



**T.C.**  
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MANYETİK NANOKOMPOZİTLERİN**  
**SENTEZİ**

**Esra YILMAZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Haziran-2015**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Esra YILMAZ tarafından hazırlanan “Manyetik Nanopartiküllerin Sentezi” adlı tez çalışması 26/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

#### Danışman

Yrd. Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN

#### Üye

Yrd. Doç. Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

### İmza

.....  
.....  
.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

.....  
Prof. Dr. Aşır GENÇ  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 14201026 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Esra YILMAZ

Tarih: 26/06/2015

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

### MANYETİK NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ

**Esra YILMAZ**

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN**

**2015, 81 Sayfa**

**Jüri**

**Yrd. Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN  
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ  
Yrd. Doç. Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR**

Bu yüksek lisans tez çalışmasında hidrotermal yöntemle katyonik yüzey aktif madde (CTAB) kullanılarak  $Fe_3O_4$  ve  $NiFe_2O_4$  nanopartikülleri hazırlanmıştır. Bununla birlikte poliol yöntemi ile iyonik likit (1-butil-3-metil-imidazolyum tetrafloroborat  $BMIMBF_4$ ) ortamında  $Mn_3O_4$  elde edilmiştir. Bu nanopartiküllerin, yapısal, spektroskopik, morfolojik, manyetik ve elektriksel özellikleri detaylı olarak çalışılmıştır. Nanopartiküll/polibenzimidazol hibrit yapıları, kaplamanın homojen olması açısından iyonik likit (1-butil-3-metil-imidazolyum bromür  $[BMIM]Br$ ) ortamında hazırlanmıştır. Elde edilen nanopartikül kompozitleri için SEM, TEM, XRD, FT-IR, VSM ve TGA analizleri yapılmış ve yapıları aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** polibenzimidazoller, iyonik likit, süperparamanyetik nanokompozitler

**ABSTRACT**

**MS THESIS**

**SYNTHESIS OF MAGNETIC NANOCOMPOSITE**

**Esra YILMAZ**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
SELÇUK UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE  
IN CHEMICAL ENGINEERING**

**Advisor: Asst. Prof. Dr. İlkay OZAYTEKİN**

**2015, 81 Pages**

**Jury**

**Asst. Prof. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN**

**Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ**

**Asst. Prof. Dr. Sezen KÜÇÜKCONGAR**

In this master thesis, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were prepared with hydrothermal method by cationic surfactant (CTAB). However Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were obtained in ionic liquid media (1-butyl-3-methyl-imidazolium tetraflouroborate BMIMBF<sub>4</sub>) with the polyol method. The spectroscopic, morphological, magnetic and electrical properties of this nanoparticles structural were studied in detail. For the homogeneous coating of nanoparticles/polybenzimidazoles hybrid structure was prepared the ionic liquid (1-butyl-3-methyl-imidazolium bromide [BMIM]Br) in medium. The resulting composite nanoparticles were performed SEM, TEM, XRD, FT-IR, VSM and TGA analyzes and nanocomposite structures were illuminated.

**Keywords:** polybenzimidazoles, ionic liquids, superparamagnetic nanocomposites

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen danışmanım Yrd. Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN'e;

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü ve Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimine;

Kilis 7 Aralık Üniversitesi öğretim üyelerinden, Doç. Dr. Şükrü ÇAKMAKTEPE'ye;

Tez çalışmam da yardımcı olan arkadaşım Havva DİNÇ'e;

Maddi ve manevi desteğini her durumda hissettiğim, bu günlere gelmemde en büyük pay sahibi olan babam Mustafa YILMAZ'a; en büyük şansım annem Selime YILMAZ'a; eğitim-öğretimim konusunda en büyük destekçim, sevgili ağabeyim Musa YILMAZ'a sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Saygı ve sevgilerimle...

Esra YILMAZ  
KONYA-2015

## İÇİNDEKİLER

|  |            |
|--|------------|
| <b>ÖZET</b> .....  | <b>iv</b>  |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | <b>v</b>   |
| <b>ÖNSÖZ</b> .....   | <b>vi</b>  |
| <b>İÇİNDEKİLER</b> .....   | <b>vii</b> |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....   | <b>ix</b>  |
| <b>GİRİŞ</b> .....   | <b>1</b>   |
| 1.1. Manyetizma .....  | 1          |
| 1.1.1. Manyetik Malzemeler .....   | 1          |
| 1.1.2. Makroskopik Boyutta Manyetizma .....  | 3          |
| 1.1.3. Manyetik Maddelerin Sınıflandırılması .....   | 4          |
| 1.1.2. Manyetizasyon (Histeresiz) Eğrisi .....   | 7          |
| 1.1.3. Manyetik Domeinler .....  | 8          |
| 1.1.4. Domein Duvarı .....   | 10         |
| 1.2. Manyetik Nanopartiküller .....  | 12         |
| 1.2.1. Demiroksit Nanopartiküller .....  | 12         |
| 1.2.2. Manganez Oksit Nanopartiküller .....  | 13         |
| 1.2.3. Nikel Ferrit Nanopartikülü .....  | 14         |
| 1.3. İyonik Sıvılar .....  | 14         |
| 1.3.1. İyonik Sıvıların Yapısı ve Çeşitliliği .....  | 18         |
| 1.3.2. İyonik Sıvıların Özellikleri .....  | 23         |
| 1.3.3. İyonik Sıvıların Kullanım Alanları .....  | 24         |
| 1.3.4. Polimer Sentezinde İyonik Sıvılar .....   | 25         |
| <b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....   | <b>26</b>  |
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....   | <b>30</b>  |
| 3.1. Çalışmada Kullanılacak Kimyasallar .....  | 30         |
| 3.1.1. İyonik Likitler ve Katyonik Yüzeç Aktif Madde (CTAB) .....                            | 30         |
| 3.2. Diğer Kimyasallar .....   | 30         |
| 3.3. Yapılan Sentezler .....   | 31         |
| 3.3.1. Poliol Yöntemi .....  | 31         |
| 3.3.2. Hidrotermal Yöntem .....  | 32         |
| 3.3.3. Polibenzimidazollerin Eldesi .....  | 33         |
| 3.3.4. Manyetik Nanopartiküllerin Polibenzimidazol ile Hibrit Yapılarının Hazırlanması ..... | 33         |
| 3.4. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler .....   | 34         |
| 3.4.1. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi .....                        | 34         |
| 3.4.2. TGA (Eşzamanlı Termogravimetrik Analiz Cihazı) .....                                  | 35         |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.4.3. Four Prob Elektriksel İletkenlik Testi.....  | 36        |
| 3.4.4. VSEM Analizi.....  | 36        |
| 3.4.5. XRD Analizi .....  | 36        |
| 3.4.6. SEM Analizi .....  | 37        |
| 3.4.7. TEM Analizi .....  | 38        |
| <b>4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>   | <b>39</b> |
| 4.1. PBI/NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /IL ve PBI/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /IL Hibritlerinin FT-IR Spektrumları.....                 | 39        |
| 4.1.1. PBI/NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /IL Hibritinin FT-IR Analizi .....  | 39        |
| 4.1.2. PBI/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /IL Hibritinin FT-IR Analizi .....  | 41        |
| 4.1.3. PBI/ Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /IL Hibritinin FT-IR Analizi.....  | 42        |
| 4.2. PBI/NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /IL ve PBI/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /IL Hibritlerinin FT-IR Spektrumları.....                 | 43        |
| 4.2.1. PBI/NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /IL ve PBI/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /IL Hibritlerinin XRD Grafikleri.....                   | 43        |
| 4.3. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Nanopartiküllerinin ve PBI Hibritlerinin TEM Analizleri.....          | 48        |
| 4.3.1. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CTAB Nanopartikülünün TEM Analizi.....   | 48        |
| 4.3.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /IL/PBI1 Nanopartikülünün TEM Analizi .....   | 49        |
| 4.3.3. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /IL/PBI2 Nanopartikülünün TEM Analizi .....   | 50        |
| 4.3.4. NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CTAB Nanopartikülünün TEM Analizi .....  | 51        |
| 4.3.5. NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /IL/PBI1 Nanopartikülünün TEM Analizi .....   | 52        |
| 4.3.6. NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /IL/PBI2 Nanopartikülünün TEM Analizi .....   | 53        |
| 4.3.7. Poliol Yöntemi ile Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /IL Nanopartikülünün TEM Analizi.....  | 54        |
| 4.3.8. Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /IL/PBI2 Nanopartikülünün TEM Analizi.....  | 55        |
| 4.4. NiF <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /IL/PBI ve Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /IL/PBI Hibrit Yapılarının TGA Analizleri.....                 | 56        |
| 4.5. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Nanopartiküllerinin SEM Analizi .....                                 | 63        |
| 4.6. Modifiye NiF <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /IL ve Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /IL ile Polibenzimidazol Elektriksel İletkenlikleri ..... | 67        |
| 4.7. VSM Analizleri.....  | 69        |
| 4.7.1. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanopartikül ve PBI Hibrit Yapılarının VSM Analizi.....   | 70        |
| 4.7.2. NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Nanopartikül ve PBI Hibrit Yapılarının VSM Analizi.....   | 72        |
| <b>5. SONUÇLAR.....</b>   | <b>73</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>  | <b>74</b> |
| <b>EKLER .....</b>  | <b>78</b> |
| Ek-1: Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /IL/PBI2 SEM Görüntüleri .....   | 78        |
| Ek-2: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CTAB SEM Görüntüleri .....  | 78        |
| Ek-4: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /IL/PBI1 SEM Görüntüleri.....  | 79        |
| Ek-5: NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CTAB SEM Görüntüleri .....  | 80        |
| Ek-6: NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /IL/PBI2 SEM Görüntüleri.....  | 80        |
| Ek-7: NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /IL/PBI1 SEM Görüntüleri.....  | 81        |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>   | <b>82</b> |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

A: Alan

r: Yarıçap

i: Akım

e: Elektron yükü

V: Hacim

X: Manyetik alınganlık

DC: Mıknatıslanma

AC: Duyarlılık

d: Parçacık boyutu

k: Debye- scherner sabiti

nm: Nanometre

$\mu$ m: Manyetik moment

$\tau$ : Çekirdek etrafında dönüş periyodu

m<sub>e</sub>: Elektron kütlesi

$\eta$ : Birim hacimdeki atom sayısı

$\mu$ : Her bir atomun ortalama manyetik momentini

$\mu_0$ : Boşluğun geçirgenlik değeri

HC: Koersivite

$\beta_s$ : Doyum mıknatıslanma değeri

$\beta$ : Yarı maksimum geçirgenlik

$\lambda$ : X ışını dalga boyu

### Kısaltmalar

IL: İyonik likit

CTAB: Katyonik yüzey aktif madde

TGA: Eş zamanlı termogravimetrik analiz cihazı

XRD: X ışını kırınımı yöntemi

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

MTS: Molten salts technology

FTIR: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi

DMF: Dimetilformamite

[emim]: 1-etil-3-metilimidazolyum

[bmim]: 1-n-bütil-3-metilimidazolyum

[hmim]: -n-hekzil-3-metilimidazolyum

## ŞEKİLLER VE TABLOLAR

### Şekiller

**Şekil 1.1.** Yüklü parçacığın oluşturduğu manyetik moment

**Şekil 1.2.** Elektronun spin manyetik momenti

**Şekil 1.3.** Ferromanyetik maddelerde **(a)** Manyetik momentlerin **(b)** Manyetizasyon vektörünün yönelimi

**Şekil 1.4.** Madde türüne göre manyetik momentlerin sıralanışı

**Şekil 1.5.** Manyetizasyon (Histeresiz) eğrisi

**Şekil 1.6. (a)** Sert mıknatıslık özelliklerine sahip malzemenin **(b)** yumuşak mıknatıslık özelliklerine sahip malzemelerin histeresiz eğrisi

**Şekil 1.7.** Maddenin **(a)** tek domein **(b)** çift domein **(c)** çoklu domein konfigürasyonunu

**Şekil 1.8.** Manyetik domeinlerin **(a)** mıknatıslanmamış **(b)** uygulanan bir dış  $\beta_0$  manyetik alanla mıknatıslanmış malzemedeki konfigürasyonu

**Şekil 1.9. (a)** Domeinler **(b)** Domein duvarı

**Şekil 1.10.** Domein duvarı türüne göre **(a)** Dış manyetik alan yokken **(b)** Bir dış manyetik alan uygulandığında

**Şekil 1.11. (a)** Bloch **(b)** Neel tipi domein duvarı

**Şekil 1.12.** Domein duvarı türüne göre **(a)** yüksek değiş- tokuş, düşük anizotropi **(b)** düşük değiş- tokuş, yüksek anizotropi durumunun oluşumu

**Şekil 1.13.**  $Fe_3O_4$  Nanopartiküller **(a)** Serbest halde **(b)** Magnet yaklaştırıldığında

**Şekil 1.14.** Nanoboyutta  $Fe_3O_4$

**Şekil 1.15. (a)**  $Mn_3O_4$  Nanopartiküllerinin genel Sem görüntüsü **(b)** Oktahedral yapıdaki  $Mn_3O_4$  nanopartikülünü Sem görüntüsü **(c)** EDS spektrumu

**Şekil 1.16.**  $NiFe_2O_4$  nanopartikülünün SEM görüntüsü

**Şekil 1.17.** İyonik Likitlerin kimyasal formülü

**Şekil 1.18.** N-Alkilpiridinyum Kloroaluminat'ın formülü

**Şekil 3.1.** Kullanılan iyonik likitlerin kimyasal formülü

**Şekil 3.2.** Nanopartikül hibrit yapılarının oluşumu

**Şekil 3.3.** PBI1'in yapısal formülü

**Şekil 3.4.** PBI2'nin yapısal formülü

**Şekil 3.5.** Manyetik nanopartikül/polybenzidimidazol kompozit yapısı

**Şekil 3.6.** FTIR cihazının görünümü

**Şekil 3.7.** TGA cihazının görünümü

**Şekil 3.8.** İletkenlik cihazının görünümü

**Şekil 3.9.** XRD cihazının görünümü

**Şekil 3.10.** SEM analiz cihazının görünümü

**Şekil 3.11.** TEM analiz cihazının görünümü

**Şekil 4.1.** NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-1, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve CTAB'a ait FT-IR spektrumları

**Şekil 4.2.** NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-1, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve CTAB'a ait FT-IR spektrumları

**Şekil 4.3.** CTAB, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-1

**Şekil 4.4.** CTAB, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-2

**Şekil 4.5.** Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL ve Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2

**Şekil 4.6.** CTAB, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI1 ve NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 XRD grafiği

**Şekil 4.7.** CTAB, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI1 ve NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 XRD grafiği

**Şekil 4.8.** Üst üste çakıştırılmış NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CTAB nanopartiküllerinin ve polimer hibrit yapılarının XRD şablonu

**Şekil 4.9.** CTAB, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CTAB, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI1 ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2'in XRD grafiği

**Şekil 4.10.** Üst üste çakıştırılmış Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CTAB nanopartiküllerinin ve polimer hibrit yapılarının XRD şablonu

**Şekil 4.11.** Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI1 ve Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 'nin XRD grafiği

**Şekil 4.12.** Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI1 ve Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 'nin XRD grafiği

**Şekil 4.13.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CTAB nanopartikülünün parçacık boyut analiz dağılım eğrisi

**Şekil 4.14.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CTAB nanopartikülünün çeşitli boyutlarda TEM görüntüleri

**Şekil 4.15.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI1 nanopartikülünün parçacık boyut analiz dağılım eğrisi

**Şekil 4.16.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI1 nanopartikülünün çeşitli boyutlardaki TEM görüntüleri

**Şekil 4.17.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 nanopartikülünün parçacık boyut analiz dağılım eğrisi

**Şekil 4.18.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 nanopartikülünün çeşitli boyutlardaki TEM görüntüleri

**Şekil 4.19.** NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CTAB nanopartikülünün parçacık boyut analiz dağılım eğrisi

**Şekil 4.20.** NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CTAB nanopartikülünün çeşitli boyutlardaki TEM görüntüleri

**Şekil 4.21.** NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /IL/PBI1 nanopartikülünün parçacık boyut analiz dağılım eğrisi

**Şekil 4.22.** NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /IL/PBI1 nanopartikülünün çeşitli boyutlardaki TEM görüntüleri

**Şekil 4.23.** NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 nanopartikülünün parçacık boyut analiz dağılım eğrisi

**Şekil 4.24.** NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 nanopartikülünün çeşitli boyutlardaki TEM görüntüleri

**Şekil 4.25.** Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL nanopartikülünün parçacık boyut analiz dağılım eğrisi

**Şekil 4.26.** Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL nanopartikülünün çeşitli boyutlardaki TEM görüntüleri

- Şekil 4.27.**  $Mn_3O_4/IL/PBI2$  nanopartikülünün parçacık boyut analiz dağılım eğrisi
- Şekil 4.28.**  $Mn_3O_4/IL/PBI2$  nanopartikülünün çeşitli boyutlardaki TEM görüntüleri
- Şekil 4.29.** PBI1 polimerinin TGA analiz grafiği
- Şekil 4.30.** PBI2 polimerinin TGA analiz grafiği
- Şekil 4.31.**  $Fe_3O_4/CTAB$  nanopartikülünün TGA analiz grafiği
- Şekil 4.32.**  $Fe_3O_4/IL/PBI1$  nanopartikülünün TGA analiz grafiği
- Şekil 4.33.**  $Fe_3O_4/IL/PBI2$  nanopartikülünün TGA analiz grafiği
- Şekil 4.34.** Yeni sentezlenen  $Fe_3O_4/IL/PBI2$  nanopartikülünün TGA analiz grafiği
- Şekil 4.35.**  $NiFe_2O_4/CTAB$  nanopartikülünün TGA analiz grafiği
- Şekil 4.36.**  $NiFe_2O_4/IL/PBI1$  nanopartikülünün TGA analiz grafiği
- Şekil 4.37.**  $NiFe_2O_4/IL/PBI2$  nanopartikülünün TGA analiz grafiği
- Şekil 4.38.**  $MnO_4/IL$  nanopartikülünün TGA analiz grafiği
- Şekil 4.39.**  $MnO_4/IL/PBI2$  nanopartikülünün TGA analiz grafiği
- Şekil 4.40.**  $Fe_3O_4 /CTAB$  nanopartikülünün SEM görüntüsü
- Şekil 4.41.**  $Fe_3O_4/IL/PBI1$  nanopartikülünün SEM görüntüsü
- Şekil 4.42.**  $Fe_3O_4/IL/PBI2$  nanopartikülünün SEM görüntüsü
- Şekil 4.43.**  $NiFe_2O_4/CTAB$  nanopartiküllerinin SEM görüntüsü
- Şekil 4.44.**  $NiFe_2O_4/IL/PBI1$  nanopartiküllerinin SEM görüntüsü
- Şekil 4.45.**  $NiFe_2O_4/IL/PBI2$  nanopartiküllerinin SEM görüntüsü
- Şekil 4.46.**  $Mn_3O_4/IL/PBI2$  nanopartiküllerinin SEM görüntüsü
- Şekil 4.47.**  $Mn_3O_4$  ait VSM analizi manyetizasyon eğrileri
- Şekil 4.48.**  $Fe_3O_4$  ait VSM analizi manyetizasyon eğrileri
- Şekil 4.49.**  $NiFe_2O_4$  ait VSM analizi manyetizasyon eğrileri

#### **Tablolar**

**Tablo 4.1.** Scherrer denklemi ile nanopartikül boyutlarının hesaplanması

**Tablo 4.2.** Nanopartiküllerin ve PBI hibritlerinin TGA bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıpları

**Tablo 4.3.** Martin Jose Alberto BLAZQUEZ ve ark.2010 da yaptıkları çalışmadaki PBI yapılarının elektriksel iletkenlik değerleri

**Tablo 4.4.** Nanopartiküllerin ve PBI ile hibrit yapılarının elektriksel iletkenlik değerleri

## GİRİŞ

### 1.1. Manyetizma

Manyetik oksitlerin tarihi (ferritler), M.Ö. demiri çeken taşların keşfi ile başladı. Küçük Asya'nın Magnesia Bölgesi'nde, bu taşlardan bol miktarda bulunmaktadır. Bu nedenle bu minerale magnetit ( $Fe_3O_4$ ) adı verilmiştir. Bilinen manyetik materyallerin ilk türü,  $Fe_2O_3$  (hematit) maden cevherinin oluşturduğu mıknatıs taşının bir türüdür. Manyetizma ile ilgili ilk çalışma, 1600 yılında basılan 'De Magnete' kitabı ile W. Gilbert'e aittir. Kendi zamanında mıknatıs taşının manyetik özelliklerini tanımlamıştır (Chen, 1997).

Nano boyuttaki manyetik materyallerin hazırlanması ve karakterizasyonu boyutun küçülmesine bağlı olarak değişen manyetik özellikleri açısından teknolojik anlamda yeni uygulama alanları açılmasına ışık tutmaktadır (Valenzuela, 1994; Wang, 2013).

Açısal momentumu olan herhangi bir yüklü paracığın daima bir manyetik momenti vardır. Atom teorisine göre, bu manyetik moment üç kaynaktan oluşur. Bunlar sırasıyla,

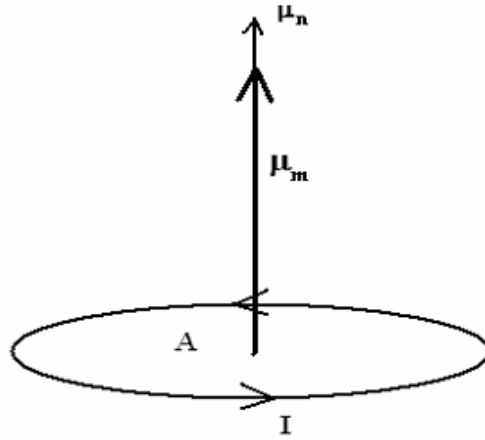
1. Elektronun kendi eksenini etrafındaki dönme (spin) hareketinden ileri gelen 'spin açısal momentumu'
2. Atomun en dıştaki yörünge elektronlarının çekirdek etrafındaki dolanmalarından ileri gelen 'yörünge açısal momentumu'
3. Uygulanan manyetik alanın uyardığı yörünge açısal momentumundaki değişimlerdir.

Manyetik momentin ilk iki kaynaktan oluşmasına paramanyetizma ve bu özelliği taşıyan maddeye de paramanyetik madde, maddenin üçüncü kaynaktan oluşmasına diyamanyetizma adı verilir (Isnard ve ark., 2007).

#### 1.1.1. Manyetik Malzemeler

Manyetik malzemenin manyetikliği, malzemenin yapısını oluşturan atomların elektronlarının çekirdek ve kendi eksenini etrafında dönme hareketi sonucu meydana gelen manyetik momentlerden kaynaklanmaktadır. Yüklü bir parçacığın bir "r"

yarıçaplı dairesel yörüngede hareket etmesiyle Şekil 1.1' deki gibi bir manyetik moment oluşmaktadır. Bu manyetik moment Eşitlik 1 ile gösterilir.



Şekil 1.1. Yüklü parçacığın oluşturduğu manyetik moment

$$\mu_m = i \cdot A \cdot \hat{n} \quad (1)$$

A dairesel yörüngenin kapladığı alan,  $i$  akım,  $\mu_n$  alana dik birim vektördür (Dunn, 2006). Elektronun çekirdek etrafında dolanmasıyla da benzer bir manyetik moment oluşur. Bu momenti incelerken öncelikle elektronun dönüşüyle oluşan akım Eşitlik 2 ile gösterilir:

$$i = -\frac{e}{\tau} \quad (2)$$

Burada  $e$  elektronun yükü ve  $\tau$  çekirdek etrafındaki dönüş periyodudur. Elektronun yörüngesel hareketinden kaynaklanan manyetik moment  $\mu_m$  Eşitlik 3 ile gösterilir.

$$\mu_m = i \cdot A = -\frac{eA}{\tau} \quad (3)$$

olur. Açısal momentum Eşitlik 4 ile gösterilir :

$$p_o = m_e r^2 \frac{d\theta}{dt} \quad (4)$$

olur.  $m_e$  elektronun kütlesi ve  $r$  çekirdek etrafındaki dolanım yarıçapıdır.

$$A = \frac{1}{2} p_o \quad (5)$$

Yörüngesel manyetik moment Eşitlik 6 ile gösterilir:

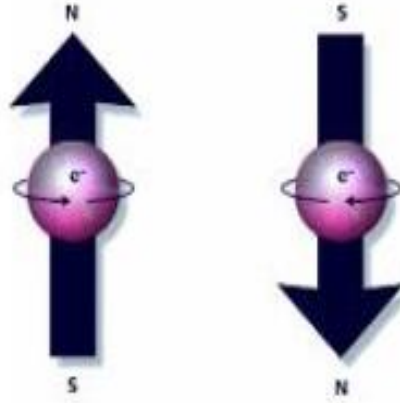
$$\mu_m = -\left(\frac{e}{2m_e}\right) p_o \quad (6)$$

olur.

Elektronun kendi eksenini etrafında dolanmasıyla oluşan manyetik moment Eşitlik 7 ile gösterilir:

$$\mu_s = - \left( \frac{e\hbar}{2me} \right) \sigma \quad (7)$$

ile verilir. Elektronun spin manyetik momentini Şekil 1.2 ile gösterilebilir.



Şekil 1.2. Elektronun spin manyetik momentini (Çöktüren, 2008)

Toplam manyetik moment  $\mu_T$  Eşitlik 8 ve Eşitlik 9 ile gösterilir:

$$\mu_T = \mu_s + \mu_m \quad (8)$$

$$\mu_T = -g \left[ \frac{e\hbar}{2me} \right] \sigma \quad (9)$$

(Şahin, 2006).

### 1.1.2. Makroskopik Boyutta Manyetizma

Manyetizasyon birim hacimde maddedeki net manyetik moment büyüklüğü olarak tanımlanmaktadır (Karaağaç, 2007). Atomun manyetik momentini bir V hacimli madde için genellersek manyetizasyon Eşitlik 10 ile gösterilir:

$$M = n \cdot \mu \quad (10)$$

$n$ : birim hacimdeki atom sayısı

$\mu$ : her bir atomun ortalama manyetik momentini

eğer bu madde bir  $B_0$  dış manyetik alan içerisine konursa manyetizasyonu Eşitlik 11 ile gösterilir.

$$B = B_0 + \mu_0 M \quad (11)$$

Burada  $\mu_0$  boşluğun geçirgenlik değeridir.

Her manyetik madde bir dış manyetik alan içine konulduğu zaman bu alana bir tepki göstermektedir. Bu tepkiye manyetik alınganlık denir ve  $X$  ile gösterilir. Eşitlik 12 ile bu denklik gösterilir. (Şahin, 2006).

$$X = M / H \quad (12)$$

### 1.1.3. Manyetik Maddelerin Sınıflandırılması

Manyetizma veya manyetik malzemeler beş farklı kategoride incelenebilir; diamanyetizma, paramanyetizma, antiferromanyetizma, ferromanyetizma, ferrimanyetizma (Dunn, 2006). Manyetik maddelerin sınıflandırılması genellikle manyetik alınganlıklarına göre yapılmaktadır (Karaağaç, 2007).

#### 1.1.3.1. Diamanyetizma

Maddenin oda sıcaklığındaki manyetik alınganlığı negatif ve çok küçük ( $\chi \sim -10^{-5}$ ) ise diamanyetik madde olarak sınıflandırılır. Negatif alınganlıklarından dolayı uygulanan manyetik alana ters yönde manyetizasyon gösterirler. Bu maddelerin, manyetik alanı hafifçe itmelerine yol açar. Diamanyetik maddede çiftlenmemiş elektron olmadığından elektronlar bulk yapıda net bir manyetik moment oluşmaz (Das, 2010). Diamanyetik maddelerin manyetik özelliklerine bağlı olarak yaygın bir kullanım alanı bulunmamaktadır.

#### 1.1.3.2. Paramanyetizma

Maddenin manyetik alınganlığı pozitif ve çok küçük ( $\chi \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ ) ise paramanyetik madde olarak sınıflandırılır. Pozitif alınganlıklarından dolayı uygulanan manyetik alanla aynı yönde manyetizasyon oluştururlar. Paramanyetik maddelerde çiftlenmemiş elektron bulunur. Çiftlenmiş elektronlar Pauli dışarılanma ilkesi gereği

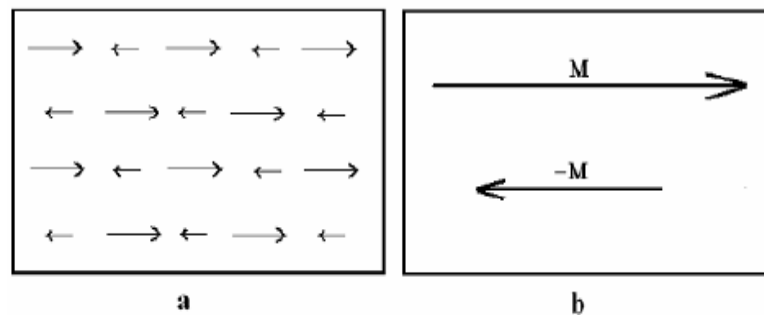
spinleri zıt olacağından spin manyetik momentleri birbirini yok eder. Ancak çiftlenmemiş elektron için böyle bir sınırlandırma olmadığından uygulanan dış manyetik alana bağlı olarak bu manyetik momentler aynı yönde yönelerek manyetik alanı artırıcı etki oluştururlar. Dış manyetik alan olmadığına bu manyetik momentler rastgele yöneldiğinden net bir manyetik moment oluşturmazlar (Das, 2010).

### 1.1.3.3. Antiferromanyetizma

Maddenin manyetik alınganlığı pozitif ve çok küçük ( $\chi \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ ) ise paramanyetik madde olarak sınıflandırılır. Pozitif alınganlıklarından dolayı uygulanan manyetik alanla aynı yönde manyetizasyon oluştururlar. Paramanyetik maddelerde çiftlenmemiş elektron bulunur. Çiftlenmiş elektronlar Pauli dışarlanma ilkesi gereği spinleri zıt olacağından spin manyetik momentleri birbirini yok eder. Ancak çiftlenmemiş elektron için böyle bir sınırlandırma olmadığından uygulanan dış manyetik alana bağlı olarak bu manyetik momentler aynı yönde yönelerek manyetik alanı artırıcı etki oluştururlar. Dış manyetik alan olmadığına bu manyetik momentler rastgele yöneldiğinden net bir manyetik moment oluşturmazlar (Das, 2010).

### 1.1.3.4. Ferrimanyetizma

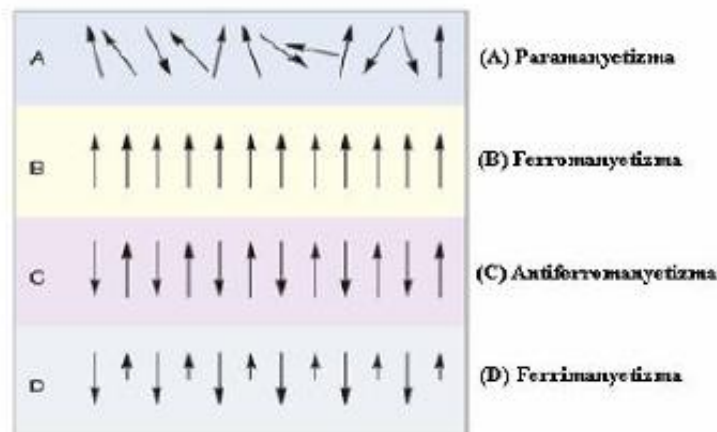
Antiferromanyetik maddelere benzer olmakla birlikte, eşit olmayan zıt manyetizasyon vektörlerine sahip maddeler ferrimanyetik madde olarak sınıflandırılır. Bu sınıftaki maddeler küçük manyetik alınganlığa sahiptirler. Şekil 1.3.'de ferrimanyetik maddelerin manyetik moment dizilimleri görülmektedir.



Şekil 1.3. Ferrimanyetik maddelerde (a) Manyetik momentlerin (b) Manyetizasyon vektörünün yönelimi (Dunn, 2006).

### 1.1.3.5. Ferromanyetizma

Oldukça yüksek pozitif alinganlığa ( $\chi \sim 50-10000$ ) sahip maddeler ferromanyetik madde olarak sınıflandırılırlar. Manyetik maddelerin içerisinde en önemli olanlarıdır. Demir (Fe), nikel (Ni), kobalt (Co), gadolinium (Gd) ferromanyetik maddelerdir. Ferromanyetik maddelerde de paramanyetik maddelerdeki gibi manyetik moment oluşturan çiftlenmemiş elektronlar bulunur. Bununla birlikte ferromanyetik maddelerde bu manyetik momentler sadece dış manyetik alanla değil, kendi aralarında da minimum enerji durumunu sağlamak için aynı yöne yönelme eğilimindedirler. Böylece dış manyetik alan kaldırılrsa bile maddede net bir manyetik momentin varlığı devam eder (Das, 2010). Bu özelliklerinden dolayı ferromanyetik maddeler mühendislik ve bilişim sektörlerinde geniş bir kullanım alanı bulmuşlardır (Karaağaç, 2007). Bu tez kapsamında da incelenen maddelerde ferromanyetik maddelerdir. Bazı maddelerin manyetik momentlerinin dizilimi Şekil 1.4.'de verilmektedir.

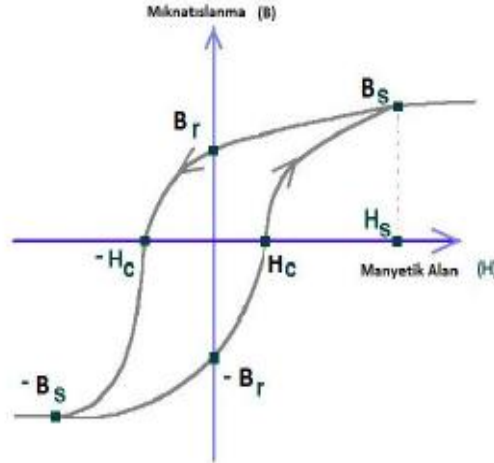


Şekil 1.4. Madde türüne göre manyetik momentlerin sıralanışı (Göktaş, 2007).

Bütün ferromanyetik maddelerin kendilerine özel bir Curie sıcaklığı veya Curie noktası bulunmaktadır. Madde bu sıcaklığın üzerine çıkarıldığında ferromanyetik özelliklerini kaybeder (Das, 2010).

### 1.1.2. Manyetizasyon (Histeresiz) Eğrisi

Manyetizasyon ölçümü (Histeresiz eğrisi) maddelerin manyetik karakteristiklerinin tespit edilmesi için yaygın olarak yapılan ölçümlerden biridir. Şekil 1.5.'de tipik bir histeresiz eğrisi görülmektedir.



Şekil 1.5. Manyetizasyon (Histeresiz) eğrisi

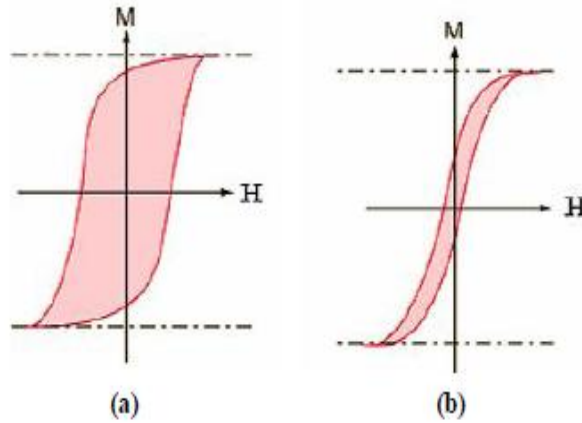
Manyetik maddenin kullanılacağı alanlara uygun manyetik özellikler taşıyıp taşımadığı histeresiz eğrisi analiz edilerek anlaşılabilir. Histeresiz eğrisinden manyetik maddenin doyum manyetizasyonu, koersivitesi, manyetik geçirgenliği ile ilgili bilgiler elde edilebilir (Karaağaç, 2007). Bu bakımdan bu eğrilerin iyi analiz edilmesi gerekmektedir. Buna göre histeresiz eğrisini oluşturan süreç incelenirse:

Ferromanyetik maddeye bir dış manyetik alan uygulandığında, atomik dipoller dış manyetik alanla aynı yönde yönelirler. Uygulanan dış manyetik alanın artırılmasıyla tüm dipoller aynı yönde yönelerek madde doyum mıknatıslanma durumuna gelir ( $B_s$ ). Daha sonra dış manyetik alan azaltılsa bile bu yönelimin büyük bir kısmı değişmeden kalır. Dış manyetik alan sıfır olduğu anda maddedeki mıknatıslanma artık kalıcı mıknatıslanmadır ( $B_r$ ). Uygulanan dış manyetik alanın negatif yönde artırılmasıyla maddedeki mıknatıslanma azalır ve belli bir manyetik alan değerinde sıfır olur.

Manyetik alanın bu değerine koersivite denilir ( $-H_c$ ). Dış manyetik alanın negatif yöndeki artırılması sürerse madde negatif yönde mıknatıslanmaya başlar ve pozitif yönde olduğu gibi doyum mıknatıslanma değerine ulaşır ( $-B_s$ ). Sonrasında manyetik alan artmaya devam etse bile mıknatıslanma sabit kalır ve artmaz. Bu noktadan sonra manyetik alan azaltılarak sıfır olursa negatif mıknatıslanmanın büyük bir kısmı değişmeden kalarak maddede kalıcı negatif mıknatıslanma oluşur ( $-B_r$ ).

Sıfır olan manyetik alan pozitif yönde arttırılırsa maddenin negatif mıknatıslanması giderek azalır ve manyetik alanın belli bir değerinde sıfır olur. Bu değer pozitif koersivite değeridir ( $H_c$ ).

Manyetik alanın artmasıyla maddedeki mıknatıslanma tekrar doyum mıknatıslanma değerine ulaşır. Böylece tam bir histeresiz çevrimi gerçekleştirmiş olur. Histeresiz eğrisinin alanı yumuşak mıknatıslık özelliklerine sahip maddelerde küçük iken sert mıknatıslık özelliklerine sahip maddelerde daha büyüktür. Bu durum Şekil 1.6. ile verilebilir. (Karpuz, 2006).



**Şekil 1.6.** (a) Sert mıknatıslık özelliklerine sahip malzemenin (b) Yumuşak mıknatıslık özelliklerine sahip malzemenin histeresiz eğrisi (Göktaş, 2007).

### 1.1.3. Manyetik Domeinler

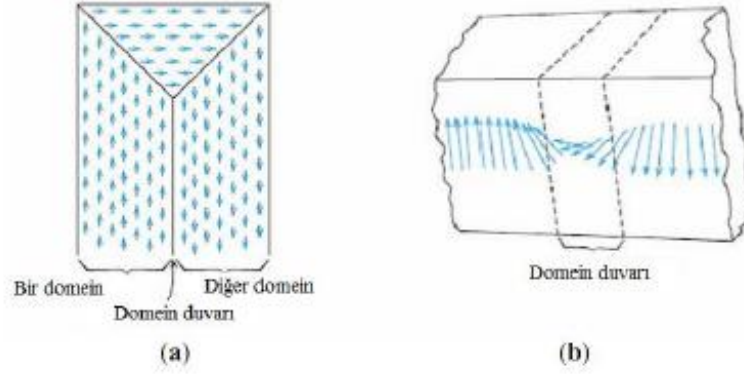
Manyetik domeinler kristal yapıda manyetizasyonun tek yönlü olduğu bölgelerdir. Domein oluşturan madde, toplam enerji seviyesini malzemenin kenarlarındaki manyetik kutuplar tarafından oluşturulan manyetik alan çizgilerinin birbirine yaklaşmasını sağlayarak düşürmüştür (Dunn, 2006).

Eğer bir domein çok fazla sayıda molekül taşıyorsa, kararsız hale gelir ve birbirine zıt yöneline sahip iki domeine ayrılarak daha kararlı bir hale geçer. Mıknatıslanmış bir ferromanyetik maddenin sıcaklığı Curie sıcaklığının üzerine çıkarılırsa, manyetik domeinler düzenini kaybederek maddenin manyetik özelliklerin azalmasına yol açar. Madde soğutulduğunda ise domein yapısı önceki haline geri döner (Das, 2010). Şekil 1.7. (a)'da görüldüğü gibi manyetik alanda depolanmış olan manyetostatik enerji iki domeine ayrılmasıyla azalmakta, daha fazla domeinlerin oluşumuyla daha da azalmaktadır.



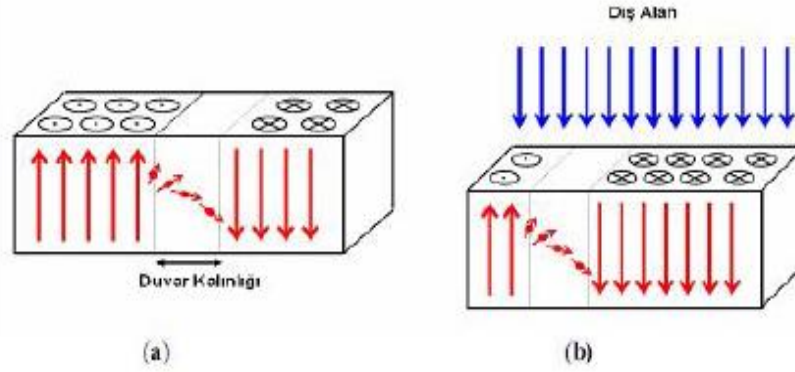
### 1.1.4. Domein Duvarı

Domeinlerin hacimleri yaklaşık olarak  $10^{-12} - 10^{-8} \text{ m}^3$  olup, her bir domein  $10^{17} - 10^{21}$  civarında atom içermektedir. Farklı yönelimlere sahip olan domeinlerin arasındaki sınırlara domein duvarları denir. Şekil 1.9.'da domein duvarları görülmektedir.



Şekil 1.9. (a) Domeinler (b) domein duvarı (Çöktüren, 2008).

Domein duvarları enerji yüklüdür ve bir dış alanla hareket ederler. Şekil 1.10.'de dış alan etkisi altındaki domein duvarının davranışı görülmektedir.

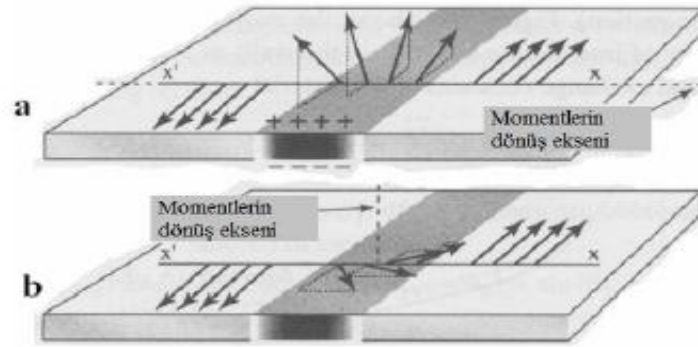


Şekil 1.10. Domein duvarı (a) dış manyetik alan yokken (b) bir dış manyetik alan uygulandığında (Çöktüren, 2008)

Domein duvarlarını açıklamak için genelde iki model kullanılmaktadır. Bunlar Bloch ve Neel domein duvarı modelleridir. Katı malzeme gibi ideal bir sistemde iki domein Bloch duvarı ile ayrılır. Burada manyetik momentler domein duvarının kalınlık düzlemine dik yönde dönerler. Ancak birçok malzeme ideal değildir.

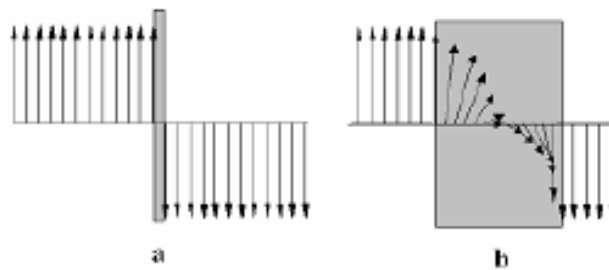
Bu tez çalışmasında incelenen filmler gibi birçok manyetik malzeme de ince film şeklindedir. Malzemenin boyutları domein duvarı üzerinde etkilidir. Çok ince filmlerde malzeme sadece iki boyutlu olarak kabul edilebilir. Böyle bir manyetik

malzemede Bloch duvarının oluşması için momentlerin malzeme yüzeyinde kutup bölgelerinde dönmesi gerekir. Dipolar etkiden dolayı bu olay oldukça fazla enerji harcanmasına yol açar. Eğer momentler manyetik duvarın kalınlık düzlemine paralel şekilde dönerlerse bu enerji harcamasının önüne geçilmiş olur. Momentlerin bu şekilde döndüğü domein duvarı Neel duvarı olarak bilinir. Neel duvarı genelde ince film ve çok katmanlı malzemelerde görülür. Film kalınlığı  $10^{-6}$  cm'den büyükse Bloch duvarı enerji açısından tercih edilebilir. Şekil 1.11'de Bloch ve Neel tipi domain duvarları görülmektedir.



Şekil 1.11. (a) Bloch (b) Neel tipi domein duvarı (Dunn, 2006).

İki domeini ayıran domein duvarı değiş-tokuş enerjisi ile anizotropi enerjisinin arasındaki uyumun bir sonucu olarak ortaya çıkan bir kalınlığa sahiptir. Bu enerji uyumunun oluşması değiş-tokuş ve anizotropi enerjilerinin birbirine zıt doğasından dolayı kaçınılmazdır. Şekil 1.12'de değiş-tokuş ve anizotropi enerjileri arasındaki bağlantı gösterilmektedir.



Şekil 1.12. Domein duvarı türüne göre (a) yüksek değiş-tokuş, düşük anizotropi (b) düşük değiş-tokuş, yüksek anizotropi durumunun oluşumu (Dunn, 2006).

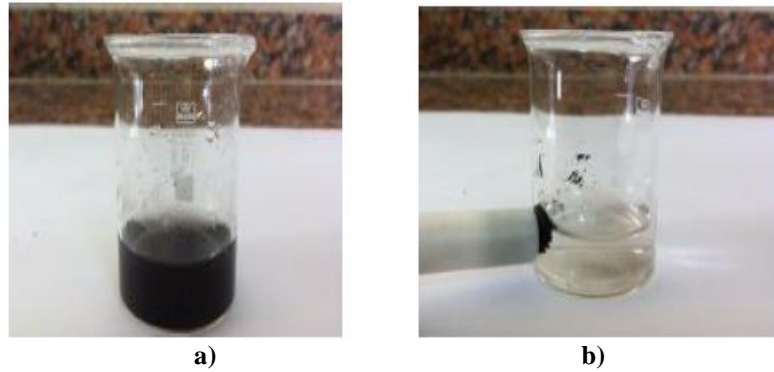
Eğer domein duvarı olabilecek en kısa büyüklükte oluşursa, hiçbir manyetik moment kolay eksenden döndürülmediğinden anizotropi enerjisinin tüketimi minimum olur ancak bu durum momentlerin tamamen zıt yönlü yöneliminden dolayı değiş-tokuş

enerjisinin oldukça fazla olmasına yol açar. Bununla birlikte değiş-tokuş enerjisi manyetik momentlerin uzun bir mesafe boyunca yavaşça dönüşünü tercih eder. Bu durumda daha fazla sayıda manyetik momentin kolay eksenden dönüşünü gerektirdiğinden harcanan anizotropi enerjisinin fazla olmasına yol açar.

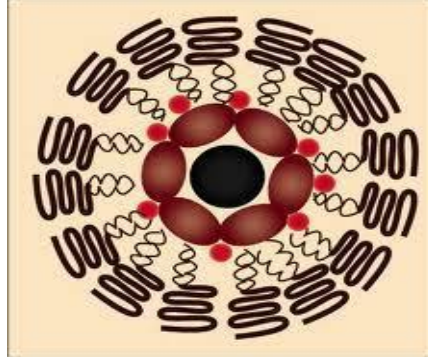
## 1.2. Manyetik Nanopartiküller

### 1.2.1. Demiroksit Nanopartiküller

Son yıllarda nanoteknoloji alanında meydana gelen gelişmeler, nanopartiküllerin sentezlenmesine, karakterizasyonuna, fonksiyonel hale getirilmesine ve farklı alanlardaki uygulamalarda kullanılmasına olanak vermektedir (Moghimi, 2001; Panyam, 2003). Kuantum etkileri ve büyük yüzey alanından dolayı manyetik partiküllerin nano boyutta, manyetik özellikleri değişmekte ve süperparamanyetik karakter kazanmaktadır. Bunun nedeni her bir manyetik partikülün kendi başına bir manyetik birim oluşturmasıdır (Goya, 2003). Şekil 1.13 de  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin magnetik alana maruz bırakılmadan önceki hali ve Şekil 1.14 de magnet yaklaştırılmasıyla meydana gelen değişim gösterilmektedir.



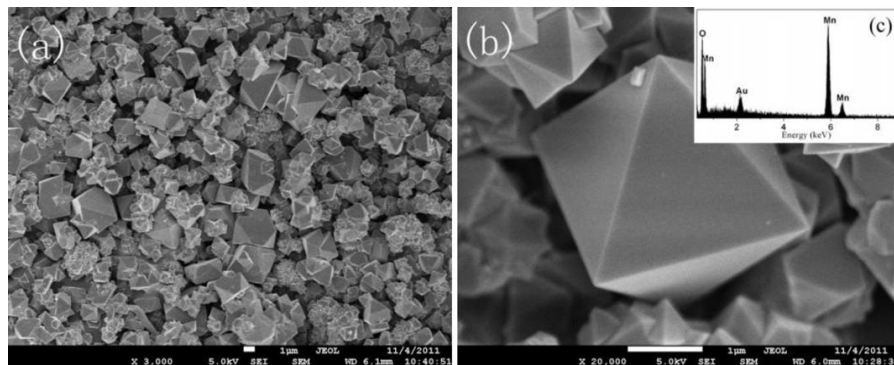
Şekil 1.13.  $Fe_3O_4$  Nano partiküller a) Serbest halde b) Magnet yaklaştırıldığında



Şekil 1.14. Nano boyutta  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Sakallıoğlu, 2013).

### 1.2.2. Manganez Oksit Nanopartiküller

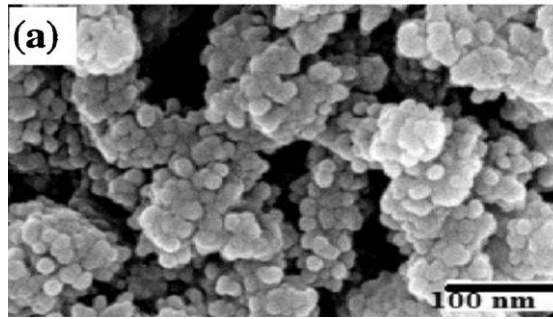
Manganez oksitler manyetik depolama aygıtları, ses optik ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle kapasitör malzemesi olarak potansiyel uygulamalar incelenmiştir.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  düşük maliyet, iyi özgül kapasite, çevresel uyumluluk nedeniyle en cazip malzemelerden biri olarak kabul edilmiştir. Nanopartiküllerin hazırlanması için çeşitli yöntemler, sol-jel işlemi, ısı ayrışımına, birlikte çökeltme, mikrodalga sentezi ve hidrotermal işlemi, nano / mikro vb kullanılmıştır, Ancak, tek fazlı manganez oksit nanopartikülü hazırlanması için manganezin çok değerlikli iyonları kullanılır. Son çalışmalar inorganik maddelerin birçoğu temelde boyut, şekil ve kristallerin yapısı gibi güçlü fiziksel özellikleri olduğu gösterilmiştir. Güçlü manyetik özelliğe sahip oktahedral yapıdaki  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri hazırlamak için bir basit ve kontrol hidrotermal yöntem kullanılır. Bu yöntemle sentezlenen  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri mıknatıslanma ölçüm oda sıcaklığında paramanyetik davranışları tipik özelliği gösterir. Dahası, elde edilen  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  düşük sıcaklıkta ferrimanyetik davranışı sergiler (Li ve ark., 2009). Şekil 1.15 de nanopartiküllere ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 1.15 a)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin genel Sem görüntüsü b) oktahedral yapıdaki  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanopartikülü Sem görüntüsü c) EDS spektrumu (Li ve ark., 2009)

### 1.2.3. Nikel Ferrit Nanopartikülü

Manyetik nanomalzemelerin çoğu belli bir sonlu sıcaklığının altında nanopartiküller süperparamanyetik engelleme göstermiştir. Bu davranış partiküllerin süperparamanyetik özellikleri arası etkileşimin ve yüzey morfolojisi ile ilgili zaman etki alanı sorunu olduğuna inanılmaktadır. Magnetometri (DC mıknatıslanma, AC duyarlılık) ve Mossbauer spektroskopisi: Manyetik nanopartiküller Spinel ferritler arasında, nikel ferrit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), tüm  $\text{Ni}^{2+}$  iyonları eşit A ve B siteler arasında dağıtılır B siteleri ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları olan bir ters spinel yapıya sahiptir. Çekirdek-kabuk (core-shell) modeli manyetik (ferrit)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartiküllerini özelliklerini açıklamaktadır. Bu çekirdek-kabuk dönüş yapısının kavramı nanoparçacık manyetizması için daha iyi bir açıklama olabileceği görülmüştür. Yüksek elektromanyetik performansı, mükemmel kimyasal kararlılık ve mekanik sertlik, yüksek koersiviteli, kimyasal bir kompozisyonu, tanecik boyutu ve şekli üretim işlemlerinde kontrol edilebilir mikro özellikleri ile manyetik çalışmalarda tercih edilmektedir.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartikülünün Sem görüntüsü Şekil 1.16 görülmektedir.



Şekil 1.16.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopartikülü Sem görüntüsü

### 1.3. İyonik Sıvılar

Günümüzde teknolojinin hızlı gelişmesi çok büyük çevre kirliliklerine yol açmıştır. Hem endüstri hem de akademik çevreler, çevreyi daha az kirleten yöntemleri bulmaya yönelmişlerdir (Zhao ve ark., 2007).

Kimyasal reaksiyonlar genellikle çözücü içinde gerçekleşir. Çözgen kullanılmadan yapılan reaksiyonlar oldukça sınırlı sayıdadır. Her sıvı çözücü olarak kullanılmasına rağmen, sıvılardan bazıları genel olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte hem endüstri hem de akademik çalışmalarda yeşil teknolojiye geçiş giderek

daha fazla önem kazanmaktadır. 1990'lı yılların başında Trost ve Sheldon atom ekonomisi ve çevreci yaklaşım görüşleri ile kimyaya yeni kavramlar getirmişlerdir. Organik sentezlerde strateji, atık ürünleri en aza indirmek veya mümkünse yok etmektir. Bu sorun organik tepkimelerde daha fazla katalizör kullanmayı zorunlu hale getirmiştir. Organik tepkimelerde kirliliğe neden olan çözücülere alternatif çözücüler geliştirme çalışmaları daha fazla önem kazanmaktadır. Bundan dolayı son yıllarda bir çözen sistemi ilgi odağı haline gelmiştir (Gabriel ve ark., 1988).

Çevreye daha az zarar veren daha çevre dostu ürünlerle değiştirmek, Yeşil Kimya'nın konusu olmuştur (Zhao ve ark., 2010).

Yeşil kimyanın on iki kuralı (Anastas ve ark,1998 );

1. *Atık Önleme:* Atık oluşumunu önlemek ya da temizlenecek atık bırakmamak için kimyasal sentezler tasarlamak.

2. *Daha Güvenli Kimyasallar ve Ürünler Tasarlamak:* Zehirli olmayan veya çok az zehirli ve tamamen etkin olan kimyasal ürünler tasarlamak.

3. *Daha Az Zararlı Kimyasal Sentezler Tasarlamak:* Çevreye ve insan sağlığına zararı bulunmayan maddeler kullanılacak ve oluşturacak sentezler tasarlamak.

4. *Yenilenebilir Hammaddeler Sentezlemek:* Tükenebilir kaynaklar yerine yenilenebilir kaynaklar kullanmak.

5. *Stokiyometrik Reaktifler Yerine Katalizör Kullanmak:* Katalitik reaksiyonlar kullanarak atıkları en aza indirmek. Katalizörler küçük miktarlarda kullanılmaktadırlar ve tek bir tepkimede birçok defa kullanılabilirler. Bunlar, aşırı miktarlarda ve sadece birkez kullanılan stokiyometrik reaktiflere tercih edilirler.

6. *Kimyasal Türevlerden Kaçınmak:* Eğer mümkünse engelleyici veya koruyucu grupların kullanımından veya geçici düzenlemelerden kaçınmak.

7. *Atom Ekonomisini En Yüksek Yapmak:* Mümkünse çok az atık atomla, son ürünün başlangıç maddesinin en yüksek oranını içerdiği sentezler tasarlamak.

8. *Daha Güvenli Çözücüler ve Tepkime Koşulları Kullanmak:* Çözücü, ayırma gereçleri veya diğer yardımcı kimyasalların kullanımından kaçınmak. Eğer bunlar gerekli ise tehlikesiz kimyasallar kullanmak.

9. *Enerji Etkinliğini Arttırmak:* Kimyasal tepkimeleri mümkün olduğunda ortam sıcaklığı ve basıncında gerçekleştirmek.

10. *Kullanımdan Sonra Yıkıma Uğrayabilecek Kimyasallar ve Ürünler Tasarlamak:* Kullanımından sonra daha az zararlı maddelere yıkılabilecek ve böylece çevrede toplanmayacak kimyasal ürünler tasarlamak.

11. *Kirliliği Önlemek İçin Gerçek Zamanlı Analiz Etmek*: Sentez esnasında yan ürünlerin oluşumunu en aza indirmek veya ortadan kaldırmak için işlem içinde gerçek zamanlı görüntüleme içermek.

12. *Kaza Potansiyelini En Aza İndirmek*: Patlama, yangın ve çevreye yayılma gibi kimyasal kaza potansiyelini en aza indirmek için kimyasallar ve bunların formlarını (katı, sıvı veya gaz) tasarlamak.

Yeni kimyasal işlemlerin her zaman bu on iki kuralı yerine getirmesi beklenmemektedir. Fakat bu liste bir işlemin diğerine göre daha 'yeşil' olup olmadığı konusunda kabaca bir fikir sağlamaktadır (Poliakoff ve ark., 2007).

Çözücü bazında bakıldığında, tonlarca çözücünün bir işlemde kullanıldığını görebilmekteyiz. Çözücülerin işlemlerde kullanılırken o ortamda bulunan kişilerin çözücü buharlarını soluması kaçınılmazdır. Çözücülerin uçucu olmalarının yanında zehirli olmaları onların kullanılmalılarının ne kadar sakıncalı olduğunu göstermektedir (Zhao ve ark., 2007).

Yeni kimyasallar üretilirken atık miktarının azaltılmasında ilginç ve yaygın olarak kullanılan kullanılma ihtimali olan uygulamalardan biri homojen ve heterojen katalizörlerin kullanılması olmuştur. Bunun yanı sıra çevre dostu çözücülerin kullanılması önemli bir seçenek oluşturmakta ve özellikle suyun kimyasal reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılması aktif bir araştırma alanı oluşturmaktadır (Breslow, 1991).

Çözücüler sadece reaktiflerin bir araya gelerek tepkimeye girmelerini sağlamaz, aynı zamanda organik tepkimeyi yönlendirir ve dolayısıyla sentezin başarısını da belirler (Reichardt, 1990). Çözücülerin kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkisi genellikle geçiş hali teorisiyle açıklanır.

Bu teoriye göre reaktifler ve geçiş ürünleri arasında yarı denge durumu söz konusudur. Reaksiyon hızı Gibbs aktivasyon enerjisi ile açıklanır ve bu enerji reaktiflerin Gibbs enerjisi ile geçiş ürünün Gibbs enerjisi arasındaki farka eşittir. Çözücülerin tepkime sistemi üzerindeki etkileri çeşitli yollarla olur. Örneğin indüklenmiş dipol-dipol, hidrojen bağı ve solvofobik etkileşimler gibi (Breslow, 1991).

Kullanılacak en iyi yöntem hiçbir çözücünün yer almadığı yöntemdir. Kimyacılar çözücülerini genelde tepkime ortamı olarak ve ayırma/saflaştırma işlemlerinde kullanırlar. Tepkimelerin ve kimyasal işlemlerin kalite ve uygunluğu büyük oranda kullanılan çözücülere bağlıdır. Tepkimelerde ve diğer alanlarda kullanılan çözücülerin çevreye ve insan sağlığına olan etkileri dolayısıyla bilim adamlarının

bunların kullanımını konusundaki dikkatleri gün geçtikçe artmaktadır. Çözücü seçiminde bunların çevre ve insan sağlığı üzerine olabilecek etkileri göz önünde bulundurulmalıdır. Dünya çapında her yıl beş milyon ton kadar ve beş milyar dolar değerinde çözücü kullanıldığı tahmin edilmektedir (Koldaş, 2010).

Yeşil kimyanın beşinci ilkesine göre çözücü, ayırma maddeleri, vs. gibi yardımcı kimyasalların kullanımını mümkün olduğunda elimine edilmeli veya kullanıldığında zararları en aza indirilmelidir (Anastas ve ark., 1998). Çözücü kullanımında ayrıca şu hususlar göz önünde bulundurulmalıdır;

- Mümkün olan en az absorpsiyona sahip olmalı
- Zararlı etkileri anlaşılmalı
- Doğadaki ömrü hakkında bilgi sahibi olunmalı (Anastas ve ark., 1998).

Tüm bu etkiler geleneksel petrokimyasal çözücüler yerine kullanılabilen alternatif aranması ihtiyacını doğurmuştur. Bu konuda en fazla araştırılan ve kullanılan çözücüler;

- i. İyonik sıvılar
- ii. Florlu çözücüler
- iii. Süperkritik akışkanlar

Pillerde elektrolit olarak kullanımı araştırılan ve daha sonra kimyasal reaksiyonlarda çözücü ortamı olarak denemeye başlanan erime noktası 100 °C veya bu derecenin altında sıvı olan tuzlar bulunmuştur. Bu tuzların, yağ, protein, plastik gibi çok çeşitli maddeleri çözmelerinin yanında polar organik ve aromatik çözücülerin çözdüğü birçok metal katalizörlerini de çözmeleri, onların birçok reaksiyonda kullanılmasını kaçınılmaz kılmıştır. Çok düşük buhar basınçlarına sahip olmaları onların çözücü olarak kullanımını da arttırmıştır (Marsh ve ark., 2002).

Tamamen iyonlardan meydana gelen bileşikler iyonik sıvı olarak adlandırılır. NaCl (e.n.: 801 °C), KCl (e.n.: 770 °C), MgCl<sub>2</sub> (e.n.: 714 °C) gibi yüksek sıcaklıklarda eriyerek sıvı oluşturan tuzlarda, 100 °C'nin altında eriyerek sıvı oluşturan hatta oda sıcaklığında bile sıvı olan tuzlarda iyonik sıvı tanımına uymaktadır. Bu iki grup arasındaki esas farkın sadece sıcaklık olmadığı aynı zamanda erime noktası 500 °C üzerinde olan tuzların viskoz ve korozif, oda sıcaklığında sıvı olan tuzların, - 96 °C'ye kadar düşük sıcaklıklarda akıcı, antikorozif ve düşük viskoziteye sahip olduğu da bilinmektedir (Seddon, 1997).

Günümüzde genelde iyonik sıvı terimi, 100 °C'nin altında eriyen tuzlar için kullanılmaktadır. Tuzun erime noktası oda sıcaklığın altında ise bu tuzlar oda sıcaklığında iyonik sıvı olarak adlandırılır (Welton, 1999).

İyonik sıvılar, göreceli olarak büyük organik katyonların, organik veya inorganik anyonlar ile zayıfça birbirlerine bağlanmalarından meydana gelen tuzlardır. Bu tuzları oluşturan organik katyonlar, genelde 1-alkil-3-alkilimidazolyum veya 1-alkilpiridinyum, anyonlar ise hekzaflorofosfat ( $\text{PF}_6^-$ ), tetrafloroborat ( $\text{BF}_4^-$ ), kloroaluminat ( $\text{AlCl}_4^-$ ), klorür ( $\text{Cl}^-$ ), bromür ( $\text{Br}^-$ ) gibi anorganik veya bis(triflorometilsülfonyl)imid ( $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ), asetat ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), trifloroasetat ( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ) gibi organik anyonlardır.

Araştırmacılar sıvı olan tuzları tarif etmek için değişik isimler kullanmışlardır. Bunlara örnek verecek olursak; kaynaşmış tuzlar, oda sıcaklığında iyonik sıvılar, susuz iyonik sıvılar, dizayn edilebilir çözücüler, erimiş tuzlar, sıvı organik tuzlar (Welton, 1999), oda sıcaklığında erimiş tuzlar, düşük sıcaklıkta erimiş tuzlar ve iyonik sıvılardır (Wilkes, 2002).

İyonik sıvıların bazı fiziksel özellikleri onları sentez çalışmalarında önemli yere getirmiştir. Bunlar:

- İyonik sıvılar hem organik hem de inorganik birçok bileşiği çözebilme yeteneğine sahiptir ve farklı türlerin aynı fazda bulunmalarını sağlamaktadır.
- İyonik sıvılar zayıf koordinasyonlu türleri çözerek, koordinasyon yapamayan çözümlere göre daha yüksek polarite sergilemektedir.
- İyonik sıvılar birçok organik çözümlerle karışım oluşturabilmekte ve susuz ikili faz sistemlerine alternatif olmaktadır. Hidrofobik iyonik sıvılar su ile karışmayan polar sistemler içinde kullanılmaktadır.
- İyonik sıvılar uçucu olmadıklarından yüksek vakum sistemlerinde meydana gelebilecek birçok problemi elemine eder (Guerfi ve ark., 2010).

### 1.3.1. İyonik Sıvıların Yapısı ve Çeşitliliği

İyonik sıvılar çevresel koşullar altında saf hallerinde sıvı halde bulunan tuzlar için kullanılan bir terimdir (Wilkes ve ark., 1992; Seddon, 1998). İlk su dengeli iyonik sıvı, 1992 yılında geliştirilmiştir ve [1-etil-3-metilimidazolyum]<sup>+</sup> [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 'ten ve [1-etil-3-metilimidazolyum]<sup>+</sup> [MeCO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 'den oluşmaktadır (Smiglak ve ark., 2006).

Birleştirilerek bir iyonik sıvı oluşturabilecek katyonların ve anyonların çeşitliliği sonsuzdur. Bu sınıflar katyon temelli olarak imidazolyum, kuaterner (dörtlü) amonyum, piridinyum veya tetraalkil fosfonyum içermektedirler (Seddon, 1998).

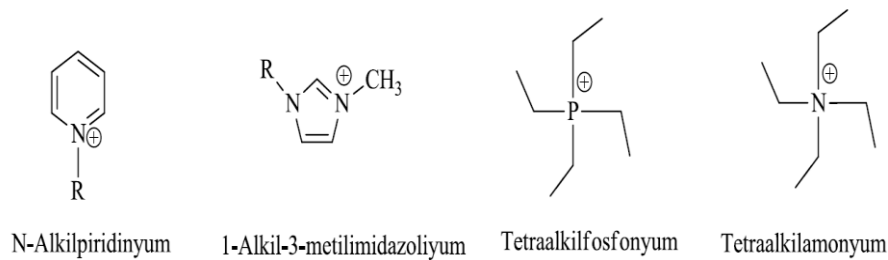
İyonik sıvıların en önemli özellikleri arasında ölçülemeyecek derecede düşük buhar basınçları, yanmazlık, termal kararlılık, geniş sıvı aralığı ve farklı maddeleri çözebilmeleri yer almaktadır. Geleneksel organik çözücülerde olduğu gibi kimyasal reaksiyonların çoğu, Diels-Alder reaksiyonları ve Friedel-Craft reaksiyonları gibi reaksiyonlar, iyonik sıvılar içerisinde gerçekleşebilmektedir. Son zamanlarda, iyonik sıvıların, biyokatalizör için çok yararlı olduğunu gösteren birçok çalışma mevcuttur. İyonik sıvıların bir diğer önemli özelliği ise, su ve organik çözücülerle, anyon seçimi ve katyon üzerindeki yan zincir uzunluklarının ayarlanabilmesi ile uyum içindedir. Ayrıca ligand, asit veya bazlarla fonksiyon kazanmakta ve kararlı karbenlerin hazırlanmasında gösterge tuzlar olarak kullanılmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle iyonik sıvılar, organik kimya, elektrokimya, kataliz, fizikokimya ve mühendislik gibi çoğu alanda büyük dikkat çekmektedir. İmidazolyum iyonik sıvıları içinde farklı türlerin çözünürlüğü, genel olarak polariteye ve hidrojen bağlanma yeteneğine bağlıdır. Basit alifatik bileşikler iyonik sıvılarda çok az çözünürler, aksine olefinler her nasılsa büyük oranda çözünmekte ve aldehitler tamamen karışmaya uygundur. Bu durum, bir fazlı katalizlerde hidrojenasyon ve hidrokarbonilasyon prosesi gibi ürünlerin ve reaktan olmayan maddelerin kolayca ayrılmasında kullanılabilir. Gaz çözünürlüğü de aynı şekilde açıklanabilir. Bununla birlikte karbondioksit gazı istisnai olarak çoğu iyonik sıvıda çözünebilmektedir. Karbonmonoksit ve hidrojen ise çok az çözünebilmektedir (Anonim, 2012).

### 1.3.1.1. Basit iyonik sıvılar

İyonik sıvıların ilk örneği, 1914 yılında sentezlenen, erime noktası  $12 \text{ }^{\circ}\text{C}$  olan etil amonyum nitrat  $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$  bileşiğidir (Walden, 1914). Chum ve ark.'nın (Chum ve ark. 1975) N-alkilpiridinyum klorür ve  $\text{AlCl}_3$  bileşiğinden, J.S.Wilkes ve ark.'nın (Wilkes ve ark., 1983). 1,3-dialkilimidazolyum klorür ve  $\text{AlCl}_3$  bileşiğinden iyonik sıvı elde etmelerine kadar iyonik sıvılar pek önemsenmedi. Bu iki iyonik sıvının tatmin edici özelliklerinden dolayı bu alanda hızlı bir ilerleme kaydedildi. İyonik sıvıların organik sentezlerde yoğun olarak kullanılmaya başlanması ise son 15 yıl içerisinde olmuştur. Son zamanlarda ise organik sentezlerde çözügen ve katalizör olarak kullanılması artan bir

ilgi ile araştırılmaktadır, ayrıca havaya ve neme karşı dayanıklı iyonik sıvıların geliştirilmesi iyonik sıvı kimyasına yeni gelişme sağlayacaktır.

İyonik tuzların ilk örneği kabul edilen etilamonyum nitrat  $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$  basit tuzlara da örnektir. İyonik sıvıları sentezlemek için çok fazla sayıda farklı anyon ve katyon kombinasyonu vardır. En yaygın olarak kullanılan katyonlar, Şekil 1.17.' de görüldüğü gibi, N-alkil-piridinyum, 1-alkil-3 metilimidazoliyum, tetraalkilfosfonyum, tetraalkilamonyum'dur.



Şekil 1.17. İyonik Likitlerin molekül formülü

Araştırmaların çoğu 1,3-dialkilimidazoliyum katyonuna temellenmiş olup 1-etil-3-metilimidazoliyum, 1-butil-3- metilimidazoliyum katyonları öne çıkar. Anyon olarak en yaygın kullanılanlar poliatomik türlerdir(Anonim,2012).

Birçok iyonik sıvı özel sentetik problemlerin çözümü için geliştirilmiştir. Yani katyon veya anyonun yapısı değiştirilerek çok farklı özelliklere sahip bileşikler elde edilebilir. İyonik sıvıların bu özelliğinden dolayı bunlara “Tasarlanabilir (Dizayn edilebilir)” çözücüler de denir. Kabaca bir tahmin yapacak olursak bu şekilde milyonlarca anyon ve katyonun kombinasyonu tasarlanabilir. Erime noktası, viskozite, yoğunluk, çözünürlük, polarite, hidrofobiklik ve kimyasal ilgi gibi özellikler iyonların yapılarında yapılan basit değişiklikler ile değiştirilebilir. Örneğin, 1-alkil-3-metilimidazoliyum katyonu değişik anyonlar ile iyonik sıvı oluşturmaktadır. Bu katyonun,  $\text{AlCl}_3$  ile karıştırılması ile elde edilen iyonik sıvı aşırı suya duyarlıdır. Ayrıca,  $\text{PF}_6^-$  anyonuna sahip olduğunda su ile karışmazken  $\text{BF}_4^-$  anyonuna sahip olduğunda ise su ile karışır. Burada anyon seçimi iyonik sıvının polarite değişimine yol açmaktadır. Anyon çapının büyümesi, negatif yükün daha büyük bir alana yayılması ve polaritenin azalması demektir (Restolho, 2009). 1-alkil-3-metilimidazoliyum tuzlarının viskozitesi, anyonun doğasına bağlı olarak ve dallı alkil zinciri kullanarak azaltılır. Katyonda yapılan değişikliklerde iyonik sıvıların özelliklerinde değişiklikler yapar. 1-alkil-3-

metilimidazoliyum hekzaflorofosfat bileşiği ele alındığında 1-pozisyonundaki alkil zincirinin artması erime noktasını azaltırken, alkil zinciri üzerindeki dallanma ise arttırır. Ayrıca alkil zincirinin uzunluğu dört karbondan altı veya sekiz karbona çıktığında iyonik sıvının hidrofobikliği (lipofilliği artar) ve viskozitesi artar fakat yoğunluk, suyla karışabilirlik ve yüzey gerilim düşer. Zincir uzunluğu 12 karbonu aştığı zaman ise sıvı kristalin faz oluşur (Anonim, 2012).

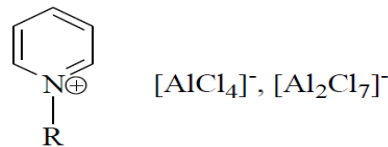
Genel olarak bakıldığında anyonlarından dolayı bazı iyonik sıvılar her yerde kullanılamamaktadır. Örneğin, halojen içeren iyonik sıvılar koroziftir ve bu yüzden endüstriyel kullanımlara çok uygun değildir. Hekzaflorofosfat anyonu içeren iyonik sıvılar su varlığında ve yüksek sıcaklıklarda HF vermek için bozunabilirler. Bis(triflorometilsulfonyl)imid içeren iyonik sıvılar düşük viskoziteye sahiptirler fakat korozif ve parçalanma gibi problemler içermez. Ayrıca aromatik bileşiklerin ekstraksiyonunda, seçicilik ve aromatik bileşiklerin çözücü içindeki dağılım oranları açısından genel olarak kullanılan sulfolandan daha iyidirler. Fakat bu iyonik sıvıların pahalı olmaları onların büyük miktarlarda kullanılmalarını engeller. Alkil sülfat anyonu içeren iyonik sıvılar daha ucuzdur, viskoziteleri düşüktür, suyla parçalanmaya karşı dirençlidir ve diğer iyonik sıvılardan daha çevre dostudur. Fakat termal kararlılığı daha düşüktür (Cassir, 1999).

Basit iyonik sıvıların birçoğu hem havaya hem de neme karşı kararlıdır ve hatta bazıları hidrofobiktir. Bu iyonik sıvılar, halojenoaluminat (III) iyonik sıvılar gibi kolayca hidroliz olmamalarına rağmen birçok amonyum ve imidazoliziyum tuzları hidroskopiktir ve kullanmak için kaplarının ağzı açıldığında bile nem çekerler. Bu problemin derecesi iyonik sıvının nerede kullanılacağına bağlıdır. Örneğin, katalizör olarak kullanılan iyonik sıvılar reaksiyon ortamında bulunan en küçük su miktarlarında bile deaktive olurlar. Her şeye rağmen bu iyonik sıvılar halojenoalüminat(III) sistemlerinden çok daha kolay kullanılırlar ve araştırmacılar için yeni kapılar açarlar (Anonim, 2012).

### **1.3.1.2. İkili iyonik sıvılar**

Halojeno ve alkilhalojenoaluminat(III) iyonik sıvılar, iyonik sıvıların gelişimine yol açan oda sıcaklığında sıvı olan ve en çok çalışılan iyonik sıvılar arasındadırlar. Fakat suya ve neme karşı hassas olmaları onların kullanımlarını zorlaştırmaktadır. Bu sınıf iyonik sıvıların, ilk üyesi 1-alkilpiridinyum bromürün  $AlCl_3$  ile karıştırılmasından

elde edilmiştir. Bu bileşikte  $X(\text{AlCl}_3) = 0,66$ 'dır. Fakat diğer oranlarda bu karışımlar oda sıcaklığında katıdırlar. 1-etil-3-metilimidazoliyum klorürün ( $[\text{emim}]\text{Cl}$ ),  $\text{AlCl}_3$  ile olan karışımlarının sıvı olması imidazoliyum tuzlarının daha fazla çalışılmasına neden olmuştur. (Şekil 1.18.) Kloroaluminat sistemlerine ilaveten,  $[\text{emim}]\text{Br}-\text{AlBr}_3$  iyonik sıvılarda hazırlanmıştır. Çok sık olarak 1-butil-3-metilimidazoliyum( $[\text{bmim}]^+$ ) tuzları kullanılmıştır.



N-Alkilpiridinyum kloroaluminat

Şekil 1.18. N-Alkilpiridinyum Kloroaluminat'ın formülü

Reaksiyonda kullanılan  $\text{AlCl}_3$ 'ün mol oranlarının değişmesine göre iyonik sıvıların özellikleri de değişmektedir. Bu yüzden iyonik sıvılar isimlendirirken sonuna  $\text{AlCl}_3$ 'ün mol oranları parantez içinde gösterilir. Örneğin;  $[\text{emim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$  ( $X= 0,67$ ) dediğimiz zaman burada iyonik sıvı elde edilirken kullanılan  $\text{AlCl}_3$ 'ün mol oranının 0,67 olduğu anlaşılır.

Asidik iyonik sıvılar güçlü Levis asitleridir. Friedel-Crafts gibi reaksiyonlarda kullanılan  $\text{AlCl}_3$ 'ün birçok çözücüde zayıf çözünmesi, bu katalizörün reaksiyonlarda kullanılmasını zorlaştırmaktadır. Bu reaksiyonlarda iyonik sıvılar kullanıldığında bu gibi problemler yaşanmamaktadır. Aslında iyonik sıvıların kendileri kerogeni (yosunlarda ve birçok odunsu maddelerde bulunan ve birçok çözücüde çözünmeyen organik madde karışımı) ve birçok polimeri çözebilen güçlü bir çözücüdür.

Kloroalüminat(III) iyonik sıvılar birçok reaksiyonda mükemmel katalizör ve çözücü olarak kullanılmaktadır. Bu iyonik sıvıların neme karşı aşırı duyarlı olmaları onların daima ya vakum altında veya inert bir ortamda kullanılmasını gerektirmektedir. Bu iyonik sıvılar birçok maddeyi çözdüklerinden reaksiyonda kullanılacak aletlerin seçilmesinde dikkatli davranmak gerekir. Cama bir etkisi olmadığından güvenli bir şekilde cam kaplar kullanılabilir. Neme duyarlı olduklarından cam kapların temiz ve kuru olması gerekir.

Halojenoaluminat(III) iyonik sıvıların zehirlilik etkisi az bilinir. Farelerin derileri üzerine bazik  $[\text{emim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$  iyonik sıvının etkilerini araştıran bir çalışmada önemli deri tahrişlerinin gerçekleştiğini ve ciddi durumlarda ülser de sebebiyet verdiği bulunmuştur. Toksik maddenin derinin üst tabakasından girişi  $\text{AlCl}_3$  olarak düşünülür

ve deri altındaki hücrelere de zarar verdiği gözlenir. Deri ile temas eden yerin derhal su ile yıkanması zararı azaltır. Ayrıca bu tip iyonik sıvılar su ile temas ettiklerinde toksik ve tahriş edici bir gaz olan HCl gazı ürettiği gözlenmiştir.

### 1.3.2. İyonik Sıvıların Özellikleri

İyonik sıvıların çok farklı türevleri ve geniş uygulama alanları nedeniyle fiziksel ve kimyasal özelliklerini genellemek zordur fakat en belirgin özellikleri aşağıdaki maddelerde sıralanmıştır.

- *Erime Noktası:* tuzların erime ve kaynama noktaları moleküler arası bağların kuvvetine bağlıdır. Sıvıların erime ve kaynama noktaları ise genellikle güçlü london kuvvetleri ve ya hidrojen bağlarıyla yorumlanabilir. İyonik sıvılarda katyonun asimetrik özelliğinin fazla olması örgü enerjisini azaltıcı yönde etki yapmaktadır. Bu sebeple erime noktası diğer tuzlara göre oldukça düşüktür (Chiappe ve ark., 2009).

- *Buhar Basıncı:* İyonik sıvıların buhar basıncı çok düşüktür ve bu sebeple kaynama noktaları oldukça yüksektir (Smiglak ve ark., 2006).

- *Alevlenebilirlik:* İyonik sıvıların yüksek sıcaklıkta alevlenmeme ve buharlaşmamaları temel özellikleridir. Alevlenmemelerinin temel nedeni de buhar basınçlarının çok düşük olmasıdır. Fakat tüm organik bileşikler gibi iyonik sıvılar da yanıcıdır (Schneider ve ark., 2008).

- *Yoğunluk:* İyonik sıvıların yoğunluğu genellikle hem sudan, hem de klasik organik çözücülerden daha yüksektir. Katyon ve anyondaki alkil zincirin uzunluğuna bağlı olarak değişir. Huddleston ve arkadaşları katyonda alkil zincir uzunluğunun azalmasıyla ve anyonun molekül ağırlığının artmasıyla iyonik sıvının yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir (Gale, 1979).

- *Termal Kararlılık:* İyonik sıvıları yüksek termal kararlılığa sahiptirler. Fakat düşük sıcaklıkta bozulan iyonik sıvılarda mevcuttur. Mesela; Azot içeren iyonik sıvıların termal kararlılığı fosfor içeren iyonik sıvılara göre daha iyidir (Liu ve ark., 2004).

- *Polarite:* İyonik sıvılar genellikle polar çözücüler olarak bilinirler. Alkil grupları arttıkça iyonik sıvıların polaritesi düşmektedir. İmidazolyum ve pirrolidinyum tuzlarının polarite aralığı, piridinyum tuzlarına göre daha geniştir (Olivier ve ark., 2010).

- *İletkenlik:* İyonik sıvılar elektrokimyasal deneylerde hem çözücü, hem de elektrolit olarak kullanılabilirler. 0,1 mS ile 20 mS arasında çok geniş bir aralığa

sahiptirler. İmidazolyum tuzların iletkenliği amonyum tuzlarına göre daha yüksektir (Chung ve ark., 2007).

- *Sudaki Çözünürlük*: İyonik sıvıların hidrofilik/hidrofobik davranışları çözünme özelliklerinin yanı sıra reaktifleri çözme açısından da önemlidir. Sudaki çözünürlüğü iyonik sıvının anyonunun doğasına, imidazolyum katyon üzerindeki alkil zincirinin uzunlupuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişir (Liu ve ark., 2004).

- *Viskozite*: İyonik sıvıların viskoziteleri sudan daha büyük, yağlarınkine benzer değerlerdedir ve sıcaklığın artmasına bağlı olarak viskozitelerinde azalma görülür (Liu ve ark., 2004). İyonik sıvıların viskoziteler, mühendislik açısından difüzyon gibi taşıma özelliklerini ve katalitik uygulamalardaki kullanımlarını etkiler. Karıştırma ve pompalama işlemlerinde büyük rol oynar. Birçok iyonik sıvının viskozitesi geleneksel organik çözücülerle karşılaştırıldığında üç kat daha yüksektir (Chum ve ark., 1975).

### 1.3.3. İyonik Sıvıların Kullanım Alanları

İyonik sıvılar günümüzde çok geniş bir sınıflamaya sahiptir, bu nedenle bu sistemlerin endüstrideki uygulamaları da çok geniş bir alanı kapsamaktadır. Genel olarak yüksek sıcaklık iyonik sıvılar olarak bilinen ergimiş, tuzlarla ilgili teknoloji “Molten Salts Technology (MST)” ile oda sıcaklığındaki iyonik sıvıların teknolojisi birbirinden ayrı ele alınır fakat birçok fiziksel ve kimyasal özellik ortak olduğundan bu iki sınıfı kesin olarak ayırmak da kolay değildir. Oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar daha çok temiz kimya ya da çevreye uyumlu kimya “Green Chemistry” endüstrisinde kullanılmaktadır (Wilkes, 2002).

Ergimiş tuzlar endüstride çok yaygın kullanılmasının nedeni, bunların elektriği iletebilmesi, çözücü gibi davranabilmesi, akışkan özelliği göstermesi, yüksek sıcaklıklara ulaşabilir olması, bazı ergimiş tuzların kimyasal katalitik gibi davranması ve iyi ısı iletkenliklerinin olmasıdır.

Bu özelliklere göre bazı uygulamalar şunlardır;

- ✓ Ergimiş tuz güneş güç kuleleri
- ✓ Demir dışı metallerin elde edilmesi
- ✓ Ergimiş tuz elektrolitik yakıt pilleri
- ✓ Metallerin geri kazanımı ve atık arıtma
- ✓ Ergimiş tuz oksidasyonu-kömürün gazlaştırılması

- ✓ Camsı yapıların ve yapma malzemelerin yapısının incelenmesi (MacPherson, 1985).

#### 1.3.4. Polimer Sentezinde İyonik Sıvılar

İletken polimerlerin sahip olduğu fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri, sentez ortamına bağlı olarak gelişen morfolojisi ile oldukça ilişkilidir. Polimer sentezinde uygun ortamı oluşturmak üzere asetonitril/LiClO<sub>4</sub>, propilen karbonat/tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat, su/okzalik asit kullanımına literatürde sıkça rastlanmaktadır.

Bu tür sentez ortamlarının dışında sahip oldukları kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle iyonik sıvıların iletken polimer sentezindeki kullanımı gün geçtikçe önem kazanmaktadır. İyonik sıvıların avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Uçucu, yanıcı ve toksik değildirler,
- Yüksek termal kararlılığa,
- Geniş potansiyel aralığında kararlılığa,
- İyi bir iyonik iletkenliğe sahiptirler.
- Çoğu organik ve inorganik maddeler için iyi bir çözücüdürler.
- İyonik sıvı kullanımı ile hem polimer için büyüme ortamı hem de elektrolit ortamı

sağlanmış olur (Sığırcık, 2011).

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Son zamanlarda 1-etil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfolil) imid, 1-etil-3-metilimidazolyum disiyanimid, 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat ve daha pek çok yeni iyonik sıvı hazırlanmıştır (Sığırcık, 2011).

İyonik sıvılar oda sıcaklığında sıvı halde bulunan organik yapıli kasyonlardan ve inorganik/organik yapıli anyonlardan oluşun erimiş tuzlardır. İyonik sıvı terimi sıklıkla erime noktası 100 °C' nin altında olan tuzlar için de kullanılır (Galinski, 2006).

Mazurkiewicz ve ark., (2003) 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı ve propilen karbonat/tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat (PC/0,1M TBAPF<sub>6</sub>) içerisinde dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak polipirol sentezini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen polimerlerin kendi sentez ortamlarında dönüşümlü voltamogramlarını alıp kıyasladıklarında elektrolit sistemi olarak iyonik sıvı kullandıklarında aşırı yükseltgenmeye uğramayan, tersinirliği yüksek ve kararlı redoks döngüleri veren bir polimer oluştuğunu saptamışlardır.

Pringle ve ark., (2004) 1-bütül,3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat, 1-etil-3-metilimidazolyum bis(triflorometansülfolil) imid, N,N-bütülmethylpirolidinyum bis(triflorometilsülfolil) imid iyonik sıvıları ve tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat/propilen karbonat karışımı içerisinde polipirolün elektrokimyasal sentezini gerçekleştirmişlerdir. Polimer filmlerin yapısal ve elektrokimyasal özelliklerini sentez ortamında alınan dönüşümlü voltamogramlar ile açıklamışlardır. İyonik sıvı kullanımı ile filmin morfolojisinin ve elektrokimyasal aktivitesinin geliştiğini görmüşlerdir. Taramalı elektron mikroskobu ile iyonik sıvılar içerisinde sentezlenen filmlerin moleküler çözücü/elektrolit sisteminde sentezlenene göre daha düzgün bir yüzeye sahip olduğunu söylemişlerdir.

Tüken ve ark., (2004) sulu okzalik asit çözeltisi içerisinde yumuşak çelik elektrot yüzeyinde öncelikle ince bir polipirol filmi sentezlemişlerdir. Daha sonra bu ince film üzerinde 0,1 M tiyofen içeren asetonitril/lityum perklorat ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile politiyofen filmini sentezlemişlerdir. Elde edilen bilayer kaplamanın korozyon davranışını anodik polarizasyon, açık devre potansiyel-zaman ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniklerini kullanarak %3,5 NaCl çözeltisinde incelemişlerdir. Elde edilen kaplamanın yumuşak çeliğin korozyonuna karşı güçlü bir bariyer etkisi sağladığı belirlenmiştir.

Xu ve ark., (2005) bortrifloro dietileter içerisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile paslanmaz çelik elektrot üzerinde freestanding poliselenofen filmi sentezlemiştir. Elde edilen filmin yapısal karakterizasyonunu Fourier dönüşümlü infrared spektrometri ve UV-görünür spektrofotometri tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. Taramalı elektron mikroskopu tekniği kullanılarak, elde edilen filmin homojen olduğunu söylemişlerdir. Asetonitril/tetrabütillamonyum tetrafloroborat sentez ortamına göre bortrifloro dietileter içerisinde selenofen monomerinin daha düşük yükseltgenme potansiyeline sahip olduğunu söylemişlerdir.

Pang ve ark., (2006) 1-bütül-3- metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı içerisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile poli-3-klorotiyofeni ve 3-metiltiyofen monomerini kullanarak poli(3-klorotiyofen-co-3-metiltiyofen) sentezlemiştir. Hem homopolimerin hem de kopolimerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, spektroeletrokimyasal analiz ve kinetik çalışma teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Elektrokimyasal işlem sürecinde homopolimer koyu kırmızıdan koyu maviye renk değişimi sergilerken kopolimer parlak kırmızıdan parlak maviye renk değişimi göstermiştir. Kinetik çalışmalar yoluyla polimerlerin elektrokromik özelliklerini çalışmışlardır. Polimerlerin geçirgenliği, cevap verme süresi gibi özellikleri belirlenmiştir. Homopolimerle kıyaslandığında kopolimerin bu özellikleri daha üstün çıkmıştır ve kopolimeri elektrokromik aygıtlar için bileşen olarak önermişlerdir.

Pang ve ark., (2007) 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı içerisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile poli-3-metiltiyofen ve türevleri olan poli-3-hekziltiyofen ve poli-3-oktiltiyofeni sentezlemiştir. Spektroeletrokimyasal ve elektrokromik özellikleri UV-görünür spektrofotometresi kullanılarak araştırmışlardır. Çalışmalar sonucunda üç ayrı polimerinde iyi birer elektrokromik özellik gösterdiklerini bildirmişlerdir. Bu özelliklerinden dolayı bu polimerleri elektrokromik aygıtlar için bileşen olarak önermişlerdir.

Dong ve ark., (2008) 1-bütül-3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı içerisinde yüksek elektriksel iletkenliğe sahip poliselenofen (PSe) filmi sentezlemiştir. Filmin yapısal ve elektrokimyasal özelliklerini UV-görünür spektrofotometri, İnfrared spektrometri ve dönüşümlü voltametri tekniklerini kullanarak çalışmışlardır. PSe filminin iyonik sıvıda ve sülfürik asit içerisinde dönüşümlü voltamogram eğrilerini alıp tarama hızının artmasıyla pik akımlarının arttığını, filmin iyi bir elektroaktiviteye ve kararlılığa sahip olduğunu söylemişlerdir.

Ahmad ve ark., (2008) 1-etil-3-metilimidazolyum bis(perfloroetilsülfolil) imid iyonik sıvısı içerisinde galvanostatik yolla sentezledikleri poli-metilpirolü karbon nanotüplere modifiye ederek elektrokromik aygıt yapılabileceğini önermişlerdir. Elektrokromik özelliklerini UV-görünür spektrofotometresi kullanarak araştırmışlardır. Polimetilpirol-karbon nanotüp kompozit yapısının tersinirliği yüksek ve kararlı redoks döngüler vermesi nedeniyle elektrokromik aygıtlarda kullanılabilceğini söylemişlerdir.

Liu ve ark., (2000) 1-bütül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat iyonik sıvısı içerisinde elektrokimyasal yöntem ile poli(3,4-etilendioksitiyofen) sentezlemişlerdir. Elde edilen bu polimer filmin elektrokimyasal özelliklerini 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde araştırmışlardır. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) in Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi ile polimer filmin karakterizasyonu yapılmıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri sonucunda filmin ideale yakın kapasitör davranışına sahip olduğunu görmüşlerdir. Yine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde alınan voltamogramlardan elde edilen filmin kararlı olduğunu söylemişlerdir.

Dong ve ark., (2009) 1-bütül-3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı içerisinde dönüşümlü voltamogram tekniğini kullanarak elektroaktif ve fotoaktif özellik gösteren polifluorene filmini sentezlemişlerdir. Elde edilen filmin karakterizasyonunu H-NMR ve Fourier dönüşümlü infrared spektrometri teknikleri ile optik özelliklerini ise UV-görünür spektrofotometri tekniğini kullanarak araştırmışlardır. Dönüşümlü voltametri tekniği ile 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde elde sonuçlar doğrultusunda filmin formik asit oksidasyonu için kararlı elektrokatalitik etkinlik sergilediğini saptamışlardır.

Wagner ve ark., (2010) 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat, bütülmethylpirolidinyum bis(triflorometilsülfolil) imid ve organik çözücü/elektrolit sistemi oluşturan asetonitril/tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat (ACN/0,1 M TBAPF<sub>6</sub>), içerisinde elektrokimyasal yöntem ile poli(para-fenilen) sentezlemişlerdir. Polimer filmlerin karakterizasyonları, ATR-FTIR spektrometri ve dönüşümlü voltametri tekniklerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Yine dönüşümlü voltametri tekniği ile filmlerin n ve p doping özellikleri çalışmışlardır. Çalışmalar sonucunda iyonik sıvıda sentezlenen polimerin (ACN/0,1 M TBAPF<sub>6</sub>) içerisinde sentezlenene kıyasla dopinglenme seviyesi ve polimerleştirme açısından daha iyi sonuçlar gösterdiğini vurgulamıştır.

An ve ark., (2013) PBI'nın yüksek ısı dayanımı nedeniyle çeşitli kullanım alanları vardır. An L ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada direk etilen glikol yakıt hücrelerinde alkali doplanmış polybenzimidazol membranlar test edilmiş ve yakıt

hücrelerinin test sonuçları sonuçlarında proton değişiminde, yüksek sıcaklıklara dayanımında ve elektrokimyasal kinetiğinde iyi sonuçlar elde edilmiştir.

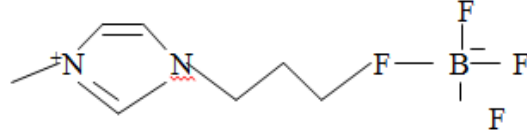
Wang ve ark., (2013) yaptığı bu çalışmada graphene ve PBI kompozitlerin mekaniksel dayanıklığında, elektiriksel ve termal iletkenliğinde iyileşmeler görülmüştür.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

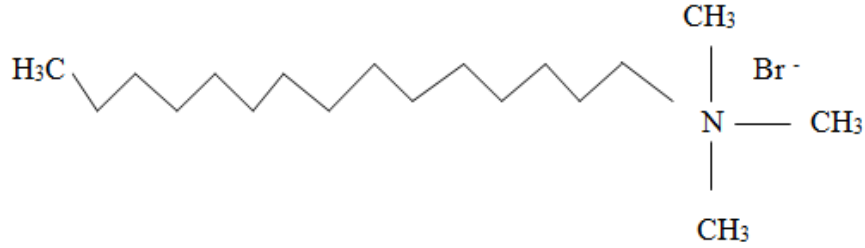
#### 3.1. Çalışmada Kullanılacak Kimyasallar

##### 3.1.1. İyonik Likitler ve Katyonik Yüzey Aktif Madde (CTAB)

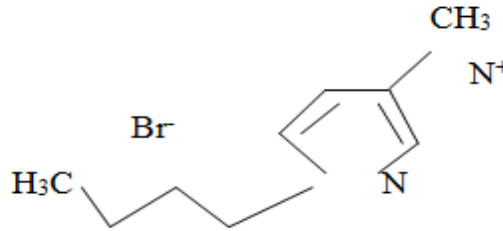
✓ [BMIM]BF<sub>4</sub>:



✓ CTAB :



✓ BMIMBr :



Şekil 3.1. Kullanılan iyonik likitlerin kimyasal formülü

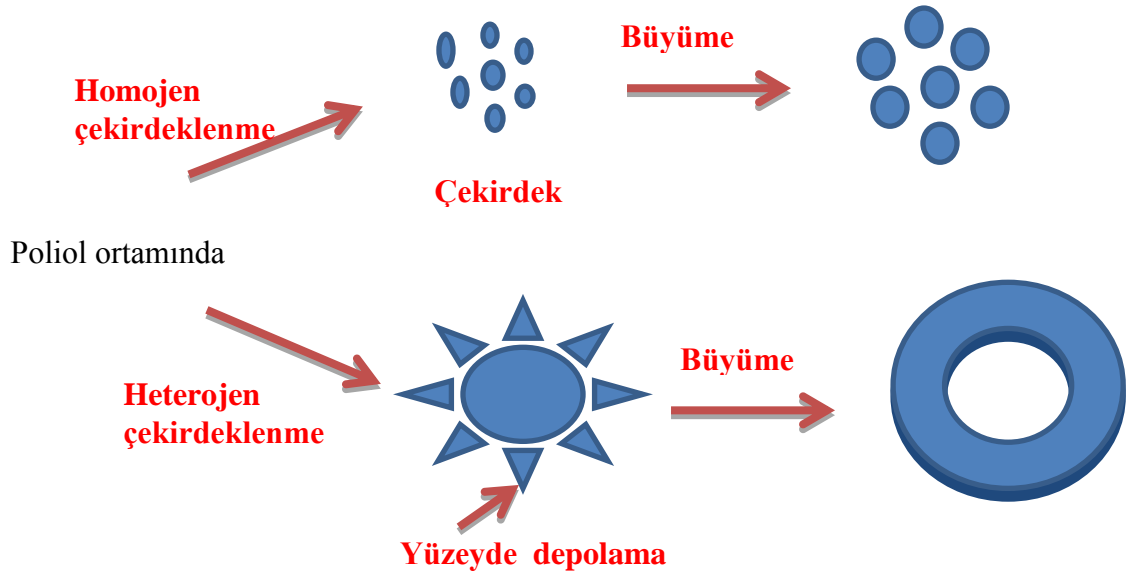
#### 3.2. Diğer Kimyasallar

- FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, (CTAB), (BMIMBr) ve NiCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Hidroksimail klorür bileşikleri literatüre göre hazırlanıp safsızlaştırılmıştır (Ozaytekin ve ark., 2008). Polimidazoller 3,3'-diaminobenzidin monomeri ve hidrosimaoil klorürün kondensasyon reaksiyonundan sentezlenmiştir.

### 3.3. Yapılan Sentezler

#### 3.3.1. Poliöl Yöntemi

Poliöl yöntemi yüksek kaynama noktasına sahip diol ve poliollerin çözücü ve metalik öncüler için indirgen ajan olarak kullanıldığı, metalik veya bimetalik nanoparçacıkların sentezlenmesinde kullanılan bir metottur (Komarneni ve ark., 2004). Bu metotta çözgen, metal iyonları ve metalik öncül arasında redoks indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Tepkimenin yürütücü kuvveti verilen sıcaklıkta, çözgenin yükseltgenme potansiyeli ile metalin indirgenme potansiyeli arasındaki farktır. Genellikle etilen glikol ve dietilen glikol gibi bir çözgen kullanılır. Metal öncülleri çözücü içerisinde çözülür. Oluşan solüsyon reflaks edilir. Böylece metalik parçacıkların oluşumu sağlanır. Uygun bir polimerik kararlaştırıcı kullanılarak metal nanoparçacıkları veya bunların kararlı kolloidleri elde edilir. Daha sonra oluşan parçacıklar süzülüp ya da santrifüjlenerek çöktürülüp ortamdan alınır (Roy, 1994). Poliöl ortamda çekirdek büyümesi homojen ve heterojen çekirdeklenme şeklinde gerçekleşebilir. Bu durum şekil 3.2. ile gösterilebilir.



Şekil 3.2. Nanopartikül hibrit yapıların oluşum şeması

### 3.3.1.1. Poliol yöntemi ile manyetik Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hazırlanması

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri NaOH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında mangan bileşiklerinden çökeltme reaksiyonuyla hazırlanmıştır. İlk olarak, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 4H<sub>2</sub>O [1:4 oranında] 50 ml diyonize su içerisinde çözüldü ve bu çözelti 0,5 gr [BMIM]BF<sub>4</sub> içerisine eklendi. Çözelti balonundan N<sub>2</sub> gazı geçirilerek 80° C’de ultrasonik su banyosunda bekletildi. Daha sonra kahverengi-siyah çökelek Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri elde edildi.

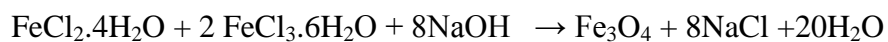
### 3.3.2. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntemde başlangıç maddeleri ve çözücü kapalı bir kap içerisine konularak, yüksek basınç altında belirlenen sıcaklıklara kadar ısıtılır. Bu sentezde reaksiyon işlemi otoklav denen çelik bir basınç kabını içeren aparat içinde gerçekleşmektedir. Çözücü su olursa hidrotermal, alkol ya da organik çözücü olursa solvotermal yöntem olarak adlandırılır. Her ne kadar başlangıç maddelerinin çözücü içinde tam olarak çözünmesi istense de çözünmeden de, diğer şartların kontrolü ile (sıcaklık, pH) istenilen deneyler gerçekleştirilebilmektedir (Esen, 2011).

#### 3.3.2.1. Hidrotermal yöntem ile manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hazırlanması

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri NaOH varlığındaki demir bileşiklerinden çökeltme reaksiyonuyla hazırlanmıştır. İlk olarak, FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ve FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O [1:2 oranında] 50 ml diyonize su içerisinde çözüldü ve bu çözelti 0,5 gr CTAB içerisine damla damla eklendi. Çözelti balonundan N<sub>2</sub> gazı geçirilerek 80°C’de ultrasonik su banyosunda karıştırılır. Daha sonra demir solüsyonu 120°C’de 15 saat boyunca otoklav cihazında bekletildi. Siyah Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> partiküllerinin manyetizmasının kalıcılığı için diyonize su ile bir süre yıkandı.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’un kimyasal reaksiyonu aşağıdaki gibidir:

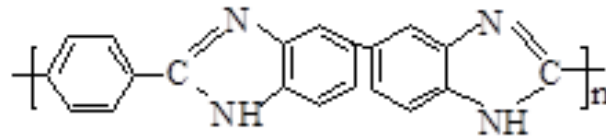


### 3.3.2.2. Hidrotermal yöntem ile manyetik NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hazırlanması

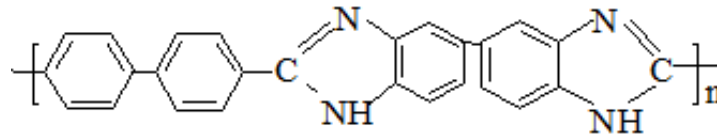
NiCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O [1:4 oranında] ve CTAB 50 ml diyonize su içerisinde çözüldü, ve bu solüsyon ultrasonic su banyosunda 80°C’de ve N<sub>2</sub> gazı atmosferinde karıştırıldı. Demir solüsyonu 120 °C’de 15 saat boyunca otoklav cihazında bekletildi. Siyah NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> partikülleri deiyonize su ile bir süre yıkandı.

### 3.3.3. Polibenzimidazollerin Eldesi

Polimerler eldesi için 3,3'-diaminobenzidin (Şekil 3.3.) ve dihidroksamoil klorürlerin polikondenzasyon ( Şekil 3.4. ) reaksiyonları gerçekleştirildi (Ozaytekin ve ark., 2008).



Şekil 3.3. PBI1’in yapısal formülü



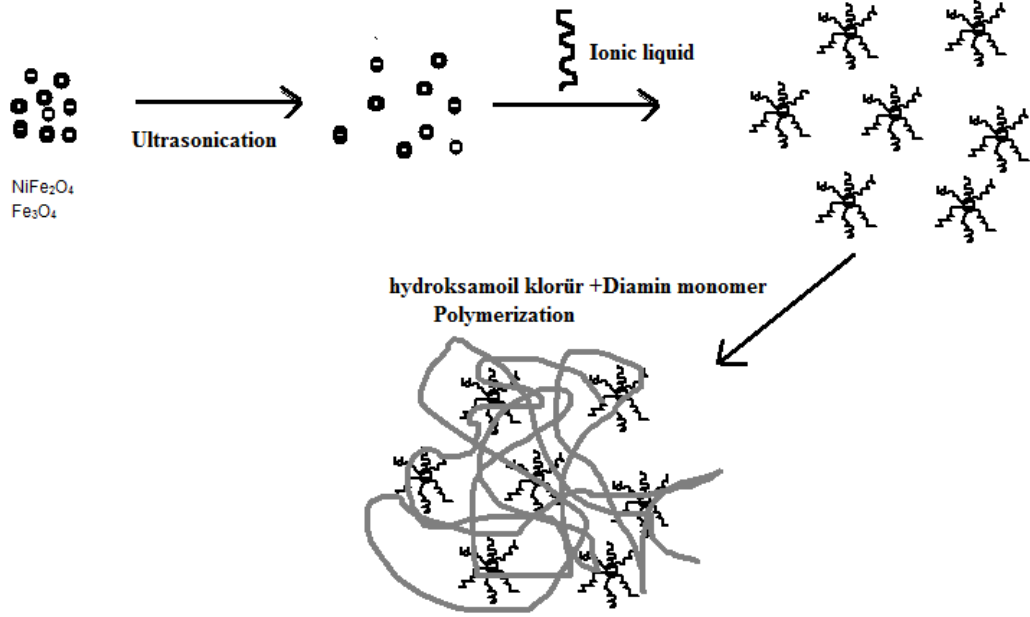
Şekil 3.4. PBI2’nin yapısal formülü

### 3.3.4. Manyetik Nanopartiküllerin Polibenzimidazol ile Hibrit Yapılarının Hazırlanması

a) Bu spesifik proses, polibenzimidazol solüsyonu DMF ile hazırlandı. Daha sonra, bu solüsyon damla damla 5 ml BMIMBF<sub>4</sub> ve 0.5 ml %2 su içerisindeki HCl solüsyonu, 1 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> veya NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kuru manyetik nanopartikülleri içeren solüsyona ilave edildi. Elde edilen reaksiyon karışımı, ultrasonic su banyosunda orta şiddette oda sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırıldı. Poliimidazol/ manyetik nanopartiküller etanol ile yıkandıktan sonra 100<sup>0</sup> C ‘da vacum altında 2 gün boyunca kurutuldu.

b) Bu spesifik proses, %1 dihidroksamoil klorür ve diaminobenzidin DMF nanopartikül oluşumu sırasında ortama ilave edilmesi şeklindedir. Nanopartikül

oluşumu için bu solüsyon damla damla 5 ml BMIMBF<sub>4</sub> ve 0.5 ml %2 su içerisindeki HCl solüsyonu, 1 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> veya NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kuru manyetik nanopartikülleri içeren solüsyona ilave edildi. Elde edilen reaksiyon karışımı, ultrasonik su banyosunda orta şiddette oda sıcaklığında 8 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra 100 C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. Poliimidazol/ manyetik nanopartiküller etanol ile yıkandıktan sonra 100<sup>0</sup> C 'da vacum altında 2 gün boyunca kurutuldu.



Şekil 3.5. Manyetik nanopartikül/polybenzimidazol kompozit yapısı

### 3.4. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler

#### 3.4.1. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Toz numuneden geçirilen ışımının dalga boyu değiştirilerek ve değişik dalga boylarında numune tarafından soğurulan ışın miktarı ölçülür. İnfrared spektroskopisi moleküllerdeki bağların titreşim frekanslarını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Bu cihazın spektral aralığı 15 cm<sup>-1</sup> (uzak kızılötesi) ile 28000 cm<sup>-1</sup> (morötesi)'dir. (Bruker-Platinum ATR-Vertex 70 spektrometresi) FTIR cihazına ait genel görünüm Şekil 3.6. daki gibidir.



Şekil 3.6. FTIR cihazının görünümü

### 3.4.2. TGA (Eşzamanlı Termogravimetrik Analiz Cihazı)

Artan sıcaklığa ve zamana bağlı olarak organik veya anorganik numunelerin kütle değişimini ölçmektedir. TGA cihazı ile transformasyon, buharlaşma, süblimleşme, dekompozisyon, dekarbonasyon, dehidrosilasyon, dehidrasyon, organik maddelerin kömür, yağ ve yakıtların yanma ürünleri, metallerin oksidasyonu, redüklenme, korozyon, sinterizasyon, polimerlerin bozunması gibi uygulamalar yapılabilmektedir. Şekil 3.7.' de TGA cihazının görünümü verilmiştir.



Şekil 3.7. TGA cihazının görünümü (Anonim g)

Teknik özellikler;

Sıcaklık Aralığı: 0-800°C

Ölçüm Aralığı: 200 mg

Örnek Özellikleri: Katı malzemeler (Genelde toz halinde olmaları tercih edilir)

Örnek Ağırlığı: Yaklaşık 100 mg

### 3.4.3. Four Prob Elektriksel İletkenlik Testi

Four Point Probe Measuring System FPP 470 Cihazı (Şekil 3.8.) ısı ve elektrik izolasyonu yüksek, Teflon materyalden üretilmiştir. Dört iğne sert karbonlu çelikten yapılmıştır. Teflon fazla sert yapıdadır. Kolay çizilir ve zedelenir. Ölçüm yapılırken dikkatli kullanılmalıdır. Aşırı güç ve baskı uygulanmamalıdır. Dört iğne uç içe doğru hareketlidir. Dört iğne, örnek üzerine basıyorken örnek çekilip alınmamalıdır. Örnek üzerine fazla baskı yapılmamalı, hareketli iğneler gözlenerek başlık indirilmelidir. 200 MOHM-98mOHM aralıkları aktiftir. k düzeltme katsayısıdır ve genelde 1 alınır.



Şekil 3.8. İletkenlik cihazının görünümü

### 3.4.4. VSEM Analizi

VSM ölçümleri Quantum Design titreşen örnek manyetometresi ile test edildi (QD-VSM). Numunelerin  $\pm 10$  kOe aralığında, oda sıcaklığında ve 10 K'de ölçümü yapılmıştır.

### 3.4.5. XRD Analizi

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince

filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. Şekil 3.9. XRD cihazının ait görünüm verilmiştir.



Şekil 3.9. XRD cihazının görünümü

### 3.4.6. SEM Analizi

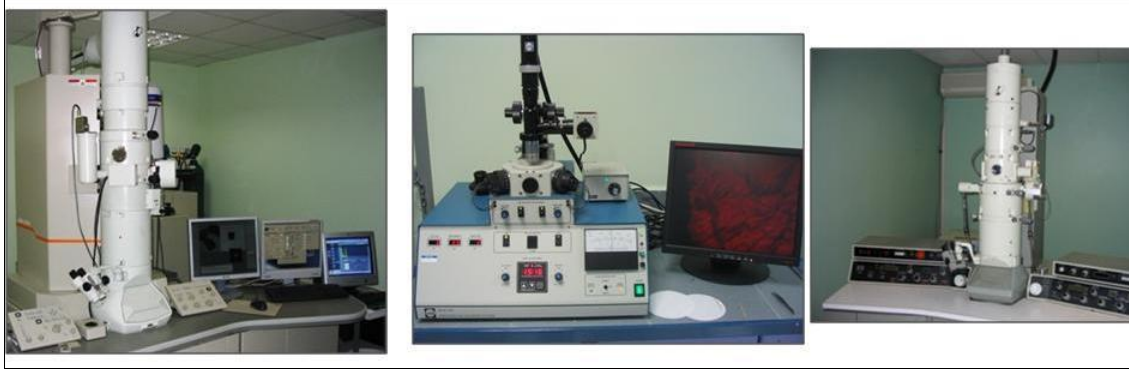
Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü (resolution), gerek odak derinliği (depth of focus) gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskopunun kullanım alanını genişletmektedir. Sem analiz cihazına ait görünüm Şekil 3.10' daki gibidir.



Şekil 3.10. Sem analiz cihazının görünümü

### 3.4.7. TEM Analizi

Tem analiz cihazına ait görünüm Şekil 3.11 'de görülmektedir.



Şekil 3.11. Tem analiz (JEOL JEM 100C ) marka modeli cihazının görünümü

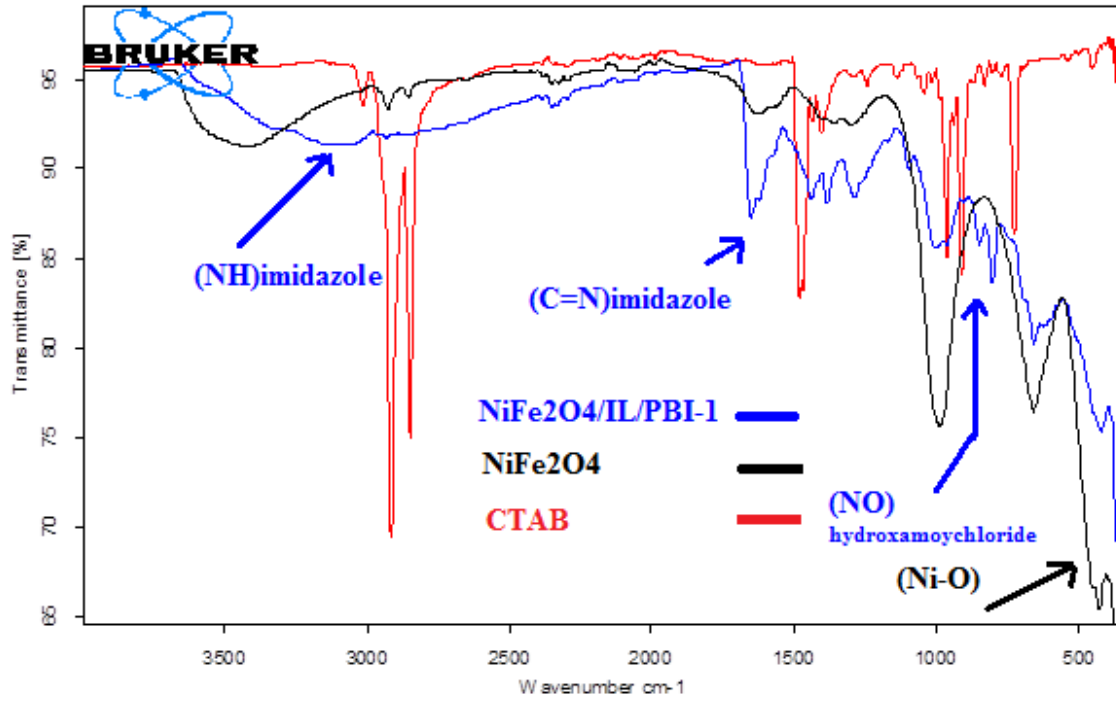
## 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. PBI/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL ve PBI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL Hibritlerinin FT-IR Spektrumları

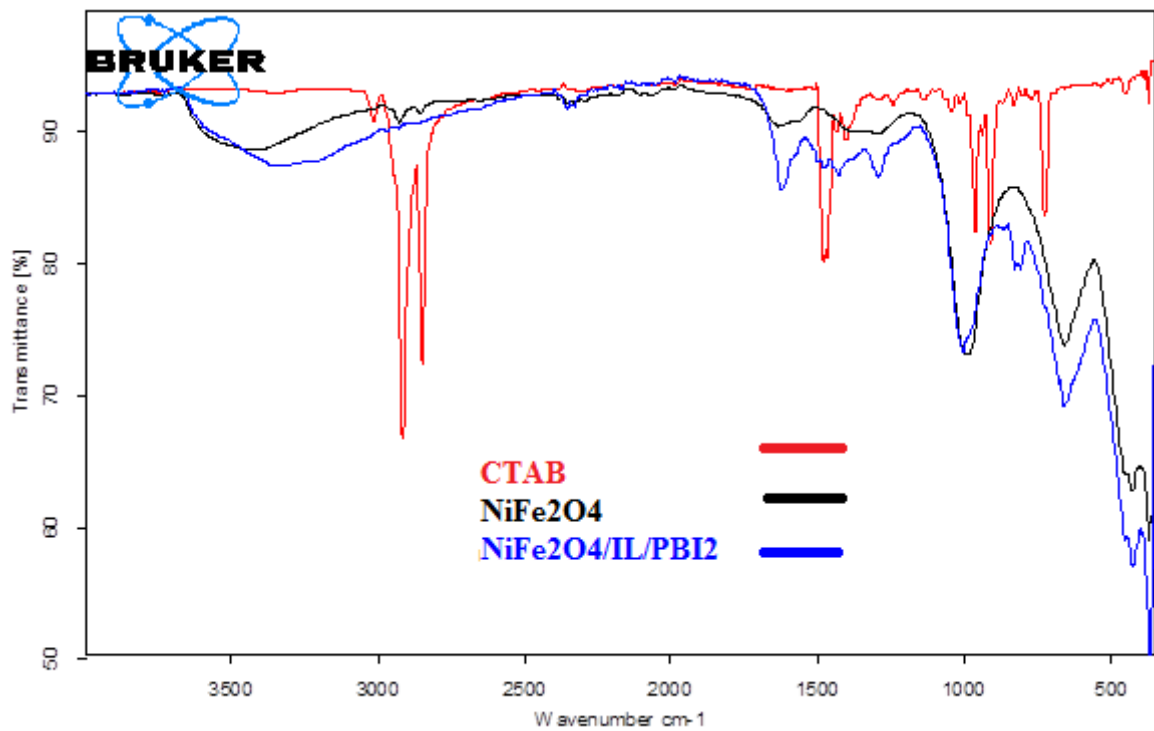
#### 4.1.1. PBI/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL Hibritinin FT-IR Analizi

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinde metal oksijen atomu bağından dolayı 580 cm<sup>-1</sup> ve 570 cm<sup>-1</sup> de gözlenen adsorbsiyon titreşim frekansları Ni-O bağlarının varlığını göstermektedir. Literatürlerde 1000-100 cm<sup>-1</sup> aralığında katıların FT-IR spektralarında kristallatisindeki metal iyonlara ait titreşim piklerini göstermektedir. Özellikle ferritlerin spinellerinde iki tane kalın metal oksijen bantları gözlenmektedir. En şiddetli gözlenen pik  $\nu_1 = 603 \text{ cm}^{-1}$  'de tetrahedral metal yapısına ait ( $M_{\text{tetrahedral-O}}$ ) gerilme titreşim pikidir. Bununla birlikte daha düşük şiddetteki  $\nu_2 = 490 \text{ cm}^{-1}$  'de gözlenen pik octahedral metal gerilme titreşim (Mocta-O) pikidir. 3526 cm<sup>-1</sup> and 1633 cm<sup>-1</sup> de geniş pik su moleküllerinin absorbe olmasından kaynaklıdır (Anantharaman ve ark., 1998). PBI-1 ve PBI-2 polimerlerinin nanopartikül ile hibrit yapısını oluşturmasından sonra imidazol yapısına ait en spesifik piklerden 1517-1530 cm<sup>-1</sup>'de gerilme titreşim pikinin şiddetinin daha fazla olduğu gözlenmektedir.

Bu durum, nanopartikül yüzeyinde PBI polimerlerinin bağlandığını göstermektedir. Kısaca hidroksamoil klorür üzerinden elde edilen poimidazoller ait karakteristik piklerin geneli; 935-960 cm<sup>-1</sup> aralığında N-O adsorbsiyon pikini, 2500-3300 cm<sup>-1</sup> aralığında imidazol halkasına ait N-H pikini, 3126 cm<sup>-1</sup>'de imidazol halkasındaki (N=C) grubundan kaynaklanan gerilme titreşim pikini ve 3400 cm<sup>-1</sup>'de aromatik CH gerilme titreşim pikini hibrit yapılarda gözlemledik. 3500 cm<sup>-1</sup>'de absorblanan H-O-H bağlarına ait gerilme titreşim pikidir. Şekil 4.1 ve 4.2 de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-1, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-2 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve CTAB' a ait FT-IR spektrumları verilmiştir.



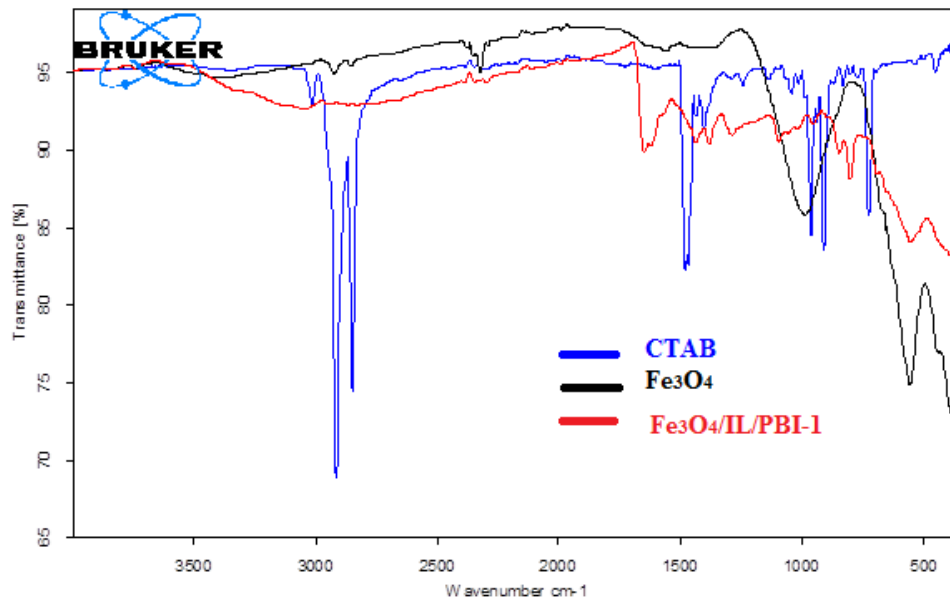
Şekil 4.1. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-1, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve CTAB'a ait FT-IR spektrumları



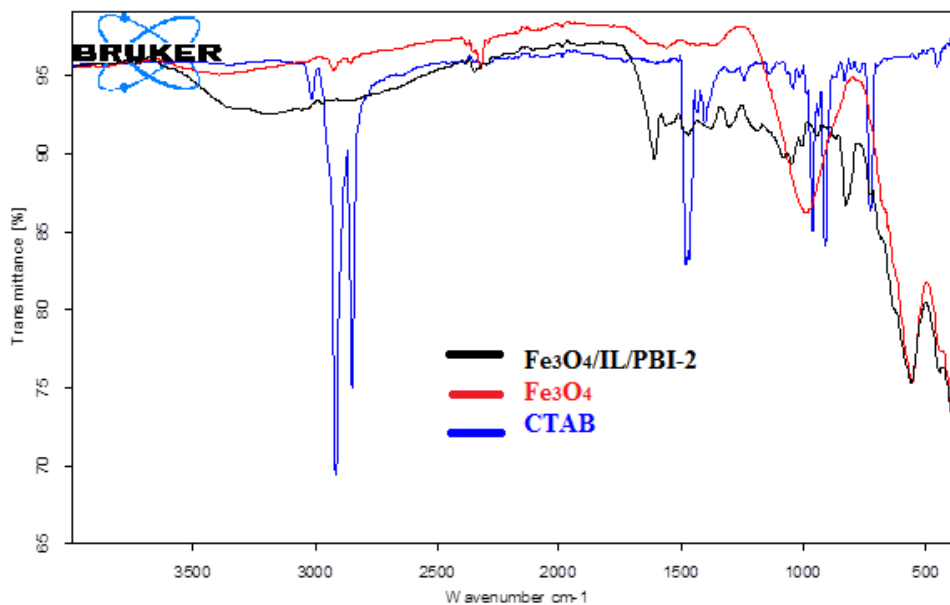
Şekil 4.2. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-1, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve CTAB'a ait FT-IR spektrumları

#### 4.1.2. PBI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL Hibritinin FT-IR Analizi

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülü ile polybenzimidazol hibrit yapısında 1640 cm<sup>-1</sup> civarında (C=N) bağına ait titreşim pikleri gözlenmiştir. Polibenzimidazoller için gözlenen karakteristik (NH imin) ait gerilme titreşim piki 3375-3400 cm<sup>-1</sup> aralığında geniş pik olarak çıkmıştır. 583 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen titreşim frekansları (Fe-O) bağından meydana gelmektedir. 893 cm<sup>-1</sup> de aromatik halkadaki (C-H) ait eğilme titreşim piki gözlenmiştir ki bu pik polimer kaplanmadan önce gözlenmemektedir. Şekil 4.3 ve 4.4 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'de ait FT-IR spektralleri verilmiştir.



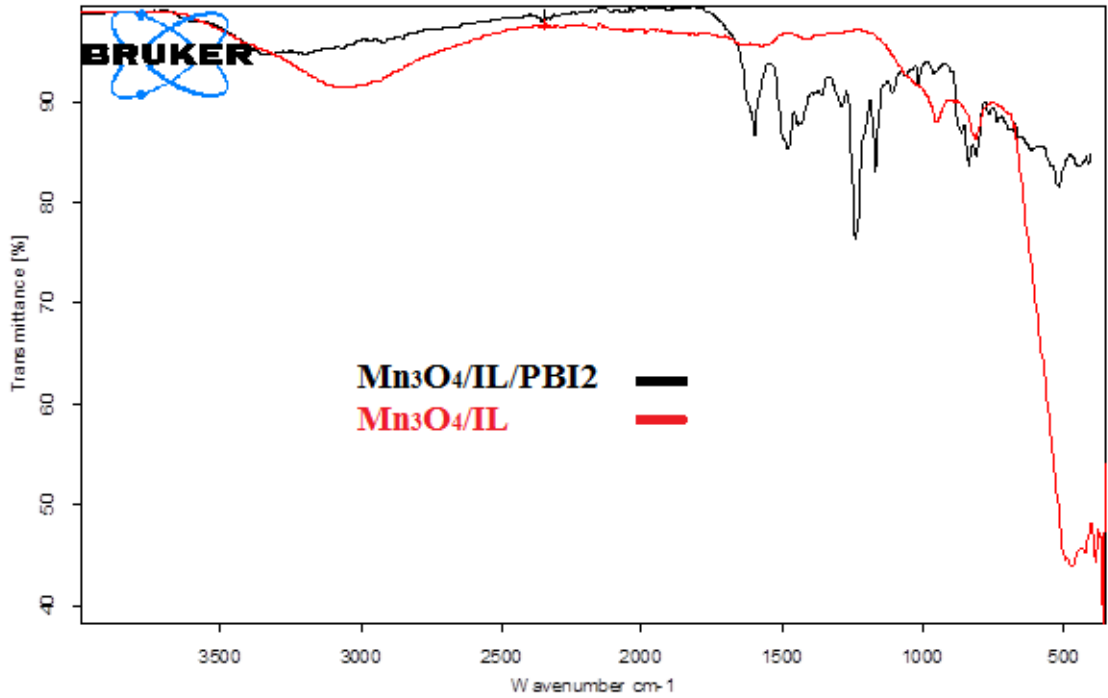
Şekil 4.3. CTAB, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-1



Şekil 4.4. CTAB, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-2

#### 4.1.3. PBI/ Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL Hibritinin FT-IR Analizi

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL nanopartiküllerin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.5.), genellikle  $\nu_1$ : 600-500 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen, tetrahedral yapıya (M<sub>tetra</sub> ↔ O) ait gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Ayrıca  $\nu_2$ : 450-385 cm<sup>-1</sup> aralığı gözlenen pik, oktahedral yapıya ait (M<sub>octa</sub> ↔ O) gerilme titreşimlerine karşılık gelir (Durmuş ve ark., 2007). İyonik likite ait imidazolyum C-N gerilme titreşim pikini ise 1570, 1450 cm<sup>-1</sup> de rahatlıkla görmekteyiz ki bu durum nanoparçacığın yüzeyini iyonik likitin kapladığını bize göstermektedir.

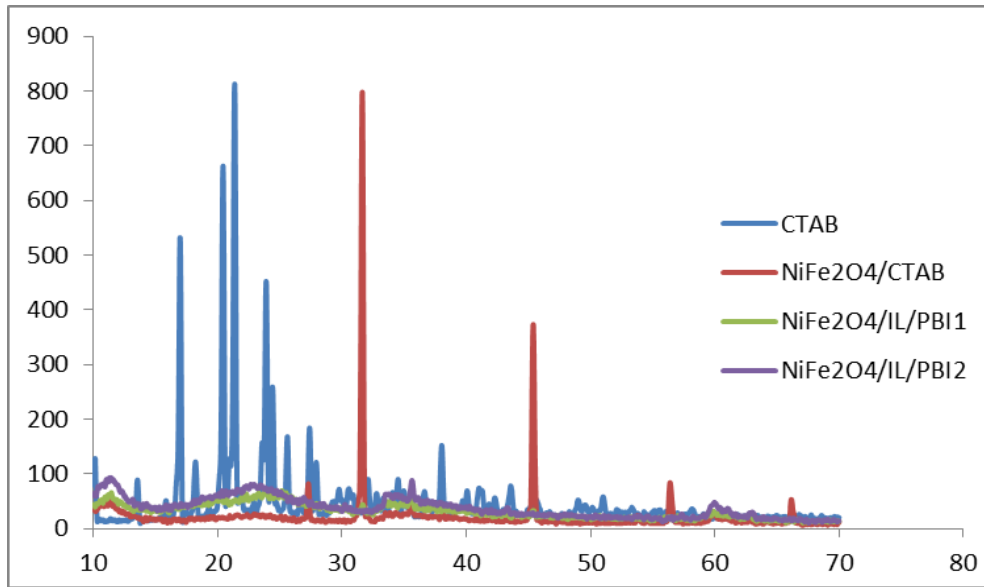


Şekil 4.5. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL ve Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2

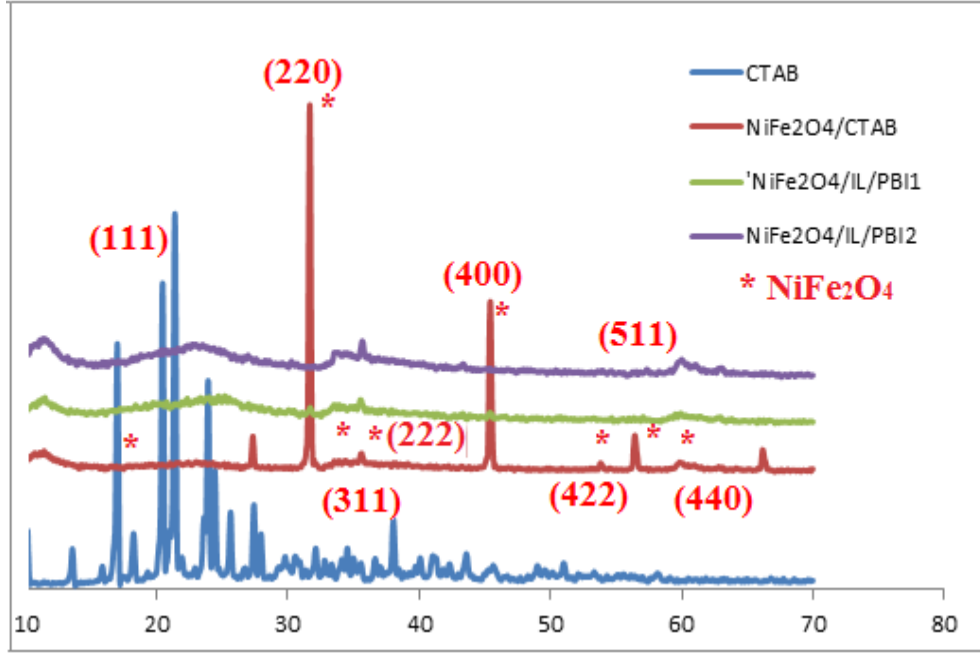
## 4.2. PBI/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL ve PBI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL Hibritlerinin FT-IR Spektrumları

### 4.2.1. PBI/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL ve PBI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL Hibritlerinin XRD Grafikleri

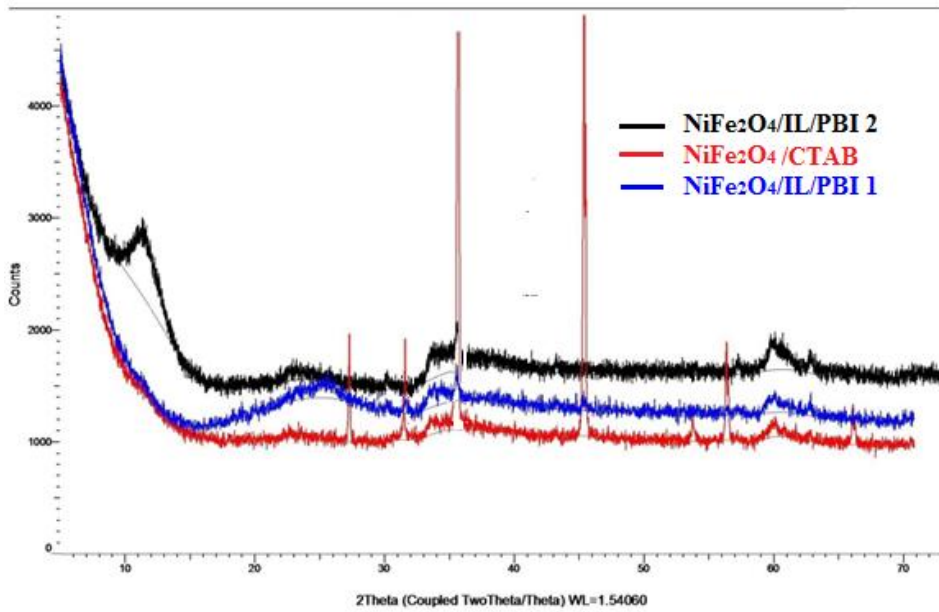
Şekil.4.6 ve Şekil 4.7’de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ‘in CTAB lı ortamdaki sentezine ait X-ray difraksiyon spektrasını göstermektedir. Spinel ferritlerin kristal yapı (k h l) indisleri (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) ve (440), sırasıyla yazılmıştır. ICSD collection code:52387CuK $\alpha$ 1, Wavelength:1. (311), (220), (400), (422), (511), and (440) indislerindeki pikler özellikle MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ((M = Fe, Zn, Ni) nanopartikülleri için kübik yapıya karşılık gelmektedir. Özellikle (311) plane indisi MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Zn, Ni) nanopartikülleri için sırası ile  $2\theta = 35.451, 35.261, \text{ and } 35.701$  difraksiyon piklerine sahiptir (Zeng ve ark., 2012). PBI senteziyle birlikte özellikle  $2\theta = 20-30$  aralığında geniş ve belirgin pik gözlenmiştir. Bu pik nanopartikül üzerinde polimerik tabakanın oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. CTAB, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI1 ve NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 XRD grafiği



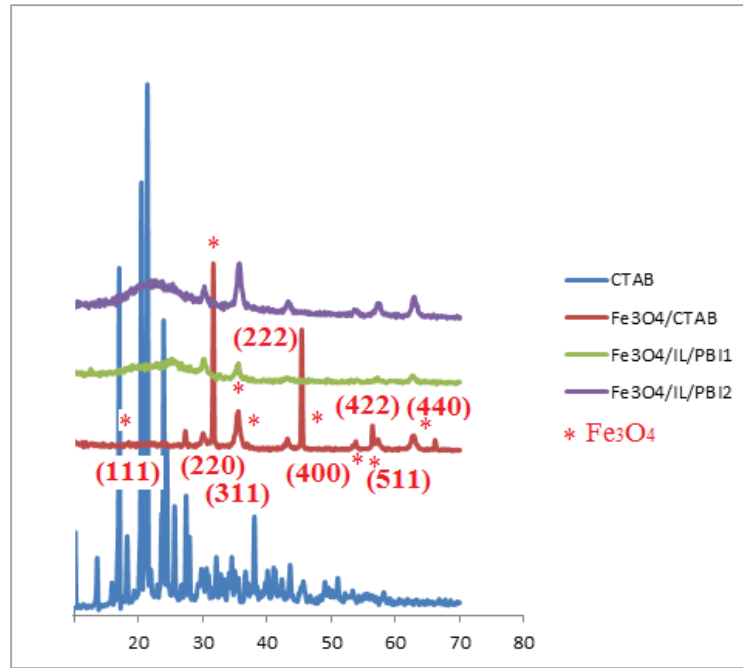
Şekil 4.7. CTAB, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI1 ve NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 XRD grafiği



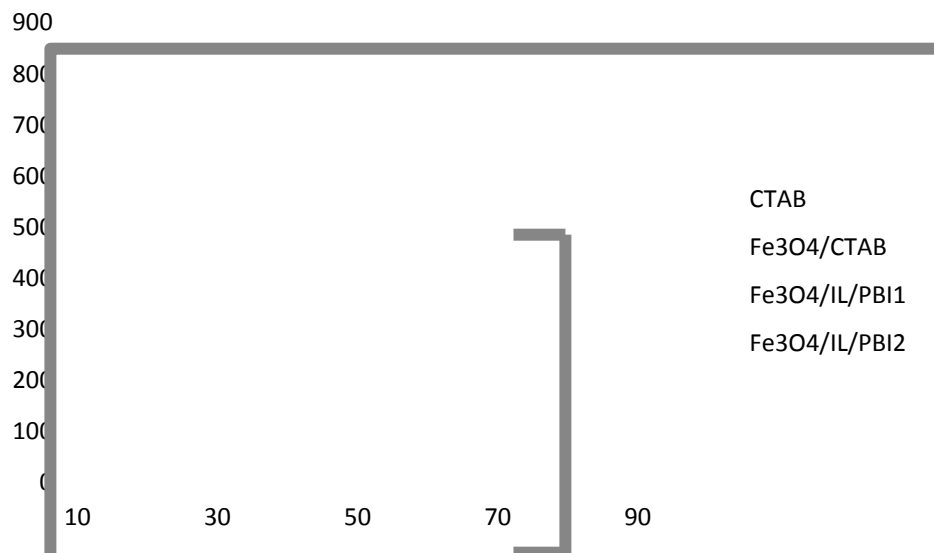
Şekil 4.8. Üst üste çakıştırılmış NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CTAB nanopartiküllerinin ve polimer hibrit yapılarının XRD şablonu

Katyonik yüzey aktif madde (CTAB) ile elde edilmiş Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün ve hibrit yapılarının XRD grafiği resimde görülmektedir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için XRD grafiği incelendiğinde literatürler ile uyumlu olarak karakteristik 2 θ dereceleri ve bu derecelere karşılık gelen hkl indis değerleri gözlenmiştir. Bu pikler ve hkl indisleri aşağıda grafik üzerinde gösterilmiştir. Magnetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin difraksiyon pikleri (311), (220),

(222), (440), (400), (511), (111) ve (422) kübik faz  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  varlığını göstermektedir. Şekil 4.9. ve Şekil 4.10' da standart magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanopartikülü kübik spinal yapısı literatür ile uyum göstermektedir (Cheng ve ark., 2005).  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  PBI hibrit yapılarındaki gibi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  PBI hibrit yapıların da da  $2\theta = 20-30$  aralığında geniş ve belirgin pik PBI oluşumunu desteklemektedir.

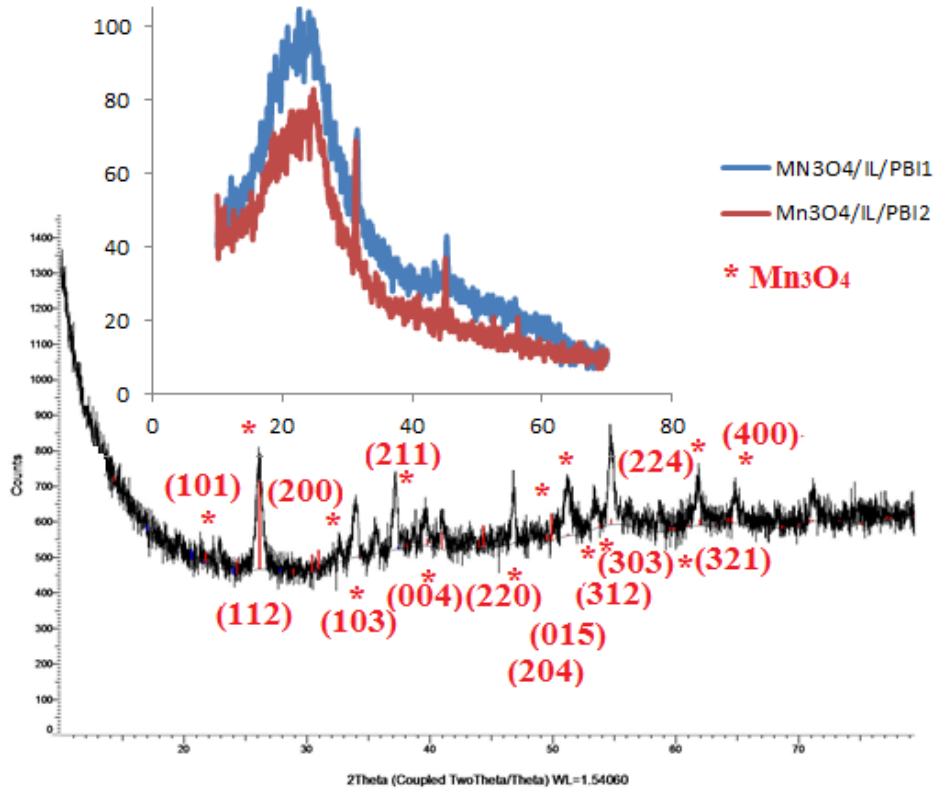


Şekil 4.9. CTAB,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CTAB}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI1}$  ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI2}$ 'in XRD grafiği

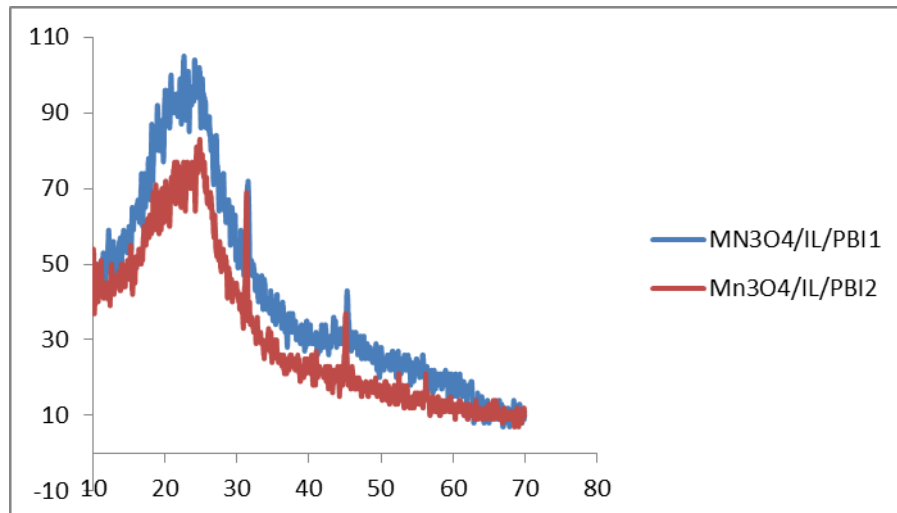


Şekil 4.10. Üst üste çakıştırılmış  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CTAB}$  nanopartiküllerinin ve polimer hibrit yapılarının XRD şablonu

İyonik sıvı (BMIMBF<sub>4</sub>) içerisinde sentezlenen Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının, toz ve PBI hibrit yapılarının XRD grafiği Şekil 4.11' ve Şekil 4.12' de gösterilmiştir. X-ışını toz deseninde, (101) (112) (200) (103) (211) (004) (220) (204) (015) (312) (303) (321) (224) (400) gibi hkl değerlerine karşılık gelen XRD piklerinin varlığı açıkça görülmektedir. Bu piklerin varlığı sentezlenen numunenin, tetrahedral yapıda olduğunu göstermektedir. Polimer oluşumunu 2θ =20-30 aralığındaki geniş pikle kanıtlanmaktadır.



Şekil 4.11. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI1 ve Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 'nin XRD grafiği



**Şekil 4.12.**  $Mn_3O_4/IL/PBI1$  ve  $Mn_3O_4/IL/PBI2$  'nin XRD grafiği XRD difraksiyon şablonu,  $Fe_3O_4$  küçük partikül boyutuna sahip doğal kırılma bantlarını içermektedir. Nanopartikül boyutlarını XRD bilgilerini kullanarak Debye-Scherrer denkleminde hesaplanabilir.

$$d = (k\lambda/\beta\cos \theta)$$

$d$  parçacıklar boyutu,  $k$  Debye-Scherrer sabiti (0.89),  $\theta$  Bragg açısı,  $\lambda$  X-ışını dalga boyu ve  $\beta$  yarı maksimum tam genişliktir.

Debye-Scherrer denkleminde göre parçacıkların boyut analizi; Saf  $Fe_3O_4$  ve  $NiFe_2O_4$  nanopartiküller için kristal boyutu ve kristallik yüksek derecede destekler (Chicea ve ark., 2012).

**Tablo 4.1.** Scherrer denkleminde ile nanopartikül boyutlarının hesaplanması

| Nanopartiküller          | $\Theta$ | d(A)    | B (radians) | Partikül boyutu |
|--------------------------|----------|---------|-------------|-----------------|
| $Fe_3O_4/CTAB$           | 15,81    | 1,54059 | 0,072       | 20nm            |
| $Fe_3O_4/BMIMBr/PBI-1$   | 15,11    | 1,54059 | 0,041       | 35nm            |
| $Fe_3O_4/BMIMBr/PBI-2$   | 17,82    | 1,54059 | 0,058       | 25 nm           |
| $NiFe_2O_4/CTAB$         | 15,82    | 1,54059 | 0,110       | 14nm            |
| $NiFe_2O_4/BMIMBr/PBI-1$ | 17,741   | 1,54059 | 0,016       | 90 nm           |
| $NiFe_2O_4/BMIMBr/PBI-2$ | 17,82    | 1,54059 | 0,053       | 30 nm           |
| $Mn_3O_4/IL$             | 13,08    | 1,54060 | 0,094       | 15 nm           |
| $Mn_3O_4/IL/PBI1$        | 15,67    | 1,54059 | 0,014       | 100 nm          |
| $Mn_3O_4/IL/PBI2$        | 15,73    | 1,54059 | 0,017       | 83 nm           |

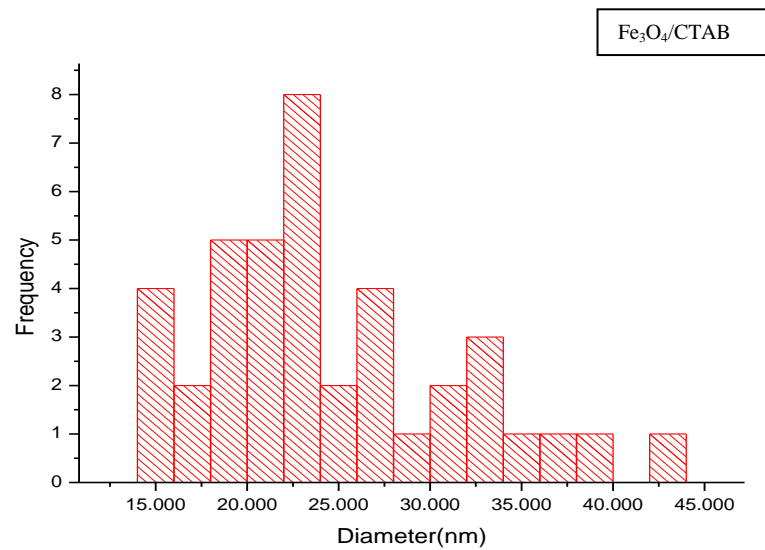
Hem  $NiFe_2O_4$  hemde  $Fe_3O_4$  için ortalama tanecik boyutu Debye-Scherrer'n denkleminde göre hesaplanmıştır.  $NiFe_2O_4/CTAB$  için ortalama tanecik boyutu 25 nm olarak hesaplanmıştır.  $NiFe_2O_4/CTAB/PBI1$  için ortalama partikül boyutu 120 nm ve  $NiFe_2O_4/CTAB/PBI2$  için 30 nm olarak hesaplanmış ve polibenzimidazol içeriği arttıkça tanecik boyutunun arttığı gözlemlendi. Aynı zamanda saf polibenimidazol yapısına ait XRD şablonları incelendiğinde 20-30°'de kalın ve geniş pik PBI1 ve PBI2 ile oluşturulan hibrit yapılarının her ikisinde çok belirgin gözlemlenmiştir.  $Fe_3O_4/CTAB$  nanopartikülünün Debye-Scherrer'n denkleminde göre tanecik boyutu 40 nm olarak

hesaplanmıştır.  $Fe_3O_4$  ün PBI1 ve PBI2 ile oluşturulan hibrit yapılarının ortalama tanecik boyutu polimer içeriği arttıkça artmaktadır.  $Fe_3O_4$  ile yapılan hibrit yapılarına ait XRD grafiğine göre  $2\theta$  :20-30° aralığındaki pik değerlerinde geniş ve kalın pik belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Yani  $Fe_3O_4$  kompozit yapılarında PBI miktarına bağlı olarak pik şiddeti ve belirginliği artmaktadır.

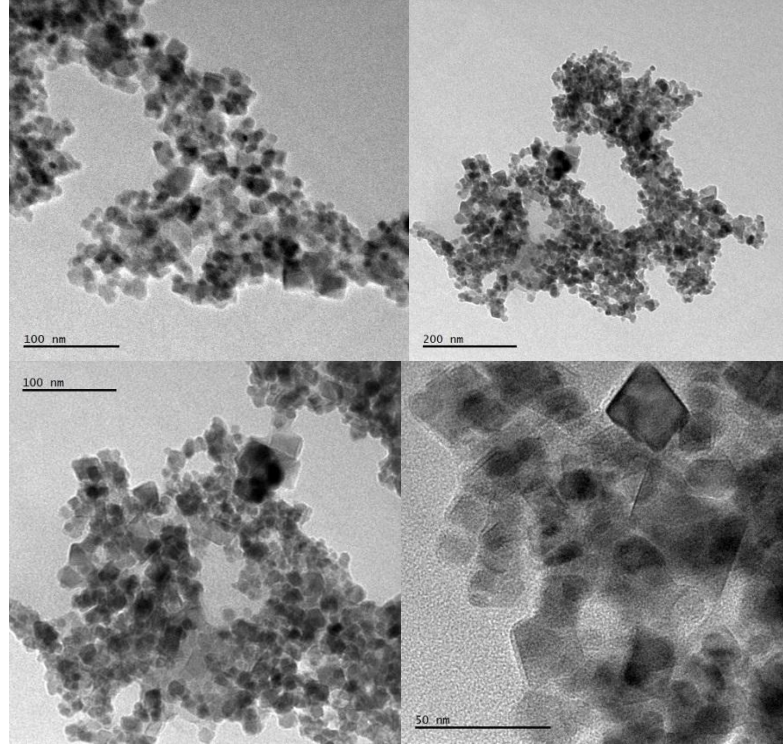
### 4.3. $Fe_3O_4$ ve $NiFe_2O_4$ Nanopartiküllerinin ve PBI Hibritlerinin TEM Analizleri

#### 4.3.1. $Fe_3O_4$ /CTAB Nanopartikülünün TEM Analizi

$Fe_3O_4$ /CTAB nanopartikülünün TEM morfolojisi incelenmiştir ve şekil 4.13-4.14'de verilmiştir. Çok genişmiş morfolojideki partüküller ( $Fe_3O_4$ ) ve içyapı resmine bakıldığında  $20\pm 3$  nm ortalama tanecik boyutunda küresel, çokgen ve çok dağılmış olmak üzere  $Fe_3O_4$ /CTAB nanopartikül tanecik büyüklüğü gözlenmiştir. XRD'den elde edilen kristal boyutu ile (Tablo 4.1) TEM gözlemleri uyum sağlayarak partüküllerin her iki analiz de de tek kristal yapı karakterinde olduğunu göstermektedir.



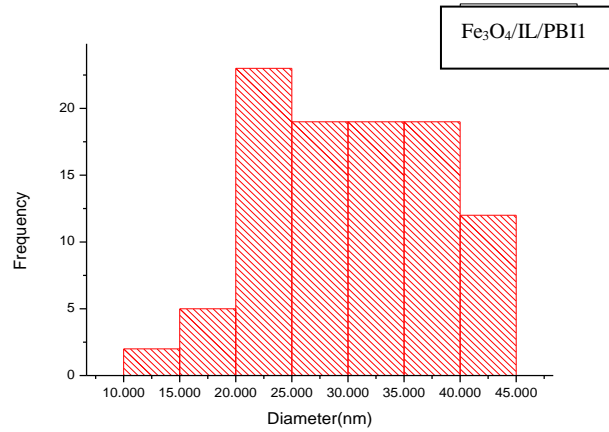
Şekil 4.13.  $Fe_3O_4$ /CTAB nanopartikülünün parçaçık boyut analiz dağılım eğrisi



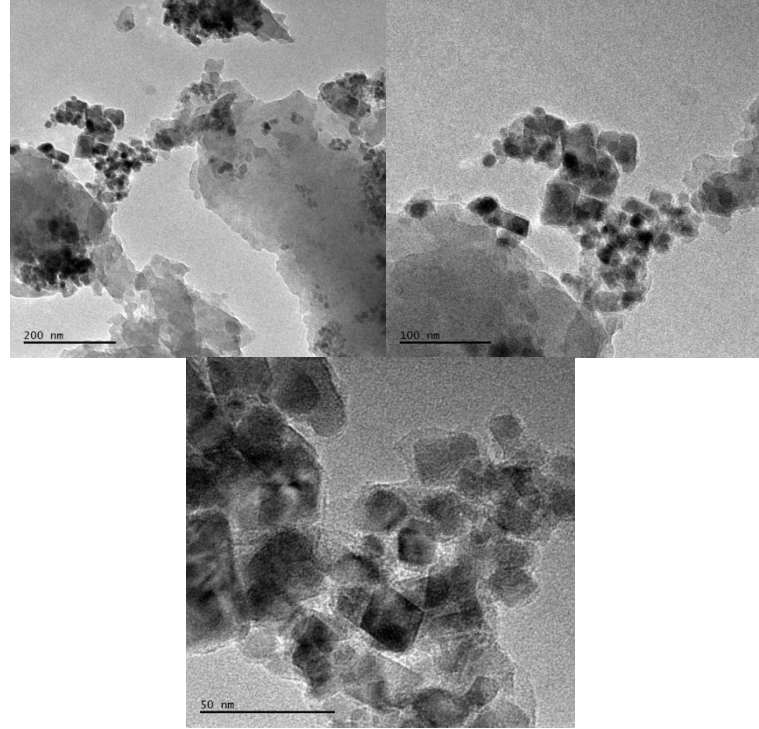
Şekil 4.14.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CTAB}$  nanopartikülünün çeşitli boyutlarda TEM görüntüleri

#### 4.3.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI1}$ Nanopartikülünün TEM Analizi

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI1}$  nanopartikül nanopartikülünün TEM morfolojisi incelendiğinde 20-40 nm aralığında partikül boyutu gözlenmiştir. Polymerleşmeden dolayı parçacıklarda opak halinde çökelek meydana getirdiğinden, parçacık sayımında ortalama 20-40 nm aralığında küresel, çokgen ve çok dağılmış olmak üzere değişik görüntülere tanecik boyutu gözlenmiştir. 100 ve 200 nm de verilen (Şekil 4.15) TEM resmine bakıldığında aglomerasyon olduğu gözlemlendi.



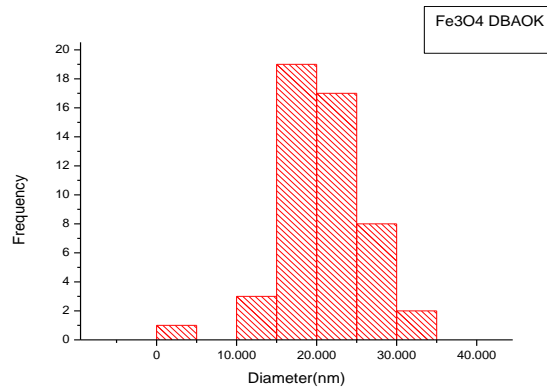
Şekil 4.15  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI1}$  nanopartikülünün parçacık boyut analiz dağılım eğrisi



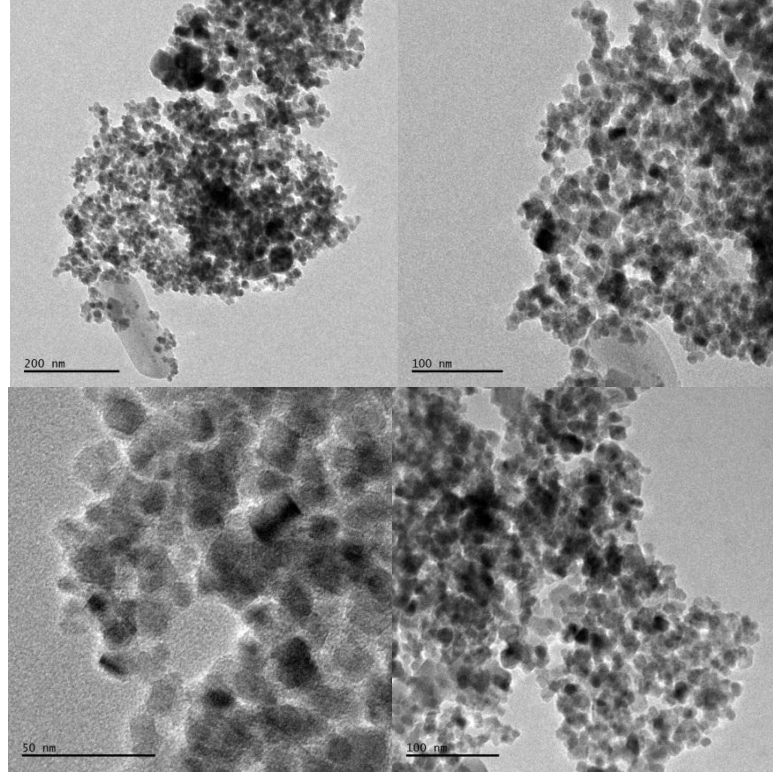
Şekil 4.16.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI1}$  nanopartikülünün çeşitli boyutlardaki TEM görüntüleri

#### 4.3.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI2}$ Nanopartikülünün TEM Analizi

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI2}$  nanopartikülünün TEM morfolojisi incelendiğinde 15-25nm aralığında partikül büyüklüğü gözlenmiştir. 40 nm üzerindeki boyutlarda aglomerasyon belirgin olarak gözlenmektedir. Parçacık boyut dağılım eğrisi, birçok içyapı resminden alınmış toplamda 20 nanoparçacık görüntüsü sayılarak elde edilmiştir. XRD'den elde edilen kristal boyutu (Tablo 4.1) ( $25 \pm 5$  nm) iken; TEM den elde edilen partikül boyutu 15-25 nm aralığında hesaplanmıştır. (Şekil 4.17) Parçacık boyutu ile kristal boyutu birbirini ile uyum içerisindedir ki, bu da ferrit nanopartikülünün tek kristal yapı karakterinde olduğunu gösterir.



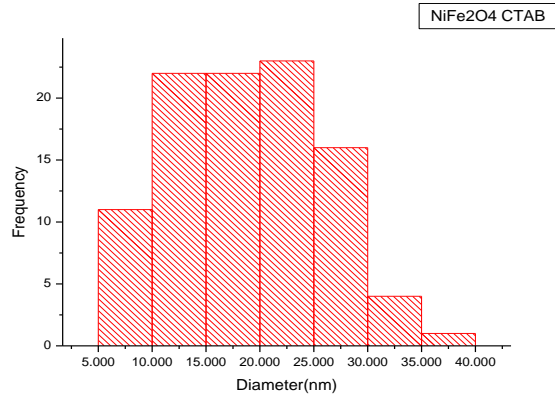
Şekil 4.17.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI2}$  nanopartikülünün parçacık boyut analiz dağılım eğrisi



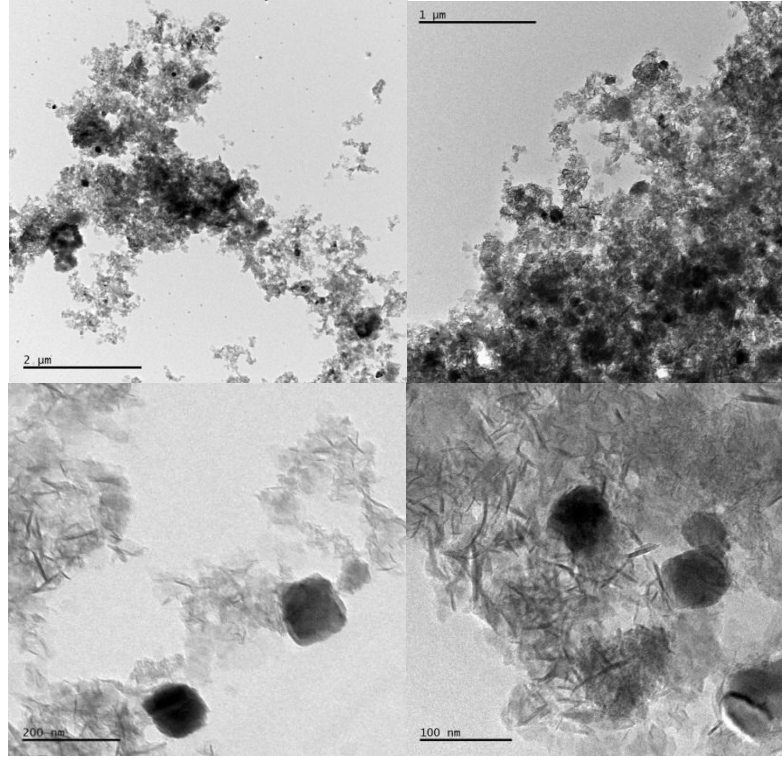
Şekil 4.18.  $Fe_3O_4/IL/PBI_2$  nanopartikülünün çeşitli boyutlardaki TEM görüntüleri

#### 4.3.4. $NiFe_2O_4/CTAB$ Nanopartikülünün TEM Analizi

$NiFe_2O_4/CTAB$  nanopartikülünün içyapı resmine bakıldığında 10 nm'den 30 nm'ye kadar çokgen görüntülere; 60 nm'den büyük boyutlarda ise aglomera görüntüye sahip olduğu görüldü. Nanoparçacıkların polimerik matrikslerde dağıldığı TEM'de gözlenmektedir. Parçacık boyut analiz dağılım eğrisi Şekil 4.19 ile TEM analiz görüntüleri de Şekil 4.20' görülmektedir.



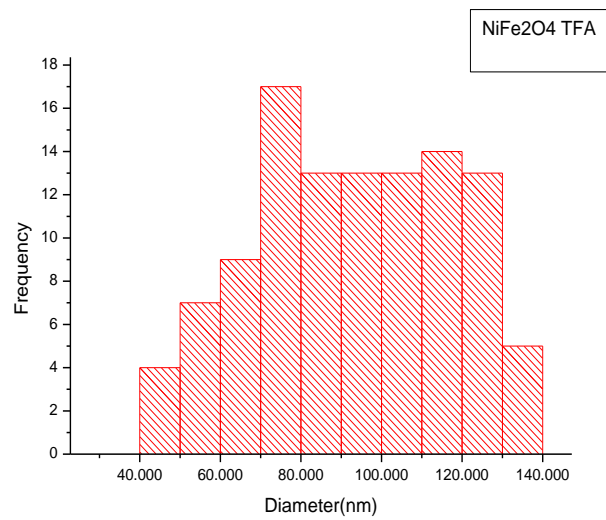
Şekil 4.19.  $NiFe_2O_4/CTAB$  nanopartikülünün parçacık boyut analiz dağılım eğrisi



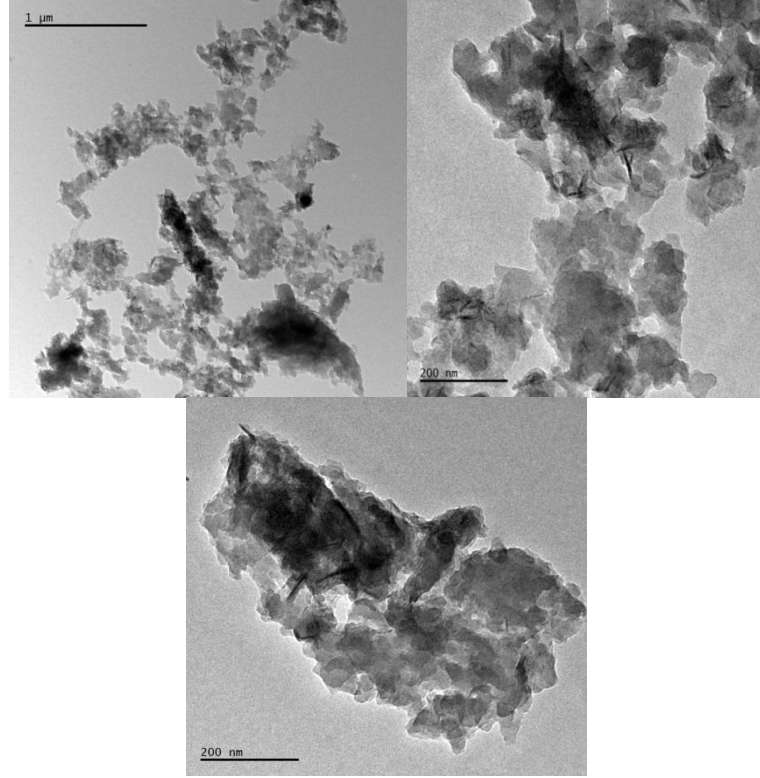
Şekil 4.20. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CTAB nanopartikülünün çeşitli boyutlardaki TEM görüntüleri

#### 4.3.5. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /IL/PBI1 Nanopartikülünün TEM Analizi

Mikrograflardaki ortalama parçacık boyutu 70-120 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.21’de hesaplanan bu parçacık boyutu daha önce XRD’den hesaplanmış olan kristal boyutu ile uyum içerisindedir.



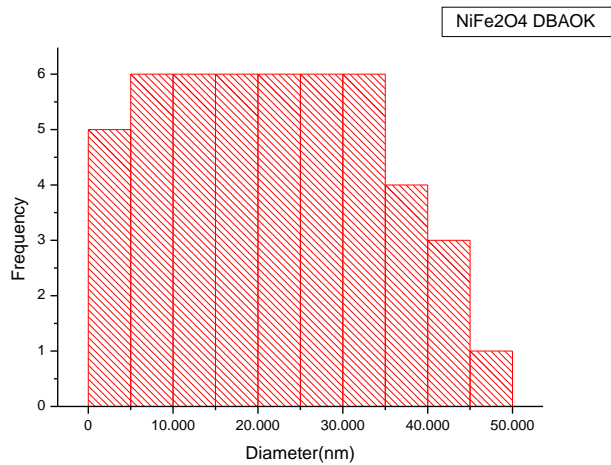
Şekil 4.21. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /IL/PBI1 nanopartikülünün parçacık boyut analiz dağılım eğrisi



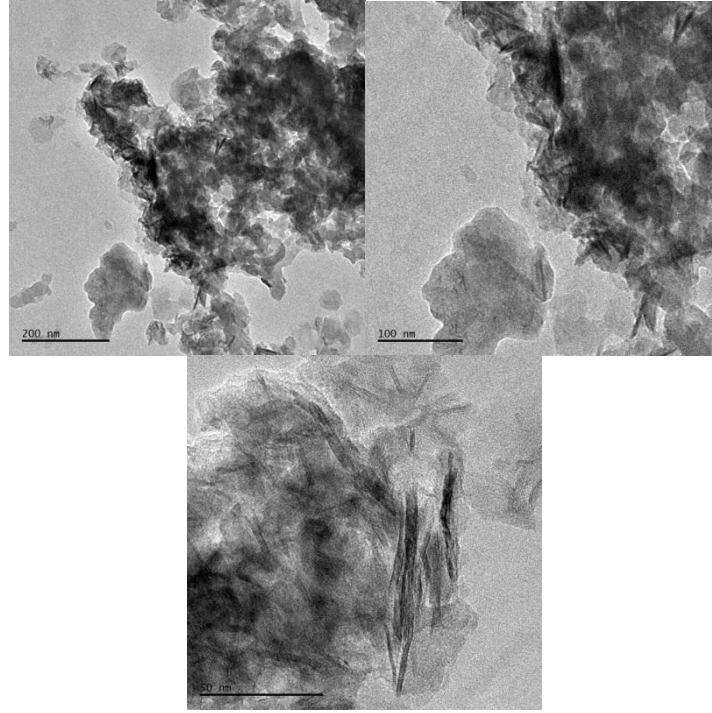
Şekil 4.22. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /IL/PBI1 nanopartikülünün çeşitli boyutlardaki TEM görüntüleri

#### 4.3.6. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 Nanopartikülünün TEM Analizi

Mikrograflardaki ortalama parçacık boyutu 10-40 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.23.'de hesaplanan bu parçacık boyutu daha önce XRD'den hesaplanmış olan kristal boyutu (Tablo 4.1) ile uyum içerisinde.



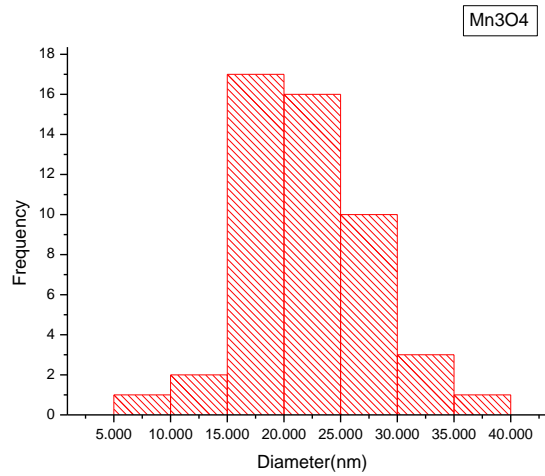
Şekil 4.23. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 nanopartikülünün parçacık boyut analiz dağılım eğrisi



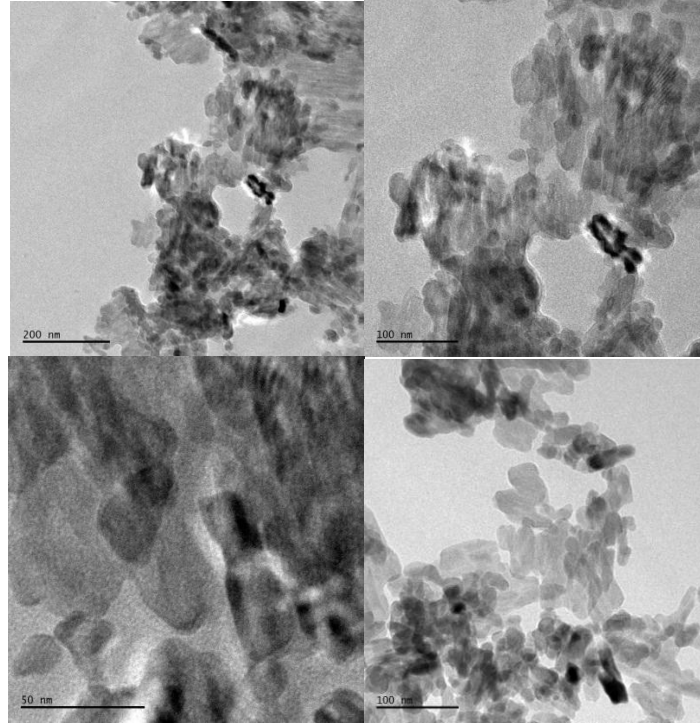
Şekil 4.24. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 nanopartikülünün çeşitli boyutlardaki TEM görüntüleri

#### 4.3.7. Poliol Yöntemi ile Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL Nanopartikülünün TEM Analizi

IL kullanılarak sentezlenen Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerin morfolojisi Şekil 4.25'de verilmiştir. Ayrıca boyut dağılımıda, TEM mikrografları kullanılarak parçacık boyutu hesaplanmıştır. Mikrograflardaki ortalama parçacık boyutu 15-30 nm olarak belirlenmiştir. Hesaplanan bu parçacık boyutu daha önce XRD'den hesaplanmış olan kristal boyutu (Tablo 4.1) ile uyum içerisindedir.



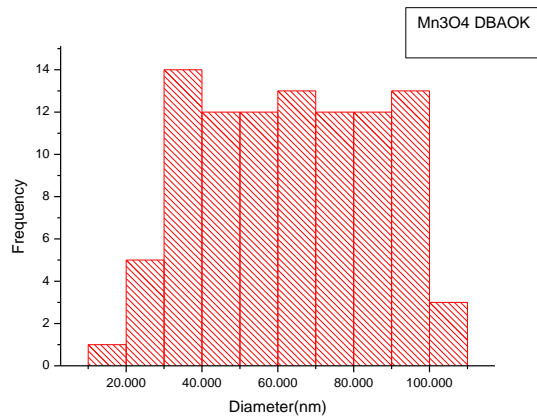
Şekil 4.25. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL nanopartikülünün parçacık boyut analiz dağılım eğrisi



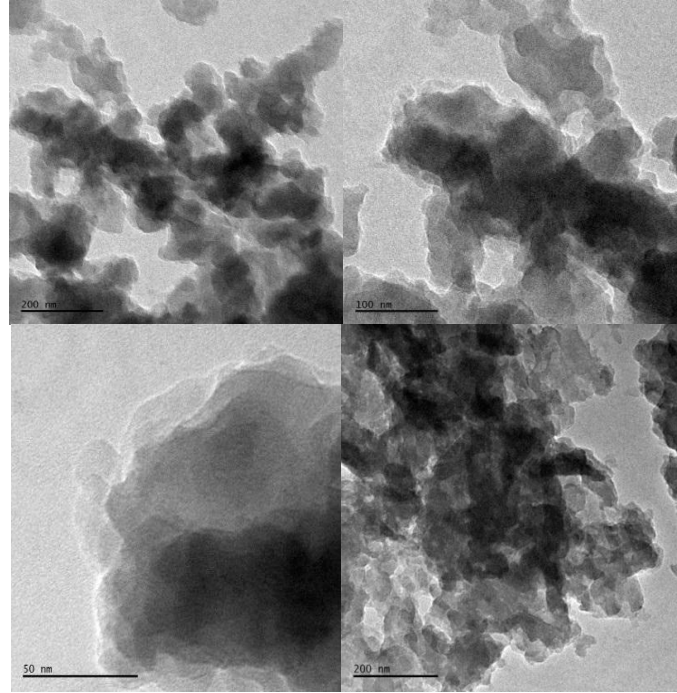
Şekil 4.26.  $Mn_3O_4/IL$  nanopartikülünün çeşitli boyutlardaki TEM görüntüleri

#### 4.3.8. $Mn_3O_4/IL/PBI2$ Nanopartikülünün TEM Analizi

IL kullanılarak sentezlenen  $Mn_3O_4/PBI2$  nanopartiküllerin morfolojisi Şekil 4.27.'de sunulmuştur. Ayrıca boyut dağılımıda, TEM mikrografları kullanılarak parçacık boyutu hesaplanmıştır. Mikrograflardaki ortalama 14 tane nanoparçacığın kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda, ortalama parçacık boyutu 30-100 nm ye kadar geniş bir dağılım göstermektedir. Bu durum PBI'nın  $Mn_3O_4$  nanopartikülü ile hibrit yapısını oluşturması nedeniyle tanecik boyutunun arttığını göstermektedir. Polimer matrisi içerisine nanopartikül dağılımı TEM morfolojisinde gözlenmektedir.



Şekil 4.27.  $Mn_3O_4/IL/PBI2$  nanopartikülünün parçacık boyut analiz dağılım eğrisi



Şekil 4.28.  $Mn_3O_4/IL/PBI_2$  nanopartikülünün çeşitli boyutlardaki TEM görüntüleri

#### 4.4. $NiFe_2O_4/IL/PBI$ ve $Fe_3O_4/IL/PBI$ Hibrit Yapılarının TGA Analizleri

Şekil 4.29 ve Şekil 4.30' da polibenzimidazol partikülleri ile  $Fe_3O_4$  ve  $NiFe_2O_4$  ile hibrit yapılarını, TGA bozunma eğrileri verilmiştir. TGA eğrileri incelendiğinde 150-200 ° C'de bir kütle kaybının olduğu gözlenmektedir. Bu 7.63%-9% kütle kaybı  $\alpha$ - $FeOOH$ 'de bağlı sudan kaynaklanmaktadır (Scheider, 2008). Ayrıca 200 ve 600 ° C' de arasında % 13'lük kütle kaybı CTAB, BMIMBr gibi organik yapıların bozunmasından kaynaklanmaktadır.  $Fe_3O_4$  Nanopartikülünün 500-590 ° C'de gösterdikleri %3'lük kütle kaybı da ferromanyetik yapının paramanyetik yapıya dönüşümünden meydana gelmektedir. PBI hibrit yapılarında kullanılan iyonik likitler BMIMBr ve  $[BMIM]BF_4$  için termal bozunması 200 °C civarında başlamakta ve 800 °C'ye kadar devam etmektedir. Nanopartiküllerin ve PBI hibritlerinin TGA bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıpları Tablo 4.2 ile sunulmuştur.

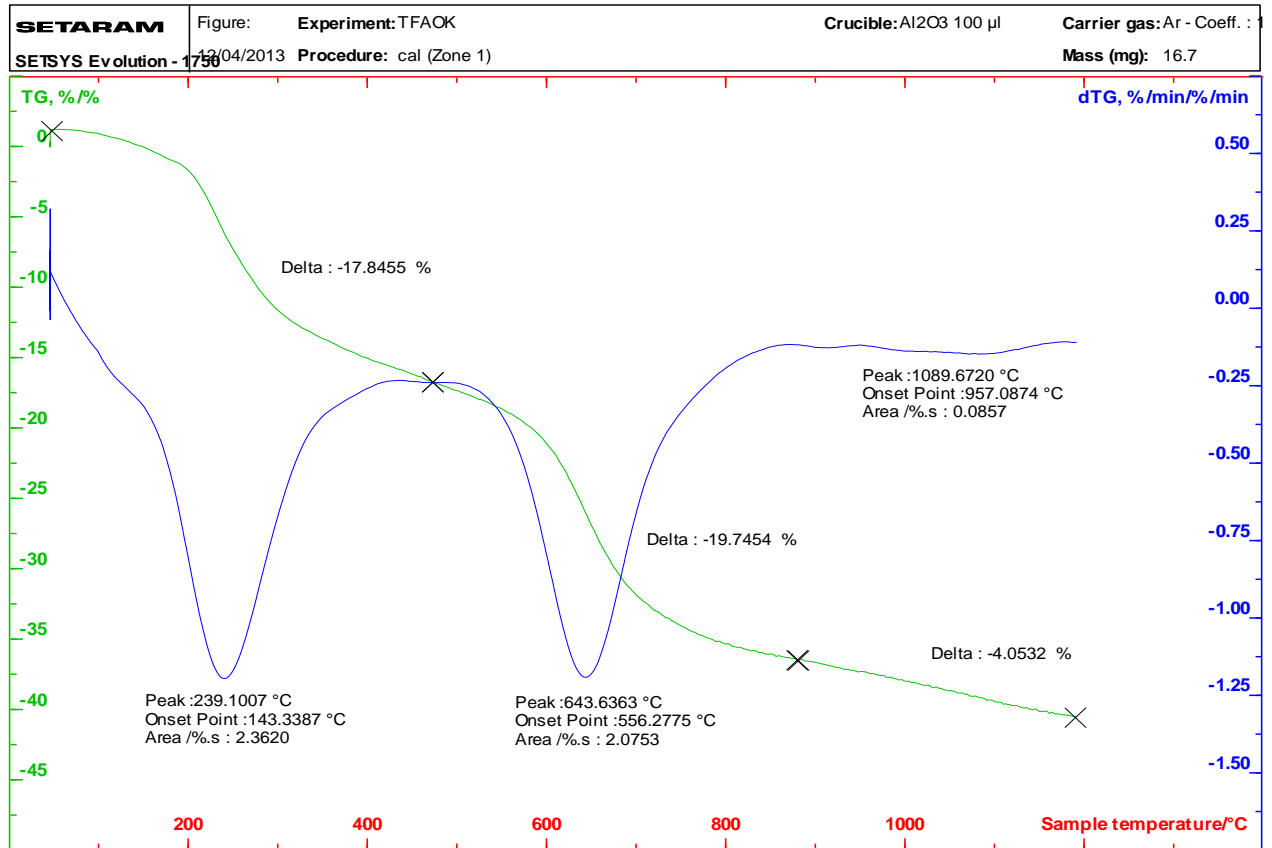
Polimerli hibrit yapıları  $Fe_3O_4$  nanopartikülü için iki farklı deneme yapıldı. Çünkü hibrit yapılarının termal dayanıma etkisi incelendi. İlk denemede polibenzimidazol ( $Fe_3O_4/IL/PBI-2a$ ) Hidroksamoil klorür ve diamino benzidin monomerlerinin kondenzasyonu ortam içerisinde gerçekleştirilmiştir. İkinci denemede ise polibenzimidazol ( $Fe_3O_4/IL/ PBI-2b$  ) önce sentezlendi sonra iyonik likitli

nanopartikül ortamına eklendi. Her iki hibrit yapısında da termal bozunma sıcaklığı birbirine yakın çıktı. Bu yüzden diğer hibrit yapılarında reaksiyon ortamında polikondenzasyon gerçekleştirildi.

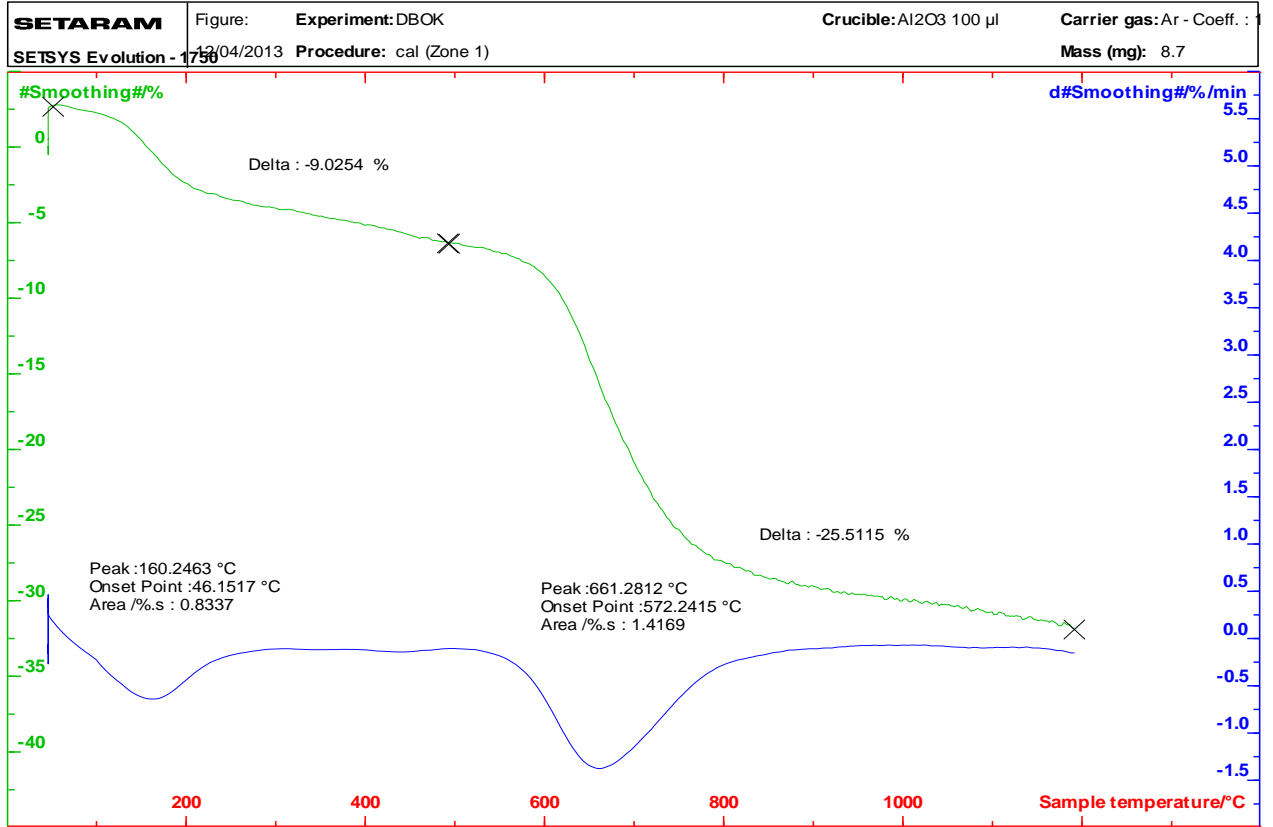
**Tablo 4.2.** Nanopartiküllerin ve PBI hibritlerinin TGA bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıpları

| Yapılar  | Bozunma<br>200 ° C | Bozunma<br>200-600 ° C     | Bozunma<br>600-1000 ° C                    | Toplam<br>ağırlık<br>kaybı | Bozunma<br>sonrası<br>ağırlık 1000<br>° C |
|--|--------------------|----------------------------|--|----------------------------|---|
| <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CTAB</b>        | Su 0,7%            | CTAB 2,46%                 | Başlangıç<br>noktaları:773°<br>C 33,30%    | 36,46 %                    | 63,54 %                                   |
| <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-1</b>    | Su 7,34%           | CTAB+BMIMBr<br>12,66%      | Başlangıç<br>noktaları:605°<br>C<br>21,08% | 41,08%                     | 58,92 %                                   |
| <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/ PBI-2 a</b> | Su 9,42%           | CTAB+BMIMBr<br>13,69%      | Başlangıç<br>noktaları:625°<br>C<br>21,30% | 44,41%                     | 55,59%                                    |
| <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-2 b</b>  | -                  | CTAB+BMIMBr<br>12,27%      | Başlangıç<br>noktaları:579°<br>C           | 33,33%                     | 66,67%                                    |
| <b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CTAB</b>      | Su 2,58%           | CTAB+BMIMBr<br>11,21%      | Başlangıç<br>noktaları:765°<br>C 22,29%    | 36,08%                     | 63,92%                                    |
| <b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-1</b>  | Su 7,77%           | CTAB+BMIMBr<br>15,08%      | Başlangıç<br>noktaları:552°<br>C<br>17,92% | 40,77%                     | 55,23%                                    |
| <b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/ PBI-2</b> | Su 9,66%           | CTAB+BMIMBr<br>18,87%      | Başlangıç<br>noktaları:615°<br>C<br>14,7%  | 43,23%                     | 56,77%                                    |
| <b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL</b>          | Su 0%              | BMIMBF <sub>4</sub> 20%    | -  | 20,9924%                   | 79,008%                                   |
| <b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-2</b>    | Su 2,7%            | BMIMBr+BMIMBF <sub>4</sub> | Başlangıç                                  | 34,9%                      | 65,06%                                    |

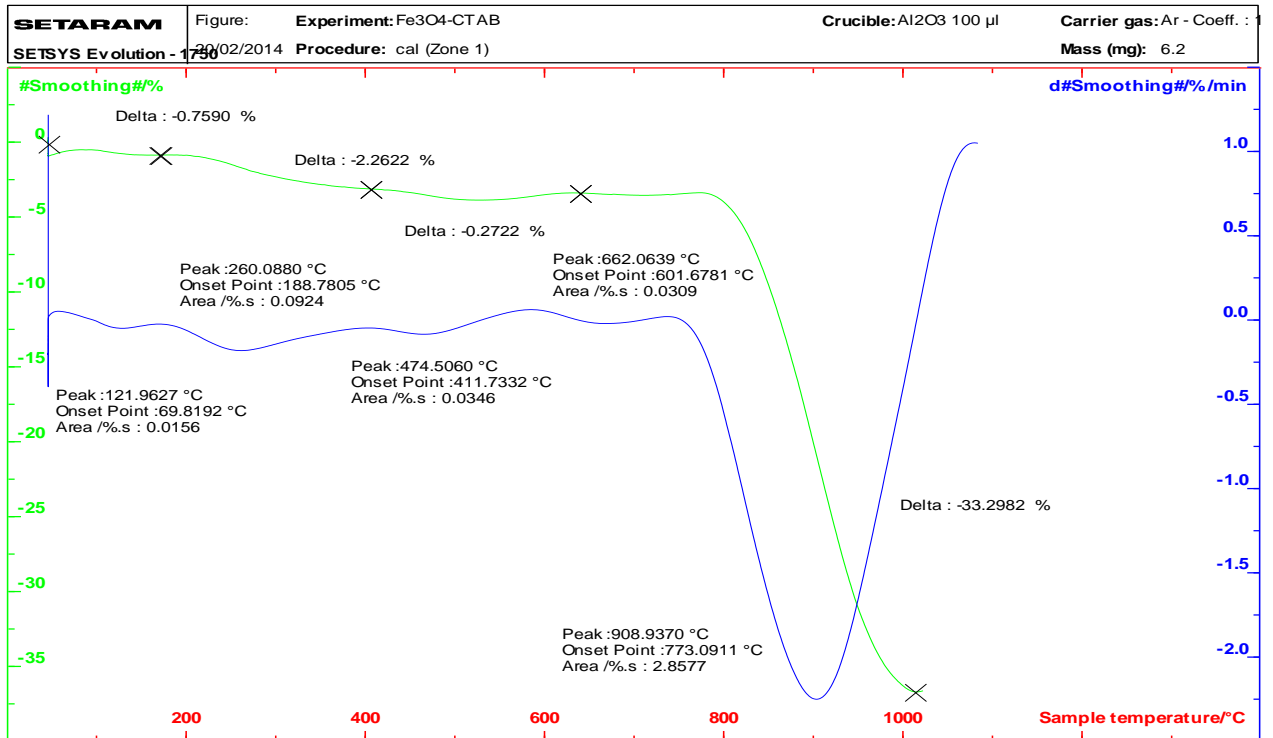
|  |  |         |                |  |  |
|--|--|---------|----------------|--|--|
|  |  | 15,88 % | noktaları:584□ |  |  |
|  |  |         | C              |  |  |
|  |  |         | 14,25%         |  |  |

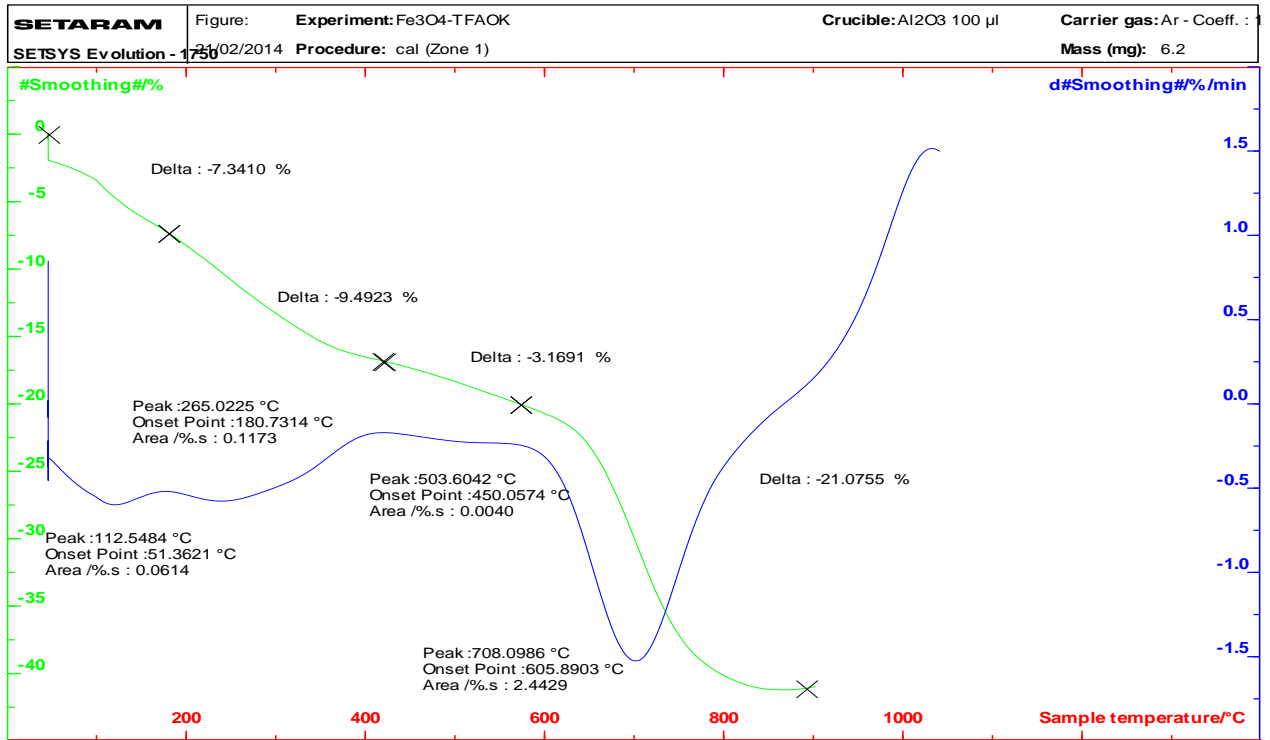
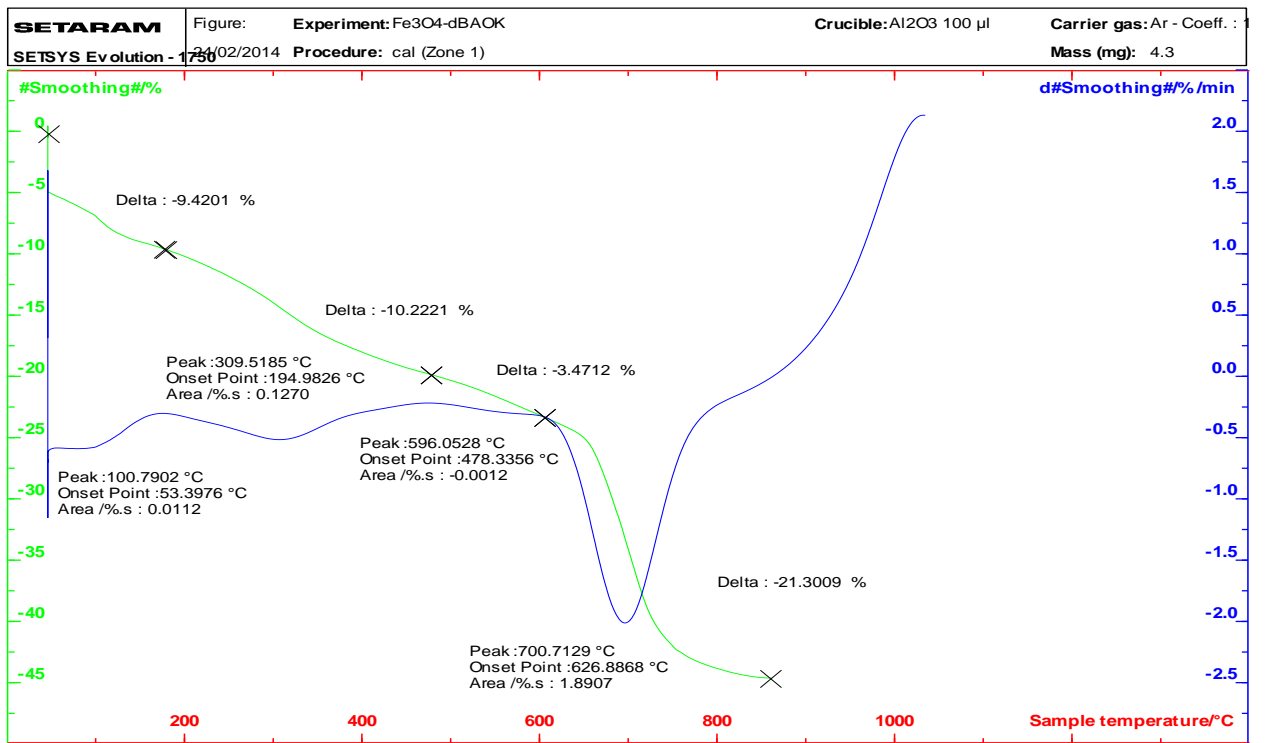


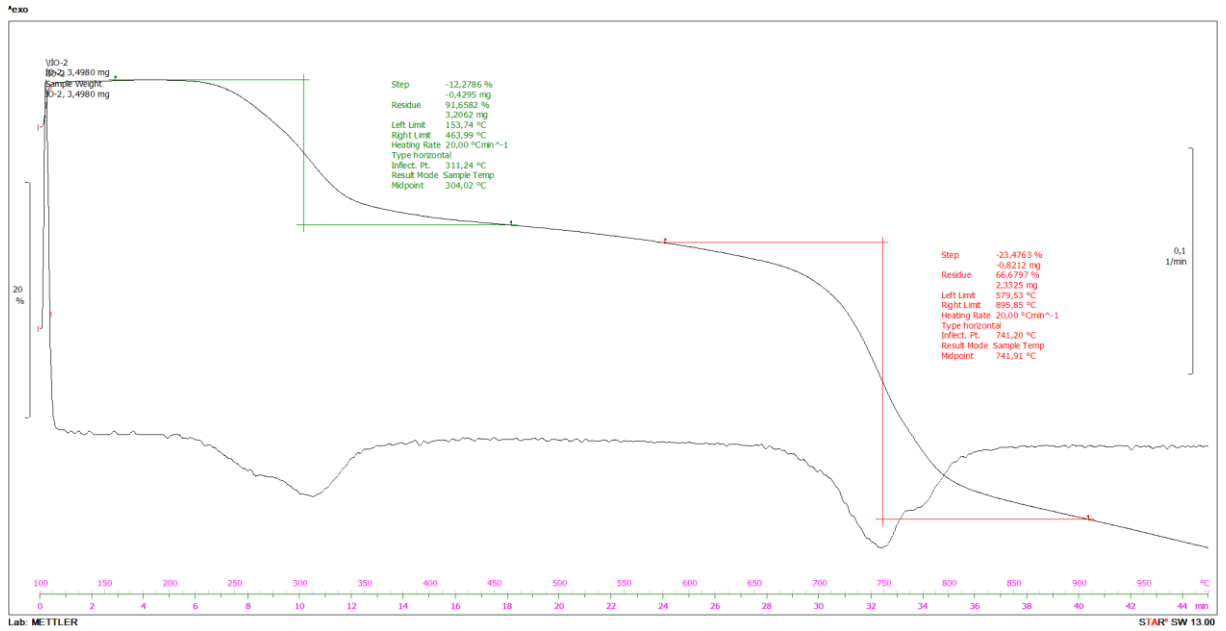
Şekil 4.29. PBI1 polimerinin TGA analiz grafiği



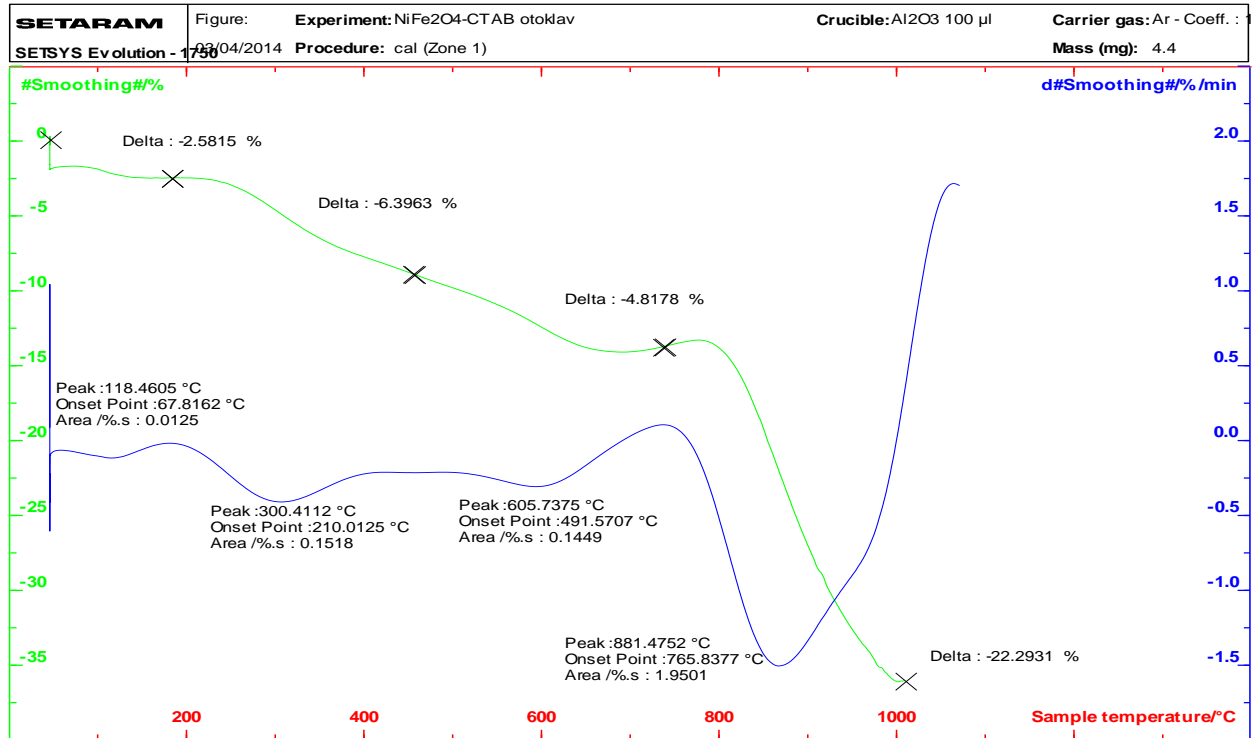
Şekil 4.30. PBI2 polimerinin TGA analiz grafiği

Şekil 4.31. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CTAB nanopartikülünün TGA analiz grafiği

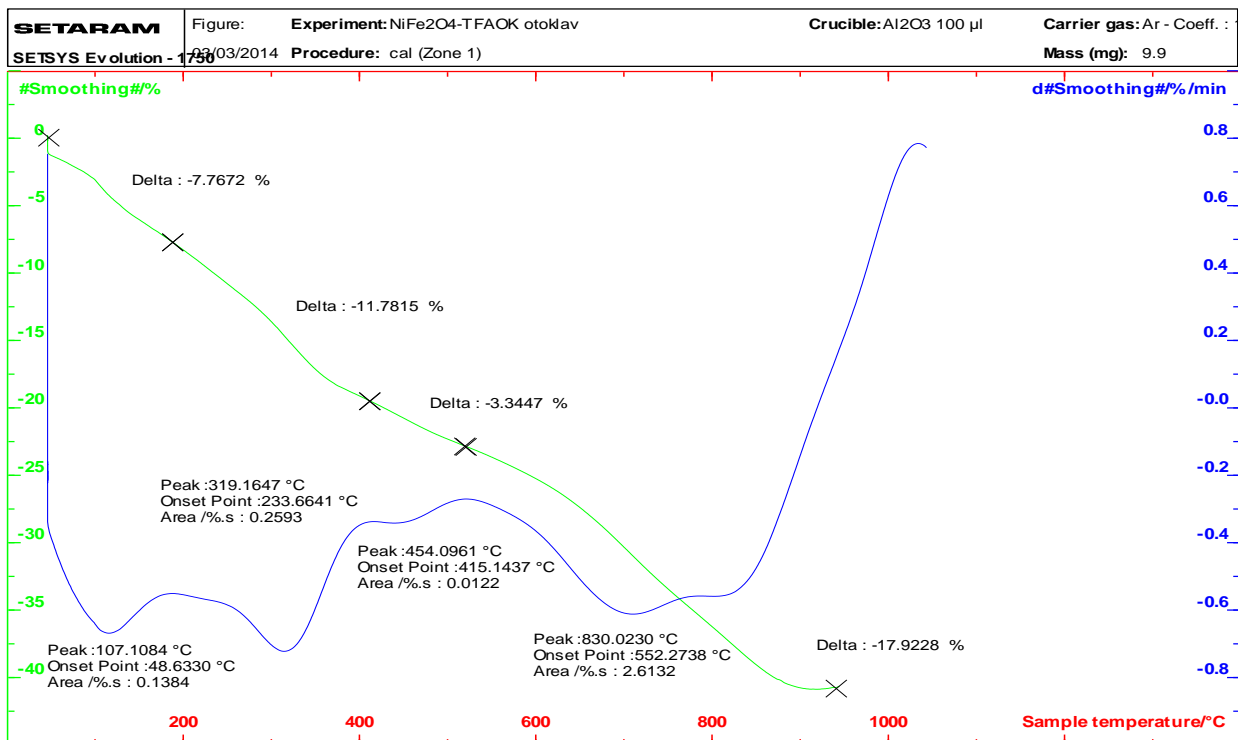
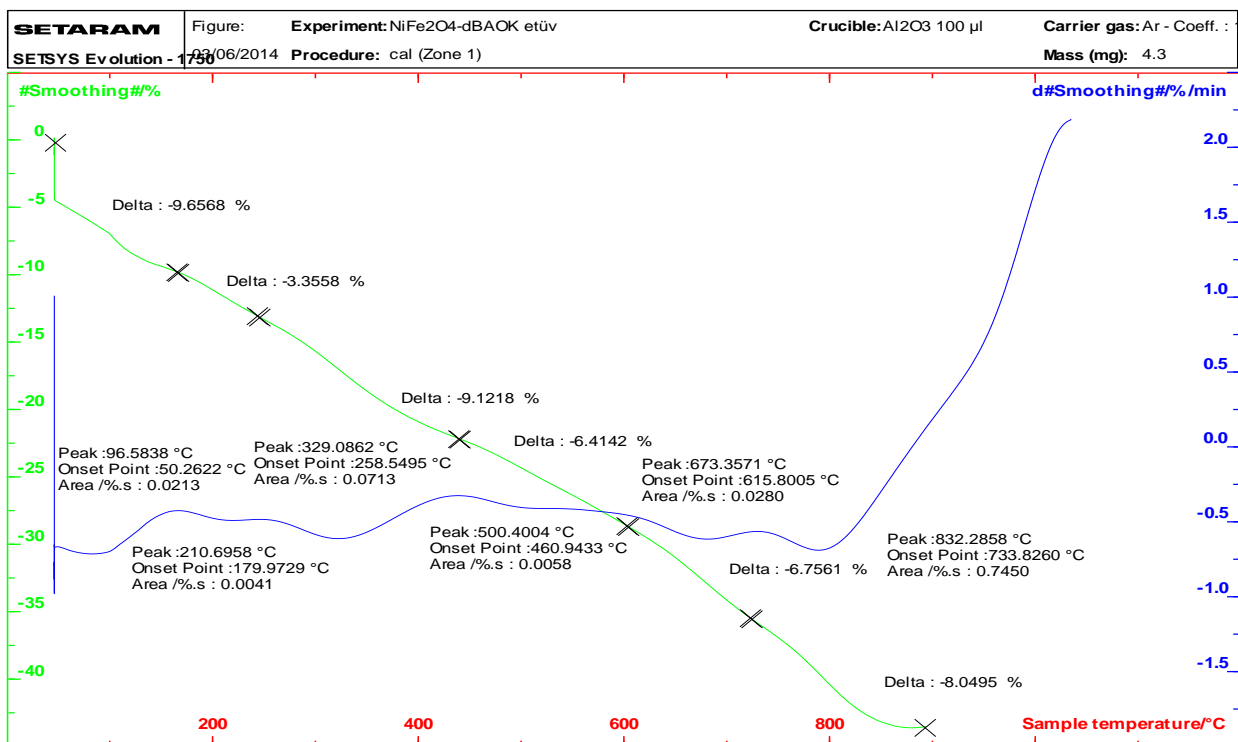
Şekil 4.32. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI1 nanopartikülünün TGA analiz grafiğiŞekil 4.33. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 nanopartikülünün TGA analiz grafiği

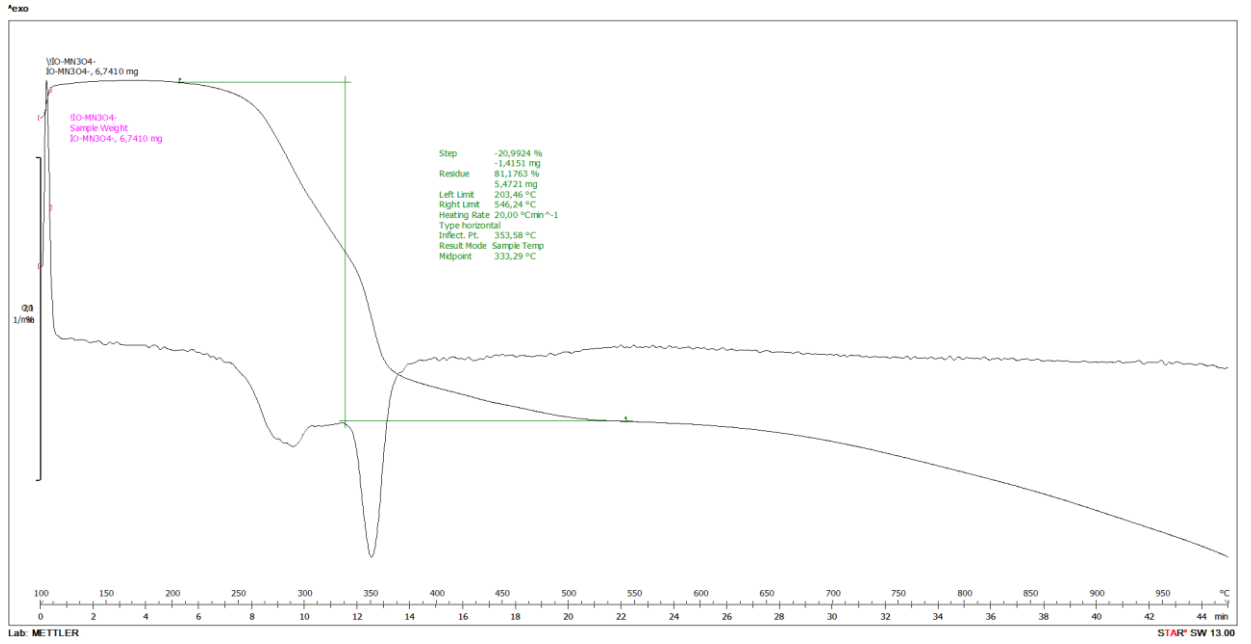
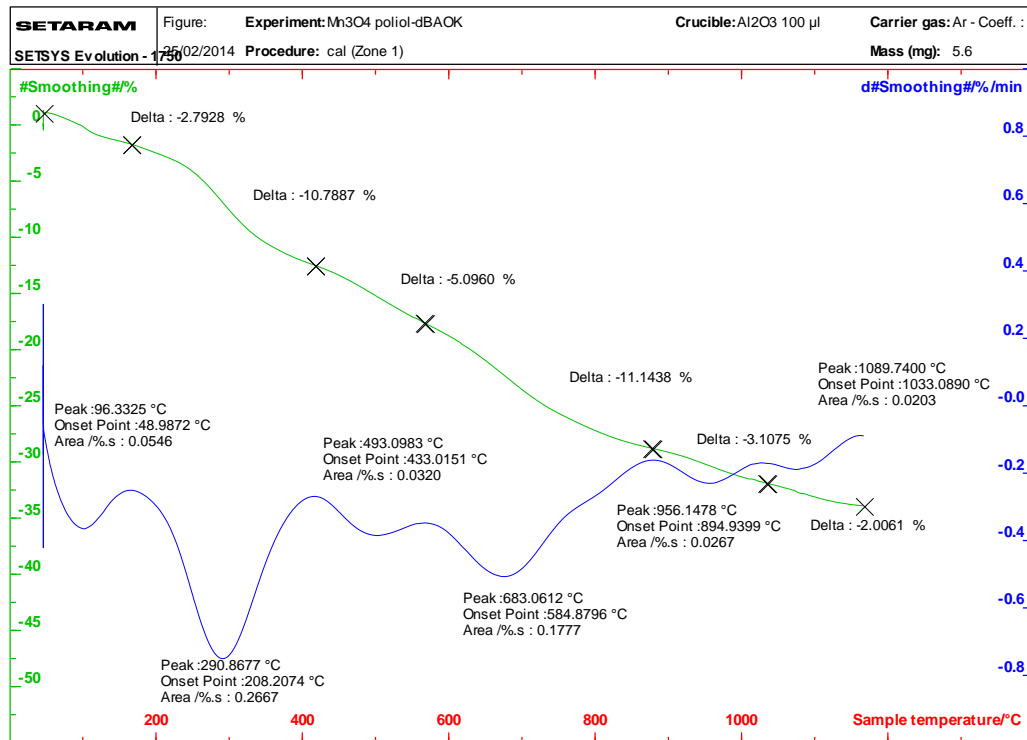


Şekil 4.34. Yeni sentezlenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI}_2$  nanopartikülünün TGA analiz grafiği



Şekil 4.35.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{CTAB}$  nanopartikülünün TGA analiz grafiği

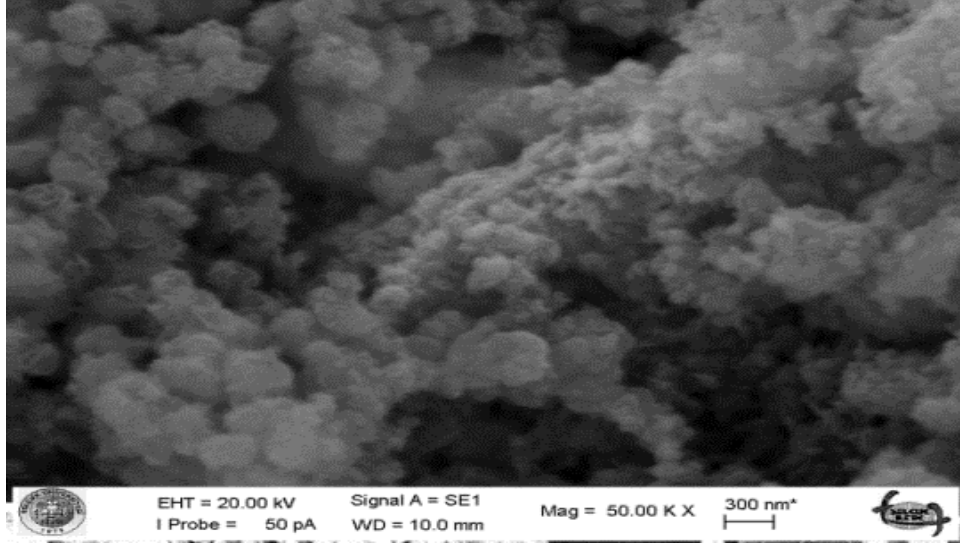
Şekil 4.36. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI1 nanopartikülünün TGA analiz grafiğiŞekil 4.37. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 nanopartikülünün TGA analiz grafiği

Şekil 4.38. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL nanopartikülünün TGA analiz grafiğiŞekil 4.39. MnO<sub>4</sub>/IL/PBI2 nanopartikülünün TGA analiz grafiği

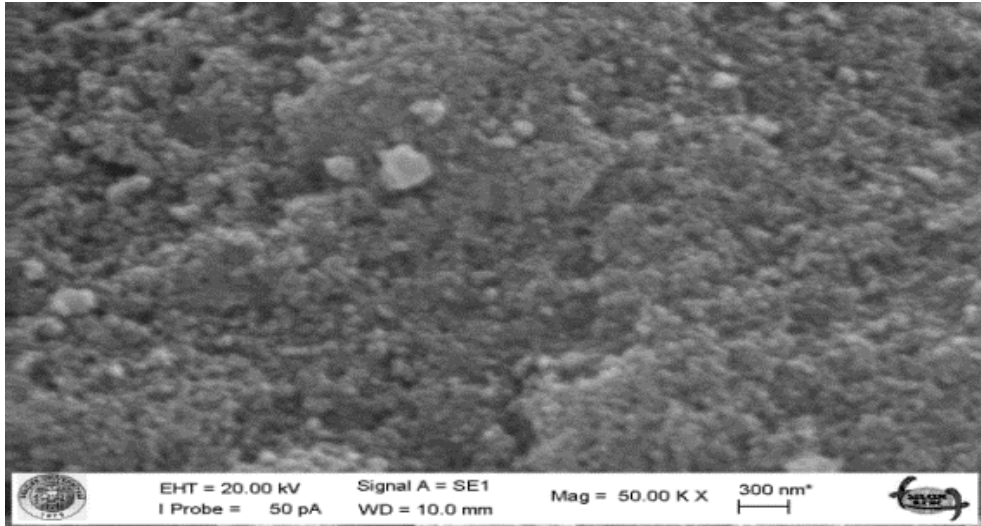
#### 4.5. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanopartiküllerinin SEM Analizi

Şekil 4.40, Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülünün aglomerasyonunun PBI ile hibrit yapı oluşumundan sonra olduğu gözlenmektedir. Polibenzimidazolün spesifik ve geniş piki 2□ =20-30□

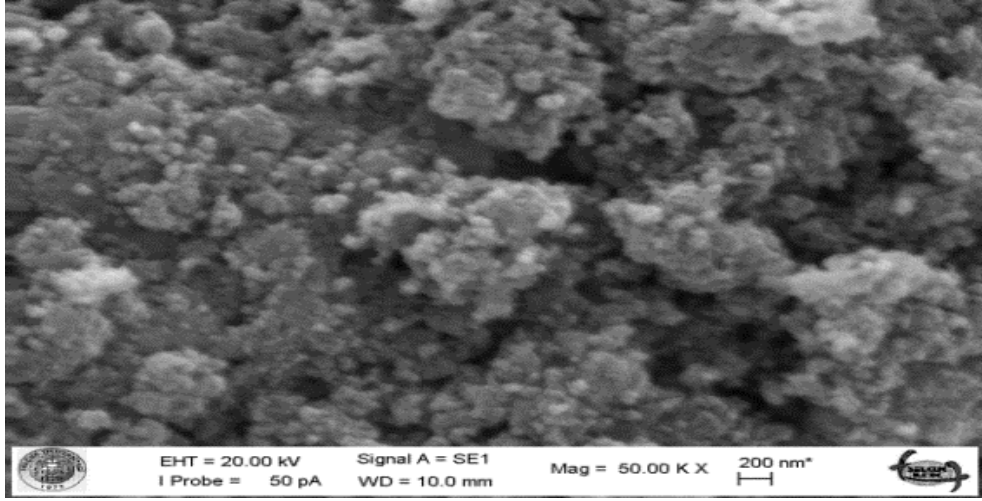
aralığında gözlenmektedir ki bu da polybenzimidazol ile nanopartikül hibritinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca polibenzimidazolün nanopartiküle kazandırdığı elektriksel iletkenlik sebebiyle de yüzey görüntülerinde daha düzlemsellik veya topaklanma meydana gelmiştir. SEM görüntülerinde küresel  $Fe_3O_4$  nanoyapısını göstermektedir ve bir miktar aglomerleşme içermektedir (Kasapoglu ve ark., 2007)



Şekil 4.40.  $Fe_3O_4$  /CTAB nanopartikülünün SEM görüntüsü

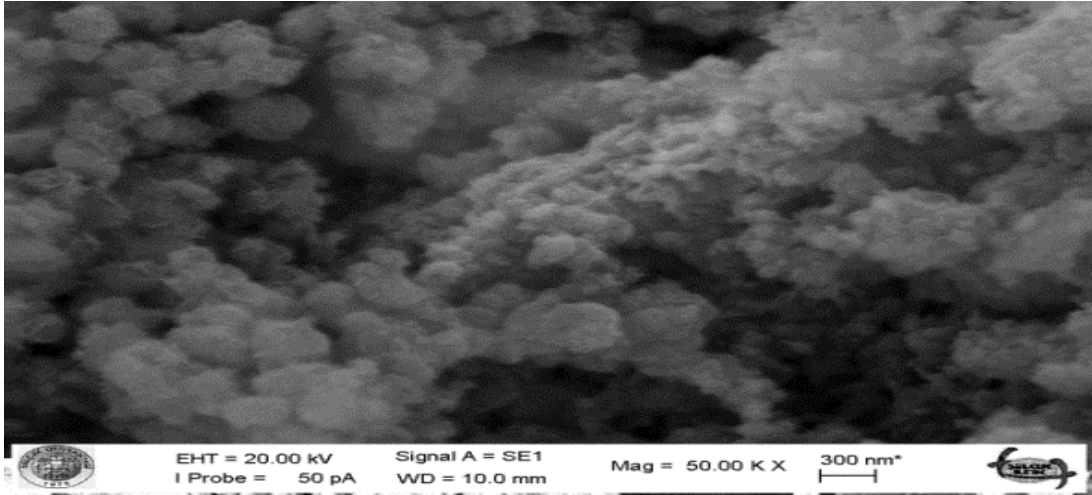


Şekil 4.41.  $Fe_3O_4$ /IL/PBI1 nanopartikülünün SEM görüntüsü

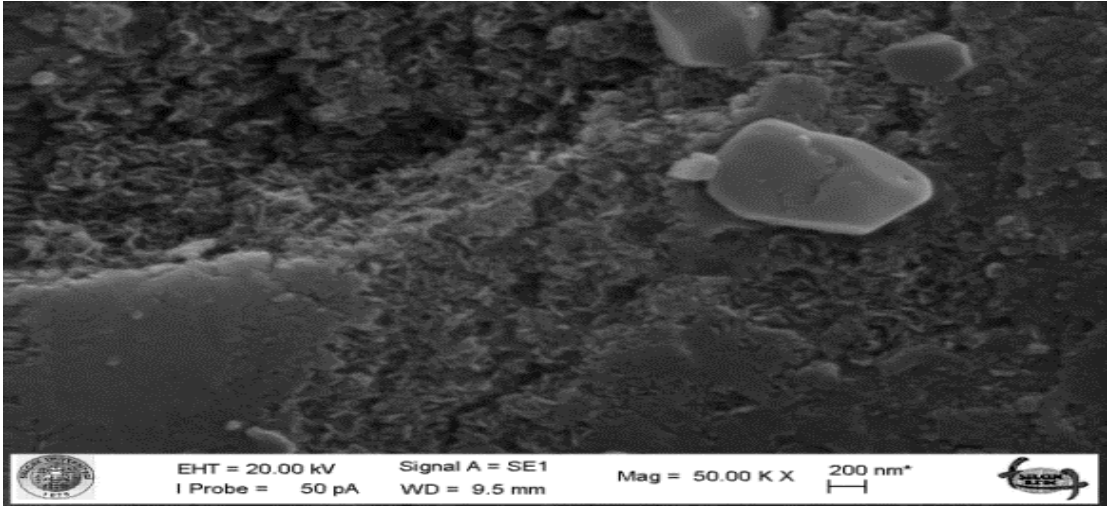


Şekil 4.42.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI2}$  nanopartikülünün SEM görüntüsü

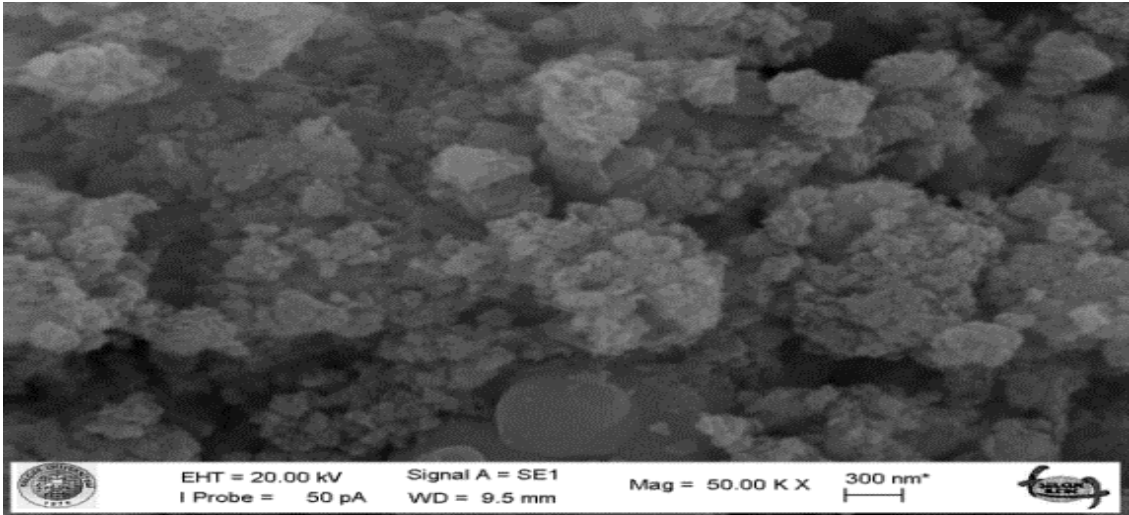
Şekil 4.43. ile verilen,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{CTAB}$  SEM yüzey morfolojisi incelendiğinde küresel ve çokgen görünümlü tanecik yapıları ve CTAB (kasyonik yüzey aktif madde) gibi organik yapıdan dolayı aglomerasyon gözlenmektedir.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 'ün PBI1 hibrit yapısında da (Şekil 4.44) daha önce  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  deki hibrit yapıdaki gibi yüzey morfolojisinde düzlemsellik göze çarpmaktadır. PBI2 hibrit yapısında (Şekil 4.45) topaklanma ve yüzey pürüzlülüğü artmaktadır.



Şekil4.43.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{CTAB}$  nanopartiküllerinin SEM görüntüsü

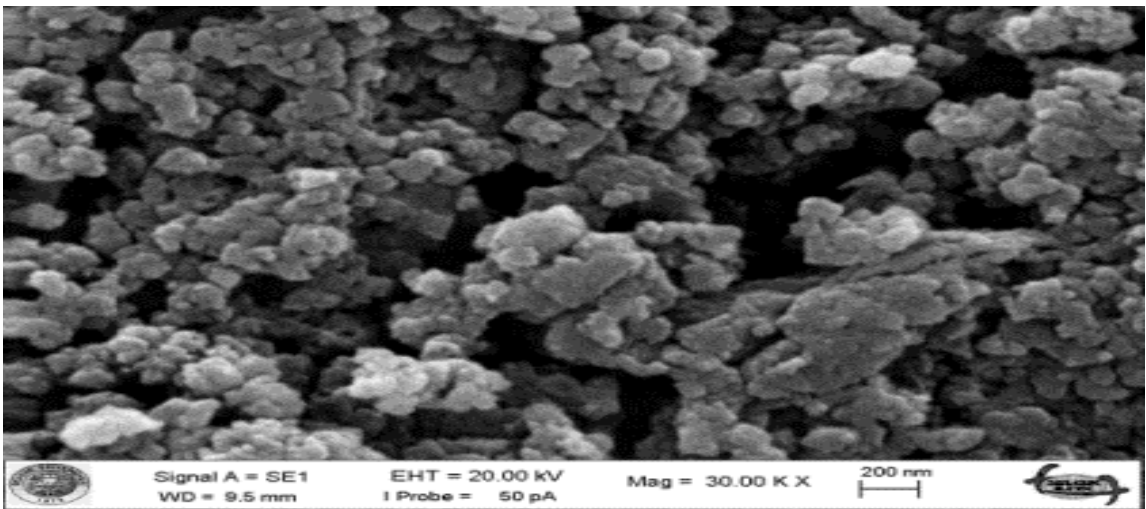


Şekil 4.44.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI1}$  nanopartiküllerinin SEM görüntüsü



Şekil 4.45.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI2}$  nanopartiküllerinin SEM görüntüsü

$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI2}$  nanopartiküllerinin SEM görüntüsü Şekil 4.46'de sunulmuştur, görüntü kübik yapıda ve aglomera olmuş hibrit yapısını göstermektedir.



Şekil 4.46.  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI2}$  nanopartiküllerinin SEM görüntüsü

#### 4.6. Modifiye $\text{NiF}_2\text{O}_4/\text{IL}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IL}$ ile Polibenzimidazol Elektriksel İletkenlikleri

PBI elektriksel iletkenlikleri ile ilgili Martin Jose Alberto BLAZQUEZ ve çalışma arkadaşlarına ait tablo aşağıda verilmiştir. Bu çalışmaya göre oda sıcaklığında asit ile dop edilen PBI için 126 S/cm elektriksel iletkenlik gözlenirken bizim çalışmamızda manyetik nanopartikül içeren kimyasal yapılarda dop edilmeksizin en yüksek elektriksel iletkenlik  $60,5 \times 10^1$  S/cm olarak  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IL}/\text{PBI-1}$  hibrit yapısında gözlenmektedir (Blazouez ve ark., 2010).

**Tablo 4.3.** Martin Jose Alberto BLAZQUEZ ve ark.2010 da yaptıkları çalışmadaki PBI yapılarının elektriksel iletkenlik değerleri

| Numune  | % $\text{H}_3\text{PO}_4$<br>(doplama sıcaklığı 25°C) | $\sigma$ mS/cm<br>80 °C | $\bar{\sigma}$ mS/cm<br>150 °C |
|---|---|-------------------------|--------------------------------|
| PBI   | 126   | 7.7                     | 52.1                           |
| Hibrit PBI<br>(ETS10-3%)                        | 153   | 6.7                     | 51.2                           |
| Gözenekli PBI<br>(45%DBP)                       | 202   | 7.7                     | 47.3                           |
| Hibrit-Gözenekli PBI<br>(ETS10-3%)<br>(45% DBP) | 264   | 27.2                    | 79.3                           |
| Numune  | % $\text{H}_3\text{PO}_4$<br>(doplama sıcaklığı 50°C) | $\sigma$ mS/cm<br>80 °C | $\sigma$ mS/cm<br>150 °C       |
| PBI   | 129   | 22.2                    | 64.8                           |
| Hibrit PBI<br>(ETS10-3%)                        | 157   | 8.9                     | 54.2                           |
| Hibrit PBI (NaY-%3)                             | 205   | 16.3                    | 83.9                           |
| Gözenekli PBI (45%<br>DBP)                      | 220   | 23.1                    | 59.7                           |

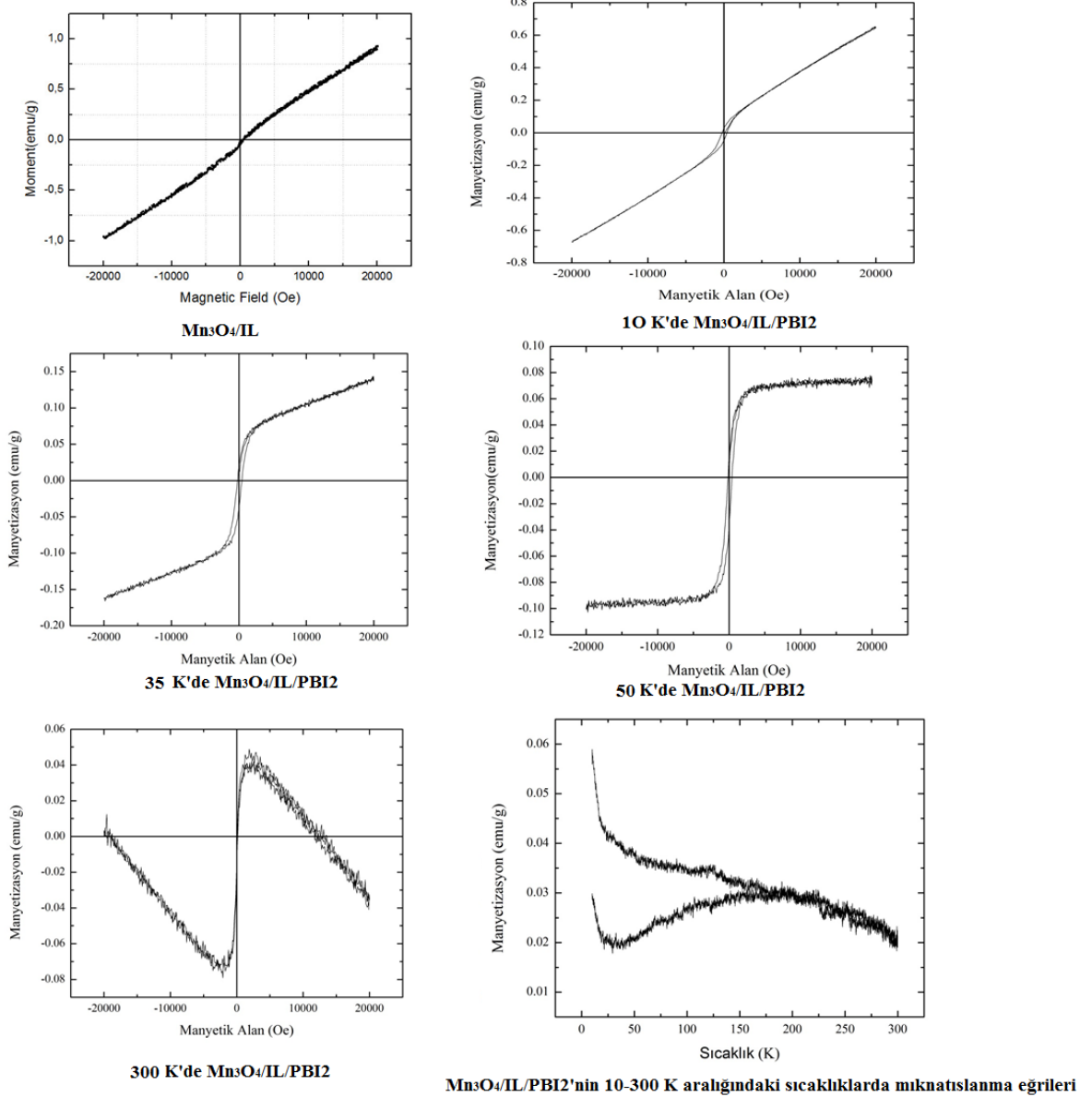
|   |     |       |       |
|---|-----|-------|-------|
| Hibrit-Gözenekli PBI<br>(ETS10-3%)<br>(45% DBP) | 302 | 32.8  | 73.3  |
| Gözenekli PBI 45%<br>TPP                        | 180 | 11.6  | 29.9  |
| Hibrit gözenekli PBI<br>(ETS10-3%) 45%TPP       | 175 | 11.1  | 68.9  |
| Hibrit Gözenekli PBI<br>NaY-3%)45%TPP           | 188 | 13.9  | 81.9  |
| Gözenekli PBI (60%<br>DBP)                      | 263 | 30.5  | 89.0  |
| Hibrit gözenekli PBI<br>(ETS10-3%)<br>60%DBP    | 338 | 62.2  | 120.6 |
| Gözenekli PBI<br>(75%TPP)                       | 563 | 99.4  | 188.4 |
| Hibrit gözenekli PBI<br>(NaY-3%) 75%TPP         | 401 | 121.5 | 213.2 |

**Tablo 4.4.** Nanopartiküllerin ve PBI ile hibrit yapılarının elektriksel iletkenlik değerleri

| Yapı  | Elektriksel İletkenlik 25 ° C (S/cm) |
|---|--------------------------------------|
| <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CTAB</b>       | $3,67 \times 10^{-6}$                |
| <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-1</b>   | $6,05 \times 10^1$                   |
| <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-2</b>   | $2,24 \times 10^{-3}$                |
| <b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CTAB</b>     | $3,22 \times 10^{-7}$                |
| <b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-1</b> | $4,90 \times 10^1$                   |
| <b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI-2</b> | $5,12 \times 10^1$                   |
| <b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL</b>         | $5,3 \times 10^{-6}$                 |
| <b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI1</b>    | $1,37 \times 10^{-1}$                |
| <b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2</b>    | $1,35 \times 10^{-1}$                |

#### 4.7. VSM Analizleri

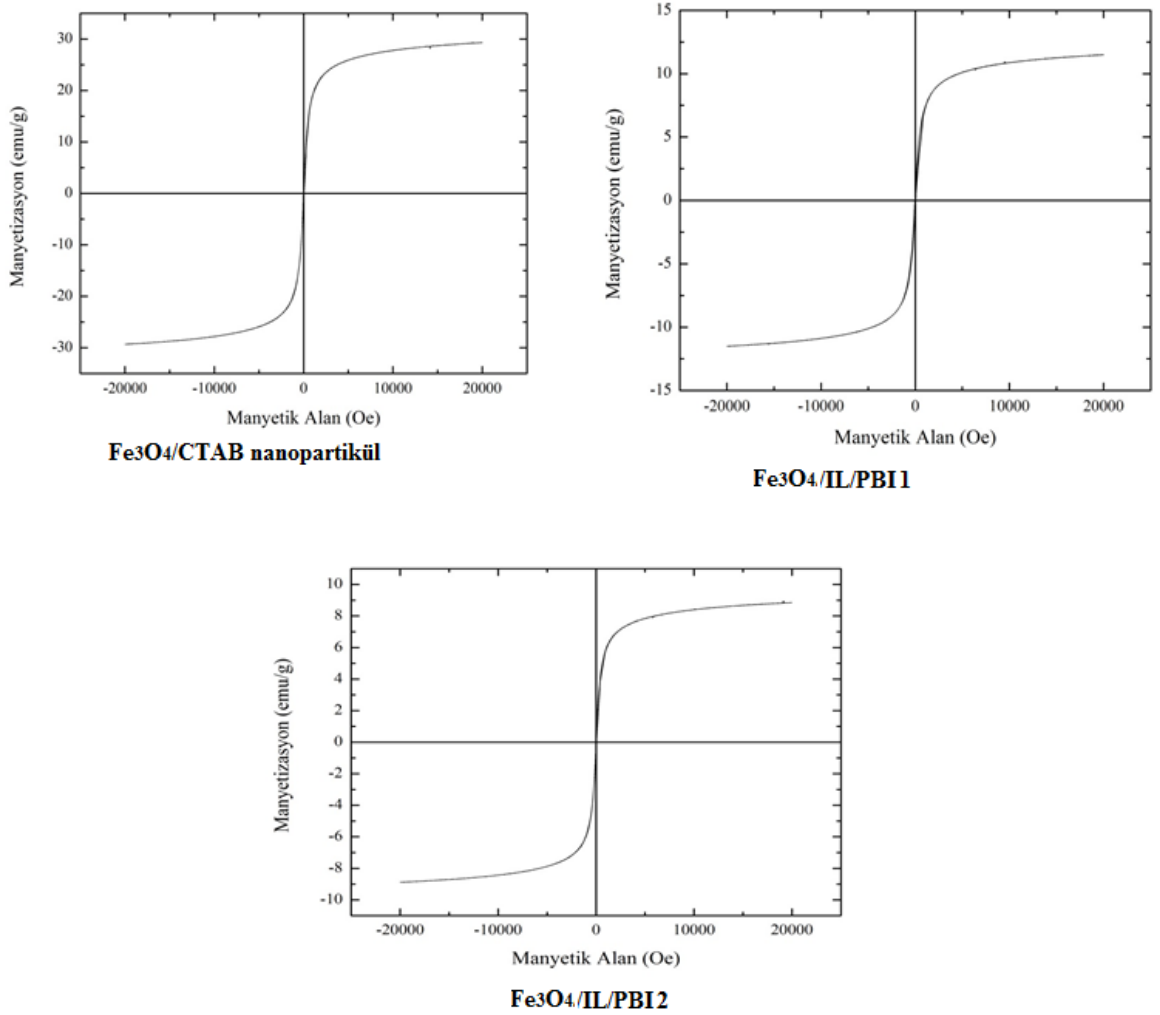
$Mn_3O_4/IL/PBI_2$ 'e ait izotermal mıknatıslanma eğrileri Şekil 4.47.'da gösterilmiştir. Aynı zamanda 10-300K aralığında (M-T) magnetizasyon grafiği gösterilmiştir. 10-300 K deki magnetizasyon grafiğinde sıfır noktasına kadar soğutulan (ZFC) ve Soğutulmuş alandaki (FC) eğrisine göre 175 K altında bu hibrit yapının magnetizasyonu sıfırdır. M-H histerisi oda sıcaklığında incelendiğinde lineer olduğu, ve hiç histeris veya koersivite gözlenmemiştir. Bu durum superparamanyetik karaktere sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Tek domain ferromanyetik parçacıklarda parçacık büyüklüğü çok küçük olduğunda maksimum anizotropi enerjisi termal enerjiye yakın olduğu için Hysteresis gözlenmez. Çünkü çevrim süresince tek yönlü domain sınırlandırılmaz. Ferromanyetizmanın bu durumuna süperparamanyetizma denir ve MH grafiğinde hiçbir histeris gözlenmez (Liu ve ark., 2000). Yüksek magnetik alanın uygulanması halinde bile doygunluk göstermez (Ramalakshmi ve ark., 2014).



#### 4.7.1. $Fe_3O_4$ Nanopartikül ve PBI Hibrit Yapılarının VSM Analizi

$Fe_3O_4$ /CTAB ve PBI hibritleri için oda sıcaklığındaki magnetizasyon eğrileri verilmiştir.  $Fe_3O_4$ /CTAB nanopartikülü, doyum magnetizasyonuna ( $M_s$ ),  $28 \text{ emu/g}$  değerine ulaşırken  $Fe_3O_4$ /IL/PBI1  $13 \text{ emu/g}$  ve  $Fe_3O_4$ /IL/PBI2'de  $9 \text{ emu/g}$  olarak bulunmuştur. Nanohibrit yapılarda  $15000 \text{ Oe}$  değerine ulaşmadan koersivitenin olmadığı ve o değerde doyum manyetizasyonuna ulaştığı bilinmektedir. Bu durum da bu nanohibrit yapıların süper paramanyetik nanopartikül yapısında olduğunu göstermektedir. Bu genellemeye göre  $Fe_3O_4$  nanohibrit yapıları için süperparamanyetik

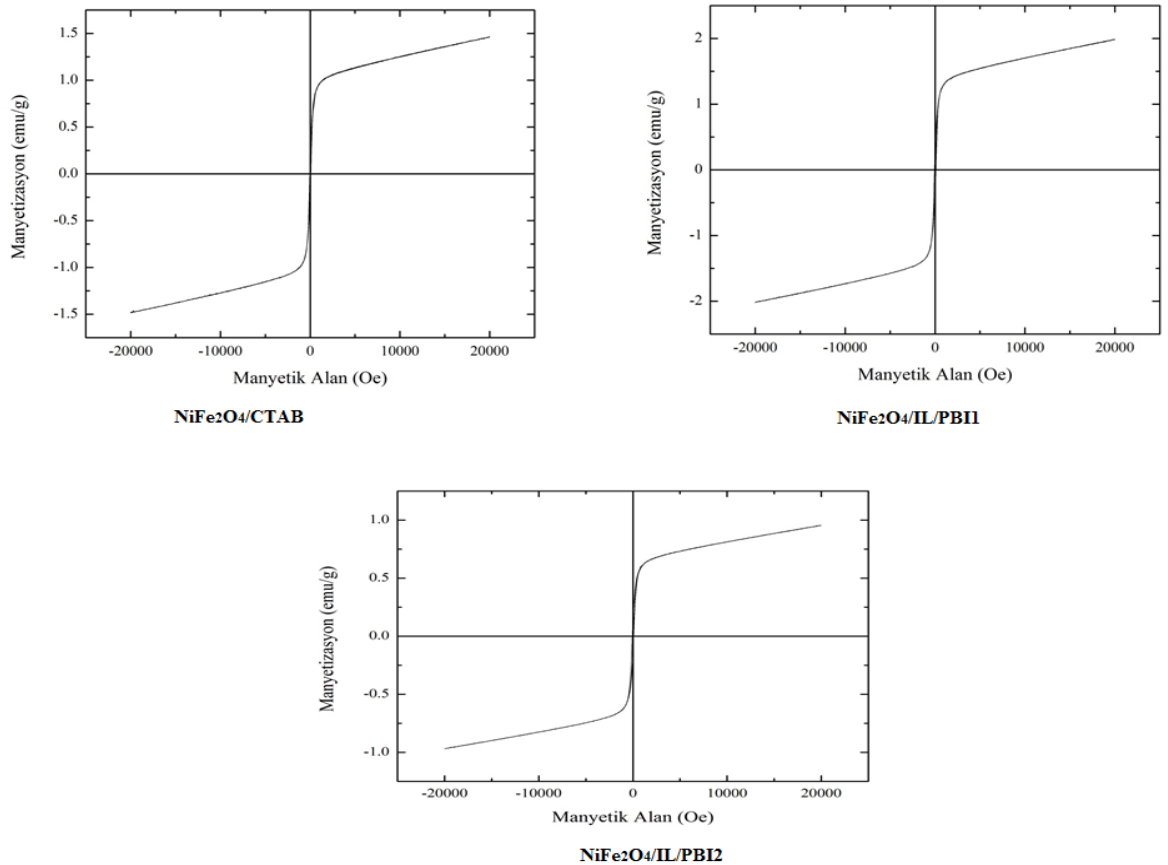
karakterizasyonunda olduğunu söyleyebiliriz. Her iki nanohibrit yapısının manyetizasyon değeri,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CTAB}$  nanopartikülünün ( $\square 28 \text{ emu/g}$ ) değerinden çok daha azdır. Şekil 4.48 'de VSM analizi manyetizasyon eğrileri gösterilmektedir. Bu azalma IL ve PBI kaynaklı organik yapının manyetizasyona ferrit katkısını azaltmasından kaynaklanmaktadır. Manyetik olarak önemi olmayan bu organik tabaka nedeni ile hem PBI1 hem de PBI2 hibrit yapılarında tanecik boyutlarının TEM ve XRD analizlerinde artmasını desteklemektedir. PBI2 de tanecik büyümesi PBI 1'e göre daha düşük olması yani organik tabaka kalınlığının az olmasına rağmen PBI1 den manyetizasyonu daha düşük gözlenmiştir. Bu durumu tanecik boyutundan daha ziyade polimer yapıları ve zincir uzunluk farkına bağlı olabileceğini söyleyebiliriz



Şekil 4.48.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ait VSM analizi manyetizasyon eğrileri

#### 4.7.2. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanopartikül ve PBI Hibrit Yapılarının VSM Analizi

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /CTAB doyum manyetizasyonu (Ms)  $\square$  1,5 emu/g iken PBI1 ve PBI2 ile iyonik likit ortamında elde edilen hibritleri için doyum manyetizasyonu sırasıyla (Ms)  $\square$  2emu/g ve (Ms)  $\square$  1emu/g olarak gözlenmektedir. (Şekil 4.49) Bu Ms değerlerinden NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve hibrit yapılarının tipik ferromanyetik özelliğe sahip malzemeler olduğu söylenebilir. Bu çalışmada hazırlanan NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopartikül ve hibrit yapılarının Ms değerleri; daha önceki literatürlerde elde edilen NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanokristalin Ms değeri (42.5 emu/g), kübik spinel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> için Neel's sub lattice teorisi kullanılarak hesaplanan Ms değeri (50 emu/g) (George ve ark., 2006), ve deneysel olarak elde edilen bulk NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'ün Ms (56 emu/g) değerinden daha düşük elde edilmiştir (Sepelak ve ark., 1997). Bu durum nanomagnetik materyalin PBI, CTAB ve IL nanopartikül yüzeyini kaplaması ile birlikte nano yapı yüzeyinde bozunma, manyetizasyonu azaltmaya bağlanabilmektedir (Garcı'a-Otero ve ark., 2000).



Şekil 4.49. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ait VSM analizi manyetizasyon eğrileri

## 5. SONUÇLAR

Yapılan çalışmalarda, poliol yöntemi ile  $Mn_3O_4$  ve hidrotermal yöntemle  $Fe_3O_4$  ve  $NiFe_2O_4$  nanopartikülleri sentezlenmiştir. Suda ve çoğu organik çözücüde çözünmeyen ve bu yüzden kullanım alanları sınırlı olan PBI polimerleri iyonik likit yardımı ile kolaylıkla bu nanopartiküller üzerine kaplanarak hibrit yapılarına dönüştürülebilmektedir. Nanopartikül yüzeyine kaplandıklarını XRD'den ve TEM tanecik boyut analizinden kolaylıkla görebilmekteyiz. Nanopartiküllerin hibrit yapıları için TGA analizleri incelendiğinde iyonik likit kaynaklı  $200\text{ }^{\circ}C$  'den başlayan bozunma sıcaklıkları haricinde PBI'den kaynaklanan yaklaşık  $550-625\text{ }^{\circ}C$  aralığında da değişen bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. Bu da uygulama alanı olarak bu hibrit yapılarını daha dayanıklı kılmaktadır.

Çalışmamızda elde edilen  $Fe_3O_4$  için süperparamanyetik,  $Mn_3O_4$  ve  $NiFe_2O_4$  için ferromanyetik (süperparamanyetik) özelliğe sahip olduğu belirlendi. Elde edilen manyetik özellikli, termal dayanımlı ve geri kazanılı hibrit malzemeler enerji için bazı yeni uygulama alanları (elektronik materyaller, yakıt hücreleri ve nano malzemelerde) açısından önem kazanmaktadır

**KAYNAKLAR**

- Ahmad, S., Singh, S., (2008), Electrochromic Devide Based on Carbon Nanotubes Functionalized Poly (methyl pyrole) Synthesized in Hydrophobic Ionic Liquid Medium, *Electrochem. Commun.*, 10, 895-898.
- Anastas, P. T., Williamson, T.C., (1998), *Green Chemistry; Theory and Practice* Oxford University Press, New York.
- Anantharaman, M. R., Jagatheesan, S., Sindhu, S., Malini, K. A., Narayanasamy, A., Chinnasamy, K., Philip, K., Vasudevan, K., (1998), *Int. J. Plast. Rubb. Process. Apply.* 27-77-81.
- An, L., Cao, L., Lui, Y., Zhu, P., (2013), ‘Moleculer and Nanoscale Materials and Devices in Electronics’ *Advanced in Colloid and İnterface Science* 111-133.
- Anonim, (2012), <http://belgeler.com/iyoniksıvılarınyapısalözellikleri>
- Blazquez, M. J. A., Borneman, Z., Garrido, I. O., Oscarl, C., Soler, H. J., Van, D. V. E., (2010), Patent Name and Number: Proton Exchange Membrane WO 2012045334 A 1.
- Breslow, R., (1991), ‘Hydrophobic Effect on Simple Organic Reactions in Water. *Acc. Chem. Res.* 24(6): 159-164.
- Cassir, M., Belhomme, C., (1999), ‘Technological applications of Molten Salts: The Case of Carbonate Fuel Cell’, *Plasma and Ions*, 1.3-15.
- Chen, C. W., (1997) Chapter I, ‘magnetism and matellurgy of soft magnetic Amsterdam; New York; North-Holland Pub. Co.
- Chiappe, C.İ., Mahvaldi, M., Pomelli, C.C.,(2009), *Pure Appl. Chem.*, 81-767.
- Chicea, D., Indrea, E., Cretu, C. M., (2012), ‘Assesimg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle Size by DLS, XRD and AFM ‘ *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 14, No. 5-6, May-June 2012*, p. 460-466.
- Chum, H.L., Koch, V.R., Miller, L. L., Osteryoung, R. A., (1975), *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3264.
- Chung, S.H., Lopata, R., Greenbaum, S.G., Shirota, H., Castner, E.W., Wishart, J.F.,(2007). *Phys. Chem. B*, 111-4885.
- Cheng, F. Y., Su, C. H., Yang, Y. S., Yeh, C. S., Tsai, C. Y., Wu, C. L., Wu, M. T., (2005), *Biomaterials* 26 729.
- Çöktüren, E., (2008), ‘ Ferromanyetik Filmlerde Oluşan Yüzey Manyetik Anizotropisinin Numerik Çözömlenmesi’, Yüksek Lisans Tezi, Trakya üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Das, A., (2010), ‘Prodding Magnet ic Properties pf Electrodeposited Co/Cu and Ni/Cu alloy films by Scanning Probes’, Yüksek Lisans Tezi, Departman of Metallurgical and Materials Engineering, National Institute of Technology.
- Dong, B., Song, D., Zheng, L., Xu, J., li, N., (2009) Electrosynthesis of polyfluorene in an Ionic Liquid and Characterization of its Stable Electrocatalytic Activity for Formic Acid Oxidation, *J. Electroanal. Chem.*, 633,63-70.
- Dong, B., Xing, Y., Xu, J., Zheng, l., Hou, J., Zhao, F., (2008), Electrosynthesis of Free-Standing anh Highly Conducting Polyselenophere Films in an Ionic Liquids, *Electrochim. Acta* 53,5745-5751.
- Dunn, J. H., (2006), ‘Magnetoelast ic Characterizat ion and Domein Analysis of Magnet ic Thin films and Mult ilayers’, Yüksek lisans tezi, Texas State University.
- Durmuş, Z., Kavas, H., Baykal, A., Toprak, M. S., (2007) *Cent. Eur. J. Chem.* 7 (2009) 5, Gibot, P., Laffont, L., *Sensors and Actuators A. Phy.* 136-604.
- Esen, B., (2011), ‘Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi’, Yüksek Lisans Tezi, Ankara,13-14.

- Gabriel, S., Weigner, J., (1988), Ueber Einige Ablömmlinge Des Propylamins, Ber., 21(1888)2669.
- Garci'a- Otero, J., Porto, M., Rivas, J., Bunde, A., (2000), 'Influence of Dipolar Interaction on Magnetic Properties of Ultrafine Ferromagnetic Particles'. Phys. Rev. Lett., Vol. 84, pp 167-170.
- Gale, R. J., Osteryoung, R. A., (1979), Inorganik Chemistry, 18- 1063.
- Galinski, M., Lewandowski, A., Stepniak, I., (2006), Ionic Liquids as Electrolytes, Electrochim. Acta, 51,5567-5580.
- Goya, G. F., Berquo, T.S., fonseca, F.C., Marales, M. P., (1999). Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles.
- Goya, G. F., John, S. S., Nair, P. A., (2003), 'Finite Size Effect on the Structural and Magnetic properties of Sol-Gel Synthesized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Powders', pp 190-195.
- Göktaş, A., (2007), 'Sol-jel Metodu İle Manyetik Film Yapımı ve Karakterizasyonunun İncelenmesi', Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Guerfi, Y., Zhang, J., Duan, Z., Deng, Y., (2010), Pechmann reaction in non-chloroaluminate acidic ionic liquids under solvent free conditions. Adv. Synth. Catal., 347, 512- 516.
- Isnard, O., Chacon C., (2007), Relation Between Crystal Structure and Physical Properties. 442:22, 2007.
- Karaağaç, Ö., (2007), 'CoCu Alaşım Filmlerinin Elektrodpozisyonu, Yapısal ve Manyetik Özellikleri Üzerine Depozisyon Parametrelerinin Etkisinin İncelenmesi', Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karpuz, A., (2006), 'Fe-Cu Alaşım filmlerinin Büyütülmesi, Yapısal ve manyetik Karakterizasyonu', Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kasapoğlu, N., Baykal, A., Yüksel, K., Toprak, M., Bayraktar, H., (2007), Synthesis and Characterization of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nano-Octahedrons by EDTA-Assisted Hydrothermal Method, Turk J Chem. 31,659-666.
- Koldaş, S., (2010), Terminal Alkinlerin Süper ve Subkritik su Ortamında Tepkimelerinin İncelenmesi, Adana.
- Komarneni, S., Karsuki, H., Li, D., Bhalla, A.S., (2004), J. Phys: Condensed Matter, 16.-1305.
- Li, N., Dong, B., Song, D., Zheng, L., Xu, J., (2009), 'Electrosynthesis of Polyfluorene in an Ionic Liquid and Characterization of its Stable Electrocatalytic Activity for Formic Acid Oxidation, J. Electroanal Chem., 633,63-70.
- Liu, S. F., Fukuyama, T., Sato, M., Ryu, L., (2004), Organic Process Research&Development, 8-477.
- Liu, C., Rondinone, A.J., Zhang, Z., (2000), Pure Apply. Chem. 72, 37.
- MacPherson, (1985), Nuclear Science and Engineering, 90,375-380.
- Marsh, E. S., Subramoney, S., Zhang, L., Gergely, J.S., (2002), Pat. Apply Publ., US 2002085053, Chem.Abstr:146(2002) 433242.
- Mazurkiewicz J.H., Innis, P.C., Wallace, C. G., Macfarlane, D.R., Forsyth, M., (2003). Conducting Polymer Electrochemistry in Ionic Liquids, Synth. Met. 135-136,31-32.
- Moghimi, S. M., Hunter, A. C., Murray, J. C., (2001). Long- circulating and target-specific nanoparticles; theory to practise.
- Olivier- Bourbigou, H., Magna, L., Marvan, D., (2010), Appl. Catalysis A:General, 373-1.
- Ozaytekin, I., Karataş, J., (2008), Apply. Polym. Sci.109,3,1862-1870.

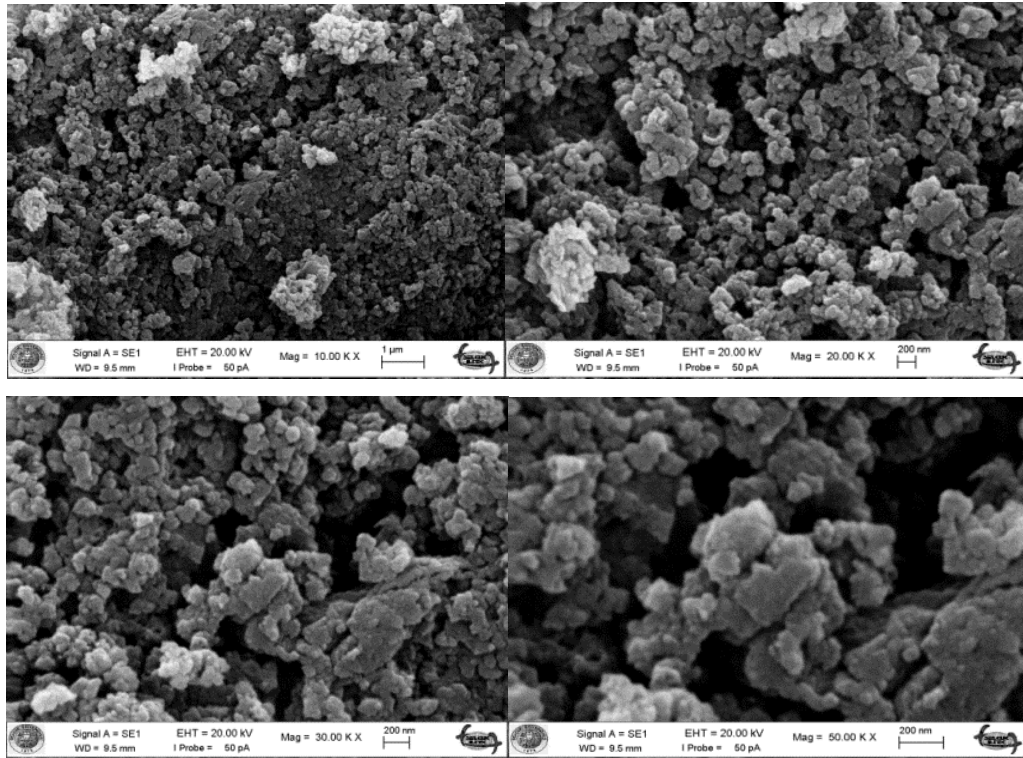
- Ramalakshmi, M., Shakkthivel, P., Kim, M., (2014), 'Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle Synthesis Via Ionic Liquid- Assisted Route. ' J Supercond Nov Magn. 27:2595-2598.
- Pang, Y., Xu, H., Li, X., Ding, H., Cheng, Y., Shi, G., Jin, L., (2006) Electro chemical synthesis, Characterization and Electrochic Properties of Poly (3-chlorothiophene) and its copolymer with 3-methylthiophene in a Room Temperature ionic Liquid, *Electrochimic Commun.*, 8,1757-1763.
- Pang, Y., Li, X., Ding, H., Shi, G., Jin, L., (2007), Electropolymerization of High Quality Electrochromic Poly( 3-alky-thiophere) Via a Room Temperature Ionic Liquid, *Electrochim. Acta.* 52,6172-6177.
- Panyam, J., Labhassetward, V., (2003). *Advanged Drug Delivery Reviews.*
- Pringle, J. M., Efthimiadis, J., Howlett, P. C., Macfarlane, D.R., Chaplin, A.B., Hall, S. B., Officer, D.L., Wallace, G. G., Forsyth, M., (2004), Electrochemical Synthesis of Polyprole in ionic Liquids, *Polymer.*, 45,1447-1453.
- Poliakoff, M., Lience, P., (2007), Sustainable Technology; Green chemistry. *Nature*, 450:810-812.
- Reichardt, C., (1990), *Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry VCH*, ; Cambridge.
- Restolho, S., (2009), ' A Simple Route to Synthesize, Nickel Ferrite Nanoparticles Using Egg White', *Scripta Mater.*, Vol. 56, pp.797-800.
- Roy, R., (1994), *J. Sol. St. Chem.*, 111-11.
- Sakallıoğlu, H., (2013), 'Manyetik Nanopartiküller Üzerine Desteklenmiş Schiff Bazı Türevi Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi', *Yüksek Lisans Tezi*, 2013.
- Schneider, S., Hawkins, T., Rosander, M., Vaghjiani, G., Chambreau, S., Drake, G., (2008), *Energy Fuels*, 22-2871.
- Seddon, K.R., (1997), In the International George Papatheodorou Symposium Proceedings, S., Boghosian et al., Eds (Instute of Chemical Engineering an High Temperature Chemical Processes, Patras, Greece pp. 131-135.
- Seddon, K.R., (1998), In Molten Salt Forum: Proceedings of 5th International Conference on Molten Slat Chemistry and Technology, 5-6 53.
- Sepelak, V., Tkacova, V. V., Wibmann, S., Becker, K. D., (1997), 'Mechanically Induced Cation Redistribution in ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and its Thermal Stabiltiy' *Physica B*, Vol. 234-236, pp 617-619.
- Smiglak, M., Reicher, W.M., holbrey, J. D., (2006), *Chem. Commun.*, 2554.
- Sığırcık, G., (2011), 'İyonik Sıvıda Poliselenofen , Politiyofen Sentezi ve Karakterizasyonu' Adana.
- Şahin, T., (2006), 'Elektrodepozisyon Tekniğiyle Üretilen Co ve CoFe Filmlerinin, Yapısal ve Manyetodirenç Özelliklerinin İncelenmesi,' *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., (2004), The Use of Polythiophene for Mild Steel Protection, *Prog. Org. Coat.*, 51,205-212.
- Valenzuela, R., (1994). 'Magnetic Ceramics, Chemistry of Solid State Materials', Published by the pres Syndicate of the University of Cambridge, Australia.
- Xu, J., Hou, J., Zhang, S., Nie, G., Pu, S., Shen, L., Xiao, Q., (2005), Electrosynthesis of Highly Quality Freestanding Polyselenophene Films in Born Trifluoriorole Diethyl Etherate, *j. Electroanal Chem.*, 578,345-355.
- Wagner, M., Kuarnstrom, C., Luaska, A., (2010), Room Temperature Ionic Liquids in Electrosynthesis and Spectroelectrochemical Characterization of Poly(paraphonylene), *Electrochim. Acta*, 55,2527-2535.
- Walden, P., (1914), *Bull. Acad. Imp. Sci. St. Petersburg*, 1800.

- Wang, J., (2013), *Mater. Sci. Eng.B*, 127-81.
- Welton, T., (1999), Room-Temperature Ionic Liquids Solvent for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.* 99 2071-2083.
- Wilkes, J.S., (2002), 'A Short History of Ionic Liquids- From Molten Salts to Neoteric Solvent', *Green Chemistry*, 4, 73-80.
- Wilkes, J.S., Zaworotko, M. J., (1992), *J. Chem. Soc.- Chem. Commun.*, 13 965.
- Wilkes, J.S., Lewisky, R.A., Wilson, C.L., Hussey, (1983), *Inorg. Chem.* 98, 203.
- Zhao, X., Johnston, C., Crossley, Grant, P. S., (2010), 'Printable Magnetite and Pyrrole Treated Magnetite Based Electrodes for Supercapacitors' *J. Mater. Chem.*, 20, 7644, 7637.
- Zhao, F., Xing, Y., Xu, J., Zheng, L., Hou, J., (2007), 'Electrosynthesis of Free Standing and Highly Conducting Polyselenophene Films in an Ionic Liquid, *Electrochim. Acta* 53, 5745-5751.
- Zeng, L., Ren, W., Zheng, J., (2012), 'Ultrasmall Water-Soluble Metal-Iron Oxide Nanoparticles as T1-Weight Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging.' *Phys. Chem.* 14, 2631-2636.

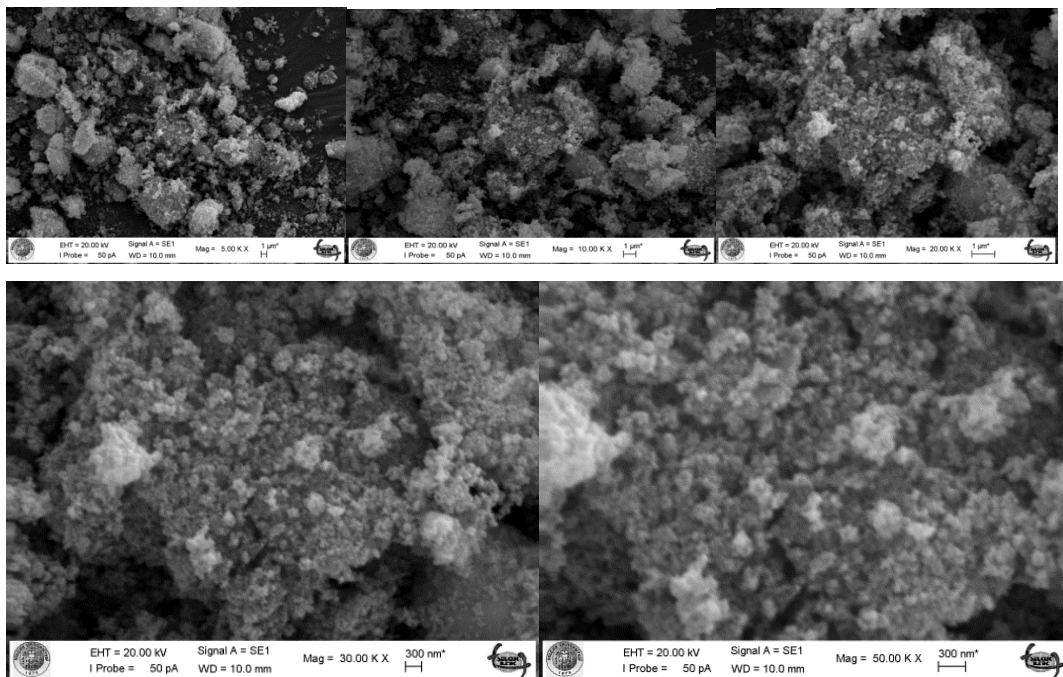
## EKLER

### Farklı Büyütme Oranlarında SEM Görüntüleri

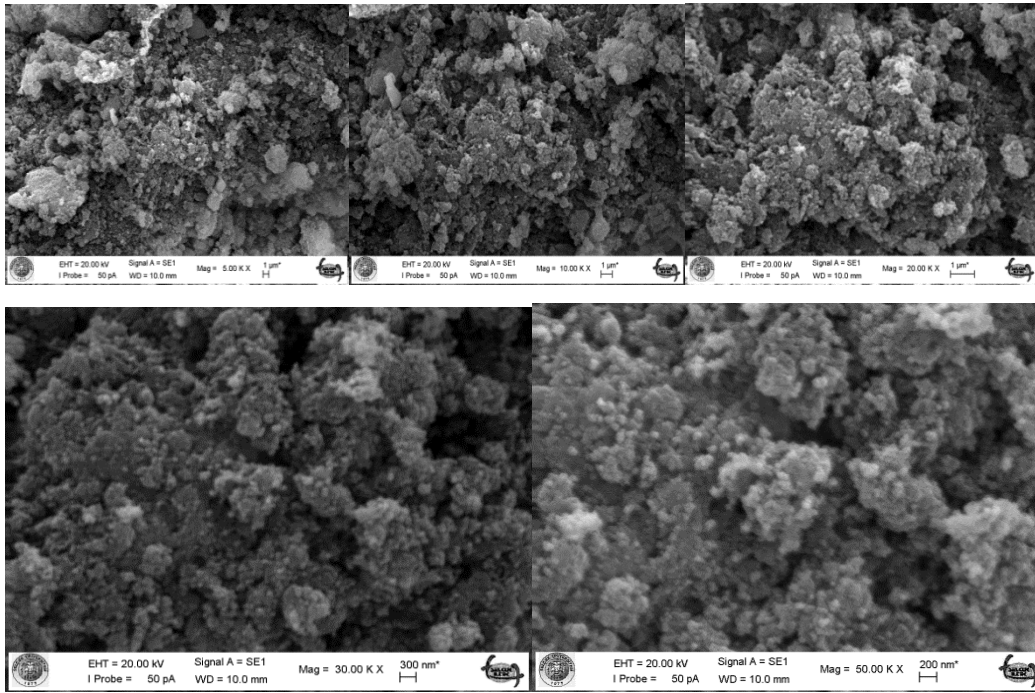
#### Ek-1: $Mn_3O_4/IL/PBI_2$ SEM Görüntüleri



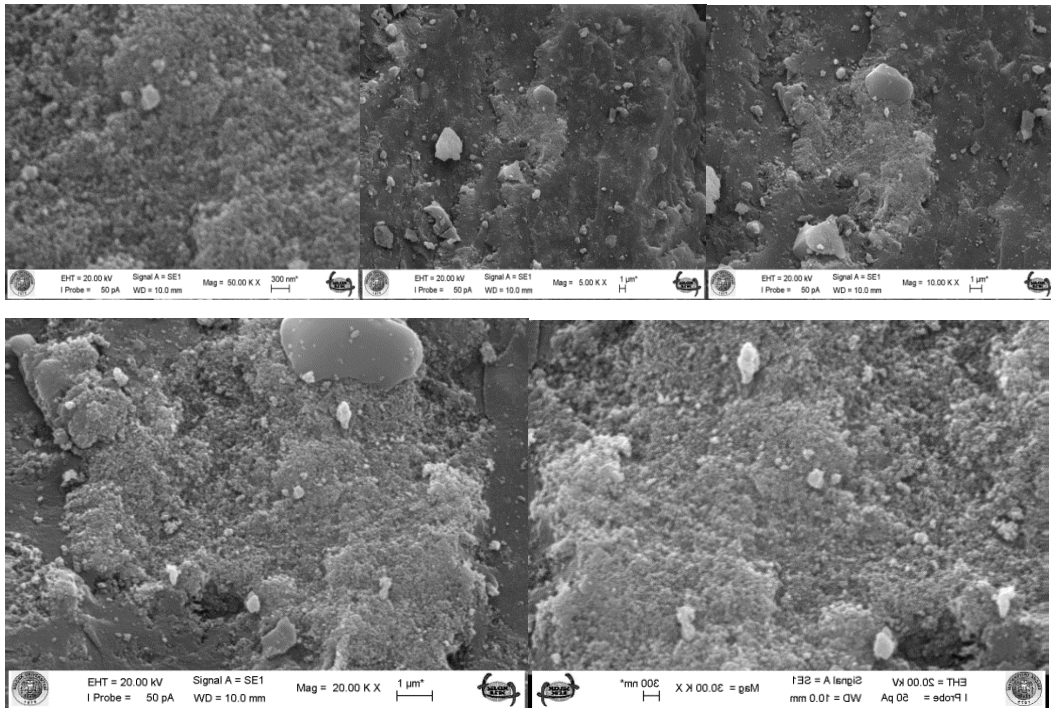
#### Ek-2: $Fe_3O_4/CTAB$ SEM Görüntüleri



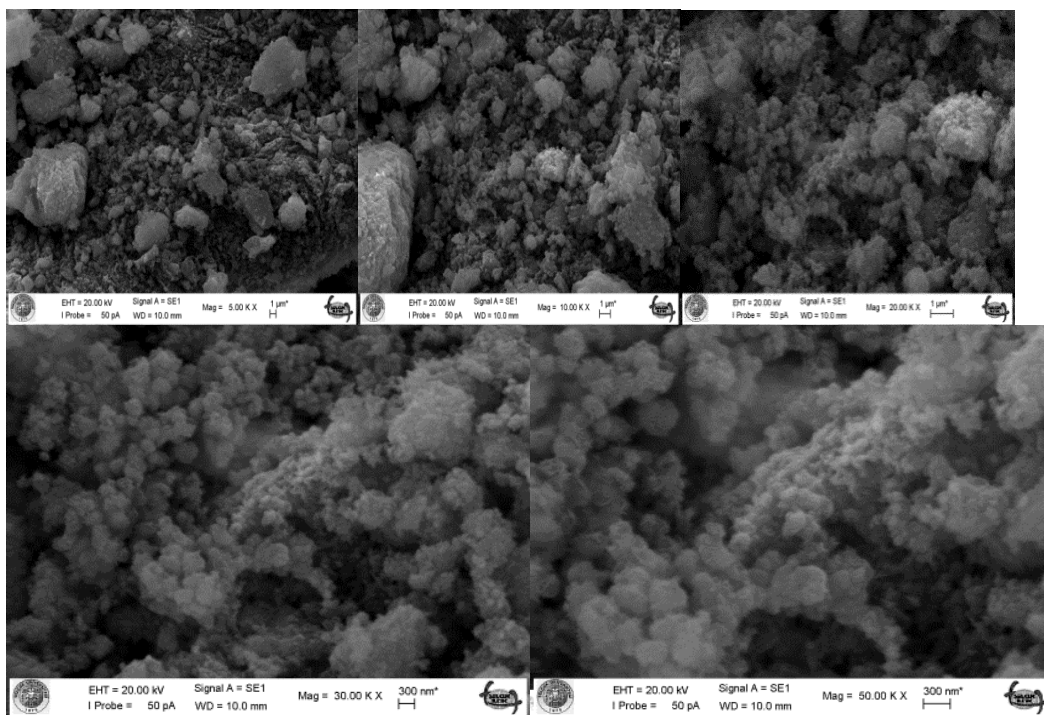
### Ek-3: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 SEM Görüntüleri



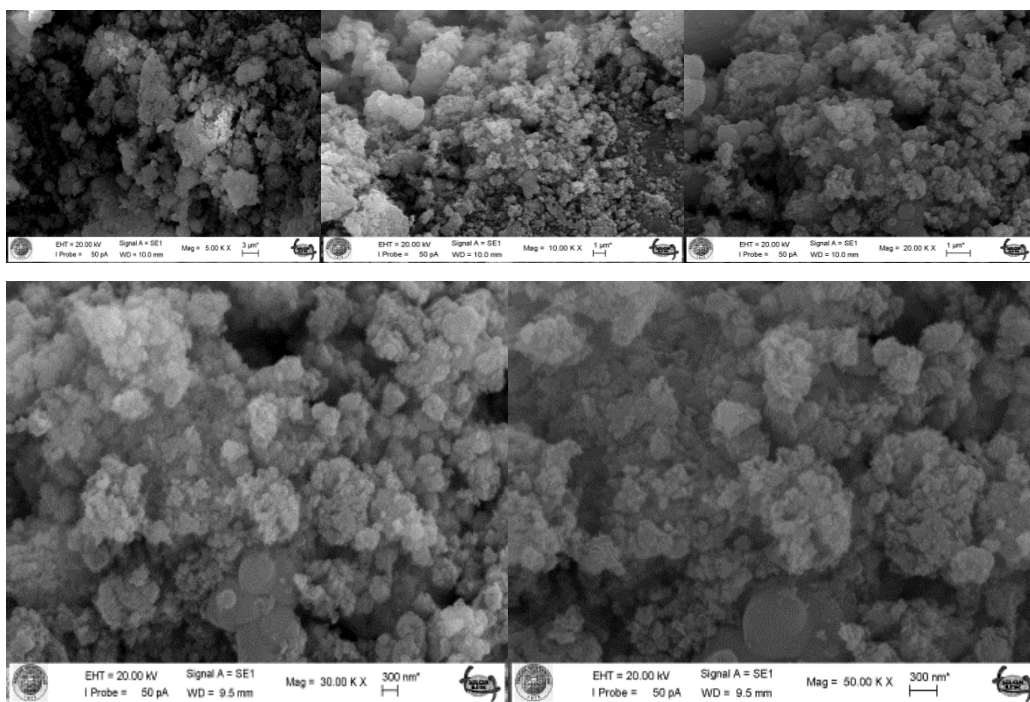
### Ek-4: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI1 SEM Görüntüleri

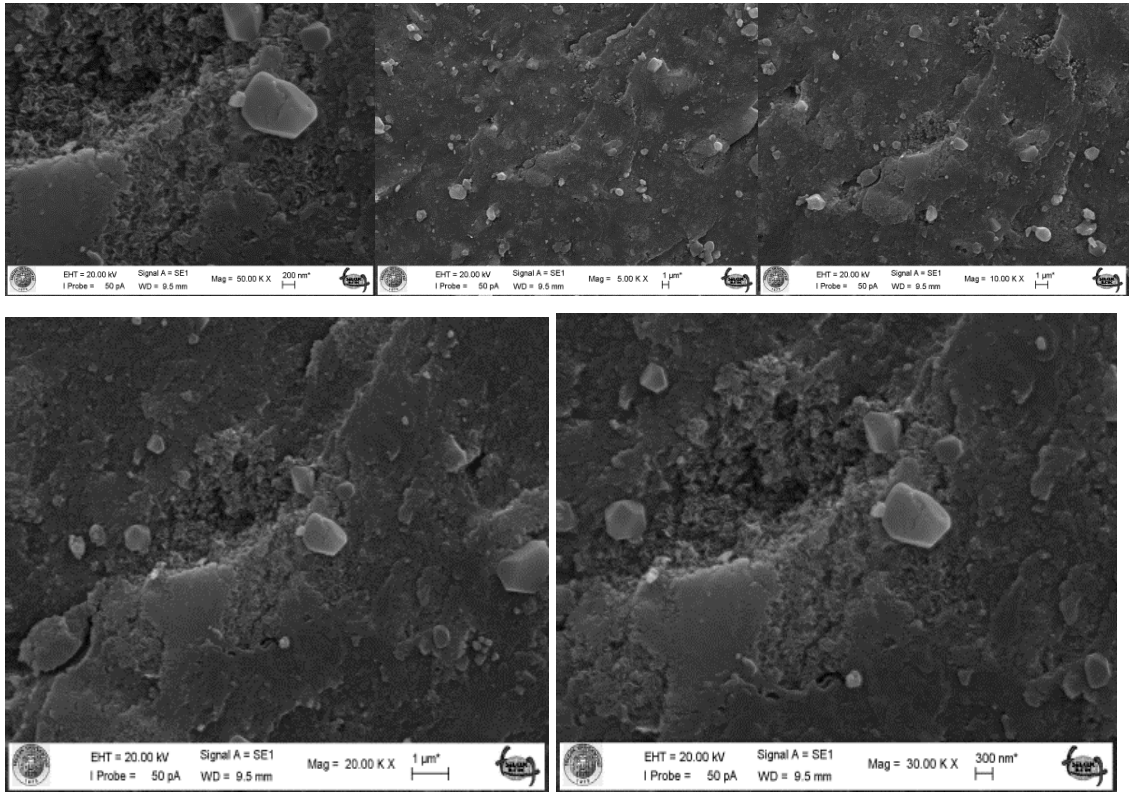


### Ek-5: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /CTAB SEM Görüntüleri



### Ek-6: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI2 SEM Görüntüleri



**Ek-7: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/IL/PBI1 SEM Görüntüleri**

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : ESRA YILMAZ  
 Uyruğu : T.C  
 Doğum Yeri ve Tarihi : ANKARA 25/05/1988

### EĞİTİM

Lise : Süleyman Demirel Anadolu Lisesi Ankara/2006  
 Üniversite : Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Konya/2012  
 Yüksek Lisans : Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Konya/-

### İŞ DENEYİMLERİ

| Yıl  | Kurum  | Görevi                     |
|------|--|----------------------------|
| 2013 | T.C KÜLTÜR VE TURİZM BAKANLIĞI                       | RESTORATÖR/KİMYA MÜHENDİSİ |
| 2014 | T.C MALİYE BAKANLIĞI VERGİ DENETİM KURULU BAŞKANLIĞI | VERGİ MÜFETTİŞ YARDIMCISI  |

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

#### YAYINLAR

**ULUSLARARASI BİLİMSEL TOPLANTILARDA SUNULAN VE BİLDİRİ KİTABINDA (PROCEEDINGS) BASILAN BİLDİRİLER :**

E.Yılmaz, H.Dinc, I. Ozaytekin “Preparation PBI composites of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticule with ionic liquid and electrical conductivity” ISPAC 2014 (Switzerland) , 27th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization, June 15-18, 2014. (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır.)