları Şekil 4.14'de verilmektedir. B1, B6, B7 ve B9 numunelerine ait d_{TEM} değerleri sırasıyla 2.4 ± 1.0 nm, 5.9 ± 2.1 nm, 6.0 ± 1.3 nm ve 7.7 ± 1.7 nm'dir. B1 numunesinin küçük parçacık boyutu XRD deseninde ve FT-IR spektrumunda belirgin bir pik göstermemesi ile uyumludur. Bölüm 4.2.1'de XRD analizinden elde edilen kristal boyutlarına göre baz konsantrasyonunun artmasının, boyutlarda artış meydana getirdiği söylenmişti. TEM

analizinden elde edilen sonuçlara göre de baz konsantrasyonu arttıkça parçacık boyutlarının arttığı görülmektedir. Numunelerin parçacık boyutları ve sentez şartları Tablo 4.20’de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Y. Zhang ve ark. [46] ortak çöktürme yöntemiyle elde ettikleri kobalt ferrit nanoparçacıkları farklı baz konsantrasyonlarında (1.6 M ve 3.2 M) sentezlemişlerdir. TEM fotoğraflarına göre numunelerin parçacık boyutunun artan baz konsantrasyonuyla beraber arttığını gözlemlemişlerdir. Bizim çalışmamızda da bu çalışmaya benzer olarak baz konsantrasyon değeri arttıkça parçacıkların TEM fotoğraflarından hesaplanan d_{TEM} değerlerinde artış meydana gelmiştir.



Şekil 4.14: Farklı baz konsantrasyonları kullanarak sentezlenen (a) B1, (b) B6, (c) B7 ve (d) B9 numunelerine ait TEM fotoğrafları. (B1: 0.5 M NH_3 , B6: 6.0 M NH_3 , B7: 7.0 M NH_3 ve B9: 9.0 M NH_3 'dür.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, toplam iyon miktarı = 0.3 mol, $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}] = 1/2$, reaksiyon süresi = 60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

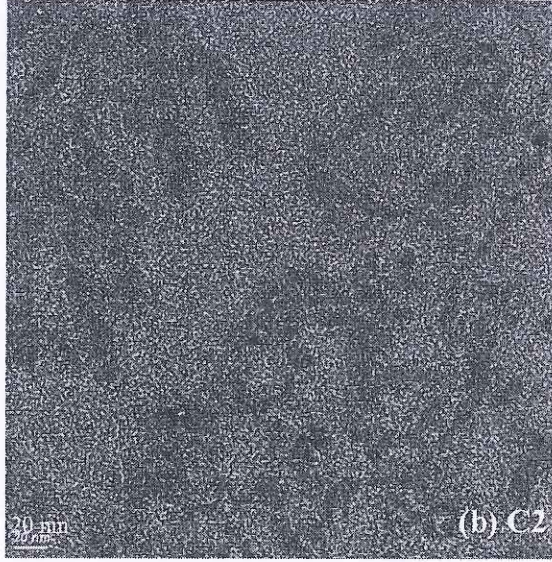
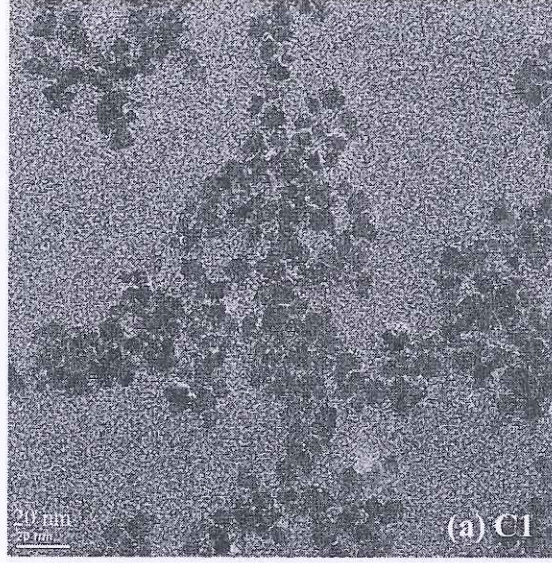


Şekil 4.14 (devam): Farklı baz konsantrasyonları kullanarak sentezlenen (a) B1, (b) B6, (c) B7 ve (d) B9 numunelerine ait TEM fotoğrafları. (B1: 0.5 M NH_3 , B6: 6.0 M NH_3 , B7: 7.0 M NH_3 ve B9: 9.0 M NH_3 'dür.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, toplam iyon miktarı = 0.3 mol, $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}] = 1/2$, reaksiyon süresi = 60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

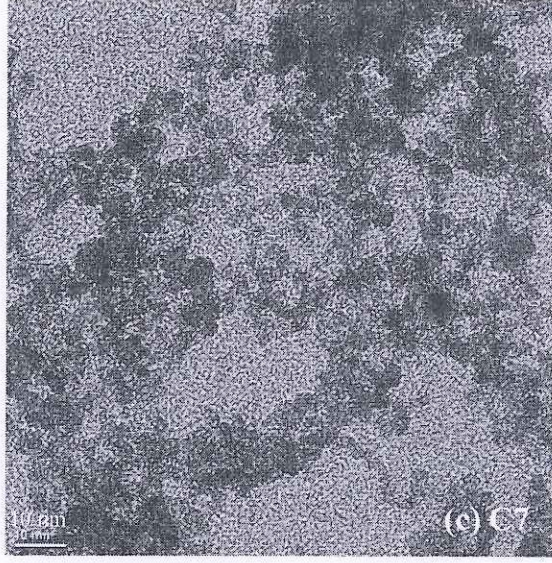
Tablo 4.9: Farklı baz konsantrasyonlarında sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri

Numune	Baz konsantrasyonu (M)	d_{TEM} (nm)
B1	0.5	2.4±1.0
B2	1.0	-
B3	1.5	-
B4	3.0	-
B5	4.5	-
B6	6.0	5.9±2.1
B7	7.0	6.0±1.3
B8	8.0	-
B9	9.0	7.7±1.7

Tablo 4.1' de verilen farklı toplam iyon miktarlarında sentezlenen C1, C2 ve C7 numunelerine ait TEM görüntüleri Şekil 4.15'de verilmektedir. C1, C2 ve C7 numunelerine ait d_{TEM} değerleri sırasıyla 4.1 ± 1.3 nm, 6.0 ± 1.2 nm ve 2.5 ± 1.0 nm olarak hesaplanmıştır ve Tablo 4.10'da belirtilmektedir. TEM ile ölçülen parçacık boyutları ve XRD ile hesaplanan kristal boyutları arasında uyum olduğu Tablo 4.20'de görülmektedir. Bölüm 4.2.1'de XRD'de bahsedildiği gibi reaksiyon sonrası ortam pH'larının değeri kobalt ferrit elde edilmesi için uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 4.15: Toplam iyon miktarı değiştirilerek sentezlenen (a) C1, (b) C2 ve (c) C7 numunelerine ait TEM fotoğrafları. (C1:1.5 mol, C2:0.2 mol ve C7:1.5 mol) (Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz konsantrasyonu=7.0M, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)



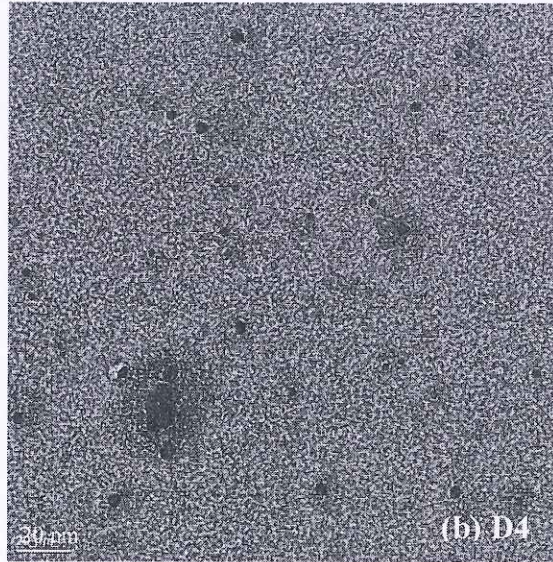
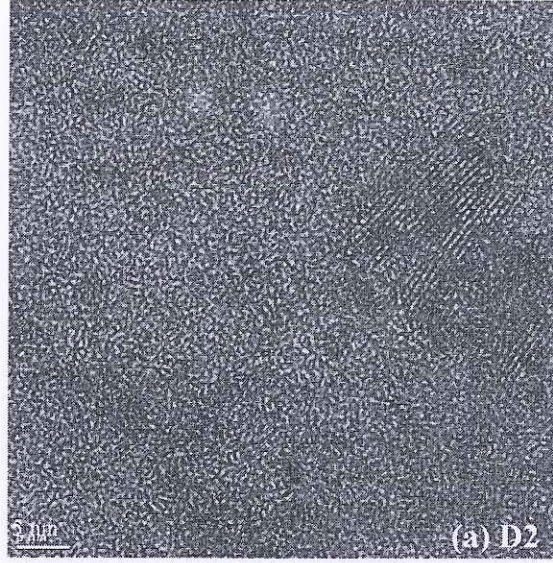
Şekil 4.15 (devam): Toplam iyon miktarı değiştirilerek sentezlenen (a) C1, (b) C2 ve (c) C7 numunelerine ait TEM fotoğrafları. (C1:1.5 mol, C2:0.2 mol ve C7:1.5 mol) (Burada; reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz konsantrasyonu=7.0M, $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]=1/2$, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm)

Tablo 4.10: Toplam iyon miktarı değiştirilerek sentezlenen nanoparçacıkların d_{TEM} değerleri

Numune	İyon Miktarı (mol)	d_{TEM} (nm)
C1	0.15	4.1±1.3
C2	0.2	6.0±1.2
C3	0.3	-
C4	0.6	-
C5	0.9	-
C6	1.2	-
C7	1.5	2.5±1.0

Tablo 4.1'de verilen farklı $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranına göre sentezlenen numunelerden D2 ve D4'e ait TEM fotoğrafları Şekil 4.16'da verilmiştir. Bu analizden elde edilen d_{TEM} değerleri sırasıyla 6.1 ± 1.4 nm ve 4.7 ± 2.6 nm olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri Tablo 4.11'de gösterilmektedir.

Nguyen ve ark. [56] baz çözeltisi olarak NaOH kullanılan çalışmalarında farklı $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranlarında çalışmışlar (0.4, 0.2 ve 0) ve bu oran azaldıkça parçacık boyutunun azaldığını ortaya koymuşlardır. $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranı 0.4, 0.2 ve 0 olan numunelerin d_{TEM} değerlerini sırasıyla 11.7 ± 0.3 nm, 10.1 ± 0.1 nm ve 9.8 ± 0.1 nm olarak hesaplanmıştır. Baz çözeltisi olarak NH_3 kullandığımız çalışmamızda $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranı azaldıkça parçacık boyutlarının 6.1 ± 1.4 nm'den 4.7 ± 2.6 nm'ye azaldığı görülmektedir. Parçacık boyutlarının azalması anlamında çalışmamızın [56] çalışmasıyla uyumlu olduğu söylenebilir. Elde edilen parçacık boyutlarının küçük olması kullanılan farklı baz çözeltisinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir.



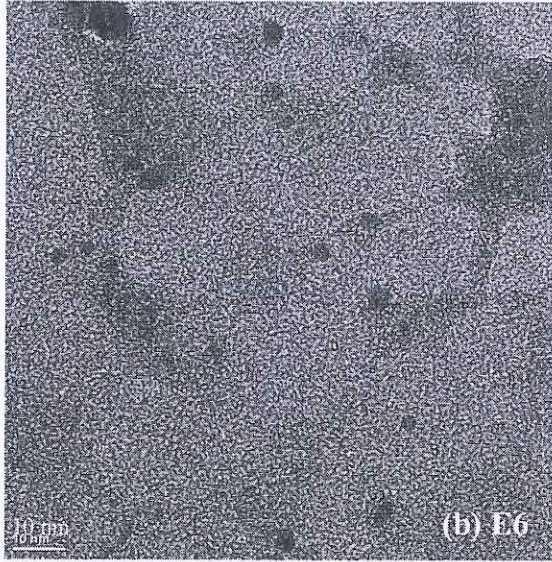
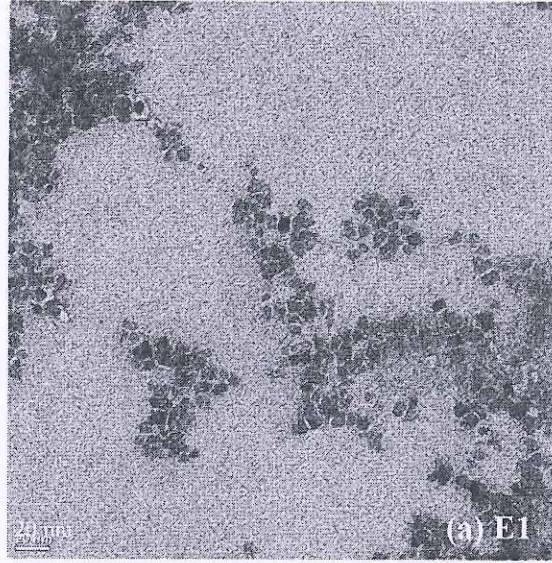
Şekil 4.16: Farklı $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranları ile sentezlenen (a) D2 ve (b) D4 numunelerine ait TEM fotoğrafları. (D2: $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}] = 1/2$ ve D4: $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}] = 1/4$.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C , baz konsantrasyonu = 7.0 M, toplam iyon miktarı = 0.2 mol, reaksiyon süresi = 60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.11: Farklı $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranında sentezlenen nanoparçacıkların d_{TEM} değerleri

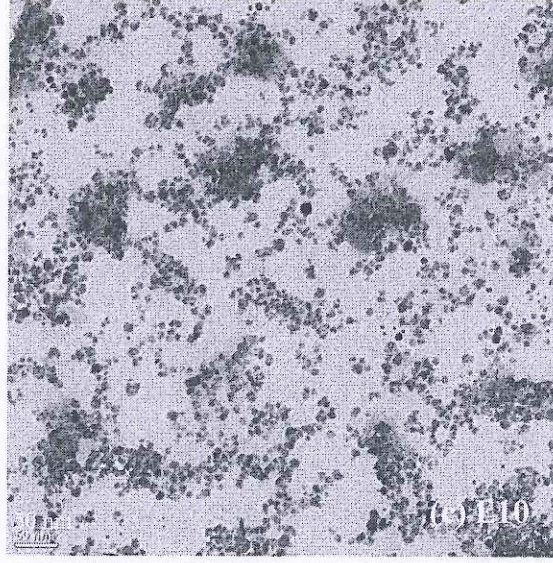
Numune	$[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ Oranı	d_{TEM} (nm)
D1	1/1	-
D2	1/2	6.1 ± 1.4
D3	1/3	-
D4	1/4	4.7 ± 2.6

Farklı sürelerde sentezlenen E1, E6 ve E10 numunelerinin TEM fotoğrafları Şekil 4.17’de verilmektedir. Numunelerin ölçülen fiziksel boyutları E1, E6 ve E10 için sırasıyla 3.5 ± 1.6 nm, 5.5 ± 2.3 nm ve 7.2 ± 1.4 nm’dir ve Tablo 4.12’de gösterilmektedir. TEM fotoğraflarında görüldüğü gibi reaksiyon süresi arttıkça parçacıkların boyutlarının arttığı görülmektedir.

Farklı reaksiyon sürelerinde (5 dakika, 15 dakika, 30 dakika, 60 dakika ve 120 dakika) baz çözeltisi olarak NaOH kullanılarak kobalt ferrit nanoparçacık sentezlenen bir çalışmada [13] 15 dakikada sentezledikleri nanoparçacıkların d_{TEM} değerleri sırasıyla 13 nm, 14.8 nm, 15.8 nm, 16 nm ve 18 nm olarak ölçmüşlerdir. Reaksiyon süresinin artmasıyla parçacık boyutlarında da artış meydana gelmektedir. Yaptığımız çalışmada 5 dakika - 210 dakikada sentezlenen numunelerin parçacık boyutlarında, [13] çalışmasındaki sonuca benzer olarak reaksiyon süresinin artmasıyla artış meydana gelmektedir. Bölüm 4.2.1’de hesaplanan kristal boyutlarında da gözlenen bu değişim TEM fotoğraflarıyla da ortaya konmaktadır. Bu anlamda reaksiyon süresinin önemli bir parametre olduğu söylenebilir. Tablo 4.20’de nanoparçacıkların kristal boyutları, fiziksel boyutları ve manyetik boyutlarının değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.17 : Farklı reaksiyon süresiyle sentezlenen (a) E1, (b) E6 ve (c) E10 numunelerine ait TEM fotoğrafları. (E1: 5 dakika, E6: 90 dakika ve E10: 210 dakika.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80 °C, baz konsantrasyonu = 7.0 M, toplam iyon miktarı = 0.2 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}] = 1/2$ ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

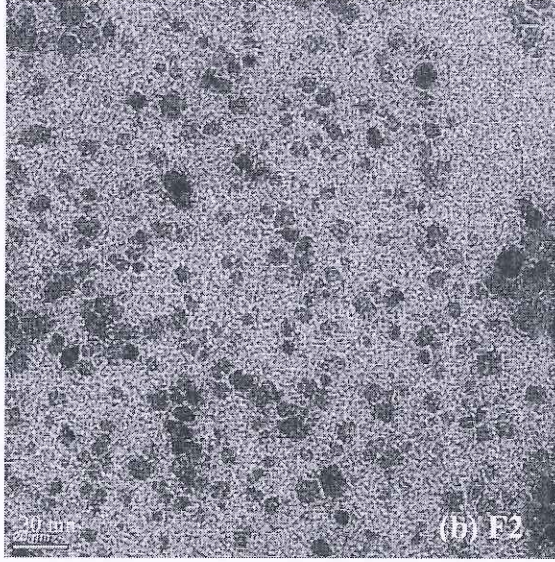
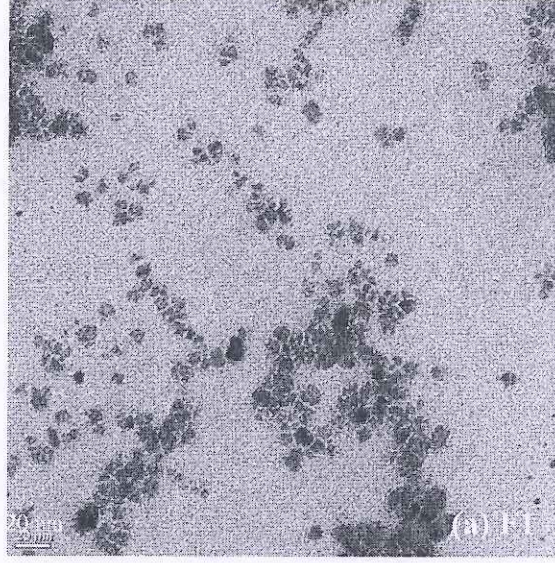


Şekil 4.17 (devam): Farklı reaksiyon süresiyle sentezlenen (a) E1, (b) E6 ve (c) E10 numunelerine ait TEM fotoğrafları. (E1: 5 dakika, E6: 90 dakika ve E10: 210 dakika.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, baz konsantrasyonu = 7.0 M, toplam iyon miktarı = 0.2 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}] = 1/2$ ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

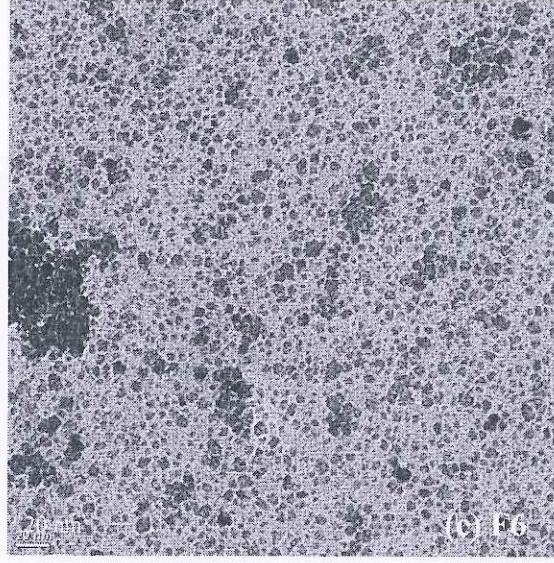
Tablo 4.12: Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen nanoparçacıkların d_{TEM} değerleri

Numune	Süre (dakika)	d_{TEM} (nm)
E1	5	3.5±1.6
E2	10	-
E3	20	-
E4	30	-
E5	60	-
E6	90	5.5±2.3
E7	120	-
E8	150	-
E9	180	-
E10	210	7.2±1.4

Tablo 4.1’de verilen farklı karıştırma hızlarında sentezlenen F1, F2 ve F6 numunelerine ait TEM fotoğrafları Şekil 4.18’de verilmektedir. F1, F2 ve F6 numunelerine ait d_{TEM} değerleri standart sapma değerleriyle beraber sırasıyla 6.3 ± 2.1 nm, 5.6 ± 1.6 nm ve 4.7 ± 1.8 nm olarak hesaplanmıştır. Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen numunelerin fiziksel parçacık boyutlarında değişiklikler meydana gelmiştir. Karıştırma hızı arttıkça parçacıkların boyutlarında az miktarda azalma meydana gelmiştir. Valenzuela R. ve ark. [48] yüksek karıştırma hızında (10000-25000 rpm) demir oksit (Fe_3O_4) nanoparçacık sentezlemiştir. Karıştırma hızı arttıkça parçacıkların boyutunun ve boyut dağılımının küçüldüğünü ifade etmişlerdir. Bizim çalışmamızda da karıştırma hızının artmasıyla parçacık boyutları az miktarda küçülmüştür. Tablo 4.13’de sentezlenen numunelerin TEM parçacık boyutları verilmektedir. Bölüm 4.2.1’de XRD’de bahsedildiği gibi reaksiyon sonrası ortam pH’larının değeri kobalt ferrit elde edilmesi için uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 4.18: Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen numunelerden (a) F1, (b) F2 ve (c) F6 numunelerine ait TEM fotoğrafları. (F1: 50 rpm, F2: 100 rpm ve F6: 1850 rpm.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80 °C, baz konsantrasyonu = 7.0 M, toplam iyon miktarı = 0.2 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}] = 1/2$ ve reaksiyon süresi = 90 dakika olarak sabit tutulmuştur.)



Şekil 4.18 (devam): Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen numunelerden (a) F1, (b) F2 ve (c) F6 numunelerine ait TEM fotoğrafları. (F1: 50 rpm, F2: 100 rpm ve F6: 1850 rpm.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80 °C, baz konsantrasyonu=7.0 M, toplam iyon miktarı = 0.2 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}] = 1/2$ ve reaksiyon süresi = 90 dakika olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.13: Farklı karıştırma hızında sentezlenen nanoparçacıkların d_{TEM} değerleri

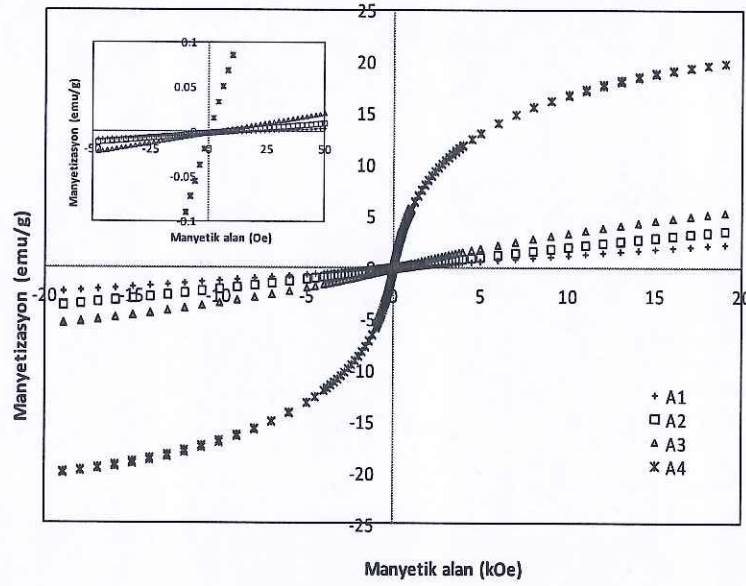
Numune	Karıştırma Hızı (rpm)	d_{TEM} (nm)
F1	50	6.3±2.1
F2	100	5.6±1.6
F3	500	-
F4	1000	-
F5	1500	-
F6	1850	4.7±1.8

4.3 Manyetik Analiz

Sentezlenen numunelerin manyetik ölçümleri titreşimli numune magnetometresi (vibrating sample magnetometer, VSM) ile yapılmıştır. Tablo 4.1’de verilen, farklı sıcaklıklarda (20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C) sentezlenen numunelerin (A1, A2, A3, A4) ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri Şekil 4.19’da verilmiştir. Manyetizasyon eğrisinden de görüldüğü gibi numunelerin koersivite, H_c değerleri sıfır Oe’dir. A1, A2 ve A3 numunelerinin maksimum manyetik alanda (20 kOe) manyetizasyon değerleri sırasıyla 2.3 emu/g, 3.7 emu/g ve 5.4 emu/g’dir. Manyetizasyon eğrisinden A1, A2 ve A3 numunelerinin doyuma gitmediği görülmektedir ve bu numunelerin paramanyetik karakter gösterdiği söylenebilir. 80 °C’de sentezlenen A4 numunesinin maksimum manyetizasyonu, M_{max} değeri 19.9 emu/g’dir. A4 numunesinin manyetik boyutu, d_{VSM} Bölüm 3.5’de anlatılan Chantrell yaklaşımı [57, 58] kullanılarak hesaplanmıştır. Bu değer standart sapma değeriyle beraber 5.1 ± 0.4 nm olarak hesaplanmıştır. A4 numunesinin maksimum alanı, H_{max} değeri 14999 Oe’dir. Numunelerin manyetik ölçüm sonuçları ve manyetik boyutları Tablo 4.14’de verilmiştir.

Y. Qu ve ark. [44], ortak çöktürme yöntemiyle baz çözeltisi olarak NaOH kullandıkları, 40 °C, 60 °C, 80 °C, 90 °C ve 100 °C’de sentezledikleri nanoparçacıkların manyetik özelliklerini incelemişlerdir. 40 °C ve 60 °C’de sentezlenen numunelerin ± 10 kOe aralığında ölçülen manyetizasyon değerleri sırasıyla 3.3 emu/g ve 6.8 emu/g’dir ve H_c değerleri sırasıyla 0 Oe ve 1025 Oe’dir. 80 °C, 90 °C ve 100 °C’de sentezlenen numunelerin M_{max} değerleri sırasıyla 20.2 emu/g, 21.3 emu/g ve 29.5 emu/g ve H_c değerleri sırasıyla 3267 Oe, 1281 Oe ve 1180 Oe olarak ölçülmüştür. Sıcaklık değeri arttıkça M_{max} ve H_c değerlerinde artış gözlenmiştir. 40 °C ve 60 °C’de sentezlenen numunelerin paramanyetik karakter gösterdiği söylenmektedir. Baz çözeltisi olarak NH_3 kullandığımız çalışmamızda reaksiyon sıcaklığının artmasıyla [44] çalışmada olduğu gibi numunelerin M_{max} değerlerinde artış görülmektedir. Bizim çalışmamızda da [44] çalışmasına benzer olarak 40 °C ve 60 °C’de sentezlenen parçacıkların paramanyetik davranış gösterdiği söylenebilir. Y. Qu ve ark. [44] çalışmada 80 °C’deki M_{max} değeri 20.2 emu/g ve H_c değeri 3267 Oe’dir. Bu çalışmada 80 °C’de H_c gözlenmesine rağmen bizim çalışmamızda 80 °C’de sentezlenen numune süperparamanyetik karaktere sahiptir.

Bizim çalışmamızda 80 °C'de sentezlenen süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacıkların M_{max} değeri [44] çalışmasına yakın bulunmuştur (19.9 emu/g). Bir başka çalışma olan Y. I. Kim ve ark. [60] çalışmasında farklı reaksiyon sıcaklıklarında (20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C) ortak çöktürme yöntemiyle kobalt ferrit nanoparçacıklar elde edilmiştir. 20 °C ve 40 °C'de sentezlenen numunelerin ± 10 kOe aralığında ölçülen manyetizasyon değerleri sırasıyla 2.0 emu/g ve 4.2 emu/g, H_c değerleri ise sıfır Oe'dir. Çalışmamızda olduğu gibi [60] çalışmasında da 20 °C ve 40 °C'de sentezlenen numunelerin paramanyetik karakterde olduğu söylenmektedir. 60 °C ve 80 °C'de sentezlenen numunelerin M_{max} değerleri sırasıyla 36.0 emu/g ve 58.3 emu/g, H_c değerleri ise sırasıyla 39 Oe ve 193 Oe'dir. Bizim çalışmamızda [60] çalışmasından farklı olarak 80 °C'de H_c gözlenmemiştir ve elde edilen parçacıklar süperparamanyetik karakterdedir.



Şekil 4.19: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıkların ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri. (A1: 20 °C, A2: 40 °C, A3: 60 °C, A4: 80 °C). (Burada; baz konsantrasyonu= 1.5 M, toplam iyon miktarı= 0.3 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}] = 1/2$, reaksiyon süresi= 60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.14: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen numunelerin parçacık boyutları ve manyetik sonuçları

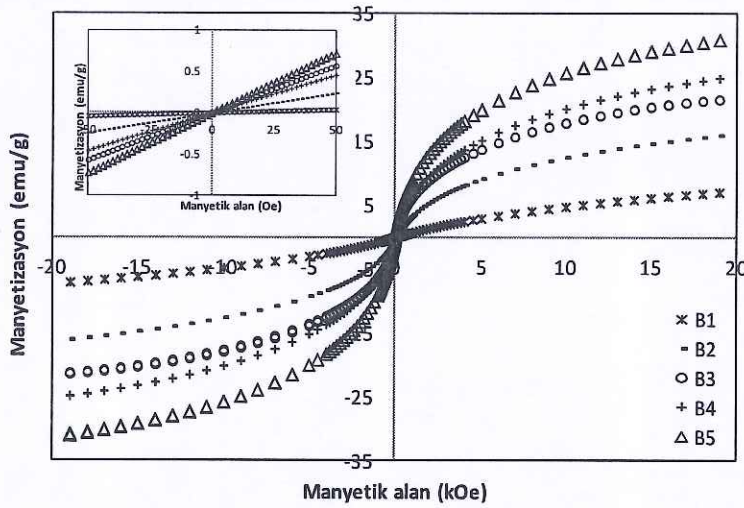
Numune	Sıcaklık (°C)	d_{TEM} (nm)	d_{XRD} (nm)	d_{VSM} (nm)	M_{max} (emu/g)	H_c (Oe)	H_{max} (Oe)
A1	20	-	1.6	-	2.3*	-	-
A2	40	-	-	-	3.7*	-	-
A3	60	-	-	-	5.4*	-	-
A4	80	5.1±1.3	7.2	5.1±0.4	19.9	-	14999

*20 kOe'de ölçülen manyetizasyon değerleri.

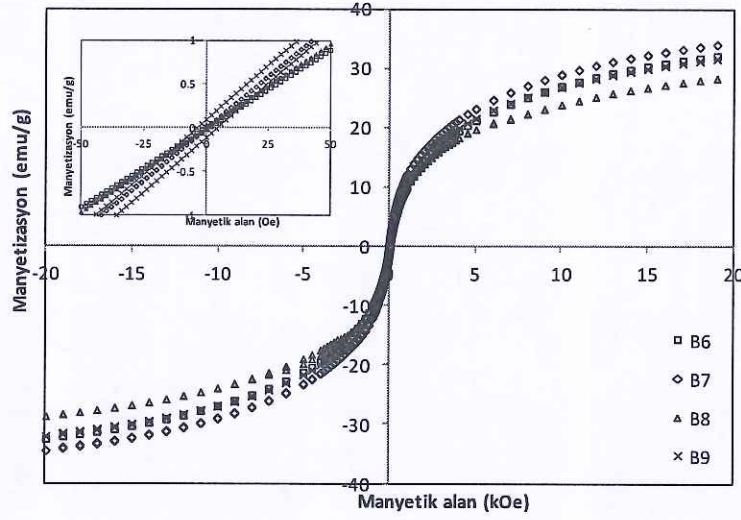
Farklı baz konsantrasyonları kullanarak sentezlenen numunelere (B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8 ve B9) ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri Şekil 4.20' de verilmektedir. Manyetik ölçüm sonuçlarına göre numunelerin M_{max} değerleri sırasıyla 7.2 emu/g, 16.3 emu/g, 21.3 emu/g, 25.2 emu/g, 31.2 emu/g, 32.4 emu/g, 34.2 emu/g, 28.7 emu/g ve 31.9 emu/g'dır. B9 numunesi dışındaki tüm numuneler sıfır Oe H_c 'ye sahip olup süperparamanyetik karakterdedir. Baz konsantrasyonu arttıkça, B1'den B7'e kadar numunelerin M_{max} değerlerinde bir artış gözlenmiştir. Baz konsantrasyon miktarı artış göstermesine rağmen B8 numunesinin M_{max} değerinde bir düşüş meydana gelmiştir. B8 numunesinin reaksiyon sonunda behere alınan ve mıknatıs üzerinde bekletilen çözeltilisinin üst faz rengi diğer numunelerden farklı olarak kırmızı renktedir. Üst faz renginin kırmızı olmasının, kobalt iyonlarının tamamının reaksiyona girmemesinden kaynaklandığı düşünülebilir. B8 numunesinin baz konsantrasyonu artış gösterse de M_{max} değerinin düşmesinin sebebi bu şekilde yorumlanabilir. H_{max} değerleri, baz konsantrasyonu arttıkça 18306 Oe'den 15895 Oe değişmiştir. Numunelerin hesaplanan d_{VSM} değerleri standart sapma değerleriyle beraber B1 numunesinden B8 numunesine kadar sırasıyla 2.9 ± 0.3 nm, 4.2 ± 0.2 nm, 5.1 ± 0.5 nm, 5.3 ± 0.4 nm, 5.5 ± 0.5 nm, 5.7 ± 0.6 nm, 6.0 ± 0.7 nm ve 5.6 ± 0.6 nm'dir. Numunelerin d_{XRD} değerleri ile d_{TEM} değerlerinde de olduğu gibi baz konsantrasyon değeri arttıkça parçacıkların d_{VSM} değerleri de artmaktadır.

Y. Zhang ve ark. [46] ortak çöktürme yöntemi ile farklı baz konsantrasyonlarında (0.4 M, 1.6 M ve 3.2 M) kobalt ferrit nanoparçacıkları sentezlemişlerdir. Bu çalışmada baz çözeltilisi olarak NaOH kullanılmıştır. 1.6 M'da sentezledikleri nanoparçacıkların M_{max} değerini 36.2 emu/g, 3.2 M'da sentezledikleri

kobalt ferrit nanoparçacıkların M_{max} değerini 25.9 emu/g olarak ölçülmüştür. Her iki baz konsantrasyon miktarında sırasıyla 673 Oe ve 1245 Oe olmak üzere yüksek koersivite değerleri gözlenmiştir. Kobalt ferrit nanoparçacıkları süperparamanyetik davranış göstermemektedir. Baz çözeltisi olarak NH_3 kullandığımız çalışmamızda baz konsantrasyonu 0.5 M'dan 9.0 M'a arttıkça M_{max} değerleri 7.2 emu/g ile 31.9 emu/g arasında değişim göstermektedir. [46] çalışmasından farklı olarak çalışmamızda 0.5 M ve 8.0 M arasında sentezlenen numunelerde H_c gözlenmemiştir ve numuneler süperparamanyetik karakter göstermektedir.



Şekil 4.20: Farklı baz konsantrasyonlarında sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıkların ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri. (B1: 0.5 M NH_3 , B2: 1.0 M NH_3 , B3: 1.5 M NH_3 , B4: 3.0 M NH_3 , B5: 4.5 M NH_3 , B6: 6.0 M NH_3 , B7: 7.0 M NH_3 , B8: 8.0 M NH_3 ve B9: 9.0 M NH_3 'dür.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C, toplam iyon miktarı= 0.3 mol, $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}] = 1/2$, reaksiyon süresi= 60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

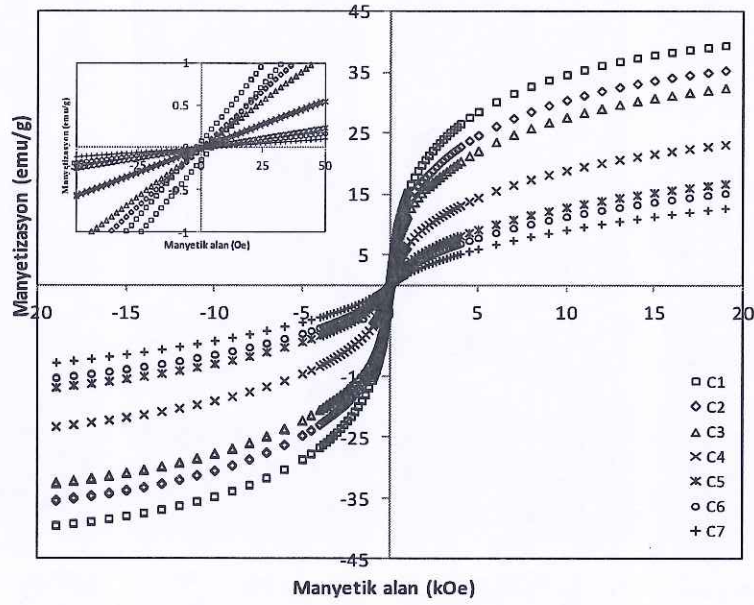


Şekil 4.20 (devam): Farklı baz konsantrasyonlarında sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıkların ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri. (B1: 0.5 M NH_3 , B2: 1.0 M NH_3 , B3: 1.5 M NH_3 , B4: 3.0 M NH_3 , B5: 4.5 M NH_3 , B6: 6.0 M NH_3 , B7: 7.0 M NH_3 , B8: 8.0 M NH_3 ve B9: 9.0 M NH_3 'dür.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C , toplam iyon miktarı = 0.3 mol, $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}] = 1/2$, reaksiyon süresi = 60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.15: Farklı baz konsantrasyonları kullanılarak, sentezlenen numunelerin parçacık boyutları ve manyetik sonuçları

Numune	Baz konsantrasyonu (M)	d_{TEM} (nm)	d_{XRD} (nm)	d_{VSM} (nm)	M_{max} (emu/g)	H_c (Oe)	H_{max} (Oe)
B1	0.5	2.4 ± 1.0	3.5	2.9 ± 0.3	7.2	-	18306
B2	1.0	-	-	4.2 ± 0.2	16.3	-	17241
B3	1.5	-	6.8	5.1 ± 0.5	21.3	-	15406
B4	3.0	-	-	5.3 ± 0.4	25.7	-	16788
B5	4.5	-	-	5.5 ± 0.5	31.2	-	16290
B6	6.0	5.9 ± 2.1	7.0	5.7 ± 0.6	32.4	-	16107
B7	7.0	6.0 ± 1.3	-	6.0 ± 0.7	34.2	-	15798
B8	8.0	-	9.9	5.6 ± 0.6	28.7	-	16072
B9	9.0	7.7 ± 1.7	14.9	-	31.9	4	15895

Farklı toplam iyon miktarlarında sentezlenen numunelere (C1, C2, C3, C4, C5, C6 ve C7) ait ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri şekil 4.21'de verilmektedir. Nanoparçacıkların toplam iyon miktarları sırasıyla 0.15 mol, 0.2 mol, 0.3 mol, 0.6 mol, 0.9 mol, 1.2 mol ve 1.5 mol'dür. C1 numunesi dışındaki tüm numuneler sıfır Oe koersiviteye sahiptir ve süperparamanyetik davranış göstermektedir. M_{max} değerleri C1'den C7'ye sırasıyla 39.7 emu/g, 35.4 emu/g, 32.6 emu/g, 23.4 emu/g, 17.0 emu/g, 15.4 emu/g ve 12.9 emu/g'dır. C2'den C7'ye kadar hesaplanan d_{VSM} değerleri standart sapma değerleriyle beraber sırasıyla 6.1 ± 0.7 nm, 5.9 ± 0.6 nm, 5.1 ± 0.5 nm, 4.2 ± 0.2 nm, 3.9 ± 0.1 nm ve 3.6 ± 0.2 nm'dir. Numunelerin parçacık boyutlarının M_{max} değerleriyle doğru orantılı olarak azaldığı görülmektedir. H_{max} değerleri toplam iyon miktarının artması ile 14846 Oe ile 17957 Oe arasında değişim göstermektedir. C2 numunesinden C5 numunesine doğru H_{max} değerleri 15526 Oe'ten 17449 Oe'e değişmiştir. Toplam iyon miktarı arttıkça numunelerin M_{max} değerlerinde düşüş meydana geldiği görülmektedir. Süperparamanyetik davranış gösteren numuneler arasında en yüksek M_{max} değeri toplam iyon miktarı 0.2 mol olan numuneye aittir ve 35.4 emu/g'dır. Numunelerin manyetik analizinden hesaplanan manyetik boyutları, XRD desenlerinden hesaplanan kristal boyutları ve TEM fotoğraflarından hesaplanan fiziksel parçacık boyutları birbirleri ile uyumlu olduğu Tablo 4.16'da verilmiştir.



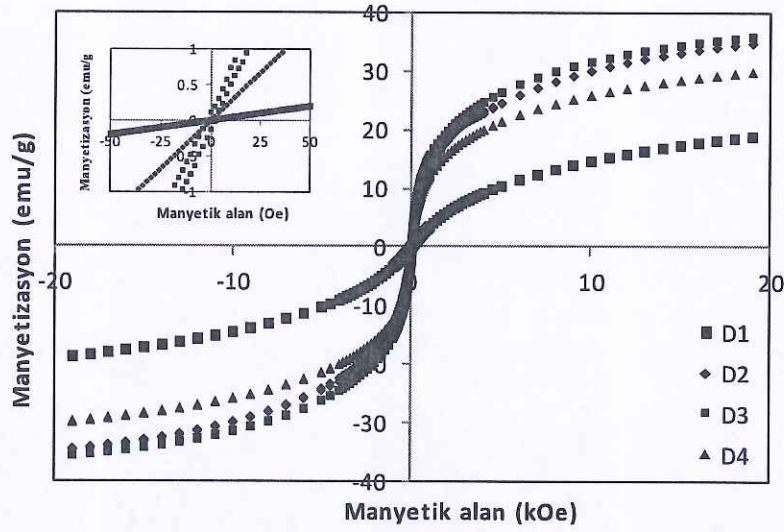
Şekil 4.21: Toplam iyon miktarı değiştirilerek sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıkların ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri. (C1: 0.15 mol, C2: 0.2 mol, C3: 0.3 mol, C4: 0.6 mol, C5: 0.9 mol, C6: 1.2 mol ve C7: 1.5 mol'dür.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı= 80°C , baz konsantrasyonu= 7.0 M, $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]=1/2$, reaksiyon süresi= 60 dakika ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.16: Toplam iyon miktarı değiştirilerek elde edilen numunelerin parçacık boyutları ve manyetik sonuçları

Numune	Toplam iyon Miktarı (mol)	d_{TEM} (nm)	d_{XRD} (nm)	d_{VSM} (nm)	M_{max} (emu/g)	H_c (Oe)	H_{max} (Oe)
C1	0.15	4.1 ± 1.3	5.1	-	39.7	3	14846
C2	0.2	6.0 ± 1.2	-	6.1 ± 0.7	35.4	-	15526
C3	0.3	-	-	5.9 ± 0.6	32.6	-	15813
C4	0.6	-	6.3	5.1 ± 0.5	23.4	-	16695
C5	0.9	-	-	4.2 ± 0.2	17.0	-	17449
C6	1.2	-	-	3.9 ± 0.1	15.4	-	16791
C7	1.5	2.5 ± 1.0	3.8	3.6 ± 0.2	12.9	-	17957

Farklı $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranlarında sentezlenen numunelerin (D1, D2, D3 ve D4) ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri şekil 4.22'de verilmiştir. Sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıkların $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranları D1 numunesinden D4 numunesine sırasıyla 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4'dür. Süperparamanyetik davranış gösteren nanoparçacıkların M_{max} değerleri D1'den D4'e sırasıyla 19.1 emu/g, 34.9 emu/g, 36.1 emu/g ve 30.0 emu/g ve H_c değerleri 0 Oe, 0 Oe, 2 Oe ve 14 Oe'dir. D1 ve D2 numunelerinin d_{VSM} sonuçları standart sapma değerleriyle birlikte sırasıyla 4.2 ± 0.2 nm ve 6.2 ± 0.7 nm olarak hesaplanmıştır. M_{max} değerlerinin artmasıyla orantılı olarak parçacık boyutlarında da artış meydana geldiği görülmektedir. H_{max} değerleri 17283 Oe ile 15654 Oe arasında değişim göstermektedir.

Xi' an Fan ve ark. [47] 0, 1/19, 1/9, 1/4 ve 3/7 $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranlarında sentezledikleri kobalt ferrit nanoparçacıkların M_{max} değerlerini sırasıyla 0.4 emu/g, 2.5 emu/g, 44.9 emu/g, 74.5 emu/g ve 51.6 emu/g, H_c değerlerini sırasıyla 64.4 Oe, 514.4 Oe, 846.6 Oe, 867.2 Oe ve 105.9 Oe olarak ölçülmüştür. Parçacıklar süperparamanyetik karakter göstermemektedir. Bu çalışmada baz çözültisi olarak NaOH kullanılmıştır. Baz kaynağı olarak NH_3 kullandığımız çalışmamızda [47] çalışmasından farklı olarak $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranının 1/1 ve 1/2 olduğu numunelerde süperparamanyetik özellik gösterdiği görülmektedir. Numunelerin manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları Tablo 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.22: Farklı $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranlarında sentezlenen kobalt ferrit parçacıkların ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri. (D1: $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}] = 1/1$, D2: $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}] = 1/2$, D3: $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}] = 1/3$ ve D4: $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}] = 1/4$). (Burada; reaksiyon sıcaklığı = 80°C , baz konsantrasyonu: 7.0M NH_3 , toplam iyon miktarı= 0.3 mol, reaksiyon süresi=60 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

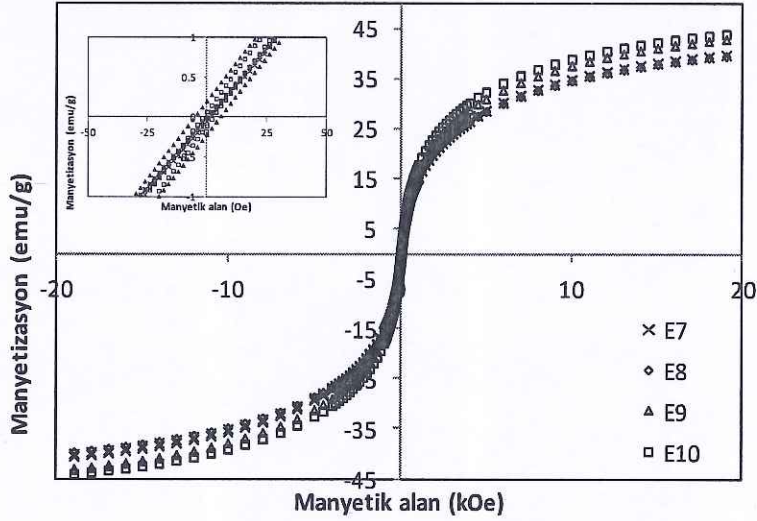
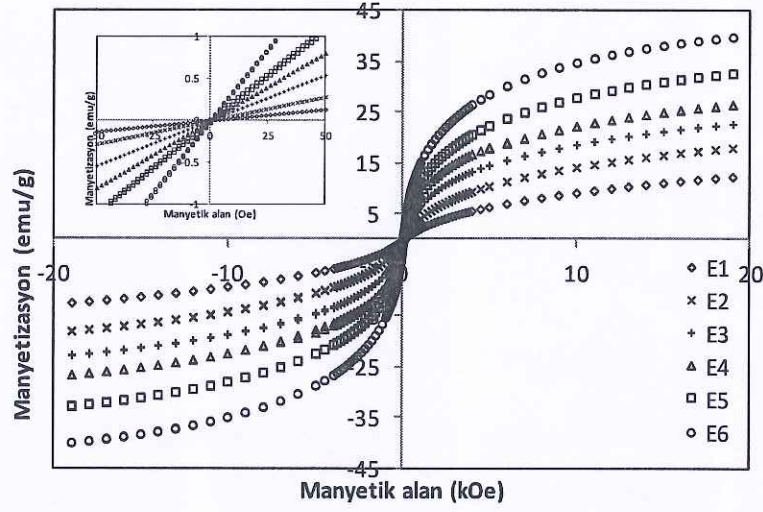
Tablo 4.17: $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ oranı değiştirilerek elde edilen numunelerin parçacık boyutları ve manyetik sonuçları

Numune	$[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ Oranı	d_{TEM} (nm)	d_{XRD} (nm)	d_{VSM} (nm)	M_{max} (emu/g)	H_c (Oe)	H_{max} (Oe)
D1	1/1	-	7.4	4.2 ± 0.2	19.1	-	17283
D2	1/2	6.1 ± 1.4	-	6.2 ± 0.7	34.9	-	15401
D3	1/3	-	-	-	36.1	2	14992
D4	1/4	4.7 ± 2.6	6.3	-	30.0	14	15533

Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen numunelerin (E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, E8, E9 ve E10) ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri şekil 4.23'de verilmiştir. Numunelerin M_{max} değerleri E1'den E10'a kadar sırasıyla 12.7 emu/g, 18.3 emu/g, 23.0 emu/g, 26.9 emu/g, 33.0 emu/g, 35.5 emu/g, 40.7 emu/g,

39.9 emu/g, 43.3 emu/g ve 44.3 emu/g'dır. E1'den E6'ya kadar olan numuneler sıfır Oe H_c 'ye sahiptir ve süperparamanyetik karakterdedir. E7, E8, E9 ve E10 numuneleri sırasıyla 3 Oe, 2 Oe, 5 Oe ve 2 Oe'lik H_c 'ye sahiptir. Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen numunelerin E1'den E6'ya kadar d_{VSM} değerleri standart sapma değerleriyle beraber sırasıyla 3.7 ± 0.3 nm, 4.4 ± 0.2 nm, 5.0 ± 0.4 nm, 5.5 ± 0.5 nm, 5.7 ± 0.6 nm ve 6.4 ± 0.7 nm olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon süresi arttıkça parçacıkların d_{VSM} değerlerinde artış meydana gelmiştir. d_{XRD} değerleri ile d_{TEM} değerleri reaksiyon süresiyle beraber artış göstermiştir. Bu anlamda yapılan analizler birbirini desteklemektedir. Reaksiyon süresi arttıkça H_{max} değerleri E1'den E6'ya 17755 Oe'den 15076 Oe'e azalmakta, H_c gösteren numunelerde (E7-E10) ise 15404 Oe'den 14558 Oe'e değişmektedir. Reaksiyon süresi arttıkça H_{max} değerleri azalmaktadır yani elde edilen daha yüksek M_{max} 'a sahip numuneyi manyetize etmek kolaylaşmaktadır.

Ibrahim ve ark. [15] farklı sentez teknikleri kullanarak kobalt ferrit nanoparçacık sentezlenmiştir. Ortak çöktürme yöntemiyle baz çözeltisi olarak NaOH kullanarak 60 dakikada reaksiyon süresinde elde edilen parçacığın M_{max} değeri 58.4 emu/g, H_c değeri ise 286.0 Oe olarak ölçülmüştür. Parçacığın süperparamanyetik karakter göstermediği görülmektedir. Bizim çalışmamızda, baz çözeltisi olarak NH_3 kullanılarak 60 dakikada tamamlanan numunenin M_{max} değeri 33.0 emu/g ve H_c değeri sıfır Oe olarak ölçülmüştür. 60 dakika reaksiyon süresinde elde ettiğimiz nanoparçacık, [15] çalışmasından farklı olarak süperparamanyetik özellik göstermektedir. Farklı reaksiyon sürelerinde sentez yaptığımız çalışmamızda süperparamanyetik özellik gösteren ve en yüksek M_{max} değerine sahip olan numune 90 dakikada sentezlenen numuneye aittir ve M_{max} değeri 35.5 emu/g'dır. Numunelerin manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları Tablo 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.23: Farklı sürelerde sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıkların ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri. (E1:5 dakika, E2:10 dakika, E3:20 dakika, E4:30 dakika, E5:60 dakika, E6:90 dakika, E7:120 dakika, E8:150 dakika, E9:180 dakika ve E10:210 dakika'dır.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı= 80°C , baz konsantrasyonu= 7.0 M NH_3 , toplam iyon miktarı 0.2 mol ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak sabitlenmiştir.)

Tablo 4.18: Farklı sürelerde elde edilen kobalt ferrit nanoparçacıkların parçacık boyutu ve manyetik sonuçları

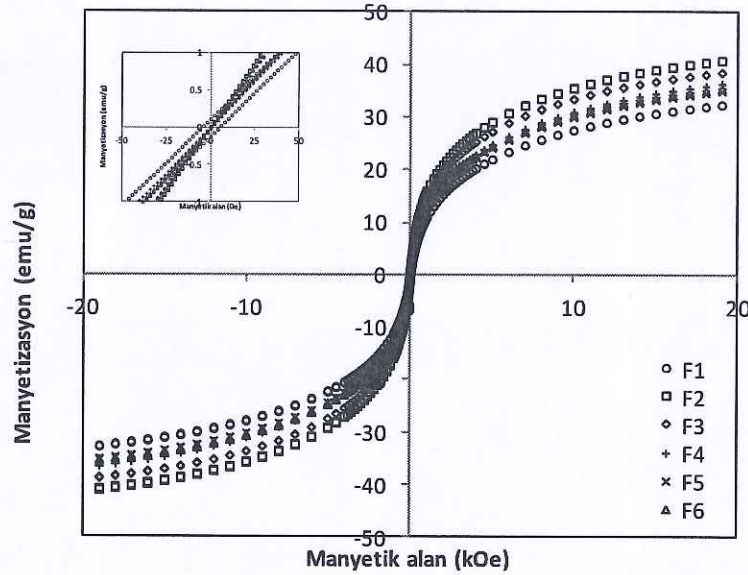
Numune	Reaksiyon Süresi (dakika)	d_{TEM} (nm)	d_{XRD} (nm)	d_{VSM} (nm)	M_{max} (emu/g)	H_c (Oe)	H_{max} (Oe)
E1	5	3.5±1.6	4.0	3.7±0.3	12.7	-	17755
E2	10	-	-	4.4±0.2	18.3	-	17239
E3	20	-	-	5.0±0.4	23.0	-	16666
E4	30	-	6.8	5.5±0.5	26.9	-	16143
E5	60	-	6.9	5.7±0.6	33.0	-	15752
E6	90	5.5±2.3	7.3	6.4±0.7	35.5	-	15076
E7	120	-	-	-	40.7	3	15404
E8	150	-	-	-	39.9	2	14969
E9	180	-	-	-	43.3	5	15010
E10	210	7.2±1.4	10.7	-	44.3	2	14558

Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen numunelerin (F1, F2, F3, F4, F5 ve F6) ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri şekil 4.24’de verilmektedir. F1’den F6’ya kadar numunelerin M_{max} değerleri sırasıyla 33.0 emu/g, 41.0 emu/g, 38.8 emu/g, 36.6 emu/g, 35.3 emu/g ve 35.6 emu/g’dir. F1 numunesi 4 Oe’lik H_c ’ye sahiptir. F1 numunesi dışındaki tüm numuneler sıfır Oe H_c ’ye sahiptir ve süperparamanyetik karakterdedir. Numunelerin hesaplanan d_{VSM} değerleri standart sapma değerleriyle beraber F2’den F6’ya kadar sırasıyla 6.1 ± 0.7 nm, 6.0 ± 0.7 nm, 5.8 ± 0.6 nm, 5.5 ± 0.6 nm ve 5.5 ± 0.7 nm’dir. H_{max} değerleri 14790 Oe ile 15693 Oe arasında değişmektedir. Karıştırma hızı arttıkça M_{max} değerlerinde (F2’den F6’ya) düşüş meydana gelmiştir. Buna paralel olarak parçacık boyutlarında da düşüş görülmektedir. d_{XRD} ile d_{TEM} değerlerinde karıştırma hızının artmasıyla azalma meydana gelmiştir. Tablo 4.19’da numunelerin parçacık boyutları ve manyetik analizleri verilmektedir.

Yüksek karıştırma hızında (10000, 18000, 25000 rpm) demir oksit (Fe_3O_4) sentezlenen bir çalışmada [48], 10000 rpm karıştırma hızında sentezlenen numunenin M_{max} değeri 72.0 emu/g, 18000 rpm karıştırma hızında sentezlenen numunenin M_{max} değeri 28.5 emu/g olarak ölçülmüştür. Kobalt ferrit sentezlediğimiz çalışmamızda [48] çalışmasına benzer olarak karıştırma hızının artmasıyla M_{max} değerlerinde düşüş meydana geldiği görülmektedir. Bizim çalışmamızdaki M_{max} değerlerindeki düşüş yaklaşık olarak 5 emu/g’dir. [48] çalışmasında ise daha yüksek miktarda M_{max} düşüşü

meydana gelmiştir. Bunun sebebi [48] çalışmasında yüksek karıştırma hızı çalışılması şeklinde yorumlanabilir.

Bu çalışmada elde edilen en yüksek M_{max} değerine sahip süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacık 100 rpm karıştırma hızında sentezlenen numunedir. Bu numunenin M_{max} değeri 41.0 emu/g'dır ve parçacık boyutları d_{XRD} , d_{TEM} ve d_{VSM} sırasıyla 7.0 nm, 5.6 ± 1.6 nm ve 6.1 ± 0.7 nm'dir. Elde ettiğimiz bu M_{max} değeri Sašo Gyergyek ve ark. [54] çalışmasında ulaştığı 15 emu/g değerinden oldukça yüksektir. Bu çalışmada d_{XRD} ve d_{TEM} değerleri sırasıyla 3.7 nm ve 5.5 ± 1 nm olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.24: Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıkların ± 20 kOe ve 50 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrileri. (F1: 50 rpm, F2: 100 rpm, F3: 500 rpm, F4: 1000 rpm, F5: 1500 rpm ve F6: 1850 rpm' dir.) (Burada; reaksiyon sıcaklığı: 80°C , baz konsantrasyonu: 7.0M NH_3 , $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}] = 1/2$, toplam iyon miktarı = 0.2 mol ve reaksiyon süresi = 90 dakika olarak sabitlenmiştir.)

Tablo 4.19: Farklı karıştırma hızlarında elde edilen kobalt ferrit nanoparçacıklarının parçacık boyutları ve manyetik sonuçları

Numune	Karıştırma Hızı (rpm)	d_{TEM} (nm)	d_{XRD} (nm)	d_{VSM} (nm)	M_{max} (emu/g)	H_c (Oe)	H_{max} (Oe)
F1	50	6.3±2.1	-	-	33.0	4	14790
F2	100	5.6±1.6	7.0	6.1±0.7	41.0	-	15192
F3	500	-	-	6.0±0.7	38.8	-	15278
F4	1000	-	6.3	5.8±0.6	36.6	-	15428
F5	1500	-	-	5.5±0.6	35.3	-	15717
F6	1850	4.7±1.8	6.1	5.5±0.7	35.6	-	15693

Tablo 4.20: Sentez parametrelerine bağlı olarak elde edilen numunelerin parçacık boyutları ve manyetik sonuçları

Numune	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Baz konsantrasyonu (M)	Toplam İyon Miktarı (mol)	[Co ²⁺]/[Fe ³⁺] Oranı	Reaksiyon Süresi (dakika)	Karıştırma Hızı (rpm)	d _{TEM} (nm±Δnm)	d _{XRD} (nm)	d _{VSM} (nm±Δnm)	M _{max} (emu/g)	H _c (Oe)	H _{max} (Oe)
A1	20	1.5	0.3	1/2	60	1000	-	1.6	-	2.3	-	-
A2	40	1.5	0.3	1/2	60	1000	-	-	-	3.7	-	-
A3	60	1.5	0.3	1/2	60	1000	-	-	-	5.4	-	-
A4	80	1.5	0.3	1/2	60	1000	5.1±1.3	7.2	5.1±0.4	19.9	-	14999
B1	80	0.5	0.3	1/2	60	1000	2.4±1.0	3.5	2.9±0.3	7.2	-	18306
B2	80	1.0	0.3	1/2	60	1000	-	-	4.2±0.2	16.3	-	17241
B3	80	1.5	0.3	1/2	60	1000	-	6.8	5.1±0.5	21.3	-	15406
B4	80	3.0	0.3	1/2	60	1000	-	-	5.3±0.4	25.2	-	16788
B5	80	4.5	0.3	1/2	60	1000	-	-	5.5±0.5	31.2	-	16290
B6	80	6.0	0.3	1/2	60	1000	5.9±2.1	7.0	5.7±0.6	32.4	-	16107
B7	80	7.0	0.3	1/2	60	1000	6.0±1.3	-	6.0±0.7	34.2	-	15798
B8	80	8.0	0.3	1/2	60	1000	-	9.9	5.6±0.6	28.7	-	16072
B9	80	9.0	0.3	1/2	60	1000	7.7±1.7	14.9	-	31.9	4	15895
C1	80	7.0	0.15	1/2	60	1000	4.1±1.3	5.1	-	39.7	3	14846
C2	80	7.0	0.2	1/2	60	1000	6.0±1.2	-	6.1±0.7	35.4	-	15526
C3	80	7.0	0.3	1/2	60	1000	-	-	5.9±0.6	32.6	-	15813
C4	80	7.0	0.6	1/2	60	1000	-	6.3	5.1±0.5	23.4	-	16695
C5	80	7.0	0.9	1/2	60	1000	-	-	4.2±0.2	17.0	-	17449
C6	80	7.0	1.2	1/2	60	1000	-	-	3.9±0.1	15.4	-	16791
C7	80	7.0	1.5	1/2	60	1000	2.5±1.0	3.8	3.6±0.2	12.9	-	17957

Tablo 4.20 (devam): Sentez parametrelerine bağlı olarak elde edilen numunelerin parçacık boyutları ve manyetik sonuçları

Numune	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Baz konsantrasyonu (M)	Toplam İyon Miktarı (mol)	[Co ²⁺]/[Fe ³⁺] Oranı	Reaksiyon Süresi (dakika)	Karıştırma Hızı (rpm)	d _{TEM} (nm±Δnm)	d _{XRD} (nm)	d _{VSM} (nm±Δnm)	M _{max} (emu/g)	H _c (Oe)	H _{max} (Oe)
D1	80	7.0	0.2	1/1	60	1000	-	7.4	4.2±0.2	19.1	-	17283
D2	80	7.0	0.2	1/2	60	1000	6.1±1.4	-	6.2±0.7	34.9	-	15401
D3	80	7.0	0.2	1/3	60	1000	-	-	-	36.1	2	14992
D4	80	7.0	0.2	1/4	60	1000	4.7±2.6	6.3	-	31.5	3	15654
E1	80	7.0	0.2	1/2	5	1000	3.5±1.6	4.0	3.7±0.3	12.7	-	17755
E2	80	7.0	0.2	1/2	10	1000	-	-	4.4±0.2	18.3	-	17239
E3	80	7.0	0.2	1/2	20	1000	-	-	5.0±0.4	23.0	-	16666
E4	80	7.0	0.2	1/2	30	1000	-	6.8	5.5±0.5	26.9	-	16143
E5	80	7.0	0.2	1/2	60	1000	-	6.9	5.7±0.6	33.0	-	15752
E6	80	7.0	0.2	1/2	90	1000	5.5±2.3	7.3	6.4±0.7	35.5	-	15076
E7	80	7.0	0.2	1/2	120	1000	-	-	-	40.7	3	15404
E8	80	7.0	0.2	1/2	150	1000	-	-	-	39.9	2	14969
E9	80	7.0	0.2	1/2	180	1000	-	-	-	43.3	5	15010
E10	80	7.0	0.2	1/2	210	1000	7.2±1.4	10.7	-	44.3	2	14558
F1	80	7.0	0.2	1/2	90	50	6.3±2.1	-	-	33.0	4	14790
F2	80	7.0	0.2	1/2	90	100	5.6±1.6	7.0	6.1±0.7	41.0	-	15192
F3	80	7.0	0.2	1/2	90	500	-	-	6.0±0.7	38.8	-	15278
F4	80	7.0	0.2	1/2	90	1000	-	6.3	5.8±0.6	36.6	-	15428
F5	80	7.0	0.2	1/2	90	1500	-	-	5.5±0.6	35.3	-	15717
F6	80	7.0	0.2	1/2	90	1850	4.7±1.8	6.1	5.5±0.7	35.6	-	15693

5. SONUÇ

Bu çalışma, süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacıkların sentezini ve karakterizasyonunu içermektedir. Çalışmada, açık hava ortamında ortak çöktürme metoduyla süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacıklar sentezlenmiştir. Her bir sentez parametresinin, numunelerin yapısal ve manyetik özellikleri üzerine etkisi kapsamlı olarak incelenmiştir.

Numunelerin yapısal karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile yapılmıştır. Numunelerin manyetik analizi titreşimli numune magnetometresi (VSM) ile yapılmıştır. Numunelerin parçacık boyutları, d_{XRD} değerleri XRD desenlerinden, fiziksel boyutları, d_{TEM} değerleri TEM fotoğraflarından ve manyetik boyutları, d_{VSM} değerleri manyetizasyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen numunelerin kobalt ferrit yapıda olduğu XRD desenlerinden ve FT-IR spektrumundan görülmektedir. Sıcaklık değeri arttıkça parçacıkların kristal boyutlarında da artış meydana gelmektedir. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıklardan 80 °C'de elde edilenler doyuma ulaşmıştır ve süperparamanyetik karakterdedir. 20 °C, 40 °C ve 60 °C'de sentezlenen numuneler doyuma ulaşmamıştır, paramanyetik karakterdedir. 80 °C'de süperparamanyetik davranış gösteren ve M_{max} 'ı 19.9 emu/g olan A4 numunesinin d_{VSM} değeri 5.1 ± 0.4 nm, d_{TEM} değeri 5.1 ± 1.3 nm ve d_{XRD} değeri 7.2 nm'dir.

Baz konsantrasyonu değiştirilerek yapılan sentezlerde numuneler XRD desenlerine göre kobalt ferrit yapıdadır. Bu durum FT-IR analizi ile de desteklenmektedir. Baz konsantrasyonu arttıkça nanoparçacıkların d_{XRD} ve d_{TEM} değerleri bir miktar artmaktadır. Farklı baz konsantrasyonları kullanarak sentezlenen numunelerden B1 numunesinden B7 numunesine kadar baz konsantrasyonu arttıkça parçacıkların d_{VSM} ve M_{max} değerlerinde artış (7.2 emu/g'dan 34.2 emu/g'a) görülmektedir. H_{max} 18306 Oe ile 15895 Oe aralığında değişmektedir. Baz konsantrasyon değeri maksimuma ulaştığında (B9 numunesi 9.0 M) H_c gözlenmiştir. Bu numunede H_c gözlenmesi, XRD deseninden hesaplanan kristal boyutunun

belirgin artışı ile açıklanabilir. B9 numunesi dışındaki numuneler süperparamanyetik karakterdedir.

Toplam iyon miktarı arttıkça XRD desenlerinde pik şiddetlerinin zayıfladığı gözlenmektedir ve d_{XRD} değeri de küçülmektedir. FT-IR spektrumunda toplam iyon miktarı arttıkça bandların zayıfladığı ve genişlediği görülmüştür. Bunun yanında d_{TEM} değerlerinin de azaldığı gözlenmiştir. Toplam iyon miktarının artması ile M_{max} değerlerinin 35.4 emu/g'dan 12.9 emu/g'a düştüğü görülmüştür. Buna paralel olarak d_{VSM} değerlerinde de 6.1 ± 0.7 nm'den 3.6 ± 0.2 nm 'ye düşüş meydana gelmiştir. Toplam iyon miktarı 0.15 mol olan numunede H_c gözlenmiştir. H_{max} değeri toplam iyon miktarının artması ile 14846 Oe'den 17957 Oe'e artış göstermektedir.

Dördüncü parametre olan $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]$ oranı değiştirilerek sentezlenen numuneler XRD ve FT-IR analizlerine göre kobalt ferrit yapıdadır. d_{XRD} ve d_{TEM} değerleri $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]$ oranı arttıkça artmaktadır. $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]$ oranının H_c gözlenmeyen numunelerde ($[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/1$ ve $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]=1/2$) azalması ile parçacıkların M_{max} değerlerinde 19.1 emu/g'dan 34.9 emu/g'a artış meydana gelmektedir. $[Co^{+2}]/[Fe^{+3}]$ oranı 1/3 ve 1/4 olan numunelerde H_c gözlenmiştir ve bu numunelerin M_{max} değerlerinin 36.1 emu/g'dan 31.5 emu/g'a düştüğü görülmektedir. H_c gözlenmeyen numunelerde d_{VSM} değerleri 4.2 ± 0.2 nm'den 6.2 ± 0.7 nm'ye artmıştır.

Reaksiyon süreleri değiştirilerek sentezlenen numunelerin kobalt ferrit yapıda olduğu XRD desenlerinden ve FT-IR spektrumlarından görülmektedir. Reaksiyon süresi arttıkça parçacıkların d_{XRD} ve d_{TEM} değerleride de artmaktadır. M_{max} değerleri, H_c göstermeyen numuneler için (E1 ile E6 arası) reaksiyon süresinin artmasıyla 12.7 emu/g'dan 35.5 emu/g'a artmaktadır. Buna paralel olarak d_{VSM} değerlerinde de 3.7 ± 0.3 nm'den 6.4 ± 0.7 nm'ye artış gözlenmiştir. Süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacıklar için elde edilen maksimum M_{max} değeri 90 dakikada sentezlenen numuneye aittir ve 35.5 emu/g'dır. 120 ile 210 dakika arasında sentezlenen numunelerde (E7-E10) H_c gözlenmiştir. Bu numunelerin M_{max} değerlerinde az miktarda düşüş sonra tekrar yükselme meydana geldiği görülmüştür. H_{max} değerleri, hem H_c gözlenen numunelerde hem de H_c gözlenmeyen numunelerde reaksiyon süresinin artması ile azalmaktadır. Elde edilen daha yüksek M_{max} 'a sahip numuneyi manyetize etmek kolaylaşmaktadır.

Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen numuneler XRD ve FT-IR analizlerine göre kobalt ferrit yapıdadır. Karıştırma hızının artması ile d_{XRD} değerlerinde bir miktar düşüş meydana gelmiş, çok belirgin olmayan bir değişim gözlenmiştir. d_{TEM} değerlerinde de d_{XRD} değerlerinde olduğu gibi karıştırma hızının artmasıyla düşüş meydana gelmekle beraber çok belirgin olmayan bir değişim gözlenmiştir. 50 rpm, 100 rpm ve 1850 rpm karıştırma hızında sentezlenen numuneler için d_{TEM} değerleri sırasıyla 6.3 ± 2.1 nm, 5.6 ± 1.6 nm ve 4.9 ± 1.8 nm'dir. Mekanik karıştırıcı ile 100-1850 rpm arasında sentezlenen numunelerde M_{max} değeri karıştırma hızının artmasıyla azalmaktadır. Karıştırma hızı 50 rpm (F1 numunesi) olan numunede H_c gözlenmiştir. Bu numune dışındaki tüm numuneler süperparamanyetiktir. Numunelerin H_{max} değerlerinde dalgalanma gözlenmektedir.

Sonuç olarak bu çalışmada ortak çöktürme yöntemiyle yüksek doyum manyetizasyonuna sahip süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacıkların sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Sırasıyla; sıcaklık, baz konsantrasyonu, toplam iyon miktarı, $[Co^{+2}/Fe^{+3}]$ oranı, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı parametreleri kullanılarak sentez şartları ve sınırları belirlenmiştir. Her bir sentez parametresi için elde edilen en yüksek M_{max} değerine sahip süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacıklar bir sonraki sentez parametresi için kullanılmıştır. Bunun sonucunda en yüksek M_{max} 'a sahip süperparamanyetik kobalt ferrit nanoparçacıklar; 80°C reaksiyon sıcaklığında, 7.0 M baz konsantrasyonunda, 0.2 mol toplam iyon miktarında, 1/2 $[Co^{+2}/Fe^{+3}]$ oranında, 90 dakika reaksiyon süresinde ve 100 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir. Bu nanoparçacığın M_{max} değeri 41.0 emu/g olarak ölçülmüş, d_{TEM} değeri 5.6 ± 1.6 nm, d_{XRD} değeri 7.0 nm ve d_{VSM} değeri 6.1 ± 0.7 nm olarak hesaplanmıştır.

6. KAYNAKLAR

- [1] Bhattacharyya, D. Singh., S., Satnalika, N., Khandelwall, A. and Jeon, S. H., “Nanotechnology, Big things from a Tiny World: a Review”, *Science and Technology*, 2, 3, (2009).
- [2] Can, M.M., “Manyetik Nanoparçacıkların Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Ankara, (2005).
- [3] Karaagac, O., “Optimum Doyum Manyetizasyonlu Süperparamanyetik Nanoparçacıkların Sentezi, Karakterizasyonu ve Enzim İmmobilizasyon Uygulaması”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2011).
- [4] Doğan, M., Kapak Yazısı, *Kimya ve Sanayi Dergisi*, 39, 12-18, (2006).
- [5] Çıracı, S., Kapak Yazısı, *Bilim ve Ütopya Dergisi*, (2007).
- [6] Prijic S. and Sersa G., “Magnetic nanoparticles as targeted delivery systems in oncology”, *Radiol. Oncol*, 45 (1) (2011).
- [7] Mihranyan, A. Ferraz., N. and Stromme, M., “Current status and future prospects of nanotechnology in cosmetics”, *Materials Science*, 57, 875-910, (2012).
- [8] Roco, M. C., “Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine”, *Current Opinion in Biotechnology*, 14, 337-346, (2003).
- [9] *Bilim ve Teknik Dergisi*, Yeni Ufuklara Eki, TÜBİTAK Yay., Aralık (2006).

- [10] Lu A., Salabas E.L. and Schüth F., "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization And Application", *Angew. Int. Ed.*, 46, 1222-1244, (2007).
- [11] Jun Y., Seo J., and Cheon J., "Nanoscaling Laws Of Magnetic Nanoparticles And Their Applicabilities In Biomedical Sciences", *Accounts of Chemical Research* 41, 179-189, (2008).
- [12] Poudyal, N., "Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles", Master of Science in Physics, *The University of Texas at Arlington*, (2005).
- [13] Ayyapan, S., Philip, J. and Raj, B. "A facile method to control the size and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, 113, 590-596, (2009).
- [14] Maaz, K., Karim, S., Mashiatullah, A., Liu, J., Hou, M. D., Sun, Y. M., et al., "Structural Analysis of Nickel Doped Cobalt Ferrite Nanoparticles Prepared by Coprecipitation Route", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 404, 3947-3951, (2009).
- [15] Sharifi, I. and Shokrollahi, H., "Magnetic and Structural Studies on CoFe_2O_4 Nanoparticles Synthesized by Co-precipitation, Normal Micelles and Reverse Micelles Methods", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 1854-1861, (2012).
- [16] Zi, Z., Sun, Y., Zhu, X., Yang, Z. and Dai, J., "Synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 ferrite nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 1251-1255, (2009).
- [17] Lu, A. H., Salabas, E. L. and Schüth, F., "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization and Application", *Angew. Chew. Int. Ed.*, 46, 1222-1224, (2007).

- [18] Karaagaç Ö., CoCu Alaşım Filmlerin Elektrodepozisyonu, Yapısal ve Manyetik Özellikleri Üzerine Depozisyon Parametrelerinin Etkisinin incelenmesi, Y. Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2007).
- [19] Cullity, B. D. and Cohen, M. (Eds), *Introduction to Magnetic Materials*, Massachusetts, (1972).
- [20] Jiles D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman & Hall, London (1996).
- [21] Craik, D. *Magnetism, Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester (1995).
- [22] Spaldin, N. A., *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, ISBN:13-978-0-511-90071-6, Cambridge University Press, United States of America, (2011).
- [23] Jakubovics, J. P., *Magnetism and Magnetic Materials*, Institute of Metals: London, (1987).
- [24] Jiles D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials.*, Chapman & Hall, London (1996).
- [25] Chikazumi S., *Physics of Magnetism*, Malabar, Florida (1964).
- [26] Klabunde K. J., *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001).
- [27] Tekerek, A.Ş., “LaMn₂Si₂ Alaşımının Nanoparçacıklarının Manyetik ve Yapısal Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2007).

- [28] Mathew, D.S. and Juang, R.S., “An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions”, *Chemical Engineering Journal.*, 129, 51–65, (2007).
- [29] Vestal, C.R., “Magnetic Coupling and Superparamagnetic Properties of Spinel Ferrite Nanoparticles”, Ph.D Thesis, *Georgia Institute of technology*, (2004).
- [30] Kittel, C., “Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles”, *Physical Review*, 70, 965, (1946).
- [31] Stoner, E. C. and Wohlfarth, E. P., A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 240, 599-642, (1948).
- [32] Aharoni, A., *In Magnetic Properties of Fine Particles*, Dorman, J. L., Ed.; Elsevier Science Publishers: Amsterdam, (1992).
- [33] Sümer, A., *X-ışınlarının difraksiyonu*, Gümüşsuyu, (1966),.
- [34] Özmen, S. and Timoçin, H., *X-ışınları kırınım cihazı ve kırınım yasası*, (2012).
- [35] Arslan, T., “X-ışınları ve Kullanım Alanları”, *Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitim Bölümü*, Fizik Eğitim Anabilim Dalı, Ankara, (2010).
- [36] Kuru, H., “Elektrodepozisyonla Sentezlenen NiFe Alaşım ve NiFeCu/Cu Süperörgülerin Yapısal, Manyetik ve Magnetotransport Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2009).
- [37] Özel, F., “Solvotermal Yöntemle Elde Edilen Demir Oleat Kullanarak Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacıklarının Sentezi ve Karakterizasyonu”,

Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2009).

[38] Kittel C., *Katıhal Fiziğine Giriş* (ingilizce 6. Basımdan çeviri), Türkçesi: Karaoglu B., Güven Kitap Yayın Dağıtım Ltd. Sti., İstanbul (1996).

[39] Cullity B.D. and Stock S.R. *Elements of X-Ray Diffraction (Third Edition)*, Pearson Prentice Hall, New Jersey (2001).

[40]<http://www.ogunhoca.com/oedevhane/sunular.html?download=104%3Aft-ir-spektrometres> (14.04.2014)

[41] Douglas, A., Skoog, F., James Holler, Timothy A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, Çevirenler: Kılıç E., Köseoglu F., Yılmaz H., Fifth Edition, Saunders College Publishing, Florida (1998).

[42] <http://www.geocities.ws/kirikalemikroskop/tem100.html> (02.02.2013)

[43] M.M. El-Okr, M.A. Salem et al “ Synthesis of Cobalt Ferrite Nano-particles and Their Magnetic Characterization” , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 920-926

[44] Qu, Y., Yang, H., Yang, N., Fan, Y., Zhu, H. and Zou, G., “The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitation CoFe_2O_4 nanoparticles”, *Materials Letters.*, 60, 3548-3552, (2006).

[45] Cullity B.D. and Stock S.R., *Elements of X-Ray Diffraction (Third Edition)*, Pearson Prentice Hall, New Jersey (2001).

[46] Zhang, Y., Yang, Z., Yin, D., Liu, Y., Fei, C. L., Xiong, Rui., et al., “Composition and magnetic properties of cobalt ferrite nano-particles prepared by the

co-precipitation method”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 322, 3470-3475, (2010).

[47] Fan, X., Guan, J., Cao, X. F., Wang, W. and Mou, F. Z., “Low-Temperature Synthesis, Magnetic and Microwave Electromagnetic Properties of Substoichiometric Spinel Cobalt Ferrite Octahedra”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 419-426, (2010).

[48] Valenzuela R., Cecilia Fuentes M., Para C., Baeza J., Duran N., Sharma S.K., et al., “Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) by the co-precipitation method”, *Journal of Alloys and Compounds.*, 488, 227, (2009).

[49] Cornell, R. M. and Schwertmann, U. *The Iron Oxides*, Weinheim: 143-146, (2003).

[50] Jacintho, G.V.M., Brolo, A.G., Corio, P., Suarez, P.A.Z. and Rubim, J.C., “Structural Investigation of MFe_2O_4 (M = Fe, Co) Magnetic Fluids”, *J. Phys. Chem. C.*, 113, 7684–769, (2009).

[51] Govindaraj, B., Sastry, N.V. and Venkataraman, A., “Studies on Fe_2O_3 High-Density Polyethylene Composites and Their Additives”, *Journal of Applied Polymer Science.*, 92, 1527–1533 (2004).

[52] Rohilla, S., Kumar, S., Aghamkar, P., Sunder, S. and Agarwal, A., “Investigations on structural and magnetic properties of cobalt ferrite/silica nanocomposites prepared by the coprecipitation method”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 323, 897, 902, (2011).

[53] Vlazan, P., Stefanescu, M., Barvinschi, P. And Stoia, M., “Study on the formation of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ system using two low temperature synthesis methods”, *Materials Research Bulletin.*, 47, 4119-4125, (2012).

- [54] Gyergyek, S., Drofenik, M. and Makovec, D., "Oleic-acid-coated CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation and hydrothermal synthesis", *Materials Chemistry and Physics.*, 133, 515-522, (2012).
- [55] Massart R., "Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media," *IEEE Transactions on Magnetics* 17 (2), 1247, (1981).
- [56] Lan, N. T. And Duong, N. P., "Influences of cobalt substitution and size effects on magnetic properties of coprecipitated Co-Fe ferrite nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds.*, 509, 5919-5925, (2011).
- [57] Chantrell, R.W., Popplewell J., and Charles S.W., "Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids", *IEEE Transactions on Magnetics* 14 (5) 975, (1978).
- [58] O'Grady K. and Bradbury A., "Particle-size analysis in ferrofluids," *J. Magn. Mater.*, 39, 91, (1983).
- [59] Thang, P. D., Rijnders, G. and Blank, D. H. A., "Spinel cobalt ferrite by complexometric synthesis", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 295, 251-256, (2005).
- [60] Kim, Y., Kim, D. and Lee, C. S., "Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method" , *Physica B.*, 337, 42-51, (2003).