Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi, c. 10, s. 4, 965-975, 2022
Konya Journal of Engineering Sciences, v. 10, n. 4, 965-975, 2022
ISSN: 2667-8055 (Elektronik)
DOI: 10.36306/konjes.1148331

Ni-FeNi$_3$-Fe$_3$O$_4$ METALİK NANOALAŞIMLARIN HİDROTERMAL YÖNTEMLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

[1]Mehmet Şahin ATAS, [1,2]Ozlem ALTINTAS YILDIRIM

[1]Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Konya, TÜRKİYE
[2]Nanoteknoloji ve İleri Malzeme Geliştirme, Uygulama ve Araştırma Merkezi, Konya Teknik Üniversitesi, Konya, TÜRKİYE
[1]msatas@ktun.edu.tr, [1,2]oayildirim@ktun.edu.tr

ÖZ: Bu çalışmada, Ni-FeNi$_3$-Fe$_3$O$_4$ metalik nanoalaşımlar hidrotermal yöntem kullanılarak 180 °C'de 2 saatte başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen metalik nanoalaşımların yapısal ve morfolojik özellikleri X-ışını Kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi (FTIR) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. X-ışını Kırınım metodu sonucu elde edilen kırınım desenleri incelendiğinde yüksek şiddetli piklerin kübik kristal yapıdaki FeNi$_3$ ve metalik Ni'e ait olduğu belirlenmiştir. Daha düşük şiddette elde edilen piklerin ise Fe$_3$O$_4$ yapısına ait olduğu gösterilmiştir. FTIR analizi sonucu 455,2 ve 570,9 cm^{-1}'de elde edilen piklerin sırasıyla Fe-Ni ve Fe-O bağlarına ait karakteristik pik olduğu gösterilmiştir. SEM-EDS analizlerinden ise sentezlenen metalik nanoalaşımlar ortalama yarıçapı 3,51 µm olan küresel parçacıkların metalik Ni fazı olduğu ve yüzeylerin bir miktar FeNi$_3$ nanoparçacıkları ile kaplandığı görülmüştür. Ortalama yarıçapı 63,33 nm olan düzensiz şekilli nanoparçacıkların ise Fe$_3$O$_4$ ile birlikte FeNi$_3$ yapısında olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Metalik Nanoalaşımlar, Hidrotermal Metot, FeNi$_3$, Nanoparçacıklar*

Synthesis and Characterization of Ni-FeNi$_3$-Fe$_3$O$_4$ Metallic Nanoalloys by Hydrothermal Method

ABSTRACT: In this study, Ni-FeNi$_3$-Fe$_3$O$_4$ metallic nanoalloys were successfully synthesized using the hydrothermal method at 180 °C for 2 hours. The structural and morphological properties of the synthesized metallic nanoalloys were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). When the diffraction patterns obtained from XRD analysis, it was determined that the high intensity peaks belonged to FeNi$_3$ with cubic crystal structure and metallic Ni. It has been shown that the peaks obtained at lower intensity belong to the Fe$_3$O$_4$ structure. As a result of the FTIR analysis, the peaks obtained at 455.2 and 570.9 cm^{-1} were shown to be characteristic peaks of Fe-Ni and Fe-O bonds, respectively. SEM-EDS images showed that the synthesized metallic nanoalloys spherical particles with an average radius of 3.51 µm were the metallic Ni phase and the surfaces were covered with some FeNi$_3$. It was determined that irregular shaped nanoparticles with an average radius of 63.33 nm were in FeNi$_3$ structure together with Fe$_3$O$_4$.

Keywords: *Metallic Nanoalloys, Hydrothermal Method, FeNi$_3$, Nanoparticles*

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Nanoyapılar sadece temel bilimsel araştırmalar için değil, aynı zamanda teknolojik uygulamalar için sergiledikleri üstün özelliklerinden dolayı da önem kazanmaktadırlar. Son zamanlarda nanoparçacıklar, nanoçubuklar ve nanoplakalar gibi hiyerarşik nanoyapılar aynı malzemenin büyük boyutluları ile kıyaslandığında genellikle morfoloji ve/veya boyuta bağlı özellikler sergiledikleri için dikkat

çekmektedirler (Yıldırım ve ark., 2013; Baylan ve Yildirim, 2019). Metalik nanoparçacıklar ise özellikle mekanik, manyetik, elektriksel ve termal özelliklere sahip oldukları için son on yılda büyük ilgi görmüşlerdir (Chen ve ark., 2012).

Son yıllarda, geçiş metali alaşımları ve bileşikleri elektronik ve enerji dönüşüm cihazlarındaki kullanımlarının artmasına bağlı araştırmalarda dikkat çekmektedirler (Liu ve Vipulanandan, 2017). Önemli geçiş metali alaşımları grubunda yer alan demir-nikel (Fe-Ni) alaşımları imalat için olduğu kadar, sergiledikleri özellikler sayesinde çeşitli uygulama alanlarında da kullanılmaktadırlar (Tremel ve ark., 1995; Datta ve ark., 1999; Liao ve ark., 2006; Chen ve ark., 2012). Fe-Ni alaşımlarından Permalloy olarak adlandırılan ve x'in ağırlıkça %20-50 aralığında olduğu Fe_xNi_{1-x} alaşımı yüksek yoğunluklu bilgi depolama (Moustafa ve Daoush, 2007), kataliz (Yan ve ark., 2009), kimyasal sensörler (Vitta ve ark., 2008; Djekoun ve ark., 2009) veya spintronik tabanlı cihazlarda (Tian ve ark., 2008; Golovin ve ark., 2013; Liu ve ark., 2014) kullanılan ve çevresel iyileştirme için malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir rol oynayan metalik nano malzemelerdir.

Bahsi geçen uygulamalarda Fe_xNi_{1-x} alaşımlarının manyetik özelliklerinin optimizasyonu için bileşimlerinin ve morfolojilerinin (boyut, şekil, kümelenme durumu, vb.) kontrol altına alınması gerekmektedir (Biffis ve ark., 2003; Fernández-García ve ark., 2010; Haviv ve ark., 2010; Fernández-García ve ark., 2011; Estrader ve ark., 2013; Mao ve ark., 2013; Rinaldi-Montes ve ark., 2014; Rinaldi-Montes ve ark., 2015). Bu kapsamda istenilen özeliklerde nano parçacıkların düşük maliyetlerde kısmen basit laboratuvar ekipmanları gerektirmeden sentezlenmesi oldukça önemlidir. Şimdiye kadar, çeşitli morfolojilere ve boyut dağılımlarına sahip Fe-Ni metallik alaşımları mekanik alaşımlama (Chicinaş ve ark., 2003; Chicinas ve ark., 2005), susuz organometalik (Chen ve ark., 2009), sprey piroliz (Eroglu ve ark., 1996), sıvı nitrojende havada ergitme (Zhou ve ark., 1989), elektrodepozisyon (Kim ve ark., 2005) ve hidrotermal indirgeme (Liu ve ark., 2010; Yuan ve ark., 2011) gibi farklı yöntemlerle sentezlenmişlerdir. Bu sentez metotları arasından TiO_2, ZnO, Zn_2SnO_4 gibi çeşitli nanoparçacıkların sentezinde yaygın bir şekilde uygulanan hidrotermal yöntem düşük reaksiyon sıcaklığı, sentez sonrası ek bir ısıl işlem gerektirmediği için düşük maliyetli olması ve diğer metotlarla kıyaslandığında sentez esnasında kullanılan ekipmanların basitliği nedenleriyle metalik nanoparçacıkların sentezlenmesinde de çok popülerlik kazanmıştır (Chen ve ark., 2013; Bouremana ve ark., 2014; Tan ve ark., 2014; Bouremana ve ark., 2015; Keles ve ark., 2020). Hidrotermal yöntemin düşük maliyetli ve kolay bir sentez yöntemi olmasına ek olarak iki metal tuzunun indirgenmesini sağlayabildiğinden metalik nanoalaşımların veya nanoparçacıkların hazırlanması için etkili bir yöntem olduğu bilinmektedir (Liao ve ark., 2006; Liu ve ark., 2010; Yuan ve ark., 2011; Chen ve ark., 2012; Bouremana ve ark., 2018).

Metalik Fe-Ni alaşımlarının boyut ve morfoljisinin kontrol edebilmek amacıyla şelatlama ajanları (yüzey aktif maddeler) kullanılarak gerçekleştirilen hidrotermal sentezi üzerine çalışmalar bulunmasına rağmen sentez şartlarının belirlenmesi ve sentezlenen ürünlerinin detaylı yapısal ve morfolojik olarak incelenmesi üzerine yapılan çalışma sayısı oldukça azdır (Hongxia ve ark., 2012; Chen ve ark., 2013; Guo ve ark., 2021). Bu çalışma kapsamında Fe-Ni metalik nanoalaşımların sentezi aşamasında herhangi bir şelatlama ajanı kullanılmadan hidrotermal sentez yöntemi uygulanmış ve sentezlenen numuneler yapısal ve morfolojik olarak detaylı bir şekilde incelenmişlerdir.

DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL PROCEDURE)

Malzemeler (Materials)

Hidrotermal yöntemle metalik nanoalaşımların sentezi 150 mL'lik Teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklavda gerçekleştirilmiştir. Sentez aşamasında Nikel Klorür ($NiCl_2.6H_20$) (%99,9, Aldrich), Demir Nitrür ($Fe(NO_3)_3.9H_20$) (%98, Aldrich), hidrazin hidrat ($N_2H_4.H_2O$, %80, Aldrich) ve NaOH (%96, Aldrich) kimyasalları kullanılanmış olup bu kimyasallar reaktif derecesinde saflıkta olduğundan ek bir saflaştırılma işlemine tabi tutulmamışlardır.

Metalik Nanoalaşımların Sentezi (Synthesis of Metallic Nanoalloys)

Metalik nanoalaşımların sentezi için ilk olarak demir:nikel'in 1:3'lük mol oranına karşılık gelen 0.41 g $Fe(NO_3)_3.9H_20$ ve 0.71 g $NiCl_2.6H_20$ tuzları 25 mL damıtılmış suda çözdürülerek Fe-Ni tuzlarını içeren çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra, Ni ve Fe tuzlarının indirgenmesi sağlamak amacıyla oda sıcaklığında kuvvetlice karıştırılan çözeltiye çözelti pH değeri 11.0 olana kadar 0,1 M oranında hazırlanmış NaOH çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen çözeltiye α-Fe ve γ-Ni nanoparçacıklarını hazırlamak için indirgeyici ajan olarak 2 mL hidrazin hidrat ($N_2H_4.H_2O$) yine damla damla olacak şekilde yavaşça ilave edilmiş ve hazırlanan çözeltinin homojen olması amacıyla 30 dk. boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda kuvvetlice karıştırılmıştır. Hidrazin hidratın bir Lewis bazı olduğu bilinmektedir. Hidrazin hidrat, Fe^{+3} ve Ni^{+2} iyonik formları indirgeyerek metalik Fe ve Ni atomlarını oluşturmaktadır. $FeNi_3$ metal nanoparçacıkların büyüme işlemi sırasında demir ve nikel tuzlarının konsantre bazik bir ortamda hidrazin hidrat tarafından indirgenebildiği literatürden bilinmektedir (Yu ve ark., 2003; Xiaomin ve ark., 2005; Liu ve ark., 2010; Bouremana ve ark., 2018). Hazırlanan çözelti 150 mL kapasiteli Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarılmış ve hidrotermal reaktörün sıcaklığı 180 °C'ye çıkarılarak 2 saat bu sıcaklıkta tutulduktan sonra reaktörün doğal olarak oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Teflon potanın tabanından toplanan siyah parçacıklar 10000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenerek çözeltide ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra alkali tuzları ve/veya yabancı maddeleri uzaklaştırmak amacıyla parçacıklar 1:1 oranında damıtılmış su ve etanol karışımı ile birkaç kez yıkanmıştır. Ek bir ısıl işlem yapılmadan 4 saat boyunca 40 °C'de hava ortamında kurutularak tozlar elde edilmiştir.

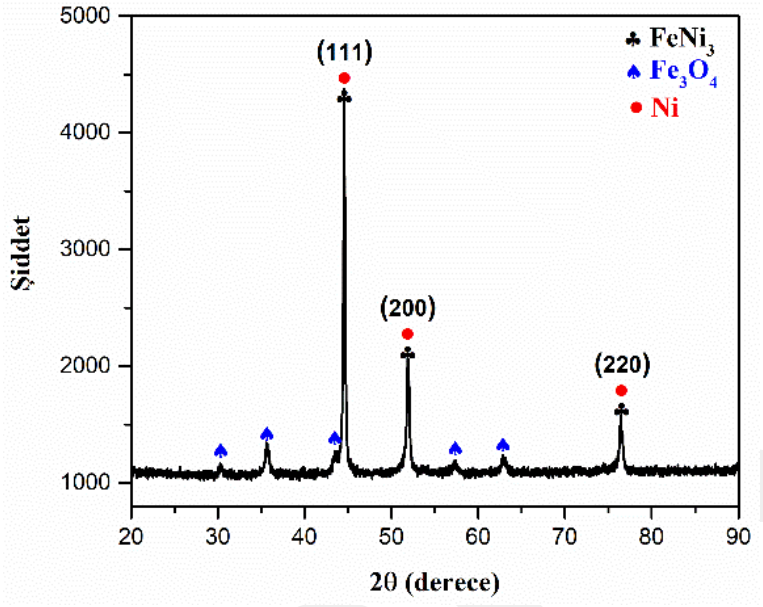
Karakterizasyon (Characterization)

Elde edilen nihai tozlar faz bileşenleri ve kristal yapıları 2°/dakika tarama hızında 2θ = 20-90° sınır değerleri arasında Cu-K_α radyasyonu (λ = 1.54060 Å) ve 40 kV'luk bir x-ışını kaynağı çalışma voltajı ile Bruker D8 Advance model X-ışını kırınım ölçer (XRD) kullanılarak incelenmiştir. Bağ oluşumları Bruker marka VERTEX-70 model Fourier dönüşüm kızılötesi spektrumları (FTIR) cihazı kullanılarak incelenmiştir. Ölçümler; 4000-400 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} spektral çözünürlük kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tozların elemental yapıları ve morfolojileri ise enerji dağılımlı X-ışını spektrometrisi (EDS) ile donatılmış SM Zeiss LS-10 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Yapısal Analiz (Structural Analysis)

Şekil 1'de hidrotermal yöntem ile 180 °C ve 2 saatte sentezlenen metalik Fe-Ni alaşımına ait X-ışını kırınım deseni verilmektedir. XRD kırınım deseninde 2θ=30,25°, 35,57°, 43,45°, 44,43°, 51,86°, 57,21° 62,85° ve 76,41°'de ortaya çıkan sekiz kırınım tepe noktası gözlemlenmiştir. Elde edilen kırınım pikleri incelendiğinde yüksek şiddetli 2θ= 44,43°, 51,86° ve 76,41°'deki piklerin kübik kristal yapısındaki $FeNi_3$'e ait 65-3244 kart numaralı JCPDS verileri ve kübik kristal yapılı metalik Ni'e ait 04-0850 kart numaralı JCPDS verileri ile oldukça örtüştüğü görülmektedir (Liao ve ark., 2006; Chen ve ark., 2012; Bouremana ve ark., 2018).



Şekil 1. Metalik nanoalaşımına ait XRD kırınım deseni.
Figure 1. *XRD pattern of metallic nanoalloys.*

Çizelge 1'de $FeNi_3$ ve metalik Ni'e ait JCPDS kart verileri ile bu çalışma kapsamında hidrotermal ile üretilmiş metalik tozlardan elde edilen kırınım verileri listelenmiştir. Çizelge 1'den görüldüğü üzere $FeNi_3$ ve metalik Ni'in XRD kırınım verilerinde 2θ değerleri birbirine oldukça yakındır. 2θ= 44,43°, 51,86° ve 76,41°'de gözlemlenen pikler $FeNi_3$ ve Ni'in (111), (200) ve (220) piklerine karşılık gelmektedir. Ek olarak $FeNi_3$ ve metalik Ni'in JCPSD kart verilerindeki α kafes parametresi sabitleri sırası ile 3,523 ve 3,555 Å'dur. Şekil 1'de verilen XRD kırınım desenindeki 2θ= 44,43°'deki pikinden hesaplanan kafes parametresi sabiti α=3.529 Å olarak belirlenmiştir. Belirlenen kafes parametresi değeri kırınım piklerinin $FeNi_3$'e ait olabileceğini göstermektedir. Bu kapsamda sentezlenen metalik tozların faz birleşenlerinin daha detaylı belirlenebilmesi amacıyla Bölüm 3.2'de sonuçları ve tartışmaları verilen elemental haritalama analizi uygulanmıştır.

Çizelge 1. Hidrotermal yöntemle üretilen numunenin XRD kırınım verileri ile $FeNi_3$, metalik Ni ve Fe_3O_4'e ait JCPDS kart verilerindeki 2θ değerleri, (hkl) indeksleri ve oransal pik şiddetleri.
Table 1. XRD data of sample synthesized with hyrothermal method and 2θ values, (hkl) indices and relative peak intensities of $FeNi_3$, metallic Ni and Fe_3O_4 in JCPDS card data.

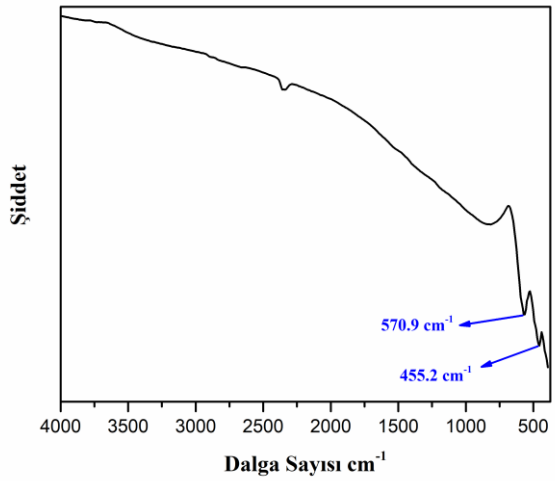
	Bu çalışma	**$FeNi_3$ (JCPDS 65-3244)**	**Ni (JCPDS 04-0850)**	**Fe_3O_4 (JCPDS 65-3107)**
2θ	30,25			30,074 (220)-(29%)
	35,57			35,425 (311)-(99%)
	43,45			43,055 (400)-(20%)
	44,43	44,076 (111)-(99%)	44,508 (111)-(100%)	
	51,86	51,352 (200)-(45%)	51,847 (200)-(42%)	
	57,21			56,941 (511)-(28%)
	62,85			62,528 (440)-(36%)
	76,41	75,584 (220)-(21%)	76,372 (220)-(21%)	

Faz analizi sonuçlarına göre 2θ=30,25°, 35,57°, 43,45°, 57,21° ve 62,85°'de gözlemlenen daha düşük şiddetli piklerin ise Çizelge 1'de verilen 65-3107 JCPDS kart numaralı Fe_3O_4 yapısı ile örtüştüğü gözlemlenmiştir. Yapılan literatür taramasına göre Ni^{+2} sulu çözeltide hidrazin hidrat tarafından Fe^{+2}'den daha kolay indirgenebilmektedir (Sounart ve ark., 2006). Hidrotermal reaksiyon sonucunda gözlemlenen Fe_3O_4 oluşumu hidrazin tarafından indirgenen fazla metalik demirin oksidasyonu ile açıklamak

mümkündür. (Su ve ark., 2003; Yuan ve ark., 2011).

Liu ve arkadaşları hidrotermal analiz yöntemini kullanarak çiçek benzeri Ni-Fe nanoyapıların sentezi ve büyüme mekanizması üzerine yaptıkları çalışmada ilave edilen NaOH miktarının Fe-Ni alaşımı üzerindeki etkisini incelemişlerdir (Liu ve ark., 2010). NaOH kullanılmadan elde edilen ürünlerin XRD piklerinin Ni ve γ-Fe_2O_3 karışımından oluştuğunu rapor etmişlerdir. γ-Fe_2O_3 piklerinin, metalik Fe'nin güçlü oksidasyon eğiliminden dolayı XRD analizinde nanometre boyutlarında metalik Fe'nin oksidasyonundan geldiğini göstermişlerdir. Ayrıca, aşırı miktarda NaOH kullanılarak elde edilen ürünlerin XRD pikleri yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip Ni-Fe alaşımından oluştuğu göstermişlerdir. Liao ve arkadaşları hidrotermal indirgeme ile $FeNi_3$ alaşımlı nanoparçacıkların sentezi üzerine yaptıkları çalışmada ise ortamdaki başlangıç maddeleri olan Fe:Ni molar oranının elde edilecek ürünler üzerindeki etkisini araştırmışlardır (Liao ve ark., 2006). XRD analizinde $FeNi_3$ nanoparçacıklarının yalnızca Fe:Ni molar oranlarının 1:3 olan reaksiyonlarda elde edilebileceğini göstermişlerdir. Başlangıçtaki Fe:Ni molar oranları 1:2 olduğunda Fe_3O_4 ve $FeNi_3$'ün aynı anda elde edilebileceğini ve Fe:Ni molar oranları 1:4 olduğunda ise yalnızca metalik nikelin oluşabileceğini göstermişlerdir. Yaptığımız bu çalışmada başlangıçtaki Fe:Ni molar oranları 1:3 olarak seçilmiş ve $FeNi_3$ ve/veya metalik Ni fazlarını içeren metalik alaşım elde edilmiştir.

Şekil 2'de verilen FTIR spektrumunda 455.2 cm^{-1}'de çıkan pikin Fe–Ni, Ni–Fe–Ni veya Fe–Ni–Ni metallik bağlarına ait karakteristik pik olduğu düşünülmektedir. Yapılan literatür taramasına göre Fe–Ni, Ni–Fe–Ni veya Fe–Ni–Ni metallik bağlarına ait piklerin 636,9 cm^{-1} (Nasseh ve ark., 2020b), 494 cm^{-1} (Sahebdadzehi ve ark., 2022) ve 477,6 cm^{-1} (Khodadadi ve ark., 2019; Nasseh ve ark., 2020a) aralığında çıktığı görülmüştür. Ek olarak FTIR spektrumunda 570.9 cm^{-1}'de ortaya çıkan pik ise Fe_3O_4 yapısında bulunan karakteristik Fe-O titreşim bağını göstermektedir (Yang ve ark., 2010; Tan ve ark., 2014; Gong ve Tang, 2020). Elde edilen sonuçların literatür ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Sonuç olarak FTIR sonuçları XRD verileri ile örtüşmekte ve metalik alaşımın hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde üretildiğini doğrulamaktadır.

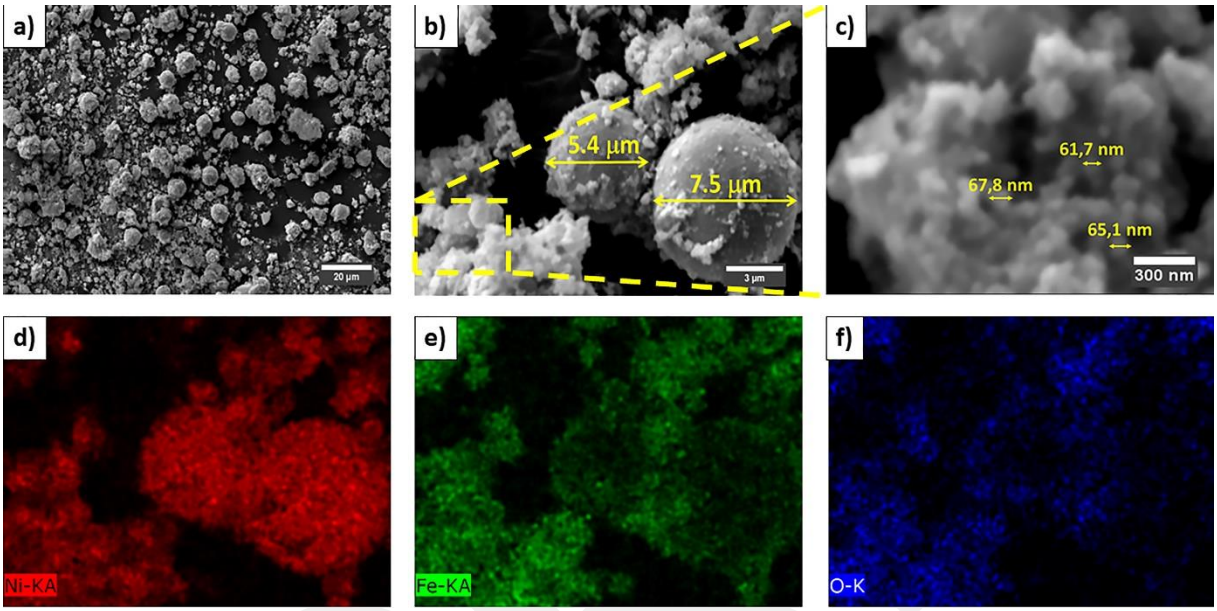


Şekil 2. Metalik nanoalaşımına ait FTIR spektrumu.
Figure 2. *FTIR spectra of metallic nanoalloys.*

Morfolojik Analiz (Morphological Analysis)

Şekil 3, hidrotermal yöntemle elde edilen tozların SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 3(a)'da sentezlenmiş toz numunelere ait düşük büyütmelerde çekilmiş (X5000) SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 3(b) ve (c)'de mikro ve nano parçacıkların çapları image-j programı yardımıyla hesaplanıp ölçeklendirmeleri SEM görüntüleri üzerinde gösterilmiştir. Şekil 3(a-c)'de görüldüğü üzere sentezlenen metalik alaşım ortalama 3,51 μm yarıçapa sahip küresel parçacıklar ile ortalama 63,33 nm yarıçap

boyutunda düzensiz şekilli nanoparçacıkların bir araya gelmesi ile oluşan topaklanmalardan oluşmaktadır. Şekil 3(b) küresel parçacıkların daha detaylı incelenmesi için büyük büyütmelerde çekilmiş (X30000) SEM görüntüsünü göstermektedir. Şekle göre küresel parçacıkların yüzeyi nanometre boyutundaki parçacıklar ile kaplanmıştır. Şekil 3(c) ise düzensiz şekilli nanoparçacıkların daha detaylı incelenmesi için büyük büyütmelerde çekilmiş (X200000) SEM görüntüsünü göstermektedir.



Şekil 3. Hidrotermal yöntemle üretilen metalik nanoalaşımların (a) düşük ve (b-c) büyük büyütmelerde çekilmiş SEM görüntüleri. (d), (e) ve (f) sırasıyla Ni, Fe ve O elementlerine ait elemental haritalama görüntüleri.

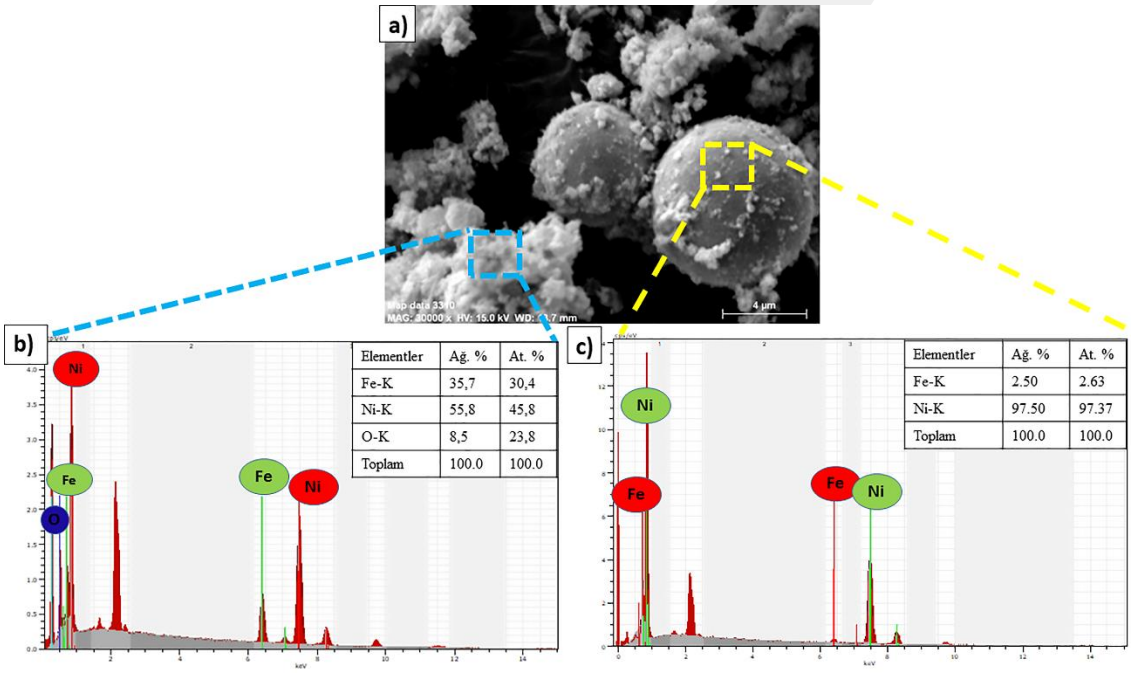
Figure 3. *SEM images of metallic nanoalloys produced by hydrothermal method at (a) low and (b-c) high magnifications. (d), (e) and (f) elemental mapping images of Ni, Fe and O elements, respectively.*

Hidrotermal yöntemle üretilen metalik nanoalaşımın kimyasal yapısının daha detaylı bir şekilde belirlenmesi için Şekil 3(b)'de verilen SEM görüntüsündeki bölgenin elemental haritalama analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3(d-f)'de sırası ile Ni, Fe ve O elementlerine ait elemental haritalama görüntülerini göstermektedir. Ni elementine ait elemental haritalama görüntülerine göre Ni elementi küresel parçacıklarda yoğun bir oranda bulunurken düzensiz şekilli nanoparçacıklar da ise daha az oranda bulunmaktadır. Fe ve O ise Ni'den farklı olarak hem küresel hem de düzensiz şekilli nanoparçacıkların yapısında bulunmaktadır. Ancak Fe ve O'nin her iki yapıda da Ni ile kıyaslandıklarında daha az oranda bulunduğu bu elementlerin renk şiddetlerindeki farklılıktan anlaşılmaktadır. Bu sonuçlara göre küresel parçacıkların $FeNi_3$ olduğu ve Fe_3O_4 nanoparçacıkların bir yandan küresel şekilli $FeNi_3$ parçacıkların yüzeylerini kaplarken bir yandan da kendilerinin nanoparçacık topakları oluşturduğu anlaşılmaktadır.

Üretilen tozların SEM-EDS analizleri Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4(a)'da EDS alınan bölgenin SEM görüntüsü görülmektedir. Daha detaylı faz analizi sonuçları elde etmek amacıyla Şekil 4(a)'da düzensiz şekilli nanoparçacıkların yüzeyinden mavi ile ve küresel parçacıkların yüzeyinden sarı ile işaretlenmiş bölgelerden EDS spektrum analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu bölgelerden alınan EDS sonuçları sırası ile Şekil 4(b) ve (c)'de verilmiştir. Şekil 4(b) mavi ile işaretlenmiş bölgenin EDS analizinden Fe:Ni:O elementlerinin % atomik olarak 30,4:45,8:23,8 oranında bulunduğu belirlenmiştir. Şekil 3(d-f)'de verilen elemental haritalama sonuçlarına göre ve Şekil 4(b)'de verilen Fe:Ni:O atomik oranlarına göre düzensiz nanoparçacıkların yapısında Fe_3O_4 ile birlikte $FeNi_3$'de bir arada bulunduğu anlaşılmaktadır. Sarı ile işaretlenmiş küresel parçacıkların olduğu bölgeden alınan EDX analiz sonucuna göre (Şekil 4(c)) % atomik olarak 2.6:97.4'luk Fe:Ni oranına sahip olduğu görülmüştür. EDX analiz sonucuna göre küresel parçacıkların metalik Ni fazı olduğu ve yüzeylerin bir miktar $FeNi_3$ ile kaplandığı sonucuna

ulaşılmaktadır.

Benzer şekilde Ding ve adaşlarının 2020 yılında yapmış oldukları çalışmada enerji dönüşümü ve depolama uygulama alanlarında kullanılabilecek olan C bazlı MOF yapısı içerisinde dağılmış metalik Ni ve $FeNi_3$ nanoparçacıklarının termal dönüşüm yöntemiyle sentezini incelemişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada metalik Ni ve $FeNi_3$ fazlarının varlığını XRD, elemental haritalama ve EDX analiz yöntemine ek olarak XPS analiz tekniği ile doğrulamışlardır. XPS analizi sonucunda metalik Ni (Ni(0)) ile ilişkilendirilen 851,7 ve 870,1 eV'deki pikler ile metalik $FeNi_3$ ile ilişkilendirilen (Ni(II))'ye ait 855,3 ve 873,8 eV'de ortaya çıkan pikler yapıda metalik Ni ve metalik $FeNi_3$ fazlarının bir arada bulunduğunu göstermişlerdir (Ding ve ark., 2020).



Şekil 4. Hidrotermal yöntemle üretilen metalik nanoalaşımların EDS spektrumları.
Figure 4. *EDS spectra of metallic nanoalloys produced by hydrothermal method.*

Ni-$FeNi_3$-Fe_3O_4 Metalik Nanoalaşımların Oluşum Mekanizmaları (Formation Mechanisms of Ni-$FeNi_3$-Fe_3O_4 Metallic Nanoalloys)

Hidrotermal sentez süresince metalik nanoparçacıkların oluşum mekanizmasında ilk olarak, Fe ($Fe(NO_3)_3.9H_20$) ve Ni ($NiCl_2.6H_20$) tuzlarına NaOH'un damla damla ilavesi ile katı $M(OH)_n$ (M=Ni, Fe) hidroksitler oluşmaktadır. Çözelti ortamında (Fe^{+3}/Fe) ve (Ni^{+2}/Ni) oranlarının yakın olması durumunda katı $Fe(OH)_2$ ve $Ni(OH)_2$'ler Denklem 1 ve 2'de gösterilen rekasiyonlarla Fe^{+3} ve Ni^{+2} iyonik formlarını oluşturacak şekilde aşağıdaki gibi ayrışmaktadır (Liu ve ark., 2010; Bouremana ve ark., 2018):

$$Ni(OH)_2 \leftrightarrow Ni^{+2} + 2OH^- \quad (1)$$

$$Fe(OH)_2 \leftrightarrow Fe^{+3} + 3OH^- \quad (2)$$

Daha sonra çözeltiye ilave edilen hidrazin hidrat'ın ($N_2H_4.H_2O$) etkisiyle Fe^{+3} ve Ni^{+2} iyonik formları Denklem 3 ve 4'de gösterildiği Şekilde metalik Fe ve Ni atomlarını oluşturmaktadırlar (Liu ve ark., 2010; Bouremana ve ark., 2018).

$$2Ni^{+2} + N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow 2Ni(s) + N_2(g) + 4H_2O \quad (3)$$

$$4Ni^{+3} + 3N_2H_4 + 12OH^- \rightarrow 4Fe(s) + 3N_2(g) + 12H_2O \quad (4)$$

Son olarak çözelti ortamındaki metalik atomlar etkileşime girerek Fe-Ni alaşım çekirdeklerini oluşturmaktadırlar(Liu ve ark., 2010; Bouremana ve ark., 2018).

$$(1-x)Ni + xFe \rightarrow Ni_{(1-x)}Fe_x \quad (5)$$

Denklem (1-5)'e göre, $FeNi_3$ metal nanoparçacıkların büyüme işlemi sırasında demir ve nikel

tuzlarının konsantre bazik bir ortamda hidrazin hidrat tarafından indirgendiği sonucuna varabiliriz. Hidrazin hidratın ($N_2H_4.H_2O$) bir Lewis bazı olduğu bilinmektedir. Hidrazin hidrat sulu ortamda aşağıdaki denklemde olduğu gibi ayrışmaktadır (Yu ve ark., 2003; Xiaomin ve ark., 2005):

$$N_2H_4 \cdot H_2O \leftrightarrow N_2H_5^+ + OH^- \quad (6)$$

Reaksiyon devam ederken, ortamdaki hidrazin hidratın Denklem 3 ve 4'de gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda tükenmesi durumunda ortamda bulunan OH^- iyonlarının konsantrasyonunda bir azalma söz konusu olacaktır. Bu durumda Denklem 1 ve 2'de verilen $Ni(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$'lerin çözünme dengesine bağlı olarak serbest Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonlarında bir artış meydana gelecektir. Çözelti ortamına ilave edilen NaOH'ın etkisiyle $Fe(OH)_3$ ve $Ni(OH)_2$'den Fe^{+3} ve Ni^{+2} iyonlarının salınım miktarı azalacaktır. (Zhou ve Wei, 2009).

Elde ettiğimiz sonuçlara göre sentezlenen numunelerde Fe_3O_4 nanoparçacıkların oluşumu ise Ni^{+2}'nin sulu çözeltide hidrazin hidrat tarafından Fe^{+2}'den daha kolay indirgenmesi sonucunda metalik Ni fazının ayrışmasına ve buna bağlı olarak ortamda bulunan Ni miktarının azalmasıyla kalan metalik Fe'in $FeNi_3$ oluşturmak yerine Fe_3O_4 oluşturmasıyla açıklanabilir (Sounart ve ark., 2006).

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Hidrotermal yöntem kullanılarak metalik nanoalaşımlar (Ni-$FeNi_3$-Fe_3O_4) başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. X-ışını kırınımı sonucuna göre elde edilen pikler Ni-$FeNi_3$-Fe_3O_4 metalik nanoalaşımların JCPDS kart verileri ile örtüştüğü ve hedef malzemenin sentezlendiği gözlemlenmiştir. FTIR spektrumu sonucu metalik nanoalaşımların oluştuğunu gösteren Fe-Ni metalik bağı ve Fe-O bağlarındaki titreşimlerini gösteren pikler elde edilmiştir. SEM-EDS analizlerinden sentezlenen metalik nanoalaşımların ortalama 3,51 μm tane boyutuna sahip metalik Ni ve ortalama 47,33 nm tane boyutuna sahip Fe_3O_4/$FeNi_3$ nanoparçacıklarından oluştuğu belirlenmiştir.

KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGEMENT)

KAYNAKLAR (REFERENCES)

Baylan, E. ve Yildirim, O. A., 2019, Highly efficient photocatalytic activity of stable manganese-doped zinc oxide (Mn: ZnO) nanofibers via electrospinning method, Materials Science in Semiconductor Processing, 103, 104621.

Biffis, A., Orlandi, N. ve Corain, B., 2003, Microgel-stabilized metal nanoclusters: Size control by microgel nanomorphology, Advanced materials, 15 (18), 1551-1555.

Bouremana, A., Guittoum, A., Hemmous, M., Rahal, B., Sunol, J., Martínez-Blanco, D., Blanco, J., Gorria, P. ve Benrekaa, N., 2014, Crystal structure, microstructure and magnetic properties of Ni nanoparticles elaborated by hydrothermal route, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 358, 11-15.

Bouremana, A., Guittoum, A., Hemmous, M., Martínez-Blanco, D., Gorria, P., Blanco, J. ve Benrekaa, N., 2015, Microstructure, morphology and magnetic properties of Ni nanoparticles synthesized by hydrothermal method, Materials Chemistry and Physics, 160, 435-439.

Bouremana, A., Guittoum, A., Hemmous, M., Martínez-Blanco, D., Gorria, P. ve Blanco, J., 2018, Low temperature hydrothermal synthesis of Ni75Fe25 nanostructured powders: Microstructure, morphology and magnetic behaviour, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 466, 212-218.

Chen, H., Xu, C., Zhao, G. ve Liu, Y., 2013, Template-free formation of urchin-like FeNi3 microstructures by hydrothermal reduction, Materials Letters, 91, 75-77.

Chen, Y.-C., Zheng, F.-C., Min, Y.-L., Wang, T. ve Zhao, Y.-G., 2012, Synthesis and properties of magnetic FeNi3 alloyed microchains obtained by hydrothermal reduction, Solid state sciences, 14 (7), 809-813.

Chen, Y., Luo, X., Yue, G.-H., Luo, X. ve Peng, D.-L., 2009, Synthesis of iron–nickel nanoparticles via a

nonaqueous organometallic route, Materials Chemistry and Physics, 113 (1), 412-416.

Chicinas, I., Geoffroy, O., Isnard, O. ve Pop, V., 2005, Soft magnetic composite based on mechanically alloyed nanocrystalline Ni3Fe phase, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 290, 1531-1534.

Chicinaş, I., Pop, V., Isnard, O., Le Breton, J. ve Juraszek, J., 2003, Synthesis and magnetic properties of Ni3Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying, Journal of alloys and compounds, 352 (1-2), 34-40.

Datta, A., Pal, M., Chakravorty, D., Das, D. ve Chintalapudi, S., 1999, Disorder in nanocrystalline Ni3Fe, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 205 (2-3), 301-306.

Ding, J., Sun, Q., Zhong, L., Wang, X., Chai, L., Li, Q., Li, T.-T., Hu, Y., Qian, J. ve Huang, S., 2020, Thermal conversion of hollow nickel-organic framework into bimetallic FeNi3 alloy embedded in carbon materials as efficient oer electrocatalyst, Electrochimica Acta, 354, 136716.

Djekoun, A., Boudinar, N., Chebli, A., Otmani, A., Benabdeslem, M., Bouzabata, B. ve Greneche, J., 2009, Structure and magnetic properties of Fe-rich nanostructured Fe100− XNiX powders obtained by mechanical alloying, Physics Procedia, 2 (3), 693-700.

Eroglu, S., Zhang, S. ve Messing, G., 1996, Synthesis of nanocrystalline Ni–Fe alloy powders by spray pyrolysis, Journal of materials research, 11 (9), 2131-2134.

Estrader, M., López-Ortega, A., Estradé, S., Golosovsky, I. V., Salazar-Alvarez, G., Vasilakaki, M., Trohidou, K., Varela, M., Stanley, D. ve Sinko, M., 2013, Robust antiferromagnetic coupling in hard-soft bi-magnetic core/shell nanoparticles, Nature communications, 4 (1), 1-8.

Fernández-García, M. P., Gorria, P., Blanco, J. A., Fuertes, A. B., Sevilla, M., Boada, R., Chaboy, J., Schmool, D. ve Grenèche, J.-M., 2010, Microstructure and magnetism of nanoparticles with γ-Fe core surrounded by α-Fe and iron oxide shells, Physical Review B, 81 (9), 094418.

Fernández-García, M. P., Gorria, P., Sevilla, M., Proenca, M. P., Boada, R., Chaboy, J., Fuertes, A. B. ve Blanco, J. A., 2011, Enhanced protection of carbon-encapsulated magnetic nickel nanoparticles through a sucrose-based synthetic strategy, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (13), 5294-5300.

Golovin, Y. I., Stolyarov, R. ve Shuklinov, A., 2013, Morphology and growth kinetics of Ni nanoparticles on the surface of multiwalled carbon nanotubes at galvanostatic electrodeposition, Technical Physics, 58 (8), 1189-1193.

Gong, T. ve Tang, Y., 2020, Preparation of multifunctional nanocomposites Fe3O4@ SiO2–EDTA and its adsorption of heavy metal ions in water solution, Water Science and Technology, 81 (1), 170-177.

Guo, H., Li, M., Qin, Z., Li, F., Zhang, X., Wu, W. ve Cheng, H., 2021, Shape-controlled synthesis of flake-like FeNi3 nanoparticles based on sodium lignosulfonate, Advanced Powder Technology, 32 (3), 755-763.

Haviv, A. H., Grenèche, J.-M. ve Lellouche, J.-P., 2010, Aggregation control of hydrophilic maghemite (γ-Fe2O3) nanoparticles by surface doping using cerium atoms, Journal of the American Chemical Society, 132 (36), 12519-12521.

Hongxia, G., Hua, C., Fan, L., Zhenping, Q., Suping, C. ve Zuoren, N., 2012, Shape-controlled synthesis of FeNi3 nanoparticles by ambient chemical reduction and their magnetic properties, Journal of materials research, 27 (11), 1522-1530.

Keles, E., Yildirim, M., Öztürk, T. ve Yildirim, O. A., 2020, Hydrothermally synthesized UV light active zinc stannate: tin oxide (ZTO: SnO2) nanocomposite photocatalysts for photocatalytic applications, Materials Science in Semiconductor Processing, 110, 104959.

Khodadadi, M., Panahi, A. H., Al-Musawi, T. J., Ehrampoush, M. ve Mahvi, A., 2019, The catalytic activity of FeNi3@ SiO2 magnetic nanoparticles for the degradation of tetracycline in the heterogeneous Fenton-like treatment method, Journal of Water Process Engineering, 32, 100943.

Kim, S.-H., Sohn, H.-J., Joo, Y.-C., Kim, Y.-W., Yim, T.-H., Lee, H.-Y. ve Kang, T., 2005, Effect of saccharin addition on the microstructure of electrodeposited Fe–36 wt.% Ni alloy, Surface and Coatings Technology, 199 (1), 43-48.

Liao, Q., Tannenbaum, R. ve Wang, Z. L., 2006, Synthesis of FeNi3 alloyed nanoparticles by hydrothermal reduction, The Journal of Physical Chemistry B, 110 (29), 14262-14265.

Liu, J. ve Vipulanandan, C., 2017, Effects of Fe, Ni, and Fe/Ni metallic nanoparticles on power production and biosurfactant production from used vegetable oil in the anode chamber of a microbial fuel cell, Waste Management, 66, 169-177.

Liu, L., Guan, J., Shi, W., Sun, Z. ve Zhao, J., 2010, Facile synthesis and growth mechanism of flowerlike Ni− Fe alloy nanostructures, The Journal of Physical Chemistry C, 114 (32), 13565-13570.

Liu, Y., Chi, Y., Shan, S., Yin, J., Luo, J. ve Zhong, C.-J., 2014, Characterization of magnetic NiFe nanoparticles with controlled bimetallic composition, Journal of alloys and compounds, 587, 260-266.

Mao, Y., Parsons, J. ve McCloy, J. S., 2013, Magnetic properties of double perovskite La 2 BMnO 6 (B= Ni or Co) nanoparticles, Nanoscale, 5 (11), 4720-4728.

Moustafa, S. ve Daoush, W., 2007, Synthesis of nano-sized Fe–Ni powder by chemical process for magnetic applications, Journal of materials processing technology, 181 (1-3), 59-63.

Nasseh, N., Arghavan, F. S., Rodriguez-Couto, S. ve Hossein Panahi, A., 2020a, Synthesis of FeNi3/SiO2/CuS magnetic nano-composite as a novel adsorbent for Congo Red dye removal, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1-21.

Nasseh, N., Barikbin, B. ve Taghavi, L., 2020b, Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by FeNi3/SiO2/CuS magnetic nanocomposite under simulated solar irradiation: Efficiency, stability, kinetic and pathway study, Environmental Technology & Innovation, 20, 101035.

Rinaldi-Montes, N., Gorria, P., Martínez-Blanco, D., Fuertes, A., Barquín, L. F., Fernández, J. R., de Pedro, I., Fdez-Gubieda, M., Alonso, J. ve Olivi, L., 2014, Interplay between microstructure and magnetism in NiO nanoparticles: breakdown of the antiferromagnetic order, Nanoscale, 6 (1), 457-465.

Rinaldi-Montes, N., Gorria, P., Martínez-Blanco, D., Amghouz, Z., Fuertes, A. B., Barquín, L. F., de Pedro, I., Olivi, L. ve Blanco, J. A., 2015, Unravelling the onset of the exchange bias effect in Ni (core)@ NiO (shell) nanoparticles embedded in a mesoporous carbon matrix, Journal of Materials Chemistry C, 3 (22), 5674-5682.

Sahebdadzehi, Z., Khodadadi, M. ve Dorri, H., 2022, Synthesis and application of N_doped FeNi3/TiO2 nano-photocatalyst in advanced oxidation process to remove reactive red 195 dye from aqueous medium.

Sounart, T. L., Liu, J., Voigt, J. A., Hsu, J. W., Spoerke, E. D., Tian, Z. ve Jiang, Y., 2006, Sequential nucleation and growth of complex nanostructured films, Advanced Functional Materials, 16 (3), 335-344.

Su, X., Zheng, H., Yang, Z., Zhu, Y. ve Pan, A., 2003, Preparation of nanosized particles of FeNi and FeCo alloy in solution, Journal of materials science, 38 (22), 4581-4585.

Tan, L., Xu, J., Xue, X., Lou, Z., Zhu, J., Baig, S. A. ve Xu, X., 2014, Multifunctional nanocomposite Fe 3 O 4@ SiO 2–mPD/SP for selective removal of Pb (ii) and Cr (vi) from aqueous solutions, RSC advances, 4 (86), 45920-45929.

Tian, J. T., Gong, C. H., Yu, L. G., Wu, Z. S. ve Zhang, Z. J., 2008, Synthesis of dandelion-like three-dimensional nickel nanostructures via solvothermal route, Chinese Chemical Letters, 19 (9), 1123-1126.

Tremel, W., Kleinke, H., Derstroff, V. ve Reisner, C., 1995, Transition metal chalcogenides: new views on an old topic, Journal of alloys and compounds, 219 (1-2), 73-82.

Vitta, S., Khuntia, A., Ravikumar, G. ve Bahadur, D., 2008, Electrical and magnetic properties of nanocrystalline Fe100− xNix alloys, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320 (3-4), 182-189.

Xiaomin, N., Xiaobo, S., Huagui, Z., Dongen, Z., Dandan, Y. ve Qingbiao, Z., 2005, Studies on the one-step preparation of iron nanoparticles in solution, Journal of Crystal Growth, 275 (3-4), 548-553.

Yan, J.-M., Zhang, X.-B., Han, S., Shioyama, H. ve Xu, Q., 2009, Magnetically recyclable Fe–Ni alloy catalyzed dehydrogenation of ammonia borane in aqueous solution under ambient atmosphere,

Journal of Power Sources, 194 (1), 478-481.

Yang, K., Peng, H., Wen, Y. ve Li, N., 2010, Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe3O4 nanoparticles, Applied Surface Science, 256 (10), 3093-3097.

Yıldırım, Ö. A., Unalan, H. E. ve Durucan, C., 2013, Highly efficient room temperature synthesis of silver-doped zinc oxide (ZnO: Ag) nanoparticles: structural, optical, and photocatalytic properties, Journal of the American Ceramic Society, 96 (3), 766-773.

Yu, K., Kim, D. J., Chung, H. S. ve Liang, H., 2003, Dispersed rodlike nickel powder synthesized by modified polyol process, Materials Letters, 57 (24-25), 3992-3997.

Yuan, M. L., Tao, J. H., Yu, L., Song, C., Qiu, G. Z., Li, Y. ve Xu, Z. H., 2011, Synthesis and magnetic properties of Fe–Ni alloy nanoparticles obtained by hydrothermal reaction, Advanced Materials Research, 748-753.

Zhou, X.-M. ve Wei, X.-W., 2009, Single crystalline FeNi3 dendrites: large scale synthesis, formation mechanism, and magnetic properties, Crystal Growth and Design, 9 (1), 7-12.

Zhou, Y.-H., Harmelin, M. ve Bigot, J., 1989, Sintering behaviour of ultra-fine Fe, Ni and Fe-25wt% Ni powders, Scripta metallurgica, 23 (8), 1391-1396.

GCRIS