



SELÇUK  
ÜNİVERSİTESİ  
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ

S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg., c.6, s.2, ss. 188-197, 2018

Selcuk Univ. J. Eng. Sci. Tech., v.6, n.2, pp. 188-197, 2018

ISSN: 2147-9364 (Electronic)

DOI: 10.15317/Scitech.2018.125

## PVP-AŞILANMIŞ $NiFe_2O_4$ NANO PARÇACIKLARININ YÜZEY POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE SENTEZİ

<sup>1</sup>Sema VURAL, <sup>2</sup>Aysel ALPHAN, <sup>3</sup>Süleyman KÖYTEPE, <sup>4</sup>Turgay SEÇKİN

<sup>1</sup> Necmettin Erbakan Üniv, Seydişehir AC Müh. Fak., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, KONYA

<sup>2-4</sup> İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, MALATYA

<sup>1</sup> [semavural@gmail.com](mailto:semavural@gmail.com), <sup>2</sup> [bayrak.aysel@gmail.com](mailto:bayrak.aysel@gmail.com), <sup>3</sup> [suleyman.koytepe@inonu.edu.tr](mailto:suleyman.koytepe@inonu.edu.tr),

<sup>4</sup> [turgayseckin@gmail.com](mailto:turgayseckin@gmail.com)

(Geliş/Received: 07.03.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 29.06.2017)

**ÖZ:** Nikel ferrit nano parçacıkları, surfaktant destekli hidrotermal teknik kullanılarak, kontrollü parçacık boyutu ve boyut dağılımı ile sentezlenmiştir. Manyetik nano parçacıkların yüzey modifikasyonu (3-chloropropyl)triethoxysilane ile gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilen nano parçacıklar yüzeyden başlatılan polimerizasyon tekniği kullanılarak PVP ile aşı polimer yapısında kaplanmıştır. Elde edilen spinel ferritlerin kristal yapısı ve boyutu X-Işını Kırınım Analizi (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile araştırılmıştır. Nano parçacıkların ve nano kompozitlerin manyetik özellikleri Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen  $NiFe_2O_4$  nano parçacıklarının ortalama parçacık boyutu 24 nm'dir. Oda sıcaklığında süper paramagnetik karakter ve yüksek doyumluk manyetizasyonu göstermektedir. Gerçekleştirilen sentez stratejisinin biyo-uygulamalarda kullanılacak gelişmiş malzemelerin sentezinde etkili bir yöntem olabileceği düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Manyetik malzeme,  $NiFe_2O_4$ , Spinel ferrit, Yüzey modifikasyonu.

### Synthesis of PVP-grafted $NiFe_2O_4$ Nanoparticles with the Surface Initiated Polymerization Technique

**ABSTRACT:** Nickel ferrite nanoparticles have been synthesized using the surfactant assistant hydrothermally technique with well controlled particle size and size distribution. The surface modification of magnetic nanoparticles was achieved using (3-chloropropyl)triethoxysilane. Modified nanoparticles were grafted with PVP using surface initialized radical polymerization. Crystal structure and crystallite size of the produced spinel ferrites were investigated by X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The magnetic properties of nanoparticles and nanocomposite were examined using a vibrating sample magnetometer (VSM). The  $NiFe_2O_4$  nanoparticles with average size of 24 nm, were exhibited superparamagnetism and high saturation magnetization at room temperature. The synthesized strategy is thought to be an effective method in the synthesis of advanced materials to be used in bio-applications.

**Key Words:** Magnetic materials,  $NiFe_2O_4$ , Spinel ferrite, Surface modification.

### GİRİŞ (INTRODUCTION)

Nanobilim; yaşam bilimleri, sağlık, elektronik, enerji ve askeri uygulamalar yanında atık yönetiminde de üretim imkânı sağlaması nedeniyle modern bilimin önemli bir araştırma alanıdır. Nano parçacık kullanımı, kuantum boyutlarından kaynaklanan fiziksel, elektronik ve manyetik özellikleri nedeniyle önemli avantajlar sağlar (Latorre ve Rinaldi, 2009). Parçacık boyutu düşünüldüğünde makro

boyutlarında gözlenmeyen karakteristik özellikler sergilerler (Tartaj ve diğ., 2003). Nano parçacıkların bahsedilen karakteristik özellikleri boyutlarına ve homojen parçacık boyut dağılımına bağlıdır (Issa ve diğ., 2013). Homojen ve kontrollü boyut dağılımına sahip nano parçacıkların sentezi, sonuç ürünün fizikokimyasal özellikleri ve uygulama alanlarının belirlenmesinde en önemli parametreyi oluşturmaktadır.

Manyetik nano parçacıklar endüstriyel olarak, bilgi depolama uygulamaları, askeri kullanım, enerji uygulamaları ve atık yönetimi gibi alanlarda çok geniş uygulama alanlarına sahiptir (Philipse ve diğ., 1994; Garcell ve diğ., 1998). Bu uygulamalardan her biri farklı özellikler gerektirmektedir. Örneğin, bilgi depolama işlemlerinde parçacıklar sıcaklık değişimlerinden etkilenmeyecek şekilde kararlı ve bilginin depolanabilmesine olanak verecek şekilde değiştirilebilir manyetik yapıya sahip olmalıdır (Akbarzadeh ve diğ., 2012). Enerji uygulamalarında elektrik iletiminin verimliliği ve kullanımı; taşımacılık sektöründe petrol esaslı yakıtların elektrik motorlarla aşamalı olarak değiştirilmesi gibi konularda sert ve yumuşak manyetik malzemeler çok önemli rol oynamaktadır (Franco ve Gutfleisch, 2012). Ayrıca, biyo-uygulamalar alanında da manyetik rezonans görüntülemesi (MRI) (Na ve diğ., 2009; Li ve diğ., 2012), manyetik akışkan hipotermisi (MFH) (Laurent ve diğ., 2011), nükleik asit ve proteinler gibi biyolojik yapıların manyetik ayırımı ve kararlaştırılması (Sun ve diğ., 2011), kontrollü ilaç salınımı (Zhou ve diğ., 2012; Dilnawaz ve diğ., 2010) işaretleme ve sensor tasarımı (Haun ve diğ., 2010) gibi uygulamalarda manyetik malzemeler en çok umut vadeden malzeme grubunu (Xie ve diğ., 2009) oluşturmaktadır. Medikal uygulamalarda etkili ve güvenli bir kullanımın sağlanması için nano malzemeyle ilgili biyolojik sistemin etkileşimi çok iyi karakterize edilmelidir. Nanoparçacık ile hücrelerin etkileşimi parçacık boyutu, şekli, yüzey kimyası ( yüzey yükü, hidrofilik karakter, fonksiyonel grupların varlığı vb) gibi fizikokimyasal özellikler bakımından iyi tanımlanmış olmalıdır. Ayrıca güvenli bir şekilde ilaç salınımı sağlanması ve sitotoksitenin en aza indirgenmesi için nanopartikül yüzeyinin uygun hale getirilmiş olması da kritik öneme sahiptir (Hu ve diğ., 2009).

Bu çalışmada, kontrollü sentez sağlanması amacıyla yüzey aktif madde (surfaktant) destekli hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak spinel manyetik özellikte nikel ferrit (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nano parçacıkları sentezlendi. Sentezlenen parçacıkların yüzeyi (3-chloropropyl)triethoxysilane ile modifiye edilerek parçacık yüzeyine reaktif vinil grupları eklendi ve yüzeyden başlatılmış radikal polimerizasyonu yöntemi ile parçacık yüzeyine poli(vinil prolidon) (PVP) aşılındı. Uygulanan sentez stratejisi kontrollü bir yüzey modifikasyonu sağlamanın yanında farklı uygulamalarda kullanılmak üzere çeşitli modifikasyonlara da imkân vermektedir. PVP-aşılınmış manyetik nano parçacıkların yapısal karakterizasyon, parçacık boyutu ve bileşimi FT-IR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi) ve XRD (X-Işını Kırınım Difraktometresi) teknikleri kullanılarak araştırıldı. Morfolojik özellikler SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) kullanılarak ve örneklerin homojenitesi EDX (Enerji-dağılımlı X-ışınları spektroskopisi) yöntemleri ile araştırıldı. Nano parçacıkların ve kompozitlerin manyetik özellikleri VSM (Titreşimli Örnek Manyetometresi) ile gerçekleştirildi. Termal özelliklerin belirlenmesinde TGA (Termogravimetrik Analiz) ve DTA (Diferansiyel Termal Analiz) cihazlarından yararlanıldı.

## **MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIALS AND METHODS)**

### **Kullanılan Cihazlar ve Reaktifler (Devices and Reagents)**

Sentezlerde kullanılan demir(III) klorür hegzahidrat (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, >99%), demir (II) klorür tetrahidrat (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, >99%) ve sodyum hidroksit Fluka Chemicals and Reagents firmasından sağlandı ve ileri bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ve (3-chloropropyl)triethoxysilane Sigma-Aldrich Co. LLC. firmasından temin edildi. N-vinylpyrrolidone, Merck KGaA marka temin edildi ve kullanılmadan önce düşük basınçta distile edildi. Deneylerde iki defa distillenmiş ve 0,22 µm'lik filtreden geçirilmiş su kullanıldı.

Parçacıkların kristal yapısı, parçacık boyutu ve olası safsızlıkların miktarının belirlenmesinde Rigaku Rad B-Dmax II powder XRD cihazı kullanıldı.  $2\theta$  değerleri  $20-110^\circ$  arasında  $0.04^\circ$  lik basamaklar halinde Cu  $K\alpha$  radyasyonu ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) kullanılarak gerçekleştirildi. Kurutulan örnekler, pik değerlerindeki sapmaları ve örnek kalınlığından kaynaklanabilecek pik genişlemesi gibi durumları en aza indirmek amacıyla  $30(\pm 2) \text{ mg}$ 'lik miktarlarda,  $5 \text{ cm}^2$  lik alana ince bir tabaka şeklinde yayılarak analize hazırlandı. Bu veriler parçacıkların kristal yapıları ve tabakalar arası mesafe,  $d$ , değerlerini sağlamaktadır. Ayrıca piklerin genişliği,  $D = k\lambda/\beta\cos\theta$  şeklinde tanımlanan Scherrer denkleminde göre ortalama parçacık çapı ( $D$ ) ile ilişkilendirilir (Zhu ve diğ., 2015). Denkleminde;  $k$ , Scherrer sabiti (0,89),  $\lambda$ , X-ışınının dalga boyu,  $\beta$ , x-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliğine  $\theta$  düzlemin gözlemlendiği Bragg açısı olarak tanımlanır.

Infrared spektrumları ATR metoduyla  $4000-450 \text{ cm}^{-1}$  aralığında ATI UNICAM Systems 2000 Fourier Transform spektrometre kullanılarak gerçekleştirildi. Diferansiyel Termal Analiz (TGA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ölçümleri sırasıyla Shimadzu DTA-50 ve TGA-50 cihazlarında gerçekleştirildi.

Kimyasal kompozisyon analizleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Leo-Evo 40xVP) ile birleştirilmiş EDX; Röntgen Xflash Dedektor Analyzer cihazı ile yapılmıştır. Analizlerde 3 ile 30 keV aralığında elektron enerjisi kullanıldı. Bütün numunelerde ışın örnek yüzeyine normal gönderilmiş ve ölçüm 100 s olarak gerçekleştirildi. Örneklerle ait EDX spektrumlarında, matriks etkisini de içine alan ZAF düzeltmeleri yapılmıştır. Manyetizasyon ölçümlerinde Cryogenic Q 3398 Vibrating Sample Magnetometer (VSM) cihazı kullanılmış olup maksimum 7T manyetik alan uygulanarak ölçümler alındı. Ölçümler 0 ile  $\pm 7 \times 10^4 \text{ Oe}$  aralığında gerçekleştirilmiştir. Manyetik alana karşı manyetizasyon eğrileri VSM ölçümleri sayesinde elde edildi.

#### **NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nano Parçacıklarının Hazırlanması (Preparation of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles)**

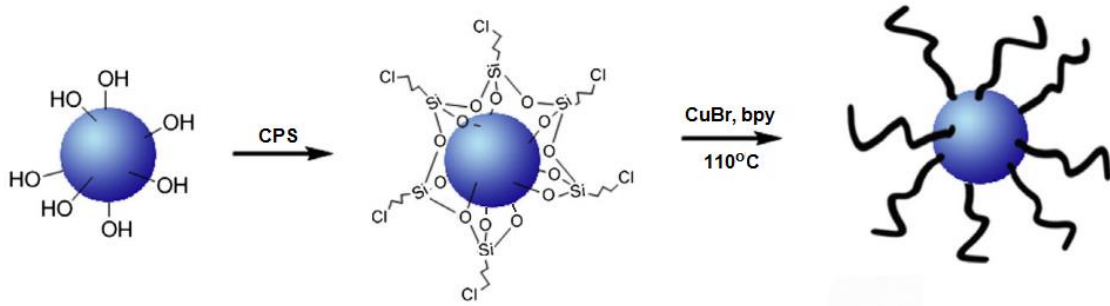
NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano parçacıklarının sentezinde aşağıdaki genel sentez yaklaşımı kullanıldı. Katyonik bir surfaktant olan cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)'den 1 gram tartularak 35 mL distile su içerisinde çözüldü ve berrak çözelti elde edildi. Elde edilen çözeltilere 1 g FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O eklenerek çözünmesi sağlandı. Çözelti oda sıcaklığında manyetik olarak 10 dk karıştırıldıktan sonra stokiometrik miktarda NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O çözeltiye eklendi. Distile su kullanılarak son hacim 40 mL'ye tamamlandıktan sonra çözeltinin pH'ı 1M'lık NaOH kullanılarak 11.0'a ayarlandı. Elde edilen çözelti 30-40 dk ultrasonik banyoda muamele edildikten sonra 50 mL hacimli teflon reaktöre aktarıldı. Hidrotermal sentez reaksiyonu  $130^\circ\text{C}$  sıcaklıkta, 15 saat boyunca devam ettirildi. Reaksiyon sonunda sistem oda sıcaklığına soğutulularak ürünün çöktürülmesi sağlandı. Dekante edilen siyah çökelek çift distile su ile 3 kez yıkanarak olası safsızlıkların giderilmesi sağlandı. Ürün vakum etüvünde  $45^\circ\text{C}$  sıcaklıkta bir gece kurutuldu.

#### **NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nano Parçacık Yüzeyinin Klor Modifikasyonu (Chlorine Modification of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle Surface) (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Cl)**

Manyetik parçacıkların yüzeyine vinil gruplarının yerleştirilebilmesi amacıyla bağlayıcı ajan olarak (3-chloropropyl)triethoxysilane (CPS) kullanıldı. 3.7 gram NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 1 saat sonifikasyona tabi tutularak 40 mL toluen içerisinde dağıtıldı. Karışıma azot atmosferinde, 19.5 mmol (4.66 ml) CPS eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı. CPS tutturulmuş nano parçacıklar manyetik ayırma yöntemiyle çözeltilerden ayrıldı ve sırasıyla etanol (2x30 mL) ve dichloromethane (2x30mL) ile yıkanarak temizlendi. Elde edilen ürün vakum etüvünde  $40^\circ\text{C}$ 'de bir gece kurutuldu.

### PVP Aşılınmış NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nano Parçacıklarının Sentezi (Synthesis of PVP-grafted NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles)

Yüzeysel polimerizasyonun gerçekleştirilmesinde CPS tutturulmuş NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano parçacıkları başlatıcı olarak kullanıldı. Yüzeysel polimerizasyon reaksiyonu için genel reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleştirildi. 10 mL kuru toluen içerisinde 100 mg NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Cl bulunduran reaksiyon ortamına 40 mg CuBr, 44 mg 2,2'-bipyridine ve 8 mL N-vinylpyrrolidone eklendi. Reaksiyon 110°C'de azot atmosferinde 3 saat boyunca sürdürüldü. Reaksiyon sonunda karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Ürün manyetik olarak ayrıldıktan sonra su ve etanolle yıkanarak saflaştırıldı. Vakum etüvünde 40°C'de kurutuldu.

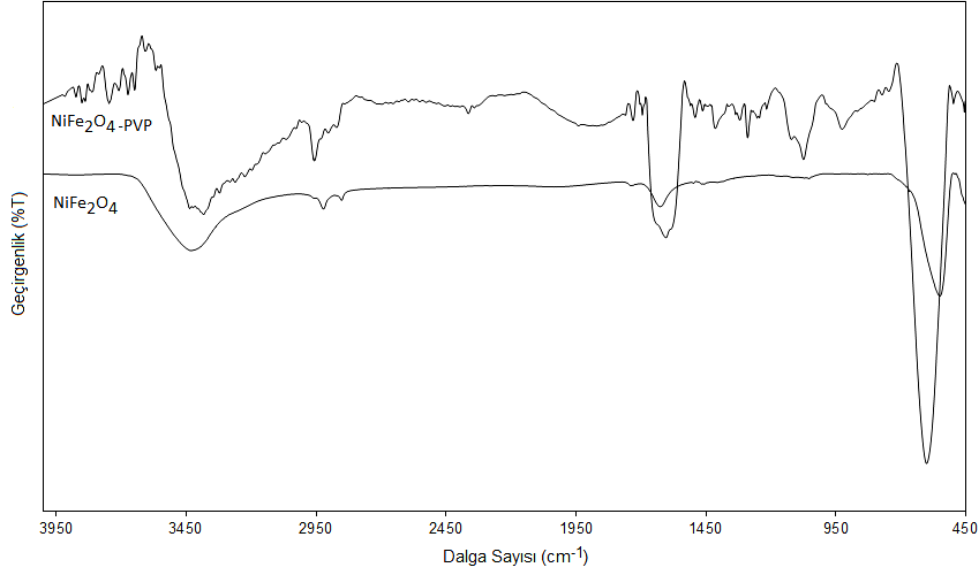


Şekil 1. Deneysel prosedürün şematik gösterimi.

Figure 1. Schematic representation of the experimental procedure

### BULGULAR ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ (RESULTS AND DISCUSSIONS)

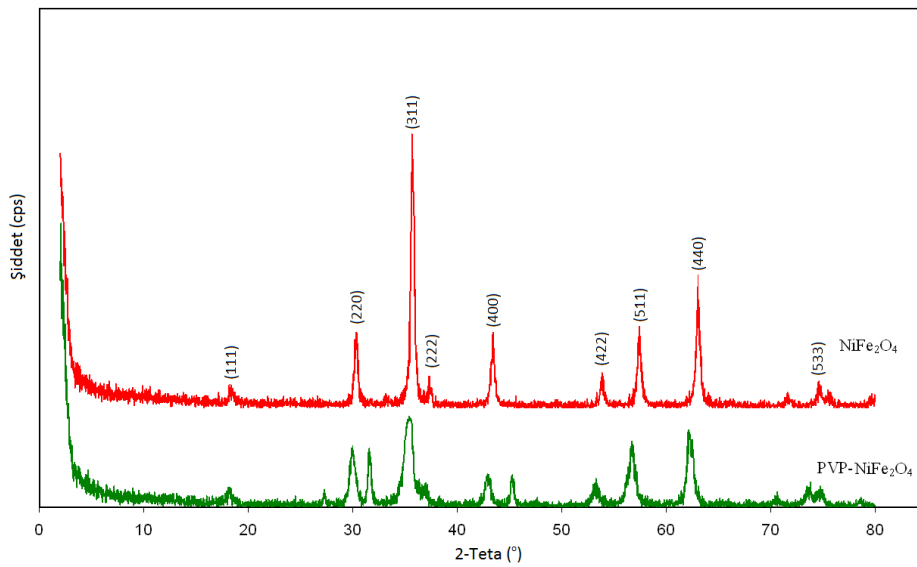
Reaksiyon sonunda her bir basamakta elde edilen ürünlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 2). Spektrumda 1000-100 cm<sup>-1</sup> bölgesinde gözlenen geniş bant kristal yapı içerisindeki iyonların titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Niasari ve diğ., 2009). Spinel ferrit yapılarında gözlenen ve oksijen bağlarından kaynaklanan iki karakteristik pik bulunmaktadır. Bu piklerden birincisi 620-550 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenir ve tetrahedral yapı içerisinde metal-oksijen etkileşimini gösteren geniş bant şeklindedir. İkincisi ise 450-385 cm<sup>-1</sup> civarında görülür ve oktahedral yapıdaki metal-oksijen bağı gösteren geniş banttır. Literatürde de belirtildiği gibi, bu bantların pozisyonu ve şiddeti sentez şartlarına bağlı olarak kayma ve değişkenlik gösterebilir (Alarifi ve diğ., 2009). Şekil 2'deki NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'e ait FT-IR spektrumunda gözlenen 610 cm<sup>-1</sup> ve 469 cm<sup>-1</sup> pikleri bu etkileşimlere aittir. 3430 cm<sup>-1</sup> dolayında gözlemlenen geniş bant yüzey hidroksillerine ait -OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1650 cm<sup>-1</sup>'de görülen küçük pikler Fe-O metal gerilme titreşimlerini göstermektedir. 2955 ve 2890 cm<sup>-1</sup> dolayında gözlemlenen iki küçük pik ise parçacık yüzeyindeki metal iyonları ile surfaktant etkileşiminden kaynaklanmaktadır (Nejati ve Zabihi, 2012). NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PVP yapısına ait spektrumda 1660 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen absorpsiyon piki yapıdaki C=O gruplarına aittir. PVP yapısındaki CH<sub>2</sub> gruplarına ait asimetric gerilme ve makaslama titreşimleri sırasıyla 1957 cm<sup>-1</sup> ve 1465 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. 1289 cm<sup>-1</sup>'de görülen absorpsiyon piki ise C-N gerilme titreşimine aittir (Giri ve diğ., 2011).



**Şekil 2.** NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve PVP-aşılanmış NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano kompozitlerine ait FT-IR spektrumu.

*Figure 2. FT-IR spectrum of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and PVP-grafted NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites.*

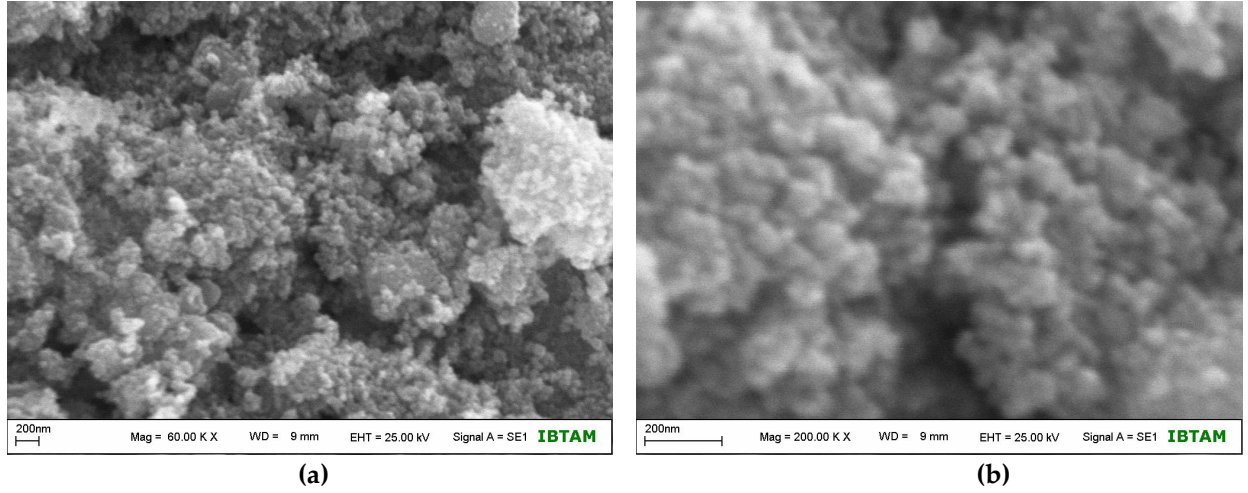
NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano parçacıkları ve kompozitlerine ait XRD kırınımları Şekil 3'te verilmektedir. Bu yapılarda gözlemlenen 30° (220), 37°(311), 38°(222), 43°(400), 56°(422), 57°(511) ve 64°(440) pikleri spinel kübik yapıya ait piklerdir (El-Sayed, 2002; Fu ve diğ., 2002; Rashad ve diğ., 2009). Kırınım çizgileri NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapısının oluştuğunu net şekilde göstermektedir. Kırınım pikleri literatürde verilen NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS No. 87-2338) standardıyla da örtüşmektedir. Ortalama parçacık boyutu, şiddeti en fazla olan (311) piki kullanılarak Scherrer denklemi yardımıyla hesaplanmış (Fu ve diğ., 2002; Rashad ve diğ., 2009). NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> parçacıkları için 24 nm ve kafes parametreleri 8.339±1 Å olduğu belirlenmiştir. Nano parçacık yapısında görülen bu karakteristik pikler aynı zamanda parçacık yüzeyi PVP aşlandıktan sonra da görülmektedir. Piklerin konumlarında herhangi bir değişiklik olmaması yapının korunduğunu gösterirken şiddetlerindeki azalma PVP kaplanmasının bir sonucudur.



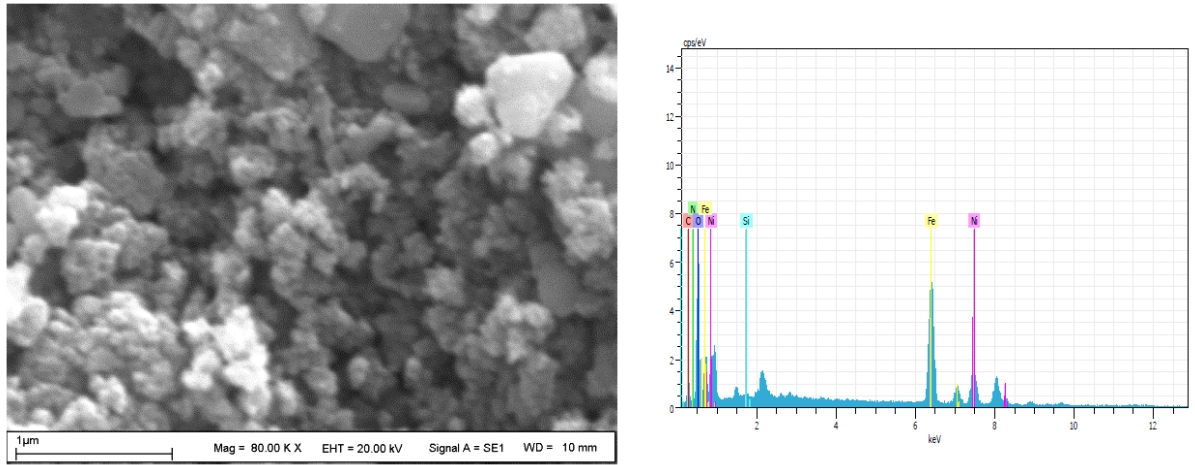
**Şekil 3.** NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve PVP-aşılanmış NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano kompozitlerine ait XRD spektrumu

*Figure 3. XRD spectrum of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and PVP-grafted NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites*

Elde edilen manyetik nano parçacıkların morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde SEM tekniği kullanıldı. Parçacıkların yüksek ve düşük büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 4'te verilmektedir. Ortalama 24 nm boyutlarında dar parçacık boyutu dağılımına sahip yapılar elde edildiği görülmektedir. Şekil 5, PVP aşılanmış NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapılarının SEM görüntüleri ile birlikte EDX sonuçlarını vermektedir. EDX sonuçları yapıdaki nano parçacıkların varlığını göstermektedir. Ayrıca, PVP modifikasyonu nedeniyle parçacık boyutu artmıştır.



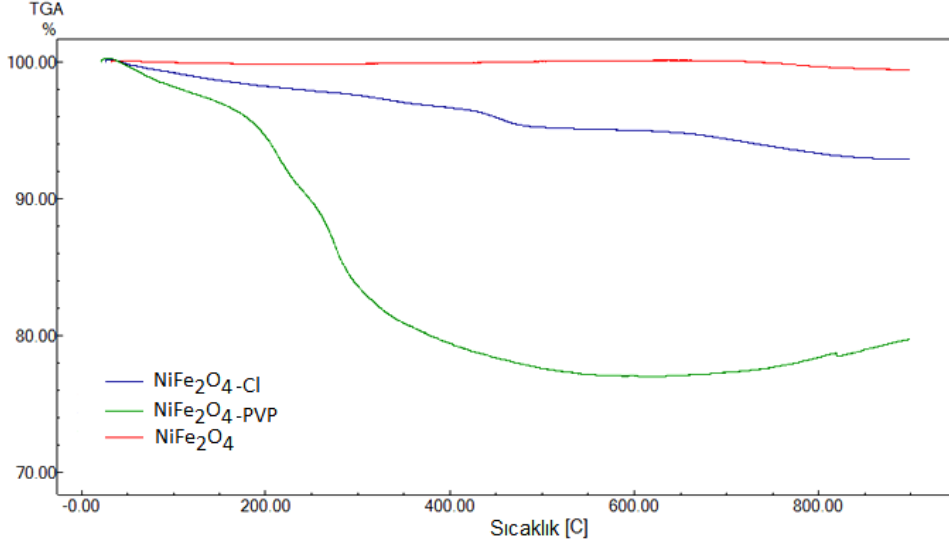
Şekil 4. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano parçacıklarına ait a) düşük büyütmeli, b) yüksek büyütmeli SEM görüntüleri  
Figure 4. A) low magnification, b) high magnification SEM images of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles



Şekil 5. PVP-aşılanmış NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano kompozitlerinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.  
Figure 5. SEM images and EDX spectra of PVP-grafted NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites

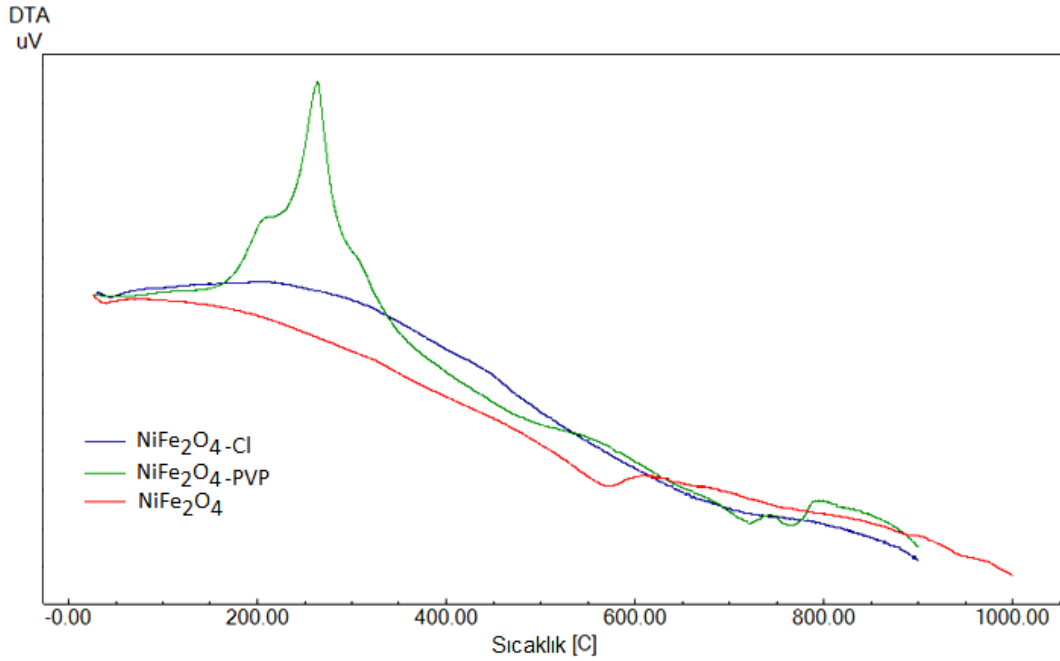
Fonksiyonel nano parçacıklar ve ilgili ürünlerin kantitatif analizinde termogravimetrik analiz (TGA) yönteminden yararlanıldı. Şekil 6, sentezlenen NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, klor modifiye-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve PVP aşılanmış NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapılarının kütle kaybı eğrilerini vermektedir. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> azot atmosferinde 800°C'ye kadar kütle kaybı vermemektedir. Klor modifiye NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> parçacıklarında silan bağlayıcı ajanlarının kaynağın kütle kaybı yaklaşık %9 civarındadır. Silan üzerindeki organik grupların bozulması 280-450°C aralığında gerçekleşmektedir. Termogramda görüldüğü gibi, PVP aşılanmış nano parçacıklar için 140°C'de başlayan kütle kaybı polimer matris içerisindeki muhtemel çözgen moleküllerinin buharlaşmasından kaynaklanır. 200°C'de başlayan kütle kaybı ise PVP yapısının bozulmasıyla ilişkilendirilebilir. Şekil 7'de

elde edilen yapılara ait DTA termogramları görülmektedir. Kompozit yapısına ait termogramda 200°C'de gözlenen egzotermik bozunma piki, parçacık yüzeyindeki polimer yapısını doğrular niteliktedir.



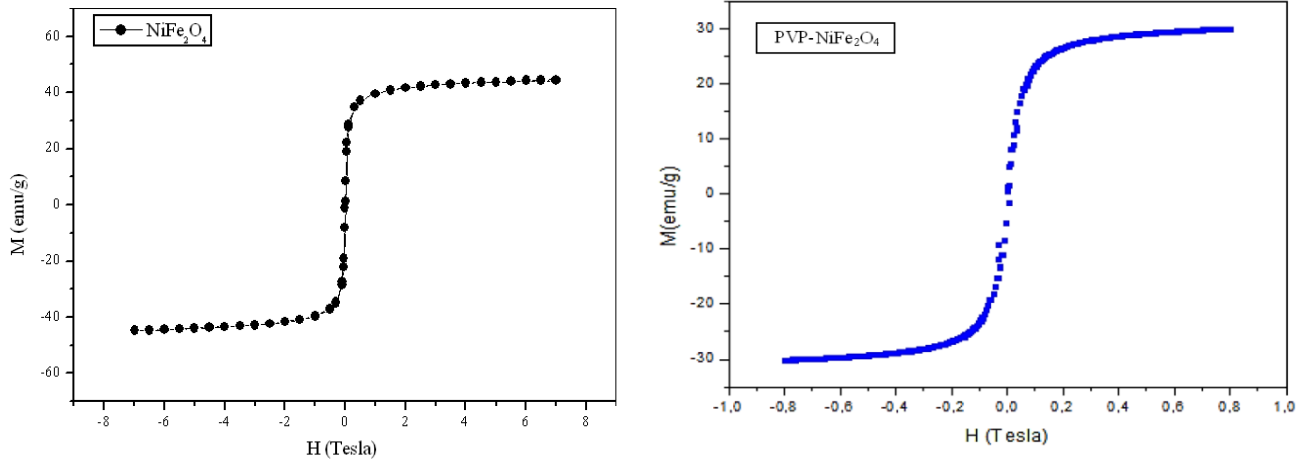
**Şekil 6.** Saf NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano parçacıkları, klor modifiye NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano parçacıkları ve PVP-aşılanmış NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano kompozitlerine ait TGA termogramları

*Figure 6.* TGA thermograms of pure NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, chlorine-modified NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, and PVP-grafted NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites



**Şekil 7.** Saf NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano parçacıkları, klor modifiye NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano parçacıkları ve PVP-aşılanmış NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano kompozitlerine ait DTA termogramları

*Figure 7.* DTA thermograms of pure NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, chlorine-modified NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, and PVP-grafted NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites



**Şekil 8.** NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve PVP asılanmış NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapılarına ait M–H histerisis eğrileri.

*Figure 8. M-H hysteresis curves of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and PVP-precipitated NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films*

Şekil 8, surfaktant destekli hidrotermal yöntemle sentezlenmiş NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano parçacıkları ve PVP aşıl原因mış NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano parçacıklarına ait VSM ölçümlerinden elde edilen histerisis eğrilerini göstermektedir. Ters spinel yapısı olan nano parçacıkların manyetik özellikleri katyon dağılımı ile açıklanabilir. Manyetizasyon, hem tetrahedral hem de oktahedral bölgelerdeki Fe<sup>3+</sup> iyonlarından ve oktahedral bölgelerdeki Ni<sup>2+</sup> iyonlarından kaynaklanır (Nathani ve diğ., 2005). NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano parçacıklarına ait histerisis eğrileri, yumuşak (soft) manyetik malzemelere özgün “S” şeklinde tipik bir eğri oluşturmaktadır. Bu durum aynı zamanda yapıda superparamanyetik özellik gösteren parçacıkların varlığını da kanıtlamaktadır. Superparamanyetik malzemelerin uygulanan manyetik alana tepkileri, manyetik alan kaldırıldıktan sonra herhangi bir manyetizasyon kalıntısı olmaması şeklindedir. Bu davranış manyetik hedef taşıyıcıları için önemli bir özelliktir. Gerçekte, ferromanyetizma ile superparamanyetizma arasındaki fark parçacık boyutundan kaynaklanmaktadır. Manyetik malzeme nano-boyutta olduğu zaman, çoklu manyetik domenler tek bir manyetik domene indirgenir, ve parçacık boyutundaki düşüğe bağlı olarak koersif kuvveti artar. Literatür verileri, parçacık boyutunun 30nm altında olması durumunda parçacıkların superparamanyetik davranış gösterdiğini açıklamaktadır (Manova ve diğ., 2006; Li ve diğ., 2008; Zhi ve diğ., 2006).

## SONUÇLAR (CONCLUSION)

Surfaktant destekli hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak nikel ferrit nano parçacıkları başarılı şekilde sentezlenmiştir. Morfolojik karakterizasyon, nano parçacıkların küresel yapıda aglomere nano yapılardan oluştuğunu göstermektedir. Yapısal karakterizasyonlar tek fazlı saf nano kristallerin elde edildiğini göstermektedir. Hazırlanan ferritin kristal boyutu 24 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bu morfoloji SEM görüntüleri ile de desteklenmektedir. SEM görüntülerinden elde edilen parçacık boyutu XRD kırınimleri ile hesaplanan sonuçlarla örtüşmektedir. Sentezlenen nikel ferrit nano parçacıkları (3-chloropropyl)trimethoxysilane ile modifiye edilerek parçacık yüzeyine aktif grup eklenmiştir. Böylelikle nano parçacıklar bir makro-başlatıcı gibi kullanılarak N-vinylpyrrolidone’un polimerizasyonu yüzeyden başlatılmış ve PVP aşıl原因mış nano parçacıkların sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu etkin sentez stratejisi sayesinde NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano parçacıklarının yüzeyi PVP ile kaplanmıştır. Sonuç ürünün biyo-uygulamalar konusunda umut vadedi olacağı ve sentez stratejisinin de manyetik parçacıkların çeşitli yüzey modifikasyonlarını mümkün kılacak güçlü bir yöntem olacağı düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akbarzadeh, A., Samiei, M., Davaran, S., 2012, "Magnetic Nanoparticles: Preparation, Physical Properties, and Applications in Biomedicine", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 7 (1), pp. 144-157.
- Alarifi, A., Deraz, N. M., Shaban, S., 2009, "Structural, Morphological and Magnetic Properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nano-Particles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 486(1-2), pp. 501-506.
- Dilnawaz, F., Singh, A., Mohanty, C., Sahoo, S.K., 2010, "Dual Drug Loaded Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Targeted Cancer Therapy", *Biomaterials*, Vol. 31(13), pp. 3694-3706.
- El-Sayed, A. M., 2002, "Influence of Zinc Content on Some Properties of Ni-Zn ferrites", *Ceramics International*, Vol. 28 (4), pp. 363-367.
- Franco, V., Gutfleisch, O., 2012, "Magnetic Materials for Energy Applications", *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, Vol. 64 (7), pp. 750-751.
- Fu, Y-P., Pan, K-Y., Lin, C-H., 2002, "Microwave-induced Combustion Synthesis of Ni<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.5</sub> Ferrite Powders and Their Characterizations", *Materials Letters*, Vol. 57 (2), pp. 291-296.
- Garcell, L., Morales, M. P., Andres-Verges, M., Tartaj, P., Serna, C. J., 1998, "Interfacial and Rheological Characteristics of Maghemite Aqueous Suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 205 (2), pp. 470-475.
- Giri, N., Natarajan, R. K., Gunasekaran, S., Shreemathi, S., 2011, "13C NMR and FTIR Spectroscopic Study of Blend Behavior of PVP and Nano Silver Particles", *Archives of Applied Science Research*, Vol. 3, pp. 624-630.
- Haun, J. B., Yoon, T. J., Lee, H., Weissleder, R., 2010, "Magnetic Nanoparticle Biosensors", *Wiley Interdiscip. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol.*, Vol. 2, pp. 291-304.
- Hu, L., Mao, Z., Gao, C., 2009, "Colloidal Particles for Cellular Uptake and Delivery", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19 (20), pp. 3108-3115.
- Issa, B., Obaidat, I.M., Albiss, B. A., Haik, Y., 2013, "Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications", *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 14, pp. 21266-21305.
- Latorre, M., Rinaldi, C., 2009, "Applications of Magnetic Nanoparticles in Medicine: Magnetic Fluid Hyperthermia", *Puerto Rico Health Sciences Journal*, Vol. 28, pp. 227-238.
- Laurent, S., Dutz, S., Hafeli, U. O., Mahmoudi, M., 2011, "Magnetic Fluid Hyperthermia: Focus on Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 166, pp. 8-23.
- Li, G-Y., Jiang, Y-R., Huang, K-L., Ding, P., Chen, J., 2008, "Preparation and Properties of Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Chitosan Nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 466, pp. 451-456.
- Li, Z., Yi, P. W., Sun, Q., Lei, H., Zhao, H. L., Zhu, Z. H., Smith, S. C., Lan, M. B., Lu, G. Q. M., 2012, "Ultrasoft Water-Soluble and Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles as Positive and Negative Dual Contrast Agents", *Advanced Functional Materials*, Vol. 22 (11), pp. 2387-2393.
- Manova, E., Tsoncheva, T., Estournes, C., Paneva, D., Tenchev, K., Mitov, I., Petrov, L., 2006, "Nanosized Iron and Iron-Cobalt Spinel Oxides as Catalysts for Methanol Decomposition", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 300 (2), pp. 170-180.
- Na, H. B., Song, I. C., Hyeon, T., 2009, "Inorganic Nanoparticles for MRI Contrast Agents", *Advanced Materials*, Vol. 21 (21), pp. 2133-2148.
- Nathani, H., Gubbala, S., Misra, R. D. K., 2005, "Magnetic Behavior of Nanocrystalline Nickel Ferrite: Part I. The effect of Surface Roughness", *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 121, pp. 126-136.
- Nejati, K., Zabihi, R., 2012, "Preparation and Magnetic Properties of Nano Size Nickel Ferrite Particles using Hydrothermal Method", *Chemistry Central Journal*, Vol. 6, pp. 1-6.
- Niasari, S. M., Davar, F., Mahmoudi, T., 2009, "A Simple Route to Synthesize Nanocrystalline Nickel Ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) in The Presence of Octanoic Acid as a Surfactant", *Polyhedron*, Vol. 28 (8), pp. 1455-1458.

- Philipse, A.P ., Bruggen, M. P., Pathmamanoharan, C., 1994, "Magnetic Silica Dispersions: Preparation and Stability of Surface-Modified Silica Particles with a Magnetic Core", *Langmuir*, Vol. 10(1), pp. 92-99.
- Rashad, M. M., Elsayed, E. M., Moharam, M. M., Abou-Shahba, R. M., Saba, A. E., 2009, "Structure and Magnetic Properties of NixZn1-xFe2O4 Nanoparticles Prepared Through Co-precipitation Method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 486, pp. 759-767.
- Sun, B., Huang, L., Na, N., He, D., Ouyang, J., 2011, "Applications of multifunctional magnetic nanoparticles for the enrichment of proteins for PAGE separation", *Electrophoresis*, Vol. 32, pp. 2091-2098.
- Tartaj, P., Morales, M. P., Verdaguer, S., Carreno, T., Serna, C.J., 2003, "The Preparation of Magnetic Nanoparticles for Applications in Biomedicine", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 36 (13), pp. R182-R197.
- Xie, J., Huang, J., Li, X., Sun, S., Chen, X., 2009, "Iron Oxide Nanoparticle Platform for Biomedical Applications", *Current Medicinal Chemistry*, Vol. 16 (10), pp. 1278-1294.
- Zhi, J., Wang, Y., Lu, Y., Ma, J., Luo, G., 2006, "In Situ Preparation of Magnetic Chitosan/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Nanoparticles in Tiny Pools of Water-in-oil Microemulsion", *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 66, pp. 1552-1558.
- Zhou, L., He, B., Zhang, F., 2012, "Facile One-Pot Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Cross-linked Magnetic Poly (vinyl alcohol) Gel Beads for Drug Delivery", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 4 (1), pp. 192-199.
- Zhu, W., Li, Y., Zeng, F., Yin, H., Wang, L., Zhu, H., 2015, "Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Modified by Water-Soluble and Biocompatible Polyethylenimine for Lipase Immobilization with Physical and Chemical Mechanisms", *RSC Advances*, Vol. 5 (29), pp. 23039-23045.