



Fe₃O₄/FeO/CoNi kompozit malzemenin sentezi ve manyetik özelliklerinin incelenmesi

Synthesis of Fe₃O₄/FeO/CoNi composite material and study of its magnetic properties

Muharrem KUNDURACI^{1*}

¹Makine Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Türk Hava Kurumu Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
kunduraci.m@hotmail.com

Geliş Tarihi/Received: 24.02.2018, Kabul Tarihi/Accepted: 11.06.2018

* Yazışılan yazar/Correspondingauthor

doi: 10.5505/pajes.2018.84704
Araştırma Makalesi/ResearchArticle

Öz

Fe₃O₄/FeO/CoNi kompozit malzemesi iki aşamalı proses kullanılarak üretilmiştir. Birinci aşamada, oksit prekürsörü (öncül malzeme) ıslak sentez esaslı Pechini yöntemi kullanılarak düşük sıcaklıkta üretilmiştir. İkinci aşamada prekürsör malzemesi 500, 600, 700 veya 800 °C'ye hidrojen gazı altında ısıtılarak indirgenmiştir ve metal/oksit kompozit malzemesi elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda üretilen malzemelerin yapısal, morfolojik ve manyetik özellikleri X-ışını kırınımı, tarama elektron mikroskobu ve titreşen örnek manyetometresi kullanılarak incelenmiştir. 600 °C'den 700 °C'ye geçişte manyetik özelliklerde ani değişiklikler gözlenmiştir. Doğunluk mıknatıslanması iki katına çıkarken, koersif kuvvet yarıya inmiştir. Bu değişiklikler manyetik CoNi fazın amorf bir yapıdan kristal bir yapıya geçişiyle ve Fe₃O₄ fazın parçacık boyutunun yaklaşık olarak iki katına artmasıyla açıklanmıştır.

Anahtar kelimeler: Yumuşak manyetik kompozit, Hidrojen indirgeme, Pechini

Abstract

Fe₃O₄/FeO/CoNi composite materials were produced using a two-step process. In the first step, oxide precursor was produced at low temperature by wet-synthesis based Pechini method. In the second step, the precursor was heated to 500, 600, 700 or 800 °C under reducing hydrogen gas and metal/oxide composite material was obtained. The structural, morphological and magnetic properties of materials produced at different temperatures were investigated using X-ray diffraction, scanning electron microscope and vibrating sample magnetometer. Sudden changes in magnetic properties were observed during transition from 600 °C to 700 °C. The saturation magnetization doubled while coercive force was halved. These changes were explained with the crystallization of magnetic CoNi phase from an amorphous state and nearly doubling of particle size of Fe₃O₄ phase.

Keywords: Soft magnetic composite, Hydrogen reduction, Pechini

1 Giriş

Metal/oksit kompozit malzemeler elektriksel ve manyetik özellikleri sayesinde bilimsel anlamda ilginç teknolojik olarak da çok önemli bir malzeme grubunu oluşturmaktadır. Kullanım alanları arasında elektrokimyasal enerji depolama [1]-[3], katalizörler [4]-[6], manyetik soğutma [7] ve soğurma [8] gösterilebilir. Elektrokimyasal uygulamalarda oksit malzeme Li⁺, H⁺ veya O²⁻ gibi iyonları ileterek özgül kapasiteye katkı sağlarken metalik malzeme yüksek elektron iletkenliği sayesinde elektrokimyasal aktiviteyi artırmaktadır. Manyetik uygulamalarda ise benzer bir görev paylaşımından bahsedilebilir. Yumuşak manyetik kompozitlerde (YMK), manyetik metal veya alaşım malzemesi daha yüksek mıknatıslanmaya ve manyetik geçirgenliğe sahipken manyetik oksit malzemesi düşük elektrik iletkenliği sayesinde manyetik ve dielektrik kayıpları azaltmaktadır.

Yumuşak manyetik oksitler arasında ferrit (Fe₃O₄) esaslı malzemeler yüksek doğunluk mıknatıslanması, düşük elektrik iletkenliği ve ucuz maliyeti nedenleriyle büyük ilgi görmektedir. Tek fazlı veya metal/ferritkompozit yapıları malzemelerin manyetik özellikleri sentez koşullarına ve kimyasal bileşime göre büyük değişiklikler göstermektedir. Örneğin, FeSi/MnZnFe₂O₄kompozit malzemenin manyetik özelliklerinin ferrit miktarıyla değiştiği gözlenmiştir [9]. FeO/Fe₃O₄kompozit malzemelerin manyetik özelliklerinin parçacık boyutuna, FeO miktarına ve iki faz arasındaki yapıya bağlı olduğu belirtilmiştir [10]. Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄ malzemesinde doğunluk mıknatıslanmanın ve geçirgenliğin artan nikel

miktarıyla azaldığı tespit edilmiştir [11]. Hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilen nano yapıları Co₂FeAl alaşımları doğunluk mıknatıslanmanın sentez sıcaklığı ile arttığı rapor edilmiştir [12]. Bu nedenle, sentez koşullarının doğru ayarlanması ve kontrol edilmesi son derece önemlidir.

Metal/oksit kompozit malzeme üretmek için çok sayıda yöntem mevcuttur. Bu yöntemler arasında döküm [13], seçici korozyon [14], kimyasal indirgenme [15], elektrokaplama [16] ve yüksek enerjili dövme [17] işlemlerinden bahsedilebilir. Bu makalede demir, kobalt ve nikel içeren oksit prekürsör malzemeleri önce Pechini yöntemi kullanılarak sentezlenmiş sonrasında yüksek sıcaklıklarda hidrojen gazı kullanılarak indirgenmiş ve Fe₃O₄/FeO/CoNi YMK malzemeleri üretilmiştir. İndirgenme sıcaklığının kompozit malzemenin faz yapısına ve manyetik özelliklerine etkisi incelenmiştir.

2 Materyal ve metot

Fe₃O₄/FeO/CoNi kompozit malzemeleri iki aşamada sentezlenmiştir. Birinci aşamada demir nitrat, kobalt nitrat ve nikel nitrat tuzları (Alfa Aesar, >99%) 1:1:1 mol oranlarında tartılıp asgari miktarda arıtılmış su içerisinde çözündüler. İkinci bir cam beher kapta sitrik asit 120 °C'de ısıtıcı ve karıştırıcı tabla üzerinde etilen glikol içerisinde çözünmüştür. Daha sonra, nitrat çözeltisi damla damla ikinci kaba aktarılmıştır. Tamamı aktarıldıktan sonra karışım esterifikasyon işleminin gerçekleşmesi için 150 °C'ye ısıtılmıştır. İşlem sonunda katılaşıp toz numune 500 °C'de tüp fırın içerisinde havada yakılmıştır. Böylelikle organik malzemelerin tamamının yanması sağlanmıştır ve metal oksit

prekürsör sentezlenmiştir. İkinci aşamada prekürsör malzeme 4 eşit parçaya bölünmüştür. Malzemeler %5 hidrojen içeren argon gazı karışımı altında 500, 600, 700 veya 800 °C'ye ısıtılmıştır ve 1 sa. sabit sıcaklıkta bırakılmıştır. Malzemeler oda sıcaklığına fırının doğal soğuma hızında soğutulmuştur.

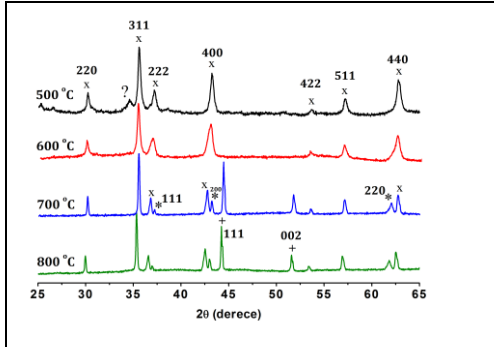
Kompozit malzemelerin parçacık boyutları tarama elektron mikroskobu (SEM, FEI-Quanta 200 FEG) kullanılarak gözlemlenmiştir. Aynı ünite kullanılarak Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) element analizi gerçekleştirilmiştir. Malzemeler içerisindeki kristal fazlı yapılar Panalytical X'pert Multi-Purpose X-ışını kırınımı cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Bragg-Brentano geometrisi (Cu K α radiation, $\lambda = 0.15418$ nm) kullanılmıştır ve $2\theta = 15-70^\circ$ aralığı taranmıştır. Malzemelerin manyetik histeresis eğrileri oda sıcaklığında -2 ve 2 Tesla aralığında titreşen örnek manyetometresi (VSM) kullanılarak elde edilmiştir. Tanecik boyutları Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Burada, λ (1.5405 Å) X-ışını dalga boyu, β maksimum yarı genişlik (FWHM) açısı, θ Bragg açısı ve D ortalama tanecik büyüklüğüdür.

3 Sonuçlar

Farklı sıcaklıklara ısıtılan malzemelerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen metal/oksit malzemelerin X-ışını kırınım desenleri. Semboller (x), (*) ve (+) sırasıyla Fe₃O₄, FeO ve CoNi fazlarına ait pikleri temsil etmektedir.

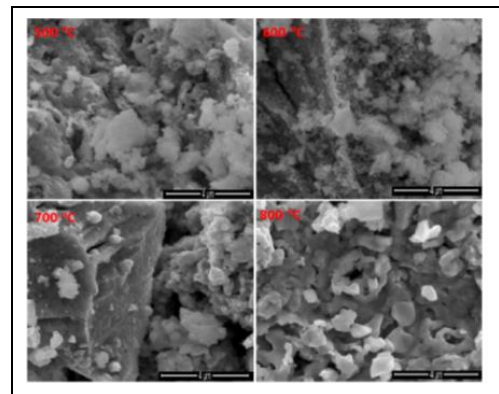
Desenleri iki gruba ayırarak incelemek uygun görülebilir; 500 ve 600 °C'de sentezlenenler ile 700 ve 800 °C'de sentezlenenler. İlk grupta iki kristal faz gözlemlenmiştir. Bunlar spinel yapılı kübik Fe₃O₄ (PDF No: 98-002-8664) ve kaya tuzu yapılı kübik FeO fazlarıdır. Fe₃O₄ fazına ait piklerin daha yüksek yoğunlukta oldukları görülmektedir. X-ışını kırınımı verisinden anlaşılamayacak olsa da FeO fazın Fe₃O₄ yüzeylerin üzerine kaplamış olduğu varsayılabilir. Bu varsayım ısıtılma ortamının indirgeyici özellikte olmasına dayanmaktadır. Yani indirgeyici gazla temas halinde olan yüzeyler FeO oluştururken altındaki yapılar Fe₃O₄ olarak kalmaktadır. Öte yandan, kobalt ve nikel elementlerine ait herhangi bir faz görülmemektedir. Bu gözlemden kobalt ve nikel elementlerin amorf bir yapıda oldukları ileri sürülebilir. Isıl işlem sıcaklığı 700 °C'ye çıkartıldığında ise desende ani değişimler görülmektedir. Bunlardan en belirgin CoNi (PDF No: 98-010-8308) fazına ait (111) ve (002) piklerin ortaya çıkmalarıdır. Diğer bir değişiklik ise Fe₃O₄ ve FeO fazların daha

keskin ve dar hal almalarıdır. Scherrer denklemi kullanılarak Fe₃O₄ fazın tanecik boyutları şöyle hesaplanmıştır; 500 ve 600 °C'de sentezlenenler 30 nm 700 ve 800 °C'de sentezlenenler 48 nm. Bunun nedenleri artan sıcaklıkla kristal yapıdaki hataların azalması ve atomların hareketliliğinin artmasıdır. Ortaya çıkan bu Fe₃O₄/FeO/CoNi kompozit yapının aynısı 800 °C'ye ısıtılan malzemede de görülmektedir. Sonuç olarak diyebiliriz ki indirgeyici hidrojen gazı altında yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında demir elementi Fe₃O₄ ve FeO olarak, kobalt ve nikel ise metalik durumda var olmaktadır. Bunu açıklamak için Ellingham diyagramına bakmak faydalı olacaktır.

Ellingham diyagramına göre 500-800 °C aralığında 2 ve 3 No.lu tepkimeler 4 No.lu tepkimenin yukarısında yer almaktadır. Termodinamik kurallara göre bu durum hidrojen gazın NiO ve CoO fazları sırasıyla nikel ve kobalt metallere indirgeyebileceği anlamı taşımaktadır. Benzer ama ters şekilde 5 No.lu tepkime 4 No.lu tepkimenin aşağısında kaldığı için demir oksit hidrojen gazı kullanılarak metalik duruma indirgenememektedir. Bütün bunlar X-ışını kırınımı verileri ile tutarlıdır.



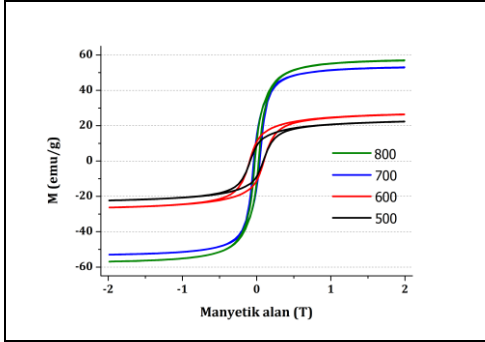
Farklı sıcaklıklarda üretilen kompozit malzemelerin mikro yapıları tarama elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Aynı büyüklükteki alanlardan çekilmiş fotoğraflar Şekil 2'de gösterilmektedir. Her resimde koyu renkle gözükken bölgeler demir oksit malzemeye açık renkli bölgeler ise kobalt ve nikel elementleri içeren malzemeye aittir (Ek A). Resimler arasında göze çarpan en büyük fark, 500 ve 600 °C'de görünen açık kesimler yaygın ve amorf bir yapı gibi görünürken, 700 ve 800 °C'deki kesimler daha toparlak ve kristalleşmiş bir hal almıştır. X-ışını kırınımı desenleri düşünüldüğünde, CoNi kristal parçacıkların oluşumu tarama elektron mikroskobu ile takip edilebilmektedir.



Şekil 2: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen Fe₃O₄/FeO/CoNi kompozit malzemelerin tarama elektron mikroskobu kullanılarak çekilmiş fotoğrafları.

Parçacıklar içerisindeki demir, kobalt ve nikel metallerin atomik yüzdelilerinin istenen seviyede olup olmadığını tespit etmek için EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizden elde edilen desen Ek B'de sunulmuştur. Üç metalin atomik oranları şöyle hesaplanmıştır; Fe/Co/Ni=0.35/0.36/0.29. Bu sonuçlar sentez öncesinde hedeflenen rakamlarla uyum içerisindedir.

Sentezlenen malzemelerin 25 °C'deki manyetik histeresis eğrileri titreşen örnek manyetometresi kullanılarak ölçülmüştür ve sonuçlar Şekil 3'te verilmektedir.



Şekil 3: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen Fe₃O₄/FeO/CoNi kompozit malzemelerin manyetik histeresis eğrileri.

Öncelikle bütün malzemelerin ferri veya ferromagnetic özellik österdiklerini belirtmek gerekmektedir. X-ışını kırınımı sonuçlarına benzer bir değişim burada da gözlenmektedir. 500 ve 600 °C'de sentezlenen malzemelerin eğrileri birbirine yakinken aynı şeyi 700 ve 800 °C'dekiler için söylemek mümkündür. Histeresis eğrilerinden çıkarılan bazı parametreler Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo 1: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen malzemelerin histeresis eğrilerinden elde edilen bazı manyetik özellikleri.

Sentez Sıcaklığı (°C)	Doygunluk Mıknatıslanması (emu/g)	Kalıcı Mıknatıslanma (emu/g)	Koersif Kuvvet (Oe)
500	22	8.5	875
600	26	11	980
700	53	14	415
800	57	12	265

Doygunluk mıknatıslanması (emu/g) sentez sıcaklığıyla artmaktadır. Bunun iki temel nedenleri olarak kompozit malzemeler içerisindeki fazların kristal yapısının iyileşmesi ve tanecik boyutlarının büyümesi olarak gösterilebilir. Ancak, 600 ve 700 °C'de üretilen malzemeler arasındaki büyük farkı (26 emu/g vs. 53 emu/g) bunlarla açıklamak için pek yeterli olmayacaktır. Bu ani artışa kristal yapılı CoNi fazın oluşumu en yüksek olasılıklı neden olarak gösterilebilir. Gerçekten de CoNi alışımları ferromagnetic özellik göstermektedir [18]. Elde edilen maksimum doygunluk mıknatıslanma değeri (57 emu/g) literatürde benzer malzemelerden elde edilen değerlerin biraz altındadır [18]-[20]. Bunun temel nedeni olarak burada sentezlenen malzemelerdeki taneciklerin herhangi bir yönde anizotropi göstermemeleri ile açıklanabilir. Malzemelerin histeresis eğrilerinden çıkarılabilecek diğer bir sonuç ise koersif kuvvetin 500 ve 600 °C'de sentezlenen malzemelerde daha yüksek olmasıdır. Bu davranışın malzemelerin parçacık yapıları ile bağlantılı olduğu belirtilmiştir [21]. Bu açıklamaya göre, manyetik parçacıkların üzerinde bulunan ve manyetik olmayan yapılar domen hareketliliğini engelleyip koersiviteyi artırabilmektedir. Tarama elektron mikroskobu fotoğraflarında da net bir şekilde görüldüğü gibi manyetik Fe₃O₄ fazın manyetik olmayan amorf CoNi parçacıklar tarafından çevrildiği düşünüldüğünde, 500 ve 600 °C'de sentezlenen malzemelerin daha yüksek koersif kuvvete sahip olmaları böyle açıklanabilir. İkinci bir açıklamaya göre, koersif kuvvet parçacık boyutuyla ters orantılıdır. Yüksek sıcaklıklarda

(700 ve 800 °C'de) sentezlenen malzemelerin kristal boyutları daha büyük olduğundan koersif kuvvetleri azalmaktadır [22].

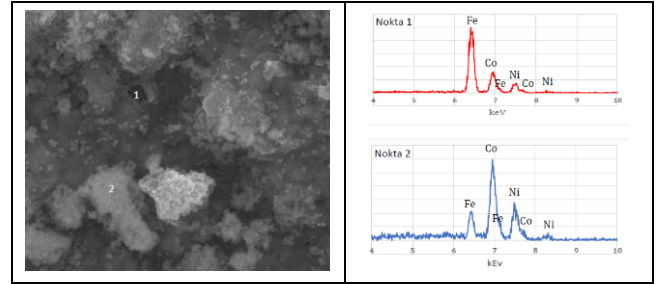
Fe₃O₄/FeO/CoNi kompozit malzemeleri indirgeyici hidrojen gazı kullanılarak 500, 600, 700 ve 800 °C'de sentezlenmiştir. Toz malzemelerin kimyasal, fiziksel ve manyetik özellikleri X-ışını kırınımı, tarama elektron mikroskobu ve titreşimli örnek manyetometresi kullanılarak incelenmiştir. İncelemeler sonunda, 500 ve 600 °C'deki malzemeler ile 700 ve 800 °C'deki malzemelerin kendi aralarında benzer özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. Isıl işlem sıcaklığı 600 °C'den 700 °C'ye çıkartıldığında tanecik boyutlarında ani bir artış ve CoNi fazın amorf bir yapıdan kristal bir yapıya döndüğü gözlenmiştir. Bu değişimler manyetik sonuçları açıklamada kullanılmıştır. Manyetik histeresis eğrilerinden tüm malzemelerin yumuşak ferromanyetik özellik gösterdiği sonucu çıkarılmıştır.

4 Kaynaklar

- [1] Tang Y, Zhang H, Li J, Hou G, Cao H, Wu L, Zheng G, Wu Q. "Three-dimensional macroporous Cu/Fe₃O₄ composite as binder-free anode for lithium-ion batteries". *Journal of Alloys and Compounds*, 719, 203-209, 2017.
- [2] Xu G, Shi J, Dong W, Wen Y, Min X, Tang A. "One pot synthesis of a Ni/Mn₃O₄ nanocomposite for supercapacitors". *Journal of Alloys and Compounds*, 630, 266-271, 2015.
- [3] Awan Z, Ghouri Z.K., Hashmi S. "Influence of Ag nanoparticles on state of the art MnO₂ nanorods performance as an electrocatalyst for lithium air batteries". *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(5), 2930-2942, 2018.
- [4] Ouyang B, Xiong S, Zhang Y, Liu B, Li J. "The study of morphology effect of Pt/Co₃O₄ catalysts for higher alcohol synthesis from CO₂ hydrogenation". *Applied Catalysis A: General*, 543, 189-195, 2017.
- [5] Zhou W, Liu J, Wu X, Chen J, Zhang Y. "An effective Co/MnO_x catalyst for forming light olefins via Fischer-Tropsch synthesis". *Catalysis Communications*, 60, 76-81, 2015.
- [6] Kaskow I, Decyk P, Sobczak I. "The effect of copper and silver on the properties of Au/ZnO catalyst and its activity in glycerol oxidation". *Applied Surface Science*, 444, 197-207, 2018.
- [7] Prabhakaran T, Mangalaraja R.V., Denardin J.C. "The structural, magnetic and magnetic entropy changes on CoFe₂O₄/CoFe₂ composites for magnetic refrigeration application". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 444, 297-306, 2017.
- [8] Li Y, Wu T, Jin K, Qian Y, Qian N, Jiang K, Wu W, Tong G. "Controllable synthesis and enhanced microwave absorbing properties of Fe₃O₄/NiFe₂O₄/Ni heterostructure porous rods". *Applied Surface Science*, 387, 190-201, 2016.
- [9] Lauda M, Füzér J, Kollar P, Streckova M, Bures R, Kovac J, Batkova M, Batko I. "Magnetic properties and loss separation in FeSi/MnZnFe₂O₄ soft magnetic composites". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 411, 12-17, 2016.
- [10] Lak A, Kraken M, Ludwig F, Kornowski A, Eberbeck D, Sievers S, Litterst F, Weller H, Schilling M. "Size-dependent structural and magnetic properties of FeO-Fe₃O₄ nanoparticles". *Nanoscale*, 5, 12286-12295, 2013.

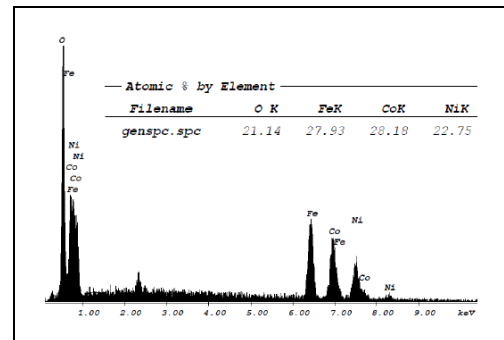
- [11] Xiang J, Chu Y, Shen X, Zhou G, Guo Y. "Electrospinning preparation, characterization and magnetic properties of cobalt-nickel ferrite ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) nanofibers". *Journal of Colloid and Interface Science*, 376, 57-61, 2012.
- [12] Yang F, Liu D, Li W, Xiong P, Jia Y, Chen X, Yang C. "Morphology, microstructure and magnetic properties of Co_2FeAl alloy nanostructures prepared at low temperature". *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 1206-1210, 2018.
- [13] Hautcoeur D, Lorgouilloux Y, Leriche A, Gonon M, Nait-Ali B, Smith D, Lardot V, Cambier F. "Thermal conductivity of ceramic/metal composites from preforms produced by freeze casting". *Ceramics International*, 42 (12), 14077-14085, 2016.
- [14] Song Y, Zhang X, Yang S, Wei X, Sun Z. "Electrocatalytic performance for methanol oxidation on nanoporous Pd/NiO composites prepared by one-step dealloying". *Fuel*, 181, 269-276, 2016.
- [15] Zhang M, Zhen Y, Sun F, Xu C. "Hydrothermally synthesized SnO_2 -graphene composites for H_2 sensing at low operating temperature". *Materials Science and Engineering B*, 209, 37-44, 2016.
- [16] Xia F, Jia W, Ma C, Wang J. "Synthesis of Ni-TiN composites through ultrasonic pulse electrodeposition with excellent corrosion and wear resistance". *Ceramics International*, 44(1), 766-773, 2018.
- [17] Gupta R, Fabijanic D, Zhang R, Biribilis N. "Corrosion behaviour and hardness of in situ consolidated nanostructured Al and Al-Cr alloys produced via high-energy ball milling". *Corrosion Science*, 98, 643-650, 2015.
- [18] Lu W, Sun D, Yu H. "Synthesis and magnetic properties of size-controlled CoNi alloy nanoparticles". *Journal of Alloys and Compounds*, 546, 229-233, 2013.
- [19] Prasad C, Sreenivasulu K, Gangadhara S, Venkateswarlu P. "Bioinspired green synthesis of Ni/ Fe_3O_4 magnetic nanoparticles using Moringaoleifera leaves extract: A magnetically recoverable catalyst for organic dye degradation in aqueous solution". *Journal of Alloys and Compounds*, 700, 252-258, 2017.
- [20] Marinca T, Chicinas H, Neamtu B, Isnard O, Chicinas I. "Structural, thermal and magnetic characteristics of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_3\text{Fe}$ composite powder obtained by mechanosynthesis-annealing route". *Journal of Alloys and Compounds*, 652, 313-321, 2015.
- [21] Yücel Birol. "MMM2402 Malzeme Bilimi". <http://slideplayer.biz.tr/slide/3034629/> (02.02.2018).
- [22] Shokrollahi H, Janghorban K. "Soft magnetic composite materials". *Journal of Materials Processing Technology*, 189, 1-12, 2007.

Ek A



Ek A1: İki farklı noktadan alınan SEM-EDS analiz spektraları (4-10 keV aralığında). Koyu renkli bölgeler demir zengin (kobalt ve nikel fakir) açık renkli bölgeler ise demir fakir (kobalt ve nikel zengin).

Ek B



Ek B1: 800 °C'de sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}/\text{CoNi}$ kompozit malzemenin SEM-EDS analiz spektrası. Sentez aşamasında prekürsör malzeme 4 eşit parçaya bölündüğü için Fe/Co/Ni oranları diğer 3 malzemede de benzerdir.

Ek C



Ek C1: 800 °C'de sentezlenen malzemenin mıknatıslanması.