



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



JELATİN ESASLI NANO BAKIR SENTEZİ VE
QCM SİSTEMİ İLE NEM ALGILAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
Emre OKUDUCU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Emre OKUDUCU tarafından hazırlanan “Jelatin Esaslı Nano Bakır Sentezi ve QCM Sistemi ile Nem Algılama Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 03/01/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Önder ALICI

.....

Danışman

Doç. Dr. Farabi TEMEL

.....

Üye

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Koordinatörlüğü tarafından 231016059 no’lu 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.

Emre OKUDUCU

Tarih: 03.01.2025

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

JELATİN ESASLI NANO BAKIR SENTEZİ VE QCM SİSTEMİ İLE NEM ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Emre OKUDUCU

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Farabi TEMEL

2024, 54 Sayfa

**Jüri
Doç. Dr. Farabi TEMEL
Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Doç. Dr. Önder ALICI**

Nanopartiküllerin sentezi sırasında çeşitli kaplama ajanları nanopartikülleri kararlı halde tutabilmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu çalışmada, jelatin esaslı bakır nanopartiküllerin (CuNP'lerin) indirgenme yöntemiyle sentezi ve kuartz kristal mikrobalsans (QCM) sensörlerin üzerine kaplanarak farklı nem ortamlarına karşı algılama özellikleri araştırılarak en etkili ve en kararlı sensörlerin belirlenmesi hedeflendi. Bu amaçla, QCM kristal yüzeyine kaplamak üzere farklı sentez parametreleri kullanılarak jelatin esaslı CuNP'ler sentezlendi ve yapıları UV-Vis spektrofotometresi, STEM analizi ve temas açısı ölçümleriyle aydınlatıldı. CuNP eldesinde kullanılan sentez parametrelerinin nem algılama özelliklerine etkisini incelemek amacıyla, bakır kaynağı olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, kaplama ajanı olarak jelatin ve indirgenme ajanı olarak NaBH_4 gibi parametrelerdeki değişiklikler ile elde edilen CuNP'ler kullanılarak kaplanmış QCM kristalleri %11 (en düşük) ve %98 (en yüksek) bağıl nem ortamlarına maruz bırakıldı. En yüksek frekans tepkisinin gözlemlendiği sensörün elde edildiği CuNP için optimum sentez parametreleri belirlendi. Ayrıca, en yüksek tepkinin gözlemlendiği QCM-7 sensörü %11, %32, %44, %54, %64, %75, %84 ve %98 gibi farklı nem ortamlarına maruz bırakılarak sensör tepkisiyle bağıl nem artışı arasındaki ilişki belirlendi. QCM-7 sensörünün %98 bağıl nem ortamına karşı 4 ardışık tekrar deneyi ile tekrarlanabilirlik ve 15 gün boyunca her gün bir kez olmak üzere kararlılık testleri de gerçekleştirildi. Son olarak, en iyi sensör tepkilerinin gözlemlendiği CuNP'ler için belirlenen sentez parametreleri kullanılarak farklı kaplama kalınlıklarına sahip (800 Hz, 1760 Hz, 3940 Hz ve 12700 Hz) sensörler oluşturuldu. Elde edilen sensörler %11 ve %98 bağıl nem ortamlarına karşı maruz bırakılarak kaplama miktarındaki artışın bağıl nem ortamına karşı sensörün frekans cevabında artışa neden olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Jelatin, Kuartz kristal mikrobalsans, Nanopartikül, Nem, QCM Sensör

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS OF GELATIN-BASED NANO COPPER AND INVESTIGATION OF ITS HUMIDITY SENSING PROPERTIES BY QCM SYSTEM

Emre OKUDUCU

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Doç. Dr. Farabi TEMEL

2024, 54 Pages

Jury

**Assoc. Prof. Dr. Farabi TEMEL
Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Assoc. Prof. Dr. Önder ALICI**

During the synthesis of nanoparticles, various coating agents are used to keep the nanoparticles stable. This study aimed to determine the most effective sensor by examining the sensing properties of quartz crystal microbalance (QCM) sensors coated with gelatin-based copper nanoparticles synthesized by reduction method against different humidity environments. For this purpose, gelatin-based CuNPs were synthesized using different synthesis parameters to be coated on the QCM crystal surface, and their structures were elucidated by UV-Vis spectrophotometer, STEM analysis, and contact angle measurements. In order to investigate the effect of the synthesis parameters used in obtaining CuNPs on humidity sensing properties, QCM crystals coated with CuNPs obtained by changing the parameters such as $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as copper source, gelatin as coating agent and NaBH_4 as reducing agent were exposed to 11% (lowest) and 98% (highest) relative humidity environments. The optimum synthesis parameters were determined for CuNP, from which the sensor with the highest frequency response was obtained. In addition, the QCM-7 sensor, where the highest response was observed, was exposed to different humidity environments such as 11%, 32%, 44%, 54%, 64%, 75%, 84% and 98%, and the relationship between the sensor response and the relative humidity increase was observed. Repeatability tests of the QCM-7 sensor against a 98% relative humidity environment with 4 consecutive repeat experiments and stability tests, once a day for 15 days, were also performed. Finally, sensors with different coating thicknesses (800 Hz, 1760 Hz, 3940 Hz, and 12700 Hz) were created using the synthesis parameters determined for CuNPs, where the best sensor responses were observed. The obtained sensors were exposed to 11% and 98% relative humidity environments, and it was determined that the increase in the coating amount caused an increase in the frequency response of the sensor against the relative humidity environment.

Keywords: Gelatin, Humidity, Nanoparticle, QCM Sensor, Quartz Crystal Microbalance

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Farabi TEMEL'in danışmanlığında hazırlanarak Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince her türlü bilgi ve deneyimiyle bana büyük destek olan, her durumda yardımlarını asla esirgemeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Farabi TEMEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana laboratuvar imkânı sağlayan Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına sağladığı yardımlarından dolayı arkadaşım Kaan Karakaya'ya, beni ilk günden itibaren destekleyen eşime ve eğitim hayatım boyunca her daim desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Emre OKUDUCU
KONYA-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Sensörler	2
1.2. Nem Sensörleri	3
1.2.1. Nem sensör çeşitleri	4
1.3. Nem Tespiti ve Fazla Nemin İnsan Sağlığına Zararları	6
1.4. Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Sensörler	7
1.5. Nanopartiküller	9
1.6. Nanopartikül Sentez Yöntemleri	9
1.6.1. Başlangıç malzemelerine göre sentez yöntemi	9
1.6.2. Dağıtma kuvvetlerine göre sentez yöntemi	10
1.6.3. Reaksiyon fazlarına göre sentez yöntemi	12
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Deneşlerde Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	25
3.2. CuNP Kolloidal Yapıların Sentezi	25
3.2.1. Farklı ligand dozajının nem algılama üzerine etkisi	26
3.2.2. Farklı CuSO ₄ ·5H ₂ O konsantrasyonunun nem algılama üzerine etkisi	27
3.2.3. Farklı NaBH ₄ konsantrasyonunun nem algılama üzerine etkisi	27
3.3. Nem Algılama Çalışmaları	28
3.3.1. CuNP kolloid çözeltilerinden QCM sensörlerin hazırlanması	28
3.3.2. Nem algılama sistemi	29
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	31
4.1. CuNP Kolloidal Yapıların Sentezi	31
4.2. Nem Algılama Çalışmaları	32
4.2.1. Farklı ligand dozajının nem algılama üzerine etkisi	32
4.2.2. Farklı CuSO ₄ ·5H ₂ O çözelti konsantrasyonunun nem algılama üzerine etkisi	36
4.2.3. Farklı NaBH ₄ konsantrasyonunun nem algılama üzerine etkisi	39
4.2.4. Farklı nem ortamlarına karşı QCM-7 sensörünün tepkisi	43
4.2.5. QCM-7 sensörünün tekrarlanabilirlik ve kararlılık testi	44

4.2.6. CuNP kaplama miktarının sensör tepkine etkisi.....	45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	47
5.1. Sonuçlar	47
5.2. Öneriler	48
KAYNAKLAR	50



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. QCM nem sensörünün şematik diyagramı (Okcan, 2003).	5
Şekil 1.2. Mikro köprü ısıtıcı nem sensörü (Okcan, 2003).	6
Şekil 1.3. Piezoelektrik kuartz kristalinin şekli (Marrazza, 2014).	7
Şekil 1.4. QCM sensörün şematik görünümü (Wang, 2020).	8
Şekil 1.5. QCM sistemi (Kourdi, 2021).	9
Şekil 1.6. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya tekniklerin şematik gösterimi (Harish ve ark., 2022).	10
Şekil 1.7. Sol-jel yöntemi kullanılarak parçacık üretim adımlarının şematik gösterimi (Ateş ve Bahçeci, 2015).	11
Şekil 2.1. (a) Tüm sensörlerin dinamik yanıt özellikleri, (b) TiO ₂ , (c) Ag/ TiO ₂ : 1:40, (d) Ag/TiO ₂ : 1:20, (e) Ag/TiO ₂ : 1:10 kaplı sensörlerin yanıt ve geri kazanım süreleri.	14
Şekil 2.2. SEA-MIP ve SEB-MIP ince film kaplı PQC'nin farklı SE konsantrasyonlarına verdiği tepkileri.	15
Şekil 2.3. MIP ve NIP kaplı QCM sensör gösterimi.	15
Şekil 2.4. Tükürük protein konsantrasyonları 0,1 mg/mL olduğunda farklı mol yüzdesi etilen içeriklerine sahip (a) amilaz-, (b) lipaz-, (c) lizozim- ve baskısız EVAL polimerlerinin adsorpsiyon kapasiteleri.	16
Şekil 2.5. İçme suyundaki organik analitlerin tespiti için deneysel düzenek.	17
Şekil 2.6. (a) Farklı nem ortamlarına karşı BP tabanlı QCM nem sensörlerinin frekans tepkileri; (b) Farklı nem ortamlarına karşı BP tabanlı QCM nem sensörlerinin frekans tepkilerinin logaritmik değerleri.	17
Şekil 2.7. QCM nem sensör düzeneği.	18
Şekil 2.8. (a) Farklı püskürtme miktarları ile QCM sensörlerinin farklı RH'ye karşı frekans kaymaları, (b) Farklı bağıl neme maruz kalan 3 µL K ₂ CuBr ₃ kaplı QCM sensörünün dinamik nem tepkisi, (c) farklı RH'ye karşı Log Δf grafiği ve (d) K ₂ CuBr ₃ kaplı QCM sensörünün nem histerezis eğrisi.	19
Şekil 2.9. (a) Kuartz kristal mikro terazi (QCM) cihazının yapısı ve Sb/WO ₃ tabanlı QCM nem sensörlerinin hazırlanması, (b) hazırlanan WO ₃ ve Sb/WO ₃ solüsyonlarının fotoğrafı, (c) damla kaplamadan sonra Sb/WO ₃ ince filmlerinin fotoğrafı, (d) Sb/WO ₃ ince filmlerin 200°C'de 2 saat tavlama işlemi, (e) QCM nem sensörü ölçüm sisteminin şeması.	20
Şekil 2.10. Çeşitli bağıl nem seviyeleri altında sensörlerin tepki (a) ve geri kazanım süresi (b).	21
Şekil 2.11. (a) PAN ve PEI kimyasal yapılarının, (b) PAN/PEI nanofiber kaplı QCM üretim sürecinin ve (c) ev yapımı nem sensörü test düzeneğinin şematik gösterimi.	22
Şekil 2.12. Sensörlerin %33 ile %95 aralığında değişen bağıl nem ortamlarındaki hassasiyet değerlerindeki değişim.	23
Şekil 2.13. Çeşitli bağıl nem seviyelerinde zamanla frekans kayması: (a) orijinal MWNT'ler; (b) bilyalı öğütme (BM) ile işlenmiş MWNT'ler; (c) hidrojen plazması (HP) ile işlenmiş MWNT'ler.	24
Şekil 3.1. Jelatin esaslı CuNP sentezi.	26
Şekil 3.2. QCM sensör hücresi.	28
Şekil 3.3. CuNP'lerin damlatma yöntemi kullanılarak QCM ince filmlerinin hazırlanması.	29
Şekil 3.4. Nem algılama çalışmalarında kullanılan QCM cihazı.	29
Şekil 3.5. QCM temelli bağıl nem algılama sistemi.	30
Şekil 4.1. CuNP süspansiyonuna ait A) UV spektrumu, STEM analizleri B) 250KX, C) 1000 KX, D) temas açısı ölçümü.	32
Şekil 4.2. 0,05 g ligand kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.	33

Şekil 4.3. 0,1 g ligand kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.....	34
Şekil 4.4. 0,15 g ligand kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.....	34
Şekil 4.5. 0,05 g ligand kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-1) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.	35
Şekil 4.6. 0,1 g ligand kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-2) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.	35
Şekil 4.7. 0,1 g ligand kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-3) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.	36
Şekil 4.8. 0,1 M CuSO ₄ ·5H ₂ O kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.	37
Şekil 4.9. 0,2 M CuSO ₄ ·5H ₂ O kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.	37
Şekil 4.10. 0,3 M CuSO ₄ ·5H ₂ O kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.	38
Şekil 4.11. 0,1 M CuSO ₄ ·5H ₂ O kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-3) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.	38
Şekil 4.12. 0,2 M CuSO ₄ ·5H ₂ O kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-4) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.	39
Şekil 4.13. 0,3 M CuSO ₄ ·5H ₂ O kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-5) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.	39
Şekil 4.14. 0,1 M NaBH ₄ kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.....	40
Şekil 4.15. 0,2 M NaBH ₄ kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.....	40
Şekil 4.16. 0,3 M NaBH ₄ kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.....	41
Şekil 4.17. 0,1 M NaBH ₄ kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-3) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.	41
Şekil 4.18. 0,2 M NaBH ₄ kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-6) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.	42
Şekil 4.19. 0,3 M NaBH ₄ kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-7) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.	42
Şekil 4.20. QCM-7 sensörünün %11, 32, 44, 54, 64, 75, 84 ve 98 bağıl nem ortamlarına karşı vermiş olduğu frekans tepkileri.....	43
Şekil 4.21. QCM-7 sensörünün %11, 32, 44, 54, 64, 75, 84 ve 98 bağıl nem ortamlarına karşı vermiş olduğu frekans tepkilerindeki parabolik artış.....	44
Şekil 4.22. QCM-7 sensörünün %11 ve %98 bağıl nem ortamlarına karşı tekrarlanabilirlik testi.	45
Şekil 4.23. QCM-7 sensörünün %98 bağıl nem ortamına karşı 15 günlük kararlılık testi.	46
Şekil 4.24. Farklı miktarlarda CuNP kaplı QCM sensörlerinin %11 ve %98 bağıl nem ortamlarına karşı vermiş olduğu frekans tepkileri.	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Al_2O_3	: Alüminyum Oksit
BP	: Siyah Fosfor
C_2O	: Dikarbon Monoksit
KCl	: Potasyum Klorür
K_2SO_4	: Potasyum Sülfat
LiCl	: Lityum Klorür
M	: Molarite
$MnWO_4$: Mangan Tungsten Oksit
$MgCl_2$: Magnezyum Klorür
$Mg(NO_3)_2$: Magnezyum Nitrat
NaCl	: Sodyum Klorür
$NaBH_4$: Sodyum Borhidrür
$NaNO_2$: Sodyum Nitrit
nm	: Nanometre
Sb	: Antimon
TiO_2	: Titanyum Dioksit
μL	: Mikrolitre
Hz	: Hertz
Δf	: Frekans Değişimi
Δm	: Kütle Değişimi

Kısaltmalar

BM	: Bilyalı Öğütme
CuNP	: Bakır Nanopartikül
CS-HNT	: Kitosan-Halloysit Nanotüpleri
HP	: Hidrojen Plazması
MIP	: Moleküler Baskılı Polimerler
MWNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
NCNC	: Nitro-Modifiye Selüloz Nanokristalleri
NIP	: Baskısız Polimer
SE	: Stafilokokal Enterotoksin
SEA	: Stafilokokal Enterotoksin A
SEB	: Stafilokokal Enterotoksin B
PAN	: Poliakrilonitril
PEI	: Polietilenimin
PEPS	: Poli(etilen-propilen-stiren)
RH	: Bağlı Nem
UV-Vis Spektrofotometre	: Ultraviyole Görünür Spektrofotometre

1. GİRİŞ

Canlı sağlığını olumsuz etkileyebilecek biyolojik ve kimyasal tehditlere karşı erken uyarı sistemlerine sahip sensörlerin kullanımı ve geliştirilmesi son yıllarda giderek artan bir ilgi görmektedir. Sensörler, hayatımızın her alanında sıklıkla karşılaştığımız ve kullandığımız, boyutları küçük olsa da fonksiyonel olarak büyük önem taşıyan erken uyarı sistemleridir. Sensör konusundaki çalışma alanlarının ana odağı analitler için dayanıklı, hassas ve seçici sensörler geliştirmektir (Gelişken, 2023). Sensörler, günlük yaşamda yangın, gaz kaçağı, hırsızlık vb. olayların yaşanmaması adına güvenlik konusunda bizler için önemli ekipmanlar haline gelmişlerdir. Bilindiği üzere, birçok toksik tür, endüstriyel ve ulaşım uygulamaları yoluyla çevreye fazlaca yayılır. Bu türlerin çoğu canlı sağlığı açısından oldukça tehlikeli olup çok ciddi sağlık problemlerine neden olabilmektedir. Bu toksik kimyasalların yanı sıra, yüksek nem içeriği bulunan ortamlar da insan hayatını olumsuz etkileyebilir. Yüksek nem içeriği, terin insan vücudundan buharlaşmasına izin vermez. Bu nedenle insan vücudunun terleme ve serinleme için daha çok çalışması gerekir. Daha fazla terleme sonucunda kan dolaşımında ve solunumda artış gözlemlenebilir. Bu nedenle, su ve kimyasalların kaybı insan sağlığı için risk oluşturabilir.

Ayrıca, nemin biyoloji, otomotiv, tarım, sağlık, elektronik aygıtlar ve günlük hayatımızda kullandığımız birçok cihazdaki önemi yadsınamaz bir gerçektir. Özellikle yarıiletken teknolojisinde nem değerinin sabit tutulması uygulamanın başarıya ulaşması açısından önemli olduğu için, ortamdaki nem değerini hassas bir biçimde saptamak ve kontrol altında tutmak gerekir. Bahsedilen tüm uygulamalarda kullanmak için birçok farklı tipte nem sensörüne ihtiyaç vardır. Nem sensörleri sıklıkla tarımda sulama sırasında toprak nemini belirlemek ve inşaat mühendisliğinde korozyon ve erozyon tespiti için akıllı sistemlerde yaygın olarak kullanılır.

Nem hem insanların hem de diğer canlıların yaşamını ve hayat kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Yapılan araştırmalar, nemdeki değişikliklerin arılar üzerinde olumlu etki yarattığını, arıların neme duyarlı koku antenlerinin nemli ortamda hareket etme yeteneklerini artırdığını göstermiştir. Ayrıca, nemdeki değişikliklerin bir sonucu olarak nesnelere ise genleşme ile boyut değişiklikleri gözlemlenmiştir (İpkin, 2018).

Nem sensörü olarak literatürde birçok yeni nesil kimyasal maddenin kullanıldığı görülmektedir. Nem sensörü çalışmaları için kurşunsuz K_2CuBr_3 (Chang ve ark., 2022), Sb/WO_3 tabanlı (Li ve ark., 2022), PAN/PEI (poliakrilonitril/ polietilenimin) nanofiber tabanlı (Rianjanu ve ark., 2020) ve ZnO (Xie ve ark., 2013) gibi bir çok kimyasal madde

kullanılmıştır. Bu çalışmalarda da diğer birçok sensörden beklenen seçimlilik, hassasiyet ve kararlılık gibi özellikler nem sensörlerinden de beklenmektedir. Nem sensörü olarak literatürde nanopartiküllerin de kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Çalışmalarda MIP baskılı (Lee ve ark., 2011), kaliksaren olarak *ter*-bütil, *ter*-amil ve *i*-nonil kaliks[8]aren türevleri (Rösler ve ark., 1998), siyah fosfor (BP) nano tabakaları (Yao ve ark., 2017), kitosan-halloysit nanotüp (CS-HNT) kompoziti (Zhang ve ark., 2023a), çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) (Zhang ve ark., 2005) ve selüloz nanokristal (Tang ve ark., 2021) gibi bir çok nanopartikül kullanıldığı görülmüştür. Bilindiği üzere, nanopartiküller, boyutları 100 nm'den küçük parçacıklardır. Nanopartiküllerin başlıca özellikleri, agregasyon eğilimi gösterse de işlevselliğini koruma, elementel kompozisyonlarında farklılıklar, kütle konsantrasyonunun fazla olması durumunda bile olumsuz etkiye neden olmaması, küresel, boru vb. gibi farklı partikül şekillerine sahip olabilmeleri, kaplamalarının farklı kimyasal bileşimlerden oluşmasının olumlu veya olumsuz sonuçlar doğurabileceği şeklinde sıralanabilir (Dağlıoğlu, 2018). Nanopartiküller bir çok özelliğinden dolayı yaygın olarak kullanılmakta ve farklı uygulamalarda kullanımları son yıllarda geniş çapta araştırılmaktadır (Oyar, 2015).

1.1. Sensörler

Sensörler, ortamdaki fiziksel ve kimyasal uyarıları hassas bir şekilde algılayıp bunları ölçülebilir büyüklüklere, genellikle elektrik sinyaline dönüştüren elektronik devre elemanlarıdır. Sensör sistemlerinde algılayıcı madde çok önemlidir. Hassaslık, dayanıklılık, güvenilirlik, geniş ölçüm aralığı, geniş çalışma sıcaklığı, kolay kalibrasyon, tekrar kullanılabilirlik ve uzun süre kullanım sensör çeşitleri arasında ayırt edilebilir özelliklerdendir. Günümüzde birçok alanda sensörler kullanılmakta olup farklı tipte sensör çeşitlerine rastlamak mümkündür. Sensörler kullanım amaçlarına göre, kimyasal sensörler, mekanik sensörler, nem sensörü, kablosuz sensörler, akım voltaj ölçüm sensörleri, manyetik sensörler ve basınç sensörleri gibi gruplandırılabilir. Sensörler arasında piezoelektrik özellik gösteren kuartz kristalinin kullanıldığı Kuartz Kristal Mikrobalans sensörler en önemli sensör çeşitlerinden biridir (Orman, 2014). Sensör çeşitleri kullanım amaçlarına göre genel olarak aşağıda verilmiştir.

Kimyasal sensörler: Kimyasal sensörler numune içerisindeki analizi yapılacak maddenin konsantrasyonuna bağlı olarak elde ettikleri kimyasal bilgiyi analitik bir sinyale dönüştüren sensör türüdür. Maddenin sensör yüzeyinde girdiği bir reaksiyon veya

etkileşim kaynaklı oluşan fiziksel büyüklüklerdeki değişim nedeniyle kimyasal bilgi elde edilebilir (Yağmuroğlu ve Diltemiz, 2020).

Mekanik sensörler: Maddenin yer değiştirme, hız, hareket gibi mekanik değişikliklerini ölçen sensörlerdir (Saga, 2023).

Nem sensörleri: Havadaki bağıl nem miktarını ölçen ve kontrol eden sensör çeşididir. Gıda, endüstri, tıbbi ortamlar, kağıt ve tekstil üretimi gibi alanlarda nem sensörleri kullanılmaktadır (Jagadeesha Angadi ve ark., 2023).

Kablosuz sensörler: Ağları kullanarak nesnelere arasında bilgi toplama, otomasyon, veri paylaşımı ve iş birliği yapan sensör çeşididir. Son zamanlarda kablosuz sensörler çevresel izleme, tarım gibi çeşitli alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır (Han ve ark., 2024).

Akım ve voltaj ölçüm sensörleri: Herhangi bir gerilim kaynağının çıkış gerilimini ölçmeye olanak sağlayan sensörlerdir (Kaymakçı ve ark., 2023).

Manyetik sensörler: Çevresindeki manyetik akım yoğunluğunu bularak akımı ölçümünü manyetik alan ölçümüne dönüştüren sensörlerdir. Günümüzde boyutunun küçük olması, ucuz olması, güvenilir olması ve doğrusallığının yüksek olması nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır (Li ve ark., 2024).

Basınç sensörleri: Basınç değişimlerini tespit edip ölçmeye yarayan sensörlerdir. Ticari ve endüstriyel uygulamalarda küçük boyut, yüksek hassasiyet, düşük maliyet gibi avantajlarından dolayı sıklıkla kullanılmaktadır (Song ve ark., 2023).

1.2. Nem Sensörleri

Nem, havadaki su buhar miktarını ifade etmekte olup bağıl nem ve mutlak nem olarak ikiye ayrılmaktadır (Üçüncü ve ark., 2015). Bilim ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte nem ölçümünde çeşitli yöntemler kullanılmaya başlanmıştır. 17. yüzyılda nem ölçümleri için birçok farklı cihaz geliştirilmiştir. Gelişen cihazlardan en önemlileri "higroskopik higrometre", "çiğ noktası higrometresi" ve "psikrometre"dir. Mikro makineleşmedeki ilerlemeler, nem sensörlerinin geliştirilmesini ve bunların küçük boyutlarda üretilmesini de sağlamıştır (Ateş, 2012). Psikometrik yöntem, genel olarak

nemli havanın termodinamik özelliklerinden faydalanarak bağıl nemi ölçer. Psikometre yağ termometre ve kuru termometre olmak üzere iki adet sıcaklık probundan oluşur. Higroskopik yöntem, maddelerin boyutlarındaki değişiklik esasına dayanır ve kapasitif yöntem olarak bilinmektedir. Çimento, gıda, kimya, seramik ve ilaç gibi kullanım alanlarına sahip kapasitif nem sensörlerinin, standart ölçüm aralığı 10-90 % RH (bağıl nem) iken daha yüksek dereceli modellerde 0 ve 100 % RH arasında ölçüm yapılmaktadır. Nem ölçmek için geliştirilmekte olan çok yöntem vardır fakat kapasitif yöntem kısa bir zamanda doğru ve ekonomik sonuçlar vermektedir. Çiğ noktası higrometresi; soğuk yüzeylere montaj yapılır ve bu yüzeydeki yoğuşma miktarını ölçmek için kullanılır. (Alıç ve ark., 2019).

Nem sensörleri, seramik tip (yarı iletken), organik polimer bazlı ve organik/inorganik hibrit sensör olmak üzere üç sınıfa ayrılır ve bu sensörler higrometrik sensörler olarak adlandırılır. Higrometre tipi sensörlerde nem ölçümü, ölçülen maddelerin herhangi bir organik veya inorganik sentetik nesnenin fiziğindeki değişimle orantılı olan elektriksel iletkenliği veya kapasitansı ölçülerek yapılır (Farahani ve ark., 2014).

Son zamanlarda nem sensörlerinin hassaslığını, tepki süresini ve toparlanma süresini daha iyi hale getirmek amacıyla direnç, optik ve akustik dalga sensörleri gibi çeşitli sensörler geliştirilmiştir. Bu sensörler arasında direnç sensörleri, yüksek hassaslık, basit yapısı, uygun maliyeti ve modern entegre devrelere uyumu ile ilgi çekmiştir (Li ve Yang, 2023). Endüstri, havacılık, tarım ve insan faaliyetlerinde yaygın olarak nem sensörleri kullanılmaktadır. Halihazırda birçok nanomalzeme nem algılamada kullanılmaktadır. Nem tespitinde hidrofilik özelliğe sahip iyonik polimerler, suyu adsorbe ettikten sonra yüklü taşıyıcıları ayrıştırabildiklerinden dolayı iyi bir performans sergilemiştir (Zhang ve ark., 2024).

1.2.1. Nem sensör çeşitleri

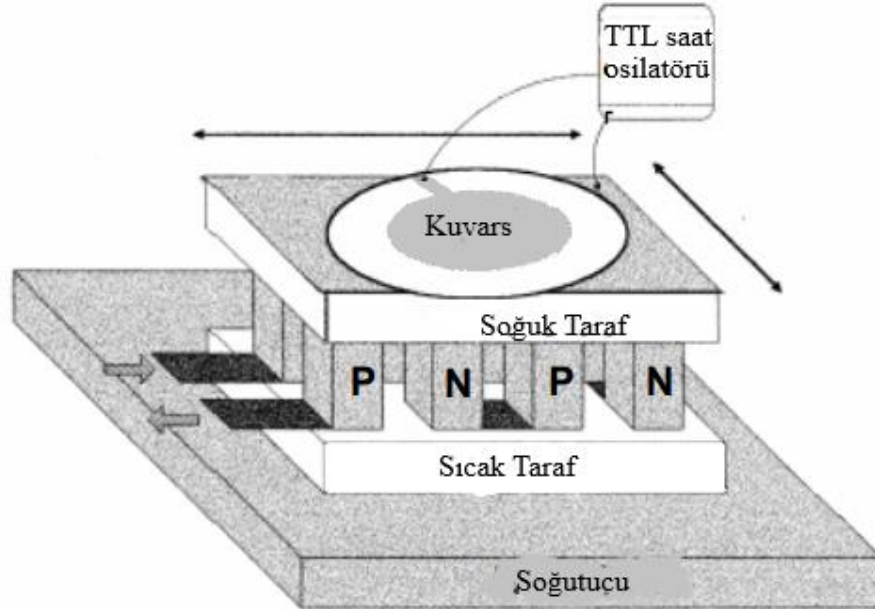
Nem ölçerler birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı özelliklere sahip birçok nem ölçer geliştirilmiştir ve her nem ölçer, uygulama alanına göre tercih edilmelidir (Alıç ve ark., 2019). Nem sensörlerini geleneksel ölçüm yöntemleriyle karşılaştırdığımızda avantajları küçük boyutları, düşük maliyeti, düşük güç tüketimi ve yüksek performansdır (Ateş, 2012). Nem ölçmede kullanılan başlıca yöntemler, dirençli, higrometrik, mekanik, gravimetrik, termal ve optik tekniklerdir (Okcan, 2003).

Dirençli Nem Sensörleri: Nem değişimini direnç değişimine dönüştüren sensörlerdir. Seramikler, polimerler ve elektrolitler direnç ölçümü yoluyla nem ölçümünü sağlayan

ana gruplardır. Seramikler kimyasal stabiliteye, yüksek mekanik dayanıma ve yüksek sıcaklıklara karşı dirence sahiptir. Titanyum dioksit (TiO_2), mangan tungsten oksit ($MnWO_4$), dikarbon monoksit (C_2O) ve alüminyum oksit (Al_2O_3) gibi çeşitli seramikler neme duyarlı malzeme olarak bilinmektedir. Polimer nem sensörleri ise diğer bir dirençli nem sensörüdür ve doğrusal olmayan neme dayanıklılık özelliğine sahiptir (Okcan, 2003).

Higrometrik Nem Sensörleri: Neme bağlı bir mekanik gerilme elde edildiğinde, mekanik gerilimdeki değişime karşı gösterdiği direnç değişiminden yola çıkarak nem ölçümünü sağlar. Poliimid filmlerin neden olduğu şişme özelliğini kullanarak piezodirençli nem sensörleri geliştirilmiştir (Okcan, 2003).

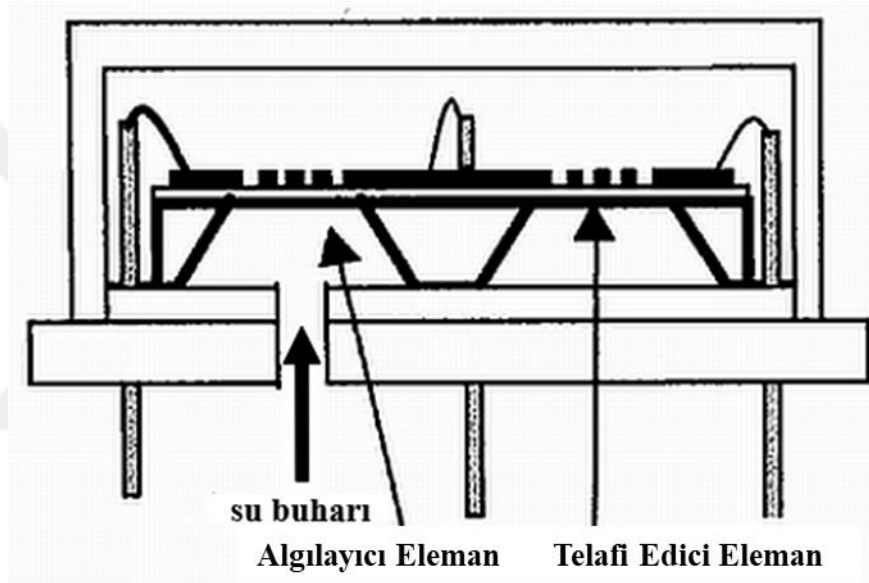
Gravimetrik Nem Sensörleri: Higroskopik bir malzemenin kütlesinin nem emilimiyle değiştiği gerçeğinden yola çıkarak geliştirilmiştir. Kuartz Kristal Mikro Terazi (QCM) gravimetrik nem sensörlerine örnektir. Şekil 1.1 QCM nem sensörünün şematik diyagramını göstermektedir. Sensörün düşük tepki süresi gibi avantajı olduğu gibi, sıcaklık değişimine duyarlı olması gibi özelliği ise dezavantajları arasındadır (Okcan, 2003).



Şekil 1.1. QCM nem sensörünün şematik diyagramı (Okcan, 2003).

Optik Nem Sensörleri: Optik nem ölçümü sinyal genliğine, polarizasyona ve frekansa bağlıdır. Sinyalin yayılmasına neden olan ortamın nemine bağlı olarak dielektrik sabitinin değişmesini ölçer. Bu tip sensörler iyi tekrarlanabilirlik ve hızlı yanıt verme özelliklerine sahiptir (Okcan, 2003).

Termal Nem Sensörleri: Su buharı ile havanın termal iletkenliklerindeki farkı kullanarak ölçüm yapar. Termal nem sensörü, mikro hava köprüsü ısıtıcısı kullanılarak gösterilmiştir. Şekil 1.2 bir mikro köprü ısıtıcı nem sensörünü göstermektedir (Okcan, 2003).



Şekil 1.2. Mikro köprü ısıtıcı nem sensörü (Okcan, 2003).

Kapasitif Nem Sensörleri: Nem emilimi esnasında ince filmlerin dielektrik sabitinin değişiminden yararlanarak ölçüm yapar. Polimer, seramik ve gözenekli silikon en yaygın neme duyarlı dielektrik katman olarak kullanılır. Sensör yüksek hassasiyet, doğrusal yanıt ve düşük güç kaybı gibi özelliklere sahiptir. Sensöre ait nem tepkisinin doğrusal olmaması sensörün en büyük dezavantajıdır (Okcan, 2003).

1.3. Nem Tespiti ve Fazla Nemin İnsan Sağlığına Zararları

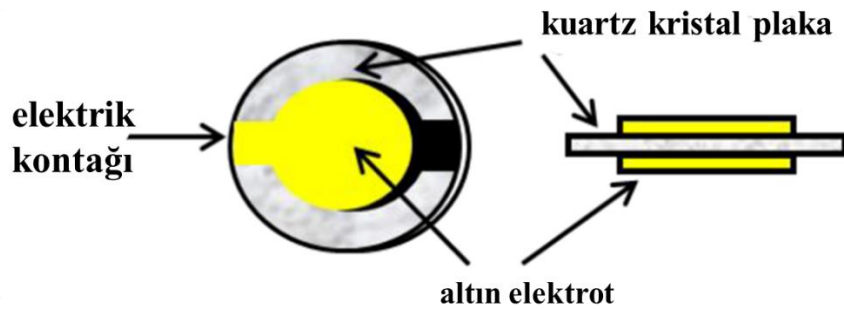
Nemin doğru ölçülmesi, yarı iletken endüstrisi, otomobil sanayisi, gıda endüstrisi, çevre ve ilaç endüstrisi gibi alanlarda çok önemlidir (Xie ve ark., 2013). İnsan yaşamında önemli bir yere sahip olan nemin fazla miktarda olması insan sağlığında olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Nem oranı yüksek olduğunda insanlar terleyemediği için ısı

birikiminden dolayı buldukları ortam rahatsız edici olabilmektedir. Fazla nemin olduğu yerlerde yaşayan insanlarda nefes darlığı, astım hastalığı, üst solunum yolları enfeksiyonu, yorgunluk, romatizma hastalığı ve kalp damar hastalıkları görülmektedir. Metal korozyonu, mantar, higroskopik tahribat ve bakteri üremesinin önlenmesi konusunda yüksek nem ile mücadele insan sağlığı için çok önemlidir (Üçüncü ve ark., 2015).

Nem ölçümü, endüstriyel kullanım, tarım, otomotiv, tekstil vb. gibi alanlarda insan konforuna yönelik amaçlarla kullanılır (Pascal-Delannoy ve ark., 2000). Nem ölçerlerin her biri farklı özelliklere sahiptir. Mesela bazı nem ölçerler çok çabuk kirlenirken bazıları toz ve kirden etkilenmezler. Bu yüzden nem ölçerlerin kullanım alanına göre tercih edilmesi gerekir (Aliç ve ark., 2019). İnsan vücudunun soluduğu hava yaklaşık %90 bağıl neme sahipken solunan hava ise % 40 bağıl neme sahiptir. Böylece solunum durumu, neme bağlı olarak elektrik direncindeki değişim nedeniyle temassız olarak tespit edilebilir. Nem sensörü genel olarak, hassas bir malzemeden su molekülüne sinyal ilettiğinden dolayı sensörün performansı aslında hassas malzeme tarafından belirlenmektedir (Zhang ve ark., 2023b).

1.4. Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Sensörler

Kuartz Kristal Mikrobals (QCM), kuartz kristal yüzeyinde nanogram ölçeğindeki kütle değişimlerini rezonans frekansa dönüştürmesi ile çalışan piezoelektrik ilkesine dayanan gravimetrik bir sensördür. QCM sensörlerinin yüksek hassasiyeti, kullanım kolaylığı, sağlamlığı ve küçük boyutlu olmasından dolayı son zamanlarda kullanım alanı yaygınlaşmıştır (Gutiérrez ve ark., 2024). Piezoelektrik kuartz kristalleri (Şekil 1.3), plakanın iki tarafına da altın elektrotların kaplandığı ince kuartz bir plakadan üretilen sensörlerdir (Marrazza, 2014).

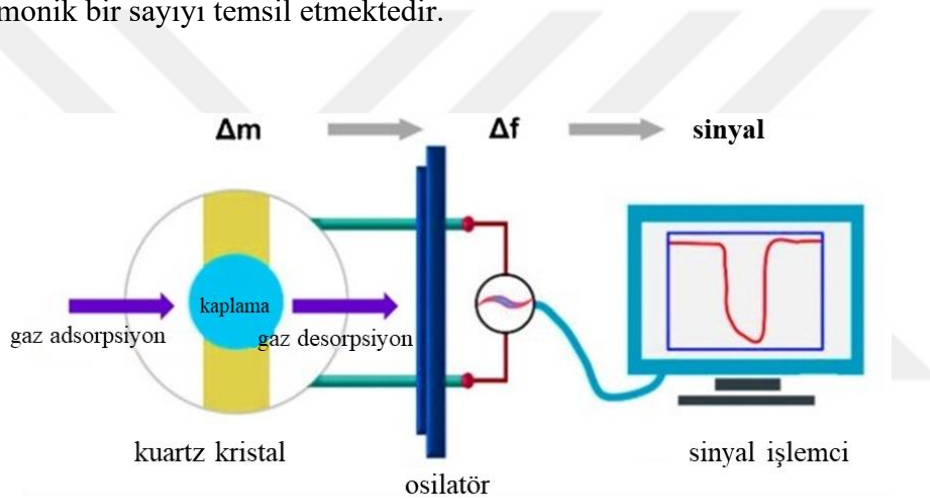


Şekil 1.3. Piezoelektrik kuartz kristalinin şekli (Marrazza, 2014).

QCM yönteminde frekans kayması, bir kuartz kristalinde bulunan algılama elemanının üzerindeki moleküllerin adsorpsiyonu ile sağlanır. Hassas kaplama malzemelerine sahip QCM yüzeyinde adsorbe edilen kütle ile frekans kayması Sauerbrey eşitliğine (Eşitlik 1.1) göre doğru orantılıdır. Bu yüzden QCM'nin hassas kaplama malzemeleriyle modifikasyonu, düşük nemin tespit edilmesinde kolaylık sağlamaktadır (Xie ve ark., 2013).

$$\Delta m = -C \times \Delta f / n \quad (1.1)$$

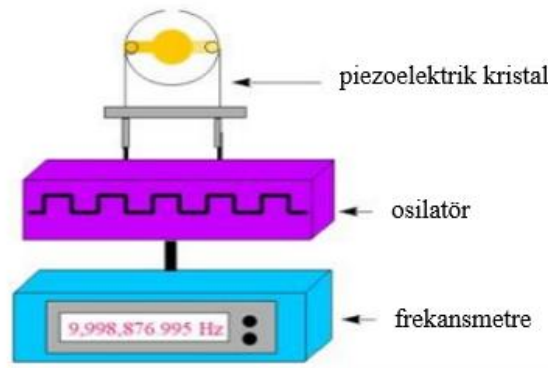
Burada, Δm kuartz kristal yüzeyinde meydana gelen kütle değişimini, C kullanılan kristalin özelliğine bağlı bir sabiti, Δf kuartz kristal yüzeyinde frekans değişimini, n ise harmonik bir sayıyı temsil etmektedir.



Şekil 1.4. QCM sensörün şematik görünümü (Wang, 2020).

Şekil 1.4'te QCM sensörün çalışma prensibi görülmektedir. Algılayıcı malzeme ile kaplı QCM yüzeyinin kütlesi hedef gazlarla etkileşim sonrası değişir. Kütle değişimi (Δm), yazılım vasıtasıyla Sauerbrey denklemine göre frekans değişimine (Δf) dönüştürülür. Gazlar QCM'nin yüzeyinde tutulduktan sonra sensör frekansında düşüş gözlenir. Daha sonra, adsorbe edilen gaz yavaş yavaş desorbe oldukça sensörün frekansı eski seviyesine ulaşır (Wang, 2020).

QCM sensörlerinin az miktarda numune ile çalışabilme, farklı çip yüzeyinde sayısız analiz yapabilme, basitlik, tekrarlanabilirlik, yüksek hassasiyet, uygun maliyet, hızlı sonuç verme, kullanım kolaylığı ve boyutunun küçük olması gibi avantajları vardır (Battal ve ark., 2018). QCM sistemi Şekil 1.5'te görüldüğü gibi kuartz kristali, osilatör ve frekans metre olarak 3 kısımdan oluşmaktadır.



Şekil 1.5. QCM sistemi (Kourdı, 2021).

1.5. Nanopartiküller

Nano boyutlu parçacıklar olarak bilinen nanopartiküller (NP'ler), 1 ile 100 nm boyutlara geometrik, küresel ve düzensiz şekillere sahip parçacıklardır. Nanopartiküller boyutlarının küçük olması, biyolojik aktivitelerinin yüksek olması, toksisitelerinin düşük olması sebebiyle biyomedikal, tıp, tarım, çevre ve endüstri alanında önemli yere sahiptirler. Boyutlarının küçük olmasından dolayı belirli hacimde daha fazla yüzey işlevselliğine ve yüksek yüzey kütle oranına sahiptirler (Çınar Acar ve ark., 2023). Gümüş nanopartiküller ev aletlerinde, platin nanopartiküller sanayi ve tıpta teşhis, altın nanopartiküller ise sensör çalışmalarında kullanılabilir (Ersöz ve ark., 2018).

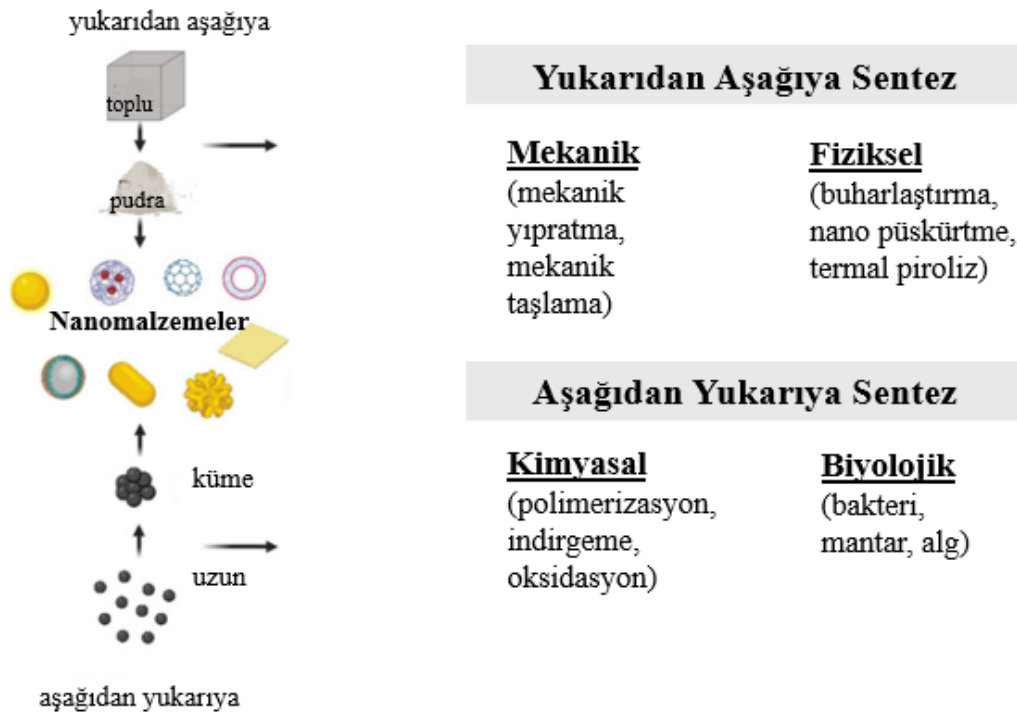
1.6. Nanopartikül Sentez Yöntemleri

Nanopartiküllerin sentezi için uygun bir yöntem seçilmesi çok önemlidir. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler ile sentezlenirler ve bu yöntemler aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımlar olarak ikiye ayrılabilir. Sentez yöntemlerine göre nanopartiküllerin boyut, kristallik, şekil gibi temel özellikleri belirlenir (Sajid ve Płotka-Wasyłka, 2020). Yukarıdan aşağıya sentez yönteminde, uygun bir başlangıç malzemesinden boyut küçültme yoluyla nanopartikül üretilir. Aşağıdan yukarıya sentez yönteminde ise küçük parçacıkların birleştirilmesiyle daha küçük malzemelerden nanopartikül oluşturulur (Mittal ve ark., 2013).

1.6.1. Başlangıç malzemelerine göre sentez yöntemi

Nanopartiküller başlangıç malzemelerine göre, yukarıdan aşağıya, aşağıdan yukarıya ve hibrit yaklaşımlar olarak üç yöntemle sentezlenirler (Şekil 1.6). Yukarıdan aşağıya sentez yöntemi, kimyasal ve mekanik üretim yöntemlerinden oluşur. Toplu malzemenin yıpratma, öğütme ve taşlama yollarıyla nanopartikül boyutuna

parçalanmasıyla üretilir. Genellikle elektrik devrelerinin imalatında kullanılan bu yöntemde, boyutları 100 nm'den büyük nanopartikülleri üretmek için uygundur. Aşağıdan yukarıya sentez yönteminde hidrojen bağı, iyonik bağlar ve Van der Waals kuvvetleri molekülleri daha büyük boyutta yapılar oluşturmak için kullanılır. Aşağıdan yukarıya sentez yöntemleri, yukarıdan aşağıya sentez yöntemlerine göre daha az hatalı nanopartiküller oluşturulmasını sağlar. Hibrit yaklaşımlı sentez yöntemlerinde ise yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentezleri birleştirilerek nanopartiküller üretilir (Harish ve ark., 2022).



Şekil 1.6. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya tekniklerin şematik gösterimi (Harish ve ark., 2022).

1.6.2. Dağıtma kuvvetlerine göre sentez yöntemi

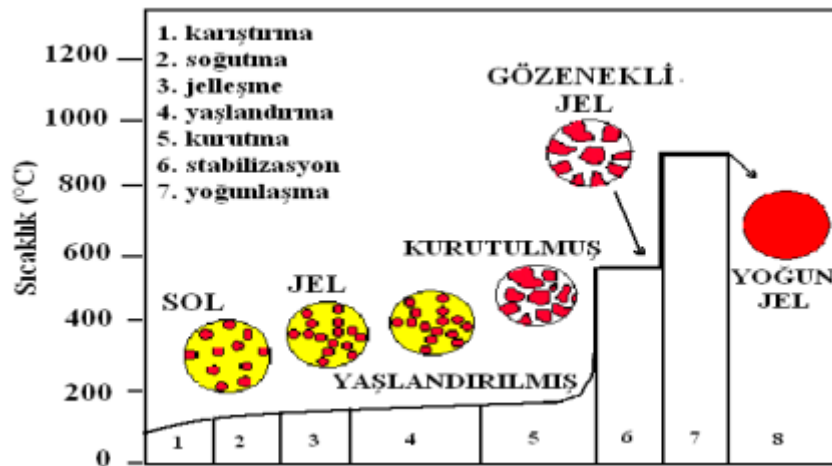
Dağıtma kuvvetlerine göre nanopartiküller mekanik, fiziksel ve kimyasal olarak sınıflandırılır. Yukarıdan aşağıya sentez yöntemlerinden olan mekanik işlemler, katı malzemeleri küçük parçalara ayırmaya yarayan öğütme, sıralı kesme, rafine etme gibi işlemlerdir. Az sayıda makine gerektirmesi ve çevreye atık salınmaması en büyük avantajlarındandır. Fiziksel sentez yöntemi molekül buharlaşması ve istenen boyutta olması için yoğunlaşma ve lazer ablasyonundan oluşur. Bu yöntem kimyasal yöntemle karşılaştırıldığında, nanopartiküller eşit bir şekilde dağıtılır. Kimyasal sentez yöntemi ise kimyasal buhar biriktirme, sol jel, polimerizasyon ve diğer kimyasal çökteltme

tekniklerinden oluşur. Kimyasal sentez yöntemleri diğerlerine göre pahalı ve toksik kimyasallar içerdiği için kullanım alanlarını kısıtlamaktadır (Harish ve ark., 2022).

1.6.2.1. Kimyasal sentez yöntemleri

Kimyasal sentez, başlangıç malzemelerinin kimyasal dönüşümü yoluyla nanopartiküllerin üretimidir (Pryshchepa ve ark., 2020). Kimyasal buhar biriktirme, sol-jel, solvotermal işlemler, polimerizasyon ve diğer kimyasal çökeltme teknikleri, nanopartiküllerin sentezi için kimyasal tekniklerin örnekleridir.

Sol-Jel Yöntem: Sol-Jel nanomalzemelerinin üretiminde kullanılan aşağıdan yukarıya üretim yöntemi çeşidi olan sıvı faz sentezi yöntemlerinden biridir (Şekil 1.7). Sıvı fazın önemli olan özelliği malzemelerin belirli oranda bir araya gelerek birbirlerini etkilemesi için uygun ortamı yaratmasıdır. "SOL" sıvı parçacıklar ve katı parçacıklardan oluşan bir süspansiyonu, "JEL" ise süspansiyonun katı hale geldikten sonraki durumunu ifade eder (Ersöz ve ark., 2018).



Şekil 1.7. Sol-jel yöntemi kullanılarak parçacık üretim adımlarının şematik gösterimi (Ateş ve Bahçeci, 2015).

Solvotermal Yöntem: Solvotermal sentez yöntemi, yüksek buhar basıncı altında kapalı bir kaptaki yüksek sıcaklıktaki sulu veya susuz bir çözeltilerden bir malzemeyi kristalleştirmek için çeşitli ıslak kimyasal teknikleri içerir (Wu ve ark., 2015). Bu sentez yönteminin reaksiyon ortamı organik bir çözücüdür. Fe_3O_4 içeren nanopartikül elde etmek için 1 mol $FeCl_2$, 2 mol $FeCl_3$ ve 8 mol $NaOH$ oranına sahip yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulanması gerekmektedir. Kontrollü boyut ve şekle sahip nanopartiküllerin

sentezinde kullanılan bu yöntem endüstriyel ve biyomedikal alanlarda sıklıkla tercih edilmektedir (Ateş, 2020).

Polimerizasyon Yöntemi: Mikropartiküller, nanopartiküller ve ayrıca ince polimer filmlerin sentezinde kullanılan bu yöntemde monomer olan küçük moleküller, makromoleküller olan büyük molekülleri oluşturmak için kimyasal olarak birleştirilir (Harish ve ark., 2022).

Kimyasal Çökeltme Yöntemi: Nano parçacıkların üretilmesinde kullanılan kimyasal çökeltme yöntemi, metal iyonlarının hidroksitler, karbonatlar veya oksalatlar gibi çöktürücüler kullanılarak tamamen çökmesine izin verdiği için yaygın olarak kullanılmaktadır. Basit bir yöntem olup bu yöntemle çok çeşitli parçacık boyutları üretilir (Harish ve ark., 2022).

1.6.3. Reaksiyon fazlarına göre sentez yöntemi

Reaksiyon fazlarına göre sentez yöntemleri reaksiyon fazına göre plazma, gaz, katı veya sıvı olarak sınıflandırılır. Gaz fazı sentez yöntemi, boyut, şekil değişikliği için gaz buharlaşması, inert gaz yoğunlaşması, alev destekli sentez, patlama teli, püskürtme ve lazer ablasyon içeren işlemlerdir (Harish ve ark., 2022).

Gaz Faz Sentezi: Gaz buharlaşması, inert gaz yoğunlaşması, alev destekli sentez, patlama teli, püskürtme ve lazer ablasyon işlemleri gaz fazı sentezinde yer alır. Gaz fazı sentez yönteminde önce öncü bileşenler bir gaz fazında süspanse edilir, bu tür bileşenler küçük kümelerle dönüştürülür, bu kümelerden nanopartikül üretimi kolaylaştırılır ve son olarak üretilen parçacıklar toplanır (Harish ve ark., 2022).

Plazma Sentezi: Plazma maddenin dört ana halinden biridir. Bu maddelerin bileşenleri elektrik yüklüdür ve en az bir ek elektrona sahiptir. Yüksek sıcaklık ve kuru ortamlar nedeniyle, plazma sentezi, geleneksel yöntemlerle elde edilemeyen çeşitli yüzey dokularına ve şekillerine sahip nanopartiküller üretebilmektedir (Harish ve ark., 2022).

Sıvı Faz Sentezi: Nanoyapılar, organik ve inorganik başlangıç malzemelerinin erozyonu ve kimyasal bozunması sırasında sıvı fazda doğal olarak üretilir. Bu çözünme belirli

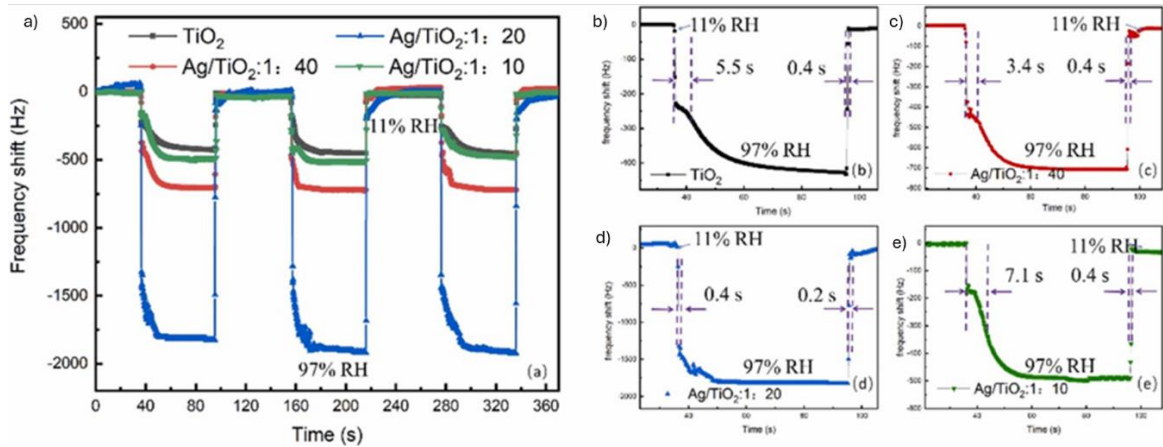
bir ortamda bireysel nanopartiküllerin oluşumu için yüzey özellikleri ve kimyasal modifikasyon çok önemlidir (Harish ve ark., 2022).



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Nanopartiküllerin ve diğer sensör malzemesi olarak kullanılacak malzemelere ilişkin literatürde birçok çalışma vardır. Bu çalışmalardan QCM özelliğinde olanlardan bazılarını bu kısımda değinilmiştir.

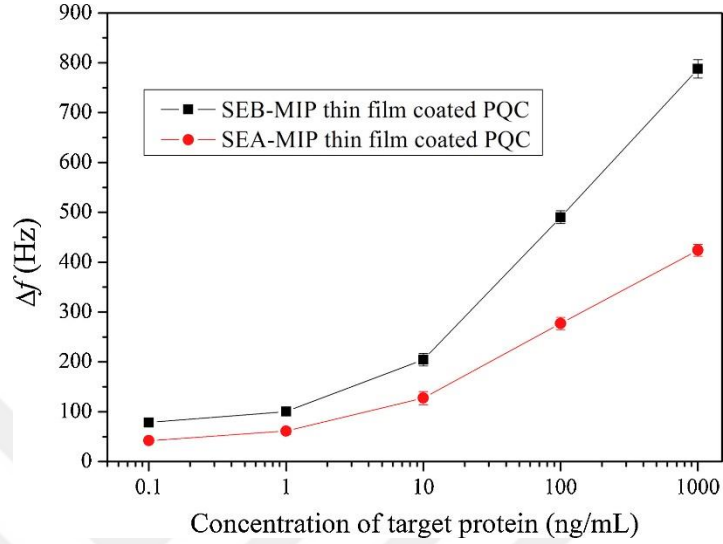
Zhao ve arkadaşları, TiO_2/Ag nanotellerine dayalı hızlı yanıt veren QCM nem sensörü geliştirmişlerdir. Geliştirilen nem sensörü ultra hızlı tepki hızına sahip olmakla birlikte aynı zamanda farklı nem seviyelerinde büyük bir frekans kaymasına da sahiptir. Nem sensörlerinin performansını, TiO_2 nanoteline uygun miktarda eklenen Ag nanotelleriyle önemli ölçüde iyileştirdiğini kanıtlamışlardır. Şekil 2.1'de tüm numunelerin yanıt ve geri kazanım süreleri verilmiştir. Ag nanotellerinin TiO_2 nanotellerine kütlece oranı 1:20'i olduğunda, tepki süresinin 0,4 saniyeye düştüğü görülmüştür. Ayrıca, hazırlanan QCM nem sensörünü solunum anındaki nem değişimini belirlemek için cerrahi maskeden yaklaşık 3 cm uzağa yerleştirerek test etmişlerdir. Sensör maskenin dışındaki nem değişimini kavrayarak insanın solunum aktivitesini izleyebildiği için sensörün solunum izleme için de kullanılacağı sonucuna varmışlardır (Zhao ve ark., 2022).



Şekil 2.1. (a) Tüm sensörlerin dinamik yanıt özellikleri, (b) TiO_2 , (c) Ag/TiO_2 : 1:40, (d) Ag/TiO_2 : 1:20, (e) Ag/TiO_2 : 1:10 kaplı sensörlerin yanıt ve geri kazanım süreleri.

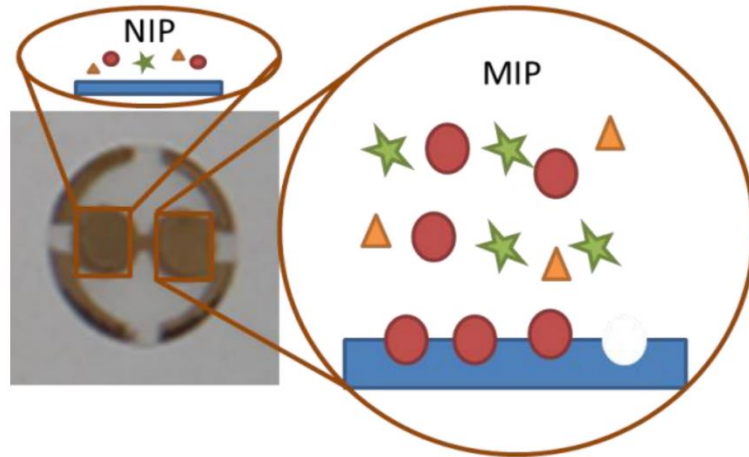
Liu ve arkadaşları, gıdalardan kaynaklı en yaygın hastalıklardan birisi olan Stafilokokal kaynaklı stafilokokal enterotoksinlerin (SE) tespiti için 2 boyutlu moleküler film kaplı QCM geliştirmişlerdir. Stafilokokal enterotoksin A (SEA) ve stafilokokal enterotoksin B (SEB) tespit etmek için akıllı biyosensörler kullanılmıştır. SEA-MIP ve SEB-MIP ince film kaplı QCM'nin farklı SE konsantrasyonlarına verdiği tepkileri Şekil

2.2’de gösterilmektedir. Altın kaplamalı kuartz kristal yüzeyini, ince sol-jel film ile modifiye etmişlerdir. Bu çalışma ile QCM sensörlerinin gıda, çevre ve biyoloji gibi farklı alanlarda kullanıldığında güvenilir olacağı sonucuna varılmıştır (Liu ve ark., 2014).



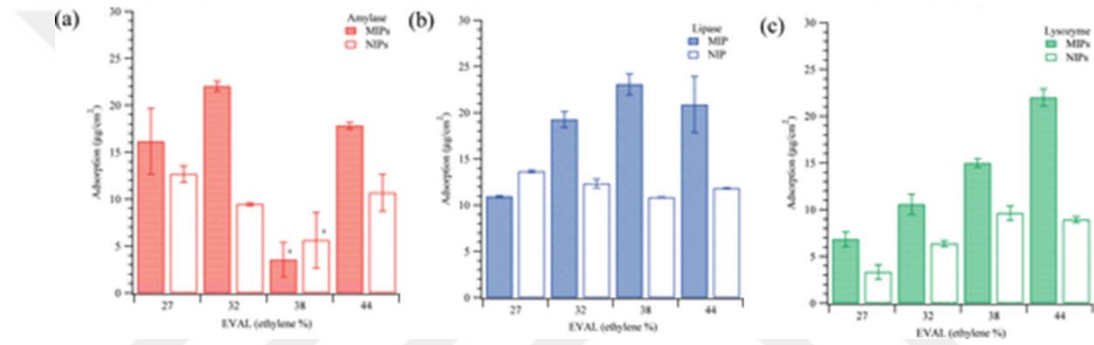
Şekil 2.2. SEA-MIP ve SEB-MIP ince film kaplı PQC'nin farklı SE konsantrasyonlarına verdiği tepkileri.

Moleküler baskılama teknolojisi kullanılarak yapılan bir başka çalışmada, Phan ve arkadaşları, çapraz bağlayıcı ve fonksiyonel monomerlerin oranındaki değişikliklerin sensör tepki süresi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Bu amaçla, QCM sensörü yüzeyinde kütleye duyarlı albümin baskılı bir polimer hazırlandı. Moleküler baskılı polimer (MIP) ve baskısız polimer (NIP) ile hazırlanmış QCM'nin şeması Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Yaptıkları çalışmada çapraz bağlayıcı miktarı fazla olduğunda sensör yanıt süresinin kısa olduğunu ve sensör katman polaritesini arttırdıklarında hassasiyetin azaldığını görmüşlerdir (Phan ve ark., 2014).



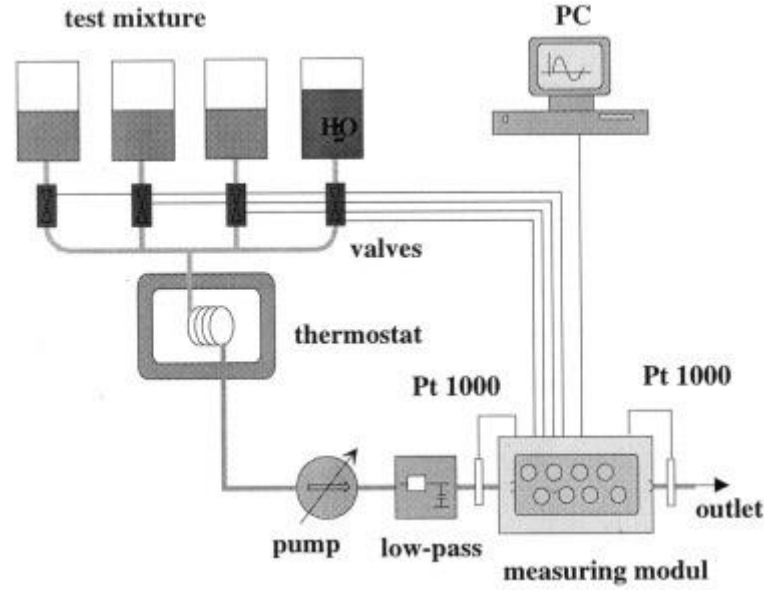
Şekil 2.3. MIP ve NIP kaplı QCM sensör gösterimi.

Bir başka çalışmada, Lee ve arkadaşları tükürükte bulunan lipaz, amilaz ve lizozim sindirim enzimlerinin tespiti ve tanınması için MIP baskılı QCM sensörleri kullanmışlardır. Bu amaçla sensör yüzeyini, tükürük proteini ve poli(etilen-ko-vinil alkol) çözeltisi ile kaplamışlardır. Tükürük proteininin farklı mol yüzdesi etilen içeriklerine sahip amilaz, lipaz, lizozim ve baskısız EVAL polimerlerinin adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 2.4'te verilmiştir. Tükürük numunelerinde bulunan sindirim enzimlerinin konsantrasyonları QCM sensörü ile ölçülmüş ve konsantrasyonların doğruluk değerlerinin %90'nın üzerinde olduğu görülmüştür. Hazırladıkları MIP tabanlı QCM sensörlerinin biyolojik sıvıların protein içeriğini belirlemede kullanılabileceğini ve yöntemin ekonomik olabileceğini göstermişlerdir (Lee ve ark., 2011).



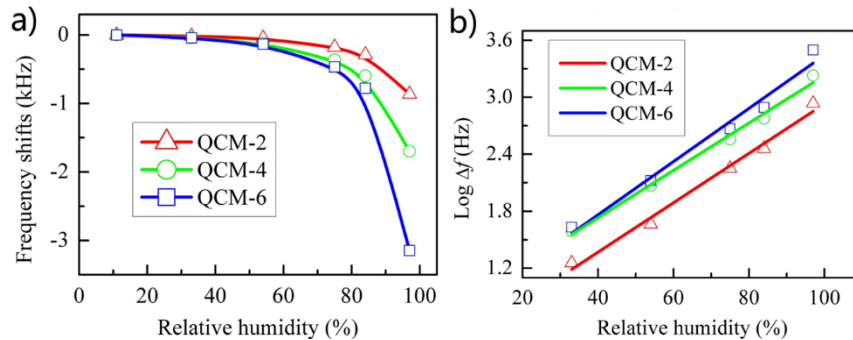
Şekil 2.4. Tükürük protein konsantrasyonları 0,1 mg/mL olduğunda farklı mol yüzdesi etilen içeriklerine sahip (a) amilaz-, (b) lipaz-, (c) lizozim- ve baskısız EVAL polimerlerinin adsorpsiyon kapasiteleri.

Rösler ve arkadaşları, içme suyunda yer alan organik kirleticilerin belirlenmesi için kuartz-kristal-mikrodenge sensör çalışmaları yapmışlardır. Deney düzeneği Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Hidrofobik polimerler ve makrosiklik kaliksarenler QCM'de algılayıcı katman olarak kullanılmıştır. Çalışmalarında QCM tabakasını kaplamak için kaliksaren olarak *ter*-bütil, *ter*-amil ve *i*-nonil kaliks[8]aren türevlerini, polimer olarak ise *cis* 1,4-polibütadien, perbunan, PEPS, polistiren, silikon, stiren-maleik asit-*n*-bütilamido-kopolimer kullanmışlardır. Sonuç olarak kaplanan kaliksarenlerin polimerlerden daha iyi algılayıcı olduklarını gözlemlemişlerdir (Rösler ve ark., 1998).



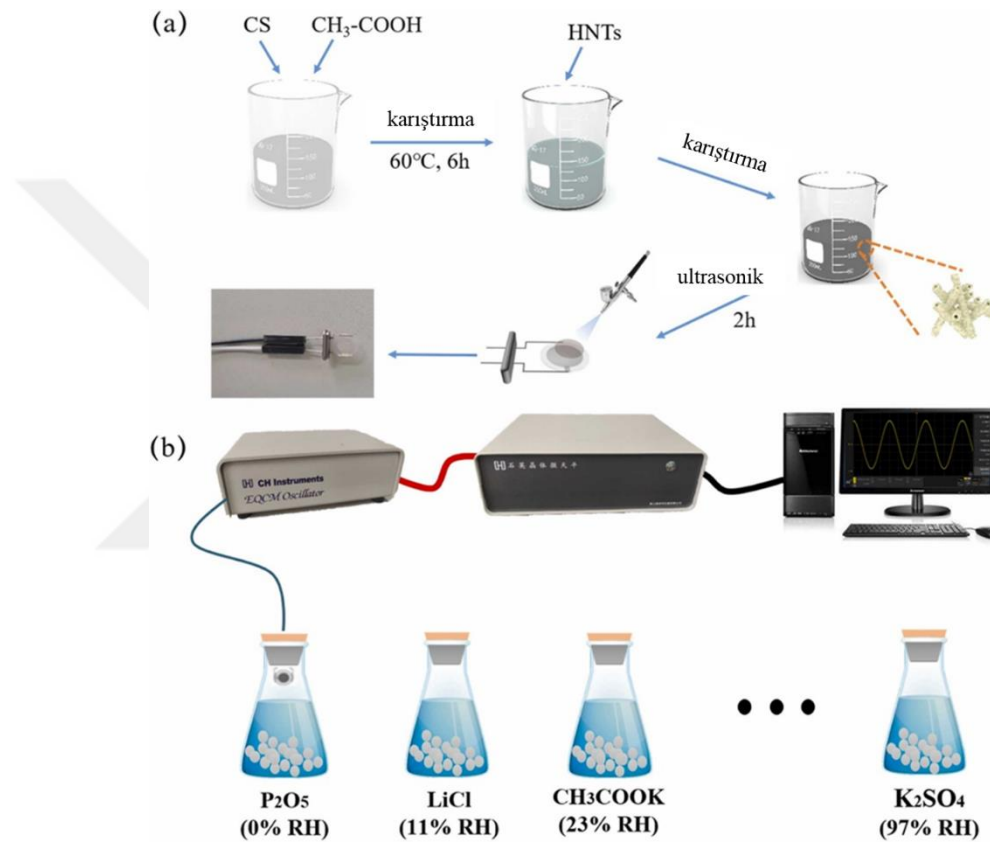
Şekil 2.5. İçme suyundaki organik analitlerin tespiti için deneysel düzenek.

Yao ve arkadaşları, siyah fosfor (BP) nano tabakalarını ince film şeklindeki QCM sensörü üzerine biriktirerek nem sensörlerinin; kararlılık, frekans tepkisi ve tekrarlanabilirlik gibi nem algılama özelliklerini salınımlı devre yöntemi ile incelemişlerdir. Farklı nem ortamlarında üç sensör tipi oluşturmuşlardır. Şekil 2.6'da bağıl nemin bir fonksiyonu olarak siyah fosfor (BP) tabanlı QCM sensörlerinin rezonans frekans tepkisini göstermektedir. Şekil 2.6'da üç sensör tipi içinde nem seviyesi arttıkça frekans değişiminde arttığı görülmektedir. Ayrıca, sensör yüzeyindeki BP miktarındaki artışın frekans değişimini de artırdığı görülmektedir. Oluşturulan BP tabanlı QCM sensörleri iyi tekrarlanabilirlik, hızlı tepki ve geri dönüşüm süreleri sergilemiştir (Yao ve ark., 2017).



Şekil 2.6. (a) Farklı nem ortamlarına karşı BP tabanlı QCM nem sensörlerinin frekans tepkileri; (b) Farklı nem ortamlarına karşı BP tabanlı QCM nem sensörlerinin frekans tepkilerinin logaritmik değerleri.

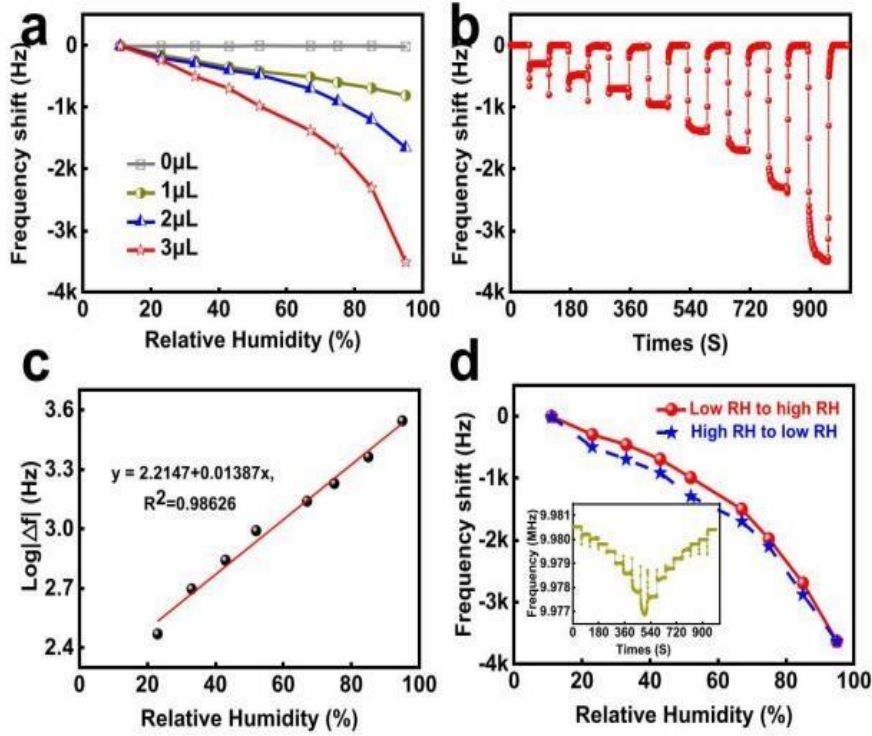
Zhang ve arkadaşları, solunum hatlarını izlemek için kullanılabilen kitosan-halloysit nanotüp (CS-HNT'ler) kompozitine dayalı Şekil 2.7'de görüldüğü gibi, QCM nem sensörü geliştirilmişlerdir ve geliştirdikleri sensörlerin nem histerezi, duyarlılığı, tekrarlanabilirliği, kararlılığı ve seçiciliğini incelemişlerdir. CS-HNT sensörü insan solunumunu periyodik izleme ve cilt buharlaşma nemini algılama gibi alanlarda kullanılmış olup, sensörün birçok kullanım alanında önemli yere sahip olduğunu görmüşlerdir (Zhang ve ark., 2023a).



Şekil 2.7. QCM nem sensör düzeneği.

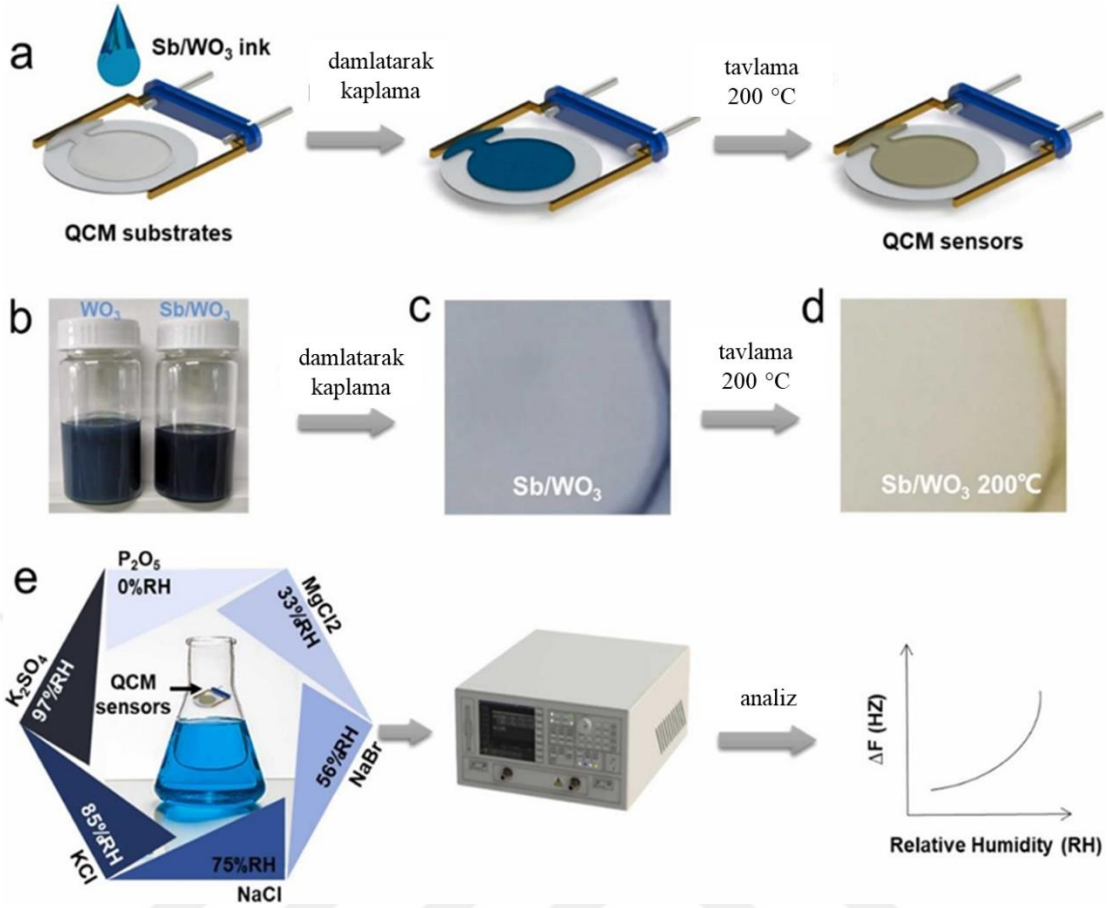
Chang ve arkadaşları, kurşunsuz K_2CuBr_3 mikrodalga tabanlı QCM nem sensörü geliştirerek insan solunumunun izlemesi amacıyla çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Geliştirdikleri nem sensörünün doğrusallığı, tekrarlanabilirliği ve yanıt verme süresi açısından kayda değer performans gösterdiğini belirlemişlerdir. QCM nem sensörünün farklı nem ortamlarına karşı frekans kaymalarını, farklı püskürtme miktarlarıyla elde ettikleri sensörlerle denemişler ve en verimli tepkinin $3\mu\text{L}$ K_2CuBr_3 kaplı QCM nem sensöründe elde edildiği görmüşlerdir (Şekil 2.8a). Şekil 2.8b'de ise $3\mu\text{L}$ K_2CuBr_3 kaplı QCM nem sensörünün yanıt eğrisi gösterilmiştir. Frekans değerinin yüksek nem ortamlarına karşı tepkisi giderek logaritmik olarak yükselmiştir (Şekil 2.8c). Ayrıca, $3\mu\text{L}$

K_2CuBr_3 kaplı QCM nem sensörünün nem histerezis eğrisi de Şekil 2.8d’de verilmiştir. Çapraz duyarlılık etkisini göstermek için sensörün farklı gazlara karşı tepkileri incelenmiş olup, sensörün neme karşı diğer gazlara göre seçimliliği ortaya konmuştur. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda kurşunsuz K_2CuBr_3 mikrodalga tabanlı QCM nem sensörünün insan solunumunun izlenmesinde başarıyla kullanılacağı görülmüştür (Chang ve ark., 2022).



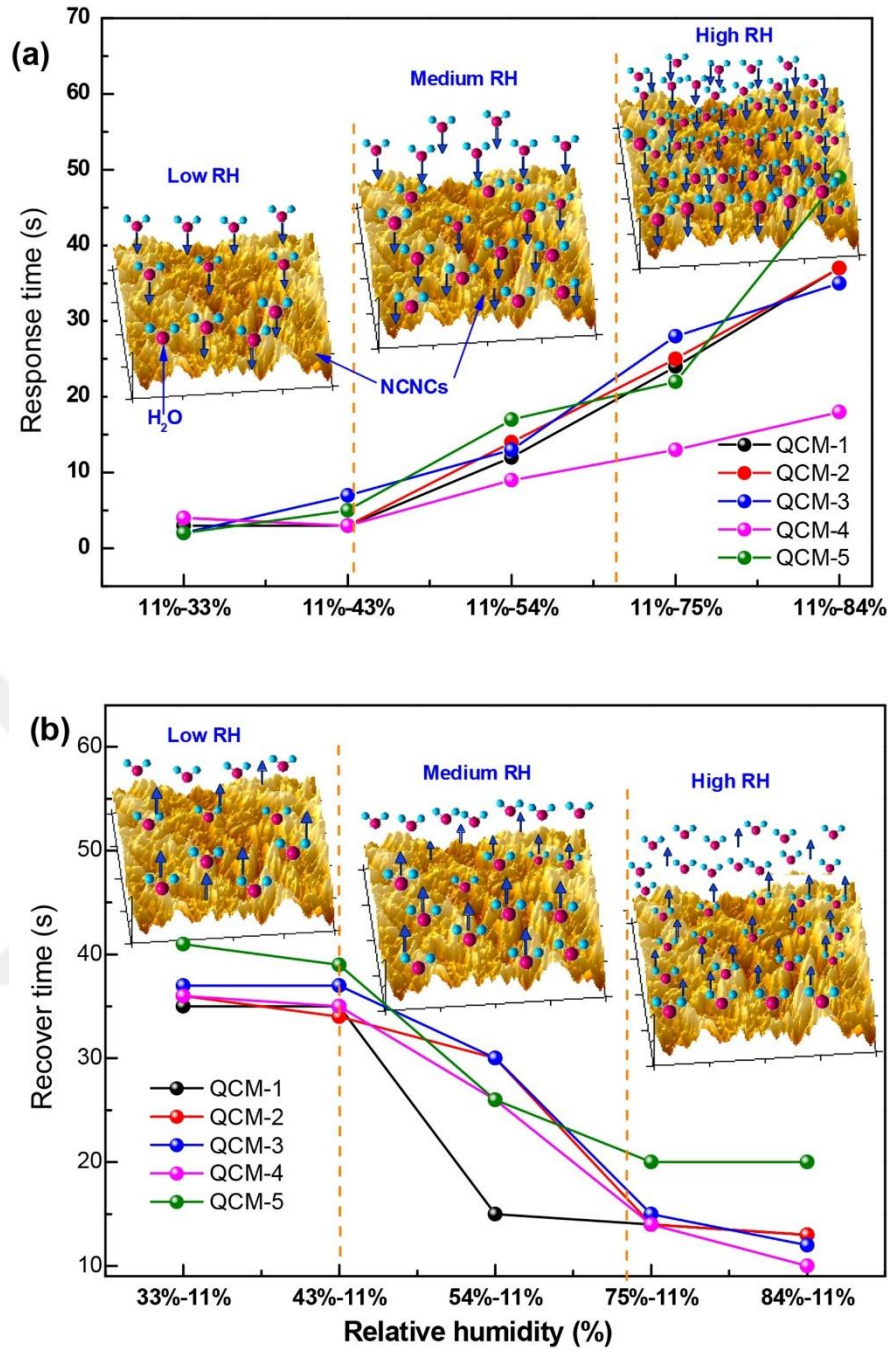
Şekil 2.8. (a) Farklı püskürtme miktarları ile QCM sensörlerinin farklı RH'ye karşı frekans kaymaları, (b) Farklı bağıl neme maruz kalan 3 μ L K_2CuBr_3 kaplı QCM sensörünün dinamik nem tepkisi, (c) farklı RH'ye karşı $\text{Log}|\Delta f|$ grafiği ve (d) K_2CuBr_3 kaplı QCM sensörünün nem histerezis eğrisi.

Li ve arkadaşları, basit bir solvo termal yöntemle antimon (Sb) katkılı WO_3 nano kristalleri kullanılarak Şekil 2.9’da görüldüğü gibi QCM nem sensörü üretmişlerdir. Bu çalışmada fare üzerindeki yara kademeli olarak iyileşirken, buna uyumlu olarak yara yüzeyindeki nemin yavaş yavaş azaldığı görülmüştür. Bu çalışma QCM nem sensörlerinin yara mikro ortamının nem izlemesini gösteren bir çalışmadır ve insan nefesinin gerçek zamanlı izlenmesi için potansiyel uygulamalara sahip olduğunu göstermektedir (Li ve ark., 2022).



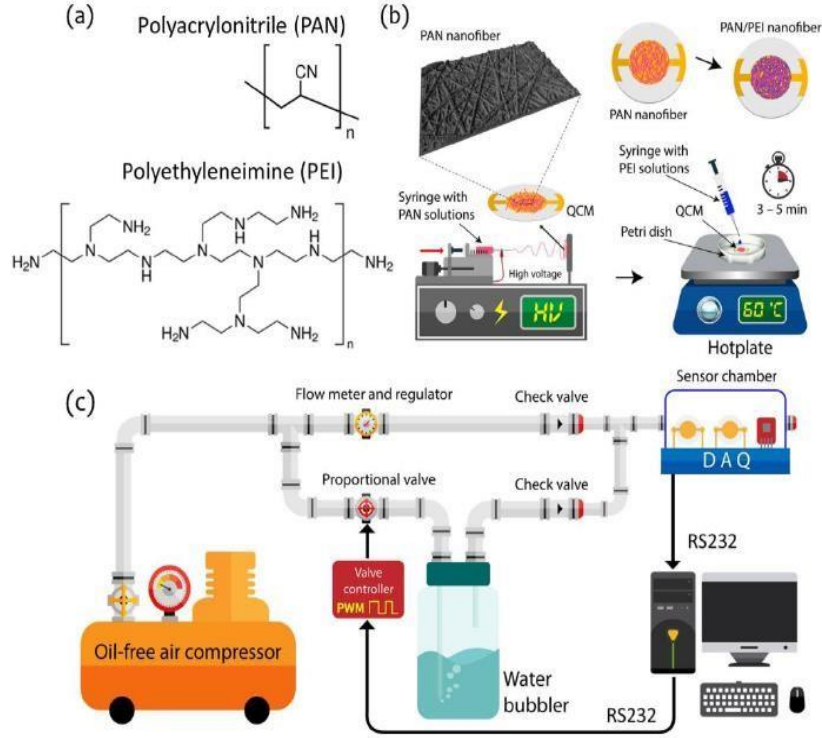
Şekil 2.9. (a) Kuartz kristal mikro terazi (QCM) cihazının yapısı ve Sb/WO₃ tabanlı QCM nem sensörlerinin hazırlanması, (b) hazırlanan WO₃ ve Sb/WO₃ solüsyonlarının fotoğrafı, (c) damla kaplamadan sonra Sb/WO₃ ince filmlerinin fotoğrafı, (d) Sb/WO₃ ince filmlerin 200°C'de 2 saat tavlama işlemi, (e) QCM nem sensörü ölçüm sisteminin şeması.

Tang ve arkadaşları, nemin hızlı ve hassas bir şekilde algılanması için nitro ile modifiye edilmiş selüloz nanokristal (NCNC'ler) temelli QCM sensörü üretmişlerdir. Hidrofilikliği sayesinde NCNC filmler hızlı su adsorpsiyon ve desorpsiyon özelliği ile neme duyarlı malzeme olarak kullanılmıştır. NCNC tabanlı QCM nem sensörlerinin değişen bağıl nem ortamlarına karşılık gelen frekans değerleri ölçülmüş ve sensörler düşük bağıl (%11) ve yüksek bağıl nem (%84) arasındaki nem değişikliklerine hızlı yanıt ve geri kazanım özelliği göstermişlerdir (Şekil 2.10). Bu çalışma pratik uygulamalar için NCNC tabanlı sensörlerin uzun vadeli kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir (Tang ve ark., 2021).



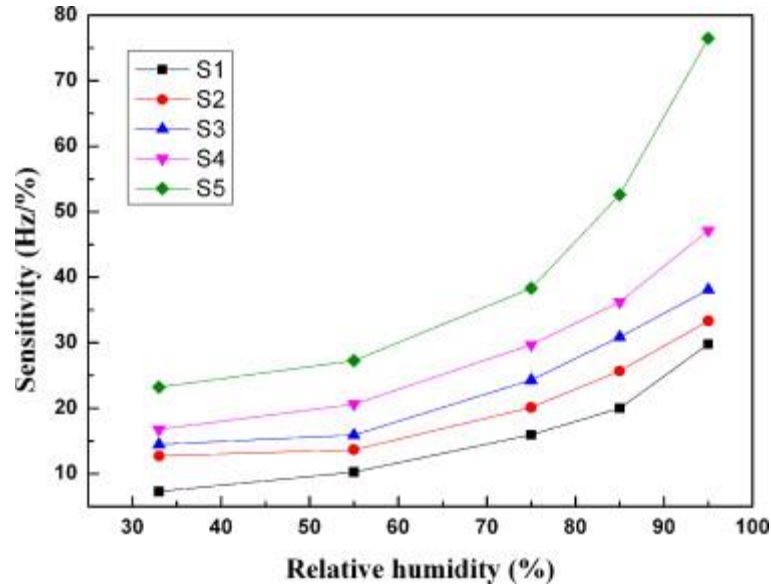
Şekil 2.10. Çeşitli bağıl nem seviyeleri altında sensörlerin tepki (a) ve geri kazanım süresi (b).

Rianjanu ve arkadaşları, PAN/PEI nanofiber tabanlı hibrit QCM nem sensörleri tasarlamışlardır. Şekil 2.11’de kullanılan algılayıcı polimerler ve QCM nem sensörü test düzeneği gösterilmiştir. Sensör yüksek seçicilik, uzun vadede kararlılık, iyi hassasiyet, yüksek tepki ve mükemmel tekrarlanabilirlik sağlamıştır. Bu özellikleri sayesinde tasarladıkları nem sensörünün düşük maliyetli nem sensörleri için alternatif olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Rianjanu ve ark., 2020).



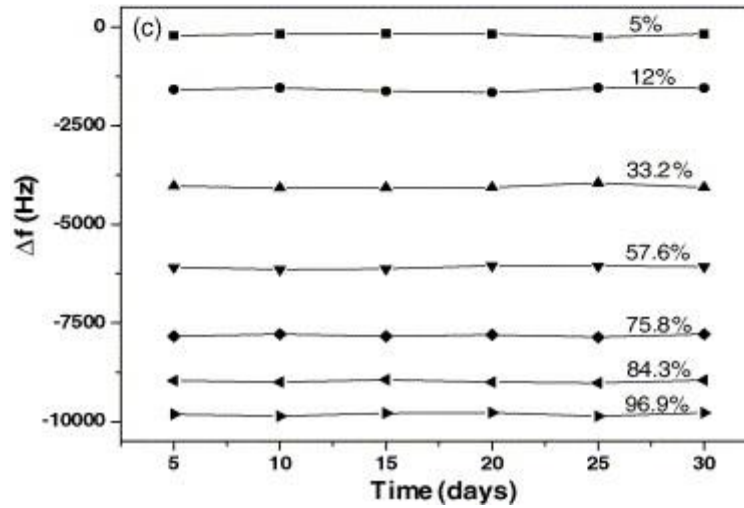
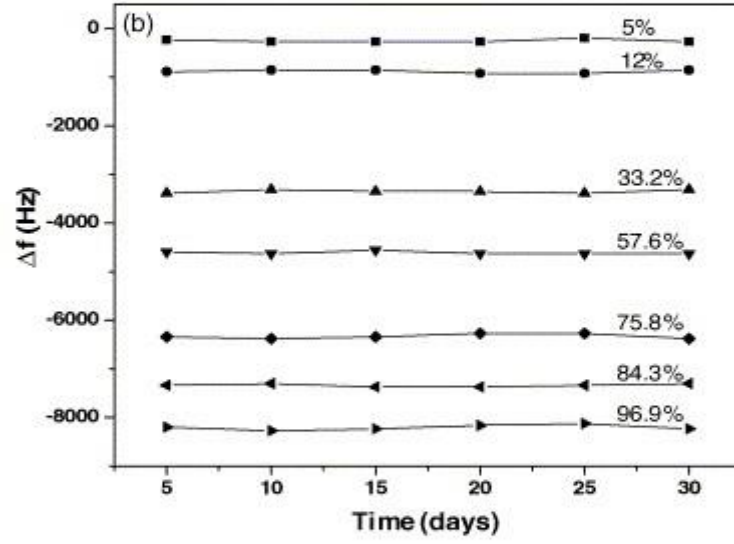
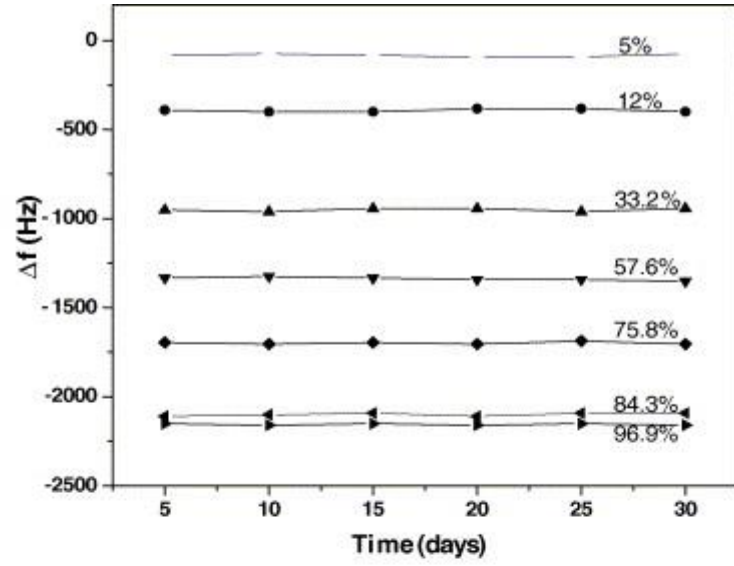
Şekil 2.11. (a) PAN ve PEI kimyasal yapılarının, (b) PAN/PEI nanofiber kaplı QCM üretim sürecinin ve (c) ev yapımı nem sensörü test düzeneğinin şematik gösterimi.

Xie ve arkadaşları, farklı boyutlarda ZnO kolloid küreleri ile kaplı QCM nem sensörlerinin özelliklerini incelemiştir. ZnO kolloid kürelerinin çapının artmasıyla, frekans kaymasının artmasına neden olmuştur, bu artış da nem hassasiyetinin artmasına işaret etmiştir. Yüksek bağıl nemde yanıt süresinden daha kısa sürede geri kazanım gözlemlenirken düşük bağıl nemlerde geri kazanım sürelerinin yanıt süresinden daha uzun olduğunu gözlemlenmiştir. Şekil 2.12’de bağıl nemin artmasıyla da sensörün nem duyarlılığının arttığını görülmektedir (Xie ve ark., 2013).



Şekil 2.12. Sensörlerin %33 ile %95 aralığında değişen bağıl nem ortamlarındaki hassasiyet değerlerindeki değişim.

Zhang ve arkadaşları, çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) kaplı QCM sensörlerin nem algılama özelliklerini incelemişlerdir. Sensörlerin hassasiyetini etkili bir şekilde artırmak için, MWNT'ler bilyeli öğütücüde öğütme ve hidrojen plazması gibi yollara başvurulmuş ve nem tespiti için umut verici uygulama olduğu deneysel verilerle kanıtlanmıştır. Analiz sonuçlarına göre MWNT kaplı QCM'nin hem nem sensörü hem de analitik cihaz olarak kullanılabilceğini vurgulamışlardır. Şekil 2.13'te sensör frekans ölçümleri 1 ay boyunca 5 günde bir 27°C'de tekrarlanmıştır. Zaman içinde frekans kaymasında hafif değişiklik gözlemlenmiş olup, bu da sensörün mükemmel uzun vadeli kararlılık özelliklerine sahip olduğunu kanıtlamıştır (Zhang ve ark., 2005).



Şekil 2.13. Çeşitli bağıl nem seviyelerinde zamanla frekans kayması: (a) orijinal MWNT'ler; (b) bilyalı öğütme (BM) ile işlenmiş MWNT'ler; (c) hidrojen plazması (HP) ile işlenmiş MWNT'ler.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

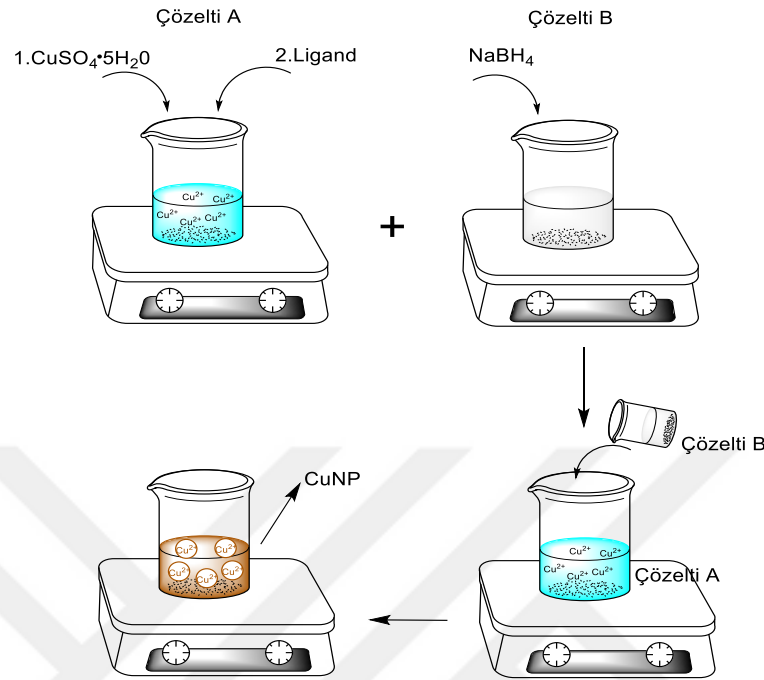
Bakır nanopartiküller için bakır kaynağı olarak CuSO_4 , indirgenme ajanı olarak NaBH_4 ve ligand olarak kullanılan Jelatin Sigma-Aldrich firmasından tedarik edildi. Sentezlenen CuNP'lerin (Bakır Nanopartiküllerin) karakterizasyonları PG Instruments T80+ UV-visible spektrofotometresi, ZEISS marka GeminiSEM 500 model Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu ve Biolin Marka Scientific Attension Theta Lite temas açısı cihazları ile gerçekleştirildi. CuNP kolloidal yapıların farklı nem ortamlarına karşı göstermiş olduğu tepkileri ölçmek için Stanford Research System marka QCM200 model Quartz Crystal Microbalans sistemi kullanıldı. Ölçüm sonuçlarının bilgisayar kontrolünde sağlandığı sistemde, kullanılan kristaller yaklaşık 5 MHz frekansta salınım yapmaktadır. QCM kristallerinin temizliğinde Isolab ultrasonik banyo kullanıldı. Nanopartikül sentezinde çözelti pH'sını ayarlamak için Thermo Scientific marka Orion Star A111 model pH metre kullanıldı.

3.2. CuNP Kolloidal Yapıların Sentezi

CuNP kolloidal yapıların sentezinde ıslak kimyasal yöntemlerinden olan indirgeme metodu kullanıldı (Liu ve ark., 2012). Bu amaç için, öncelikle bakır kaynağı olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlandı. Ligand olarak CuNP'leri elde etmek için çözelti ortamına jelatin eklendi. Çözeltideki Cu^{2+} konsantrasyonunu azaltmak amacıyla, ortam pH'sı NaOH çözeltisi ile 10'a ayarlandı. Çözelti rengi bu nedenle daha koyu mavi bir renk aldı. Elde edilen CuNP'lerin indirgenmesi için NaBH_4 çözeltisi hazırlanarak daha önce hazırlanmış olan bakır-ligand çözelti ortamına hızlıca eklendi. Jelatin esaslı CuNP'lerin sentezlenmesine ait prosedür Şekil 3.1'de özetlendi.

Elde edilen CuNP özelliklerini dolayısıyla sensör yüzeyine immobilizasyonundan sonra sensör tepkisini etkileyebilmesi açısından farklı Cu^{2+} çözelti konsantrasyonu (0,1, 0,2 ve 0,3 M), ligand dozajı (0,05, 0,1, 0,15 g), indirgenme ajan konsantrasyonu (0,1, 0,2 ve 0,3 M) gibi parametrelere göre sentezler gerçekleştirildi. Sentezlenen CuNP'ler UV-Vis spektrofotometresinde analiz edildi. Her parametre çalışmasında nem ortamına karşı en yüksek tepkinin gözlemlendiği sensörde kullanılan CuNP'nin sentez parametresi bir sonraki deney için optimum koşul olarak tercih edildi. Böylece CuNP sentezinde

kullanılan farklı parametrelerin nem algılama için kullanılacak CuNP sentezi üzerine etkisi incelendi.



Şekil 3.1. Jelatin esaslı CuNP sentezi.

3.2.1. Farklı ligand dozajının nem algılama üzerine etkisi

3 adet 0,1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlamak için 0,625 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ katısı tartıldı ve 25 mL olacak şekilde çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltilere ligand olarak 0,05, 0,10 ve 0,15 g jelatin eklendi ve pH'ları Cu^{2+} konsantrasyonlarını düşürmek için 10'a ayarlandı. İndirgenme işlemi için indirgenme ajanı olarak kullanılan NaBH_4 katısından 0,095'er g alınıp, 25 mL'de 0,1 M NaBH_4 çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin de pH değeri 10 olarak ayarlandı. Hazırlanan NaBH_4 çözeltileri çok hızlı bir şekilde farklı ligand içeriğine sahip 3 çözelti ortamına ayrı ayrı eklenerek ortamlar 10 dk karıştırılarak CuNP çözeltileri elde edildi. Elde edilen CuNP kolloid çözeltileri jelatin miktarına göre sırayla Deney-1, Deney-2 ve Deney-3 olarak isimlendirildi. Hazırlanan kolloid CuNP çözeltilerinden QCM kristalleri üzerine damlatarak kaplamalar gerçekleştirilerek jelatin esaslı CuNP kaplı QCM sensörler elde edildi. Elde edilen sensörler, nem sensör çalışmaları için kullanıldı. En iyi sonuç 0,15 g ligand dozajı ile hazırlanan çözeltide görüldüğü için bir sonraki parametre çalışmasında ligand dozajı olarak 0,15 g kullanıldı.

3.2.2. Farklı $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonunun nem algılama üzerine etkisi

0,1, 0,2 ve 0,3 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlamak için sırasıyla 0,625, 1,250 ve 1,875 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ katısı tartıldı ve 25 mL olacak şekilde çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltilere ligand olarak 0,15 g jelatin eklendi ve pH'ları Cu^{2+} konsantrasyonlarını düşürmek için 10'a ayarlandı. İndirgenme işlemi için indirgenme ajanı olarak kullanılan NaBH_4 katısından 0,095'er g alınıp, 25 mL'de 0,1 M NaBH_4 çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin de pH değeri 10 olarak ayarlandı. Hazırlanan NaBH_4 çözeltileri çok hızlı bir şekilde farklı ligand içeriğine sahip 3 çözelti ortamına ayrı ayrı eklenerek ortamlar 10 dk karıştırılarak CuNP çözeltileri elde edildi. Elde edilen CuNP kolloid çözeltileri jelatin miktarına göre sırayla Deney-3, Deney-4 ve Deney-5 olarak isimlendirildi. Hazırlanan kolloid CuNP çözeltilerinden QCM kristalleri üzerine damlatarak kaplamalar gerçekleştirilerek jelatin esaslı CuNP kaplı QCM sensörler elde edildi. Elde edilen sensörler, nem sensör çalışmaları için kullanıldı. En iyi sonuç 0,1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile hazırlanan çözeltide görüldüğü için bir sonraki parametre çalışmasında $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonu olarak 0,1 M tercih edildi.

3.2.3. Farklı NaBH_4 konsantrasyonunun nem algılama üzerine etkisi

3 adet 0,1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlamak için 0,625 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ katısı tartıldı ve 25 mL olacak şekilde çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltilere ligand olarak 0,15 g jelatin eklendi ve pH'ları Cu^{2+} konsantrasyonlarını düşürmek için 10'a ayarlandı. İndirgenme işlemi için indirgenme ajanı olarak kullanılan NaBH_4 katısından 0,095, 0,190 ve 0,285 g alınıp, 25 mL'de 0,1, 0,2 ve 0,3 M NaBH_4 çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin de pH'ı 10 olarak ayarlandı. Hazırlanan NaBH_4 çözeltileri çok hızlı bir şekilde farklı ligand içeriğine sahip 3 çözelti ortamına ayrı ayrı eklenerek ortamlar 10 dk karıştırılarak CuNP çözeltileri elde edildi. Elde edilen CuNP kolloid çözeltileri jelatin miktarına göre sırayla Deney-3, Deney-6 ve Deney-7 olarak isimlendirildi. Hazırlanan kolloid CuNP çözeltilerinden QCM kristalleri üzerine damlatarak kaplamalar gerçekleştirilerek jelatin esaslı CuNP kaplı QCM sensörler elde edildi. Elde edilen sensörler, nem sensör çalışmaları için kullanıldı. En iyi sonuç 0,3 M NaBH_4 ile hazırlanan çözeltide görüldüğü için optimum CuNP sentez parametreleri 0,15 g ligand dozajı, 0,1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 0,3 M NaBH_4 olarak belirlendi.

3.3. Nem Algılama Çalışmaları

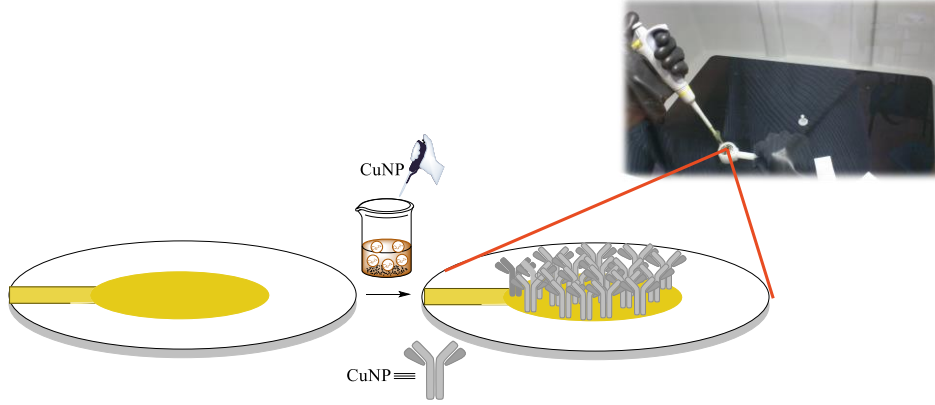
3.3.1. CuNP kolloid çözeltilerinden QCM sensörlerin hazırlanması

CuNP kolloid çözeltilerinin QCM kristallerine kaplamaları gerçekleştirilmeden önce, QCM kristal yüzeyleri kloroform içerisinde ultrasonik banyoda beş dakika temizlendikten sonra etanol, saf su ile yıkandı ve azot gazı ile kurutuldu. Bu işlemlerden sonra QCM kristalleri, temel frekans değerleri ölçülmek üzere QCM'in sensör hücresine yerleştirildi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. QCM sensör hücresi.

Temizlenmiş olan QCM kristallerinin yüzeylerine daha önce sentezlenen CuNP kolloid çözeltilerinden alınan 100 μ L örnekler damlatıldı (Şekil 3.3). Kristallerin etüvde yarım saat bekletilmesiyle sensör yüzeyinden suyun buharlaşmasının ardından jelatin esaslı CuNP kaplı QCM sensörler elde edildi. Son olarak, etüvden çıkarılan jelatin esaslı CuNP kaplı QCM sensörlerinin kaplama sonrasında frekans cinsinden yüzeylerinde meydana gelen kütle artışlarının tespiti için QCM sensör hücresine yerleştirildi. Böylece, kaplama öncesi ve sonrası frekans değişimi belirlenerek, sensör yüzeyindeki kaplama miktarı kaydedildi.



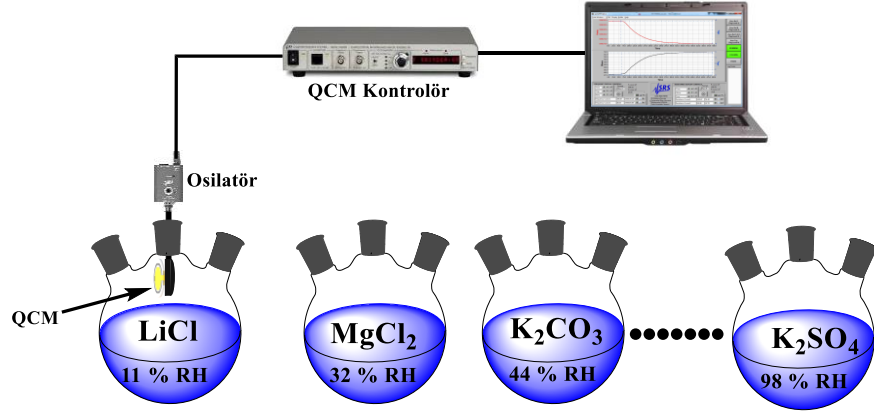
Şekil 3.3. CuNP'lerin damlatma yöntemi kullanılarak QCM ince filmlerinin hazırlanması.

3.3.2. Nem algılama sistemi

CuNP filmlerin nem algılama özelliklerinin incelenmesinde kullanılan QCM sistemi Şekil 3.4'te görülmektedir. QCM sistemi, frekans sayacı, osilatör ve QCM kristallerinin yerleştirildiği hücre olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. QCM sisteminde sensör analit etkileşimleri zamana göre frekans değişimi şeklinde bir yazılım vasıtasıyla bilgisayar üzerinden kontrol edildi. Hazırlanan sensör filmlerin algılama performansı, %11-98 bağıl nem içeriğine (% RH) sahip ortama karşı incelendi. Bağıl nemi tespit etmek için Şekil 3.5'te gösterilen sistem kullanıldı. %11, %32, %44, %54, %64, %75, %84 ve %98'lik bağıl nem ortamları için sırasıyla doymuş LiCl, MgCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaNO₂, NaCl, KCl ve K₂SO₄ çözeltileri kullanıldı (Temel ve Ozaytekin, 2022). CuNP immobilize edilmiş sensör filmlerinin nem algılama performansları, yanıt ve geri kazanım döngüleri filmler çözeltilere temas ettirilmeden ilgili bağıl nem ortamlarına maruz bırakılarak gerçekleştirildi.



Şekil 3.4. Nem algılama çalışmalarında kullanılan QCM cihazı



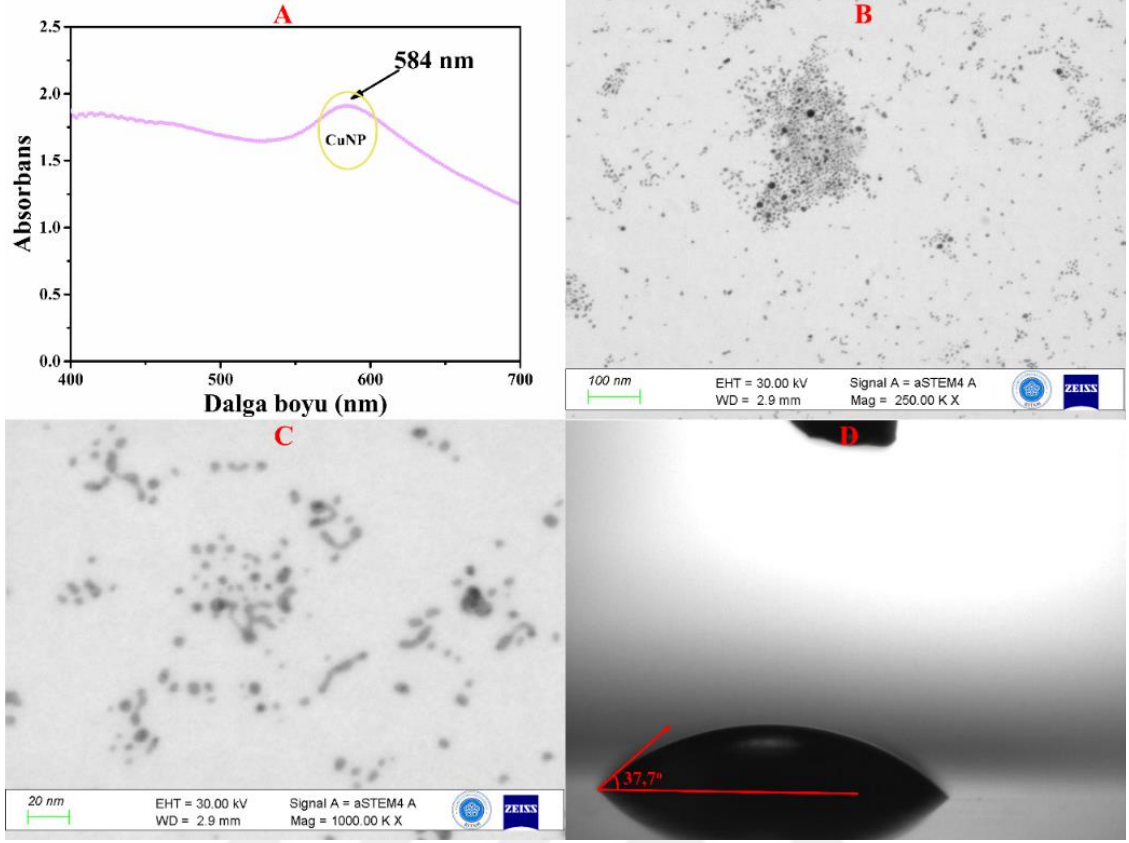
Şekil 3.5. QCM temelli bağıl nem algılama sistemi.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. CuNP Kolloidal Yapıların Sentezi

Nem algılama çalışmalarında metalik nanopartiküllerin kullanımı giderek yaygın hale gelmektedir. Nanopartiküllerin sentezinde farklı kaplama ajanı kullanımları molekülleri neme karşı daha duyarlı hale getirebilmektedir. Bu çalışmadaki amaç, öncelikle jelatin esaslı CuNP'lerin hazırlanması ve daha sonra onların canlı sağlığının yanısıra birçok uygulamada ortam koşulları için önemli bir parametre olan bağıl nemin QCM yöntemiyle algılanması için sensör malzemesi olarak kullanılmasını araştırmaktır.

Bu amaçla öncelikle hedeflenen jelatin esaslı CuNP'ler sentezlendi. Bunun için ilk olarak 0,1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ve indirgenme ajanı olarak 0,1 M NaBH_4 ve ligand olarak 0,1 g jelatin kullanılarak CuNP kolloidal yapılar, ıslak kimyasal yöntemlerden olan indirgeme metodu ile literatüre (Liu ve ark., 2012) göre sentezlendi ve yapısı karakterize edildi. Elde edilen ürüne ait UV spektrumu Şekil 4.1A'da verildi. Bu spektrumda 584 nm dalga boyunda CuNP'lere ait bir absorpsiyon maksimumu gözlemlendi. Bu dalga boyu daha önce de bahsedildiği üzere 550-600 nm aralığında değişkenlik gösterebilmektedir ve dolayısıyla elde edilen sonuç literatür ile uyum içerisindedir (Aguilar ve ark., 2019) (Liu ve ark., 2012). Bu durum CuNP'lerin verilen metotla başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca, CuNP'lerin karakterizasyonu için taramalı transmisyon elektron mikroskobu (STEM) görüntüleri de alındı. CuNP'lere ait STEM görüntüleri Şekil 4.1B ve C'de verildi. Şekil 4.1B ve C'ye göre jelatin esaslı CuNP'lerin boyutlarının ortalama 5 nm olduğu, partiküllerin homojen dağıldığı anlaşılmaktadır. CuNP'lerin boyutlarının küçük olması nedeniyle kararsız olup topaklanma eğilimleri yüksektir. Şekil 4.1C'de topaklanma eğiliminde olan CuNP'ler açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, elde edilen CuNP süspansiyonunun temas açısı ölçümü de gerçekleştirildi. Bilindiği üzere, temas açısı 90° 'nin altında olan maddeler hidrofilik karakter sergiler ve bu değer 0° 'ye ne kadar yaklaşırsa neme karşı daha çok hassasiyet gösterir. Şekil 4.1D'de jelatin temelli CuNP süspansiyonunun temas açısı ölçümü görülmektedir. Şekil 4.1D'de görüldüğü üzere, jelatin esaslı CuNP süspansiyonunun temas açısı $37,7^\circ$ olarak belirlendi. Bu sonuçlara göre, temas açısı değerinin düşük olması, elde edilen CuNP'ler ile oluşturulacak QCM sensör filmlerinin nem ortamlarına karşı iyi bir sensör özelliği gösterebileceğini işaret etmektedir.



Şekil 4.1. CuNP süspansiyonuna ait A) UV spektrumu, STEM analizleri B) 250KX, C) 1000 KX, D) temas açısı ölçümü.

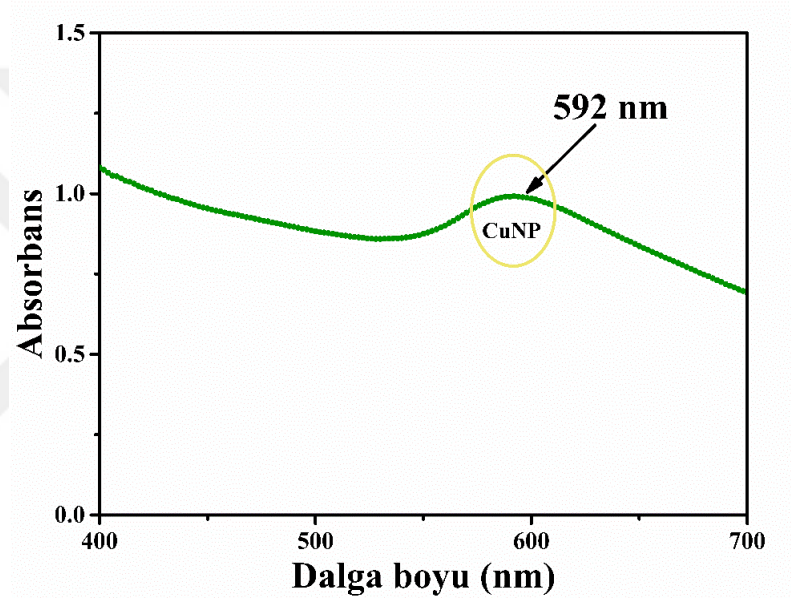
4.2. Nem Algılama Çalışmaları

Hazırlanan jelatin esaslı CuNP'ler ile QCM kristal yüzeylerine damlatarak kaplama yöntemiyle kaplamalar gerçekleştirildi ve CuNP kaplı QCM sensörü elde edildi. Böylece elde edilen filmlerin farklı nem ortamlarına karşı nem algılama çalışmaları gerçekleştirildi. Bu amaçla CuNP'lerin sentezinde kullanılan ligand dozajı, bakır sülfat konsantrasyonu ve indirgenme ajan konsantrasyonu gibi parametrelerin sensör tepkisine etkileri incelendi.

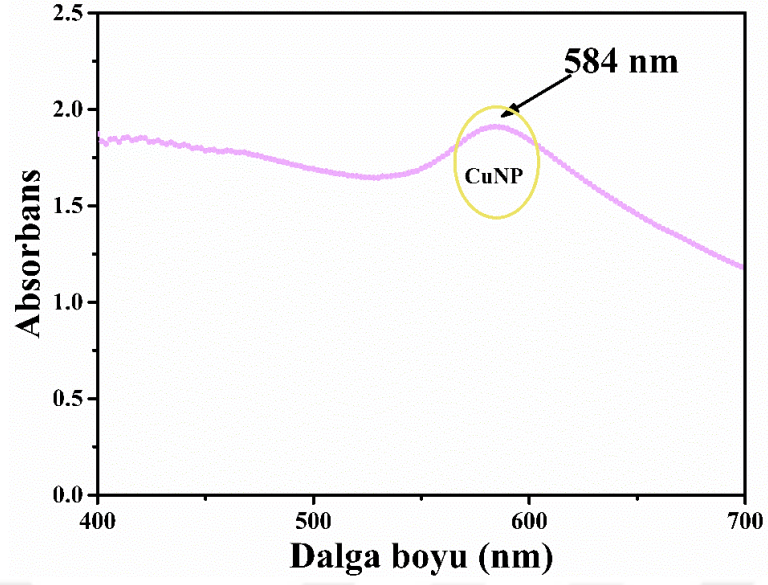
4.2.1. Farklı ligand dozajının nem algılama üzerine etkisi

Farklı ligand dozajlarına göre sentezlenen CuNP'lerden elde edilen sensör filmleri farklı nem ortamlarına maruz bırakılarak en yüksek tepkinin gözleendiği film ve sentez parametreleri belirlendi. Bu amaçla, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözelti konsantrasyonu 0,1, 0,2 ve 0,3 M, indirgenme ajan (NaBH_4) konsantrasyonu 0,1, 0,2 ve 0,3 M ve ligand dozajları ise 0,05, 0,1 ve 0,15 g olacak şekilde sentez parametreleri belirlendi. Sensör tepkisinin üzerine ligand dozajının etkisini incelemek adına, 0,1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 0,1 M NaBH_4 ile farklı ligand dozajları (0,05, 0,1 ve 0,15 g) kullanılarak CuNP'ler sentezlendi. Farklı

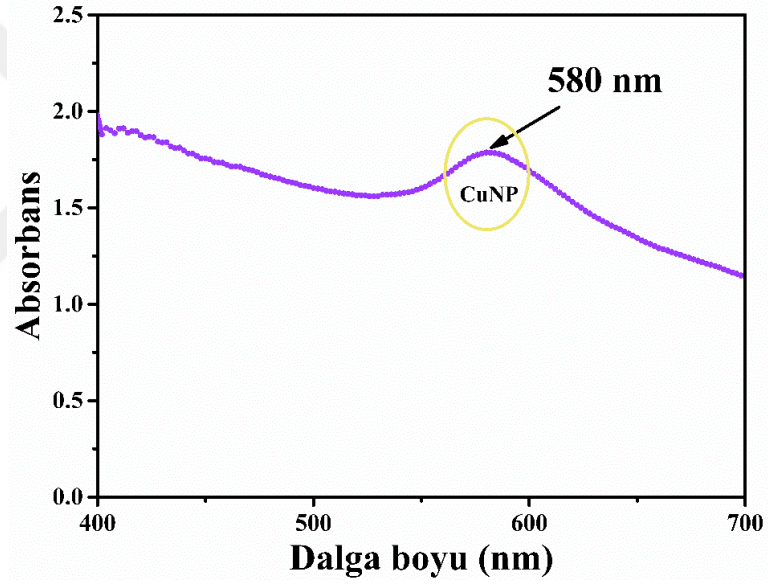
ligand dozajlarına (0,05, 0,1 ve 0,15 g) göre elde edilen sentezlere ait UV spektrumları Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'te sırasıyla verildi. Şekillerde de görüldüğü üzere, 592 (Deney-1), 584 (Deney-2) ve 580 nm (Deney-3) dalga boylarında CuNP'lere ait sinyaller gözlemlendi. Böylece, 3 farklı sentezden elde edilen CuNP'ler kullanılarak QCM-1, QCM-2 ve QCM-3 sensör filmleri oluşturuldu. Daha sonra, elde edilen sensörlerin %11 (en düşük) ve %98 (en yüksek) nem ortamına karşı tepkileri incelendi. Elde edilen zamana karşı frekans değerlerini gösteren grafikler Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7'de sırasıyla verildi. Şekilde verilen sensör tepkilerine göre %98'lik nem ortamına karşı en yüksek tepki QCM-3 sensör ile elde edildi.



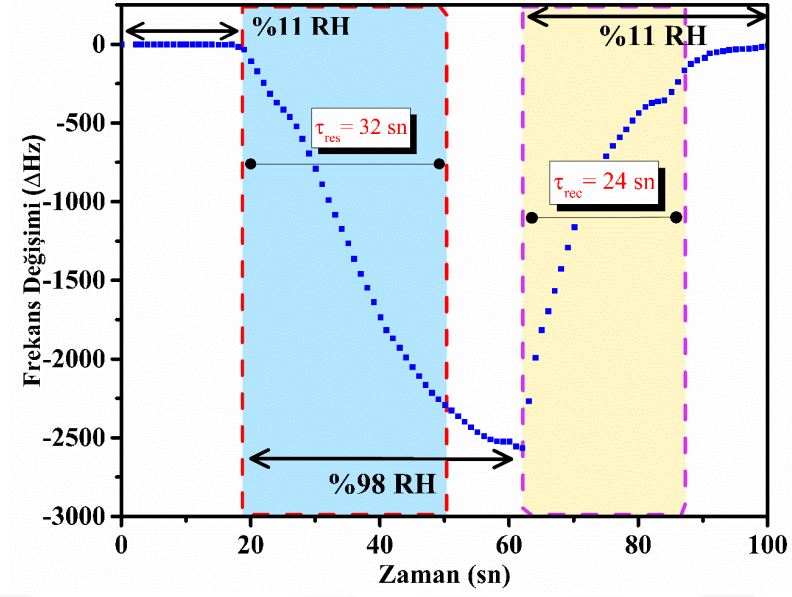
Şekil 4.2. 0,05 g ligand kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.



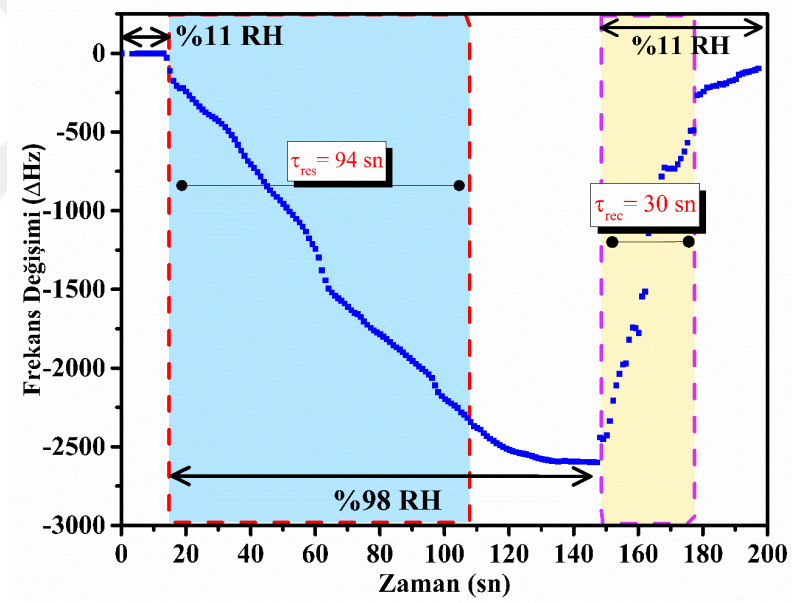
Şekil 4.3. 0,1 g ligand kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.



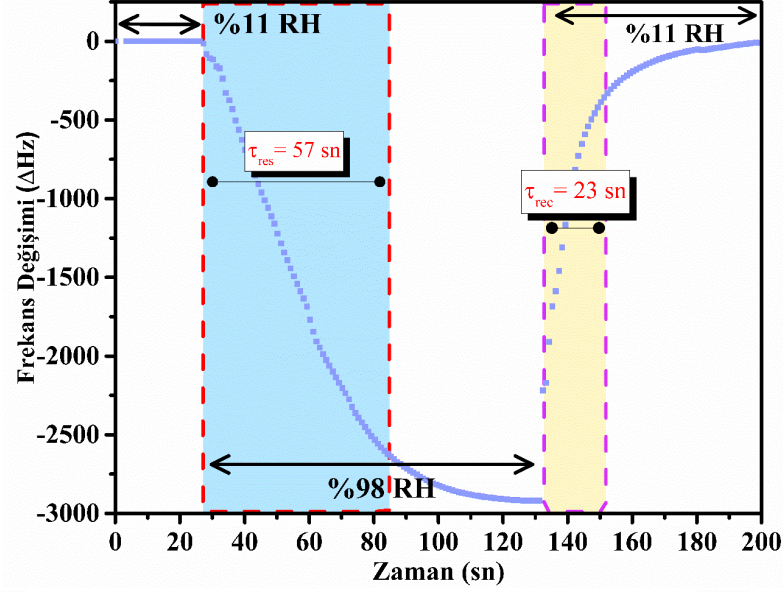
Şekil 4.4. 0,15 g ligand kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.



Şekil 4.5. 0,05 g ligand kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-1) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.



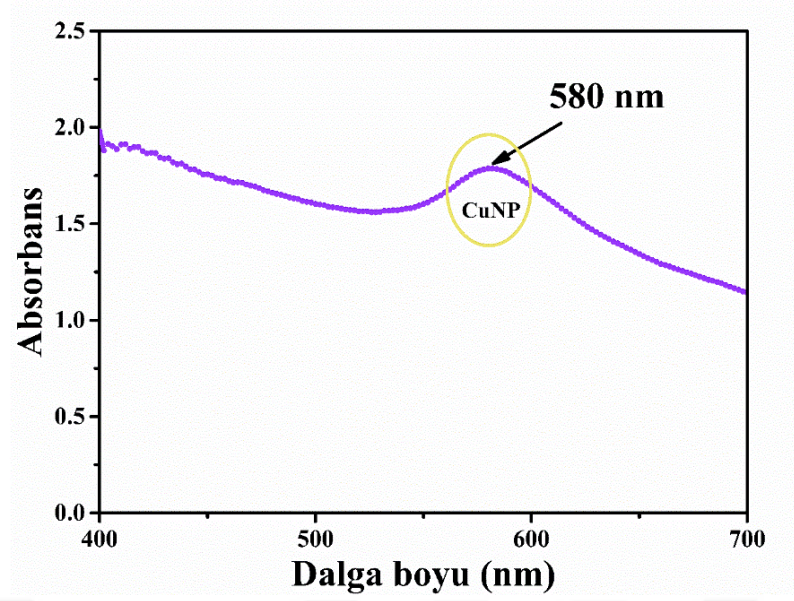
Şekil 4.6. 0,1 g ligand kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-2) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.



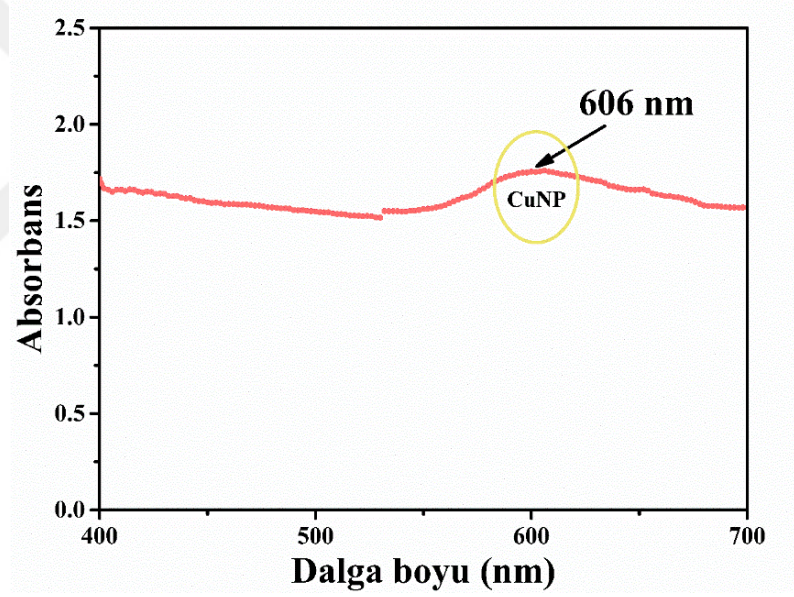
Şekil 4.7. 0,15 g ligand kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-3) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.

4.2.2. Farklı $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözelti konsantrasyonunun nem algılama üzerine etkisi

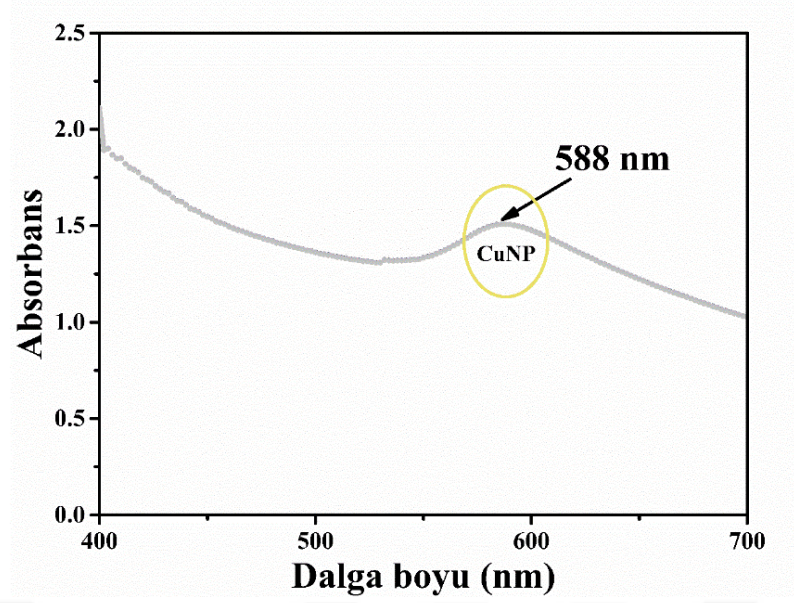
Bir sonraki sentez parametresinin incelenmesi için QCM-3 sensöründe kullanılan ligand dozajı olan 0,15 g kullanıldı. Çalışmanın bu kısmında $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözelti konsantrasyonunun etkisini incelemek adına 0,1, 0,2 ve 0,3 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri kullanıldı. İndirgenme ajan konsantrasyonu ise yine 0,1 M olarak aynı tutuldu. Böylece, farklı $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözelti konsantrasyonlarına (0,1, 0,2 ve 0,3 M) göre elde edilen sentezlere ait UV spektrumları Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10'da sırasıyla verildi. Şekillerden de görüldüğü üzere, 580 (Deney-3), 606 (Deney-4) ve 588 nm (Deney-5) dalga boylarında CuNP'lere ait sinyaller gözlemlendi. Böylece, 3 farklı sentezden elde edilen CuNP'ler kullanılarak QCM-3, QCM-4 ve QCM-5 sensör filmleri oluşturuldu. Daha sonra, elde edilen sensörlerin %11 (en düşük) ve %98 (en yüksek) nem ortamına karşı tepkileri incelendi. Elde edilen zamana karşı frekans değerlerini gösteren grafikler Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13'te sırasıyla verildi. Şekilde verilen sensör tepkilerine göre %98'lik nem ortamına karşı en yüksek tepki yine QCM-3 sensör ile elde edildi.



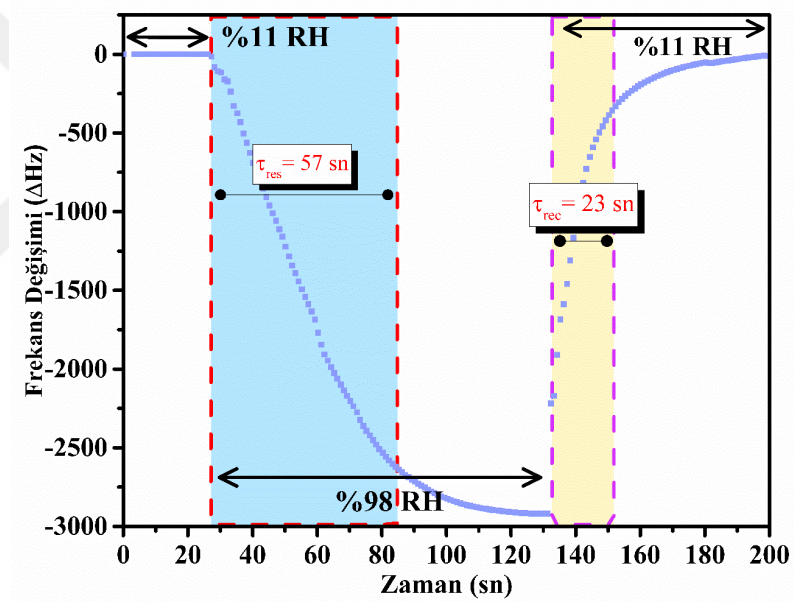
Şekil 4.8. 0,1 M CuSO₄·5H₂O kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.



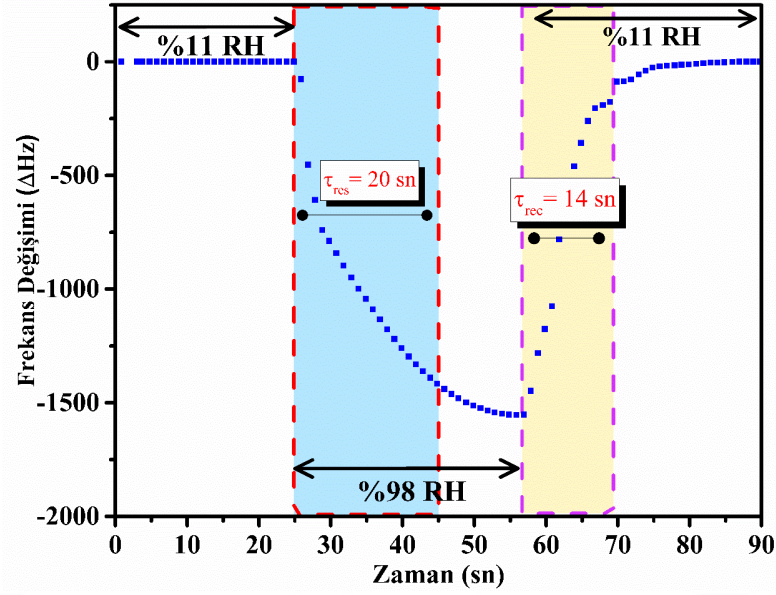
Şekil 4.9. 0,2 M CuSO₄·5H₂O kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.



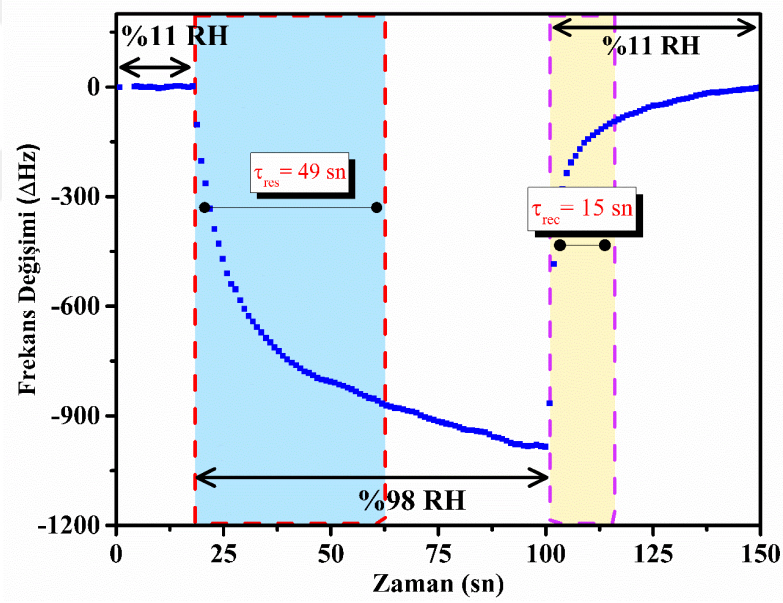
Şekil 4.10. 0,3 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.



Şekil 4.11. 0,1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-3) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.



Şekil 4.12. 0,2 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-4) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.

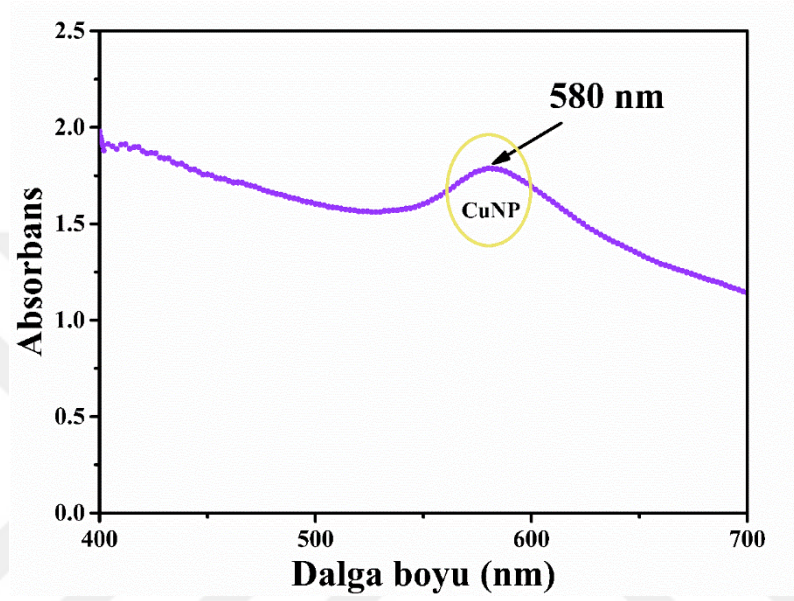


Şekil 4.13. 0,3 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-5) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.

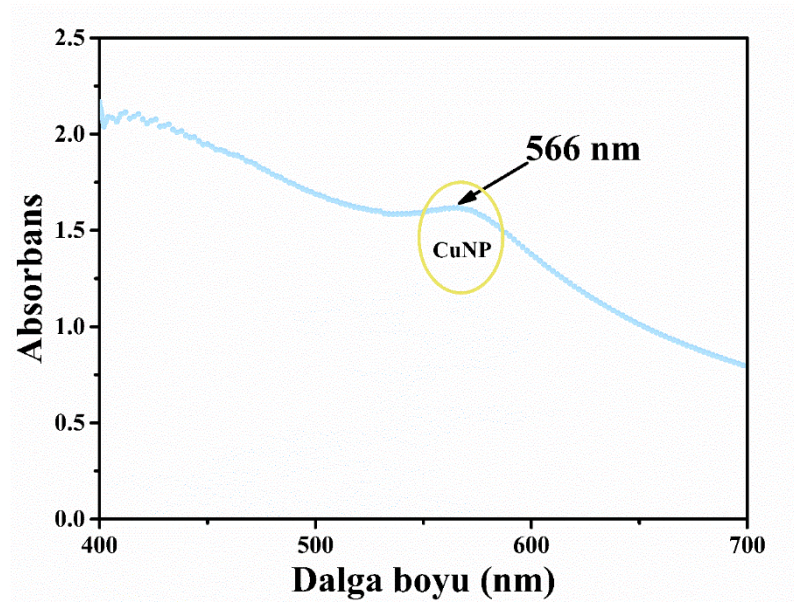
4.2.3. Farklı NaBH_4 konsantrasyonunun nem algılama üzerine etkisi

Bir sonraki sentez parametresinin incelenmesi için QCM-3 sensöründe kullanılan 0,15 g ligand dozajı ve 0,1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri kullanıldı. Çalışmanın bu kısmında indirgenme ajan konsantrasyonunun etkisini incelemek adına 0,1, 0,2 ve 0,3 M NaBH_4 çözeltileri kullanıldı. Böylece, farklı 0,1, 0,2 ve 0,3 M NaBH_4 çözelti konsantrasyonlarına göre elde edilen sentezlere ait UV spektrumları Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'da sırasıyla verildi. Şekillerde de görüldüğü üzere, 580 (Deney-3), 566 (Deney-6) ve 564 nm (Deney-

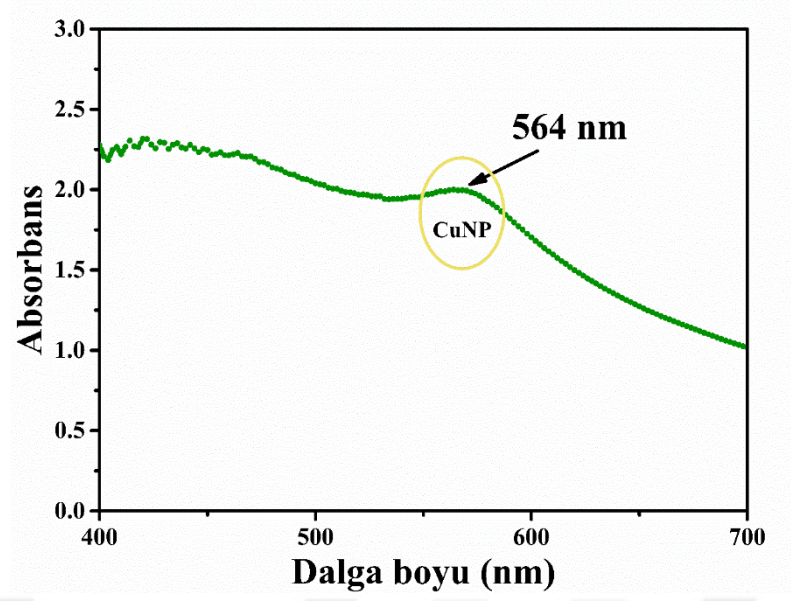
7) dalga boylarında CuNP'lere ait sinyaller gözlemlendi. Böylece, 3 farklı sentezden elde edilen CuNP'ler kullanılarak QCM-3, QCM-6 ve QCM-7 sensör filmleri oluşturuldu. Daha sonra, elde edilen sensörlerin %11 (en düşük) ve %98 (en yüksek) nem ortamına karşı tepkileri incelendi. Elde edilen zamana karşı frekans değerlerini gösteren grafikler Şekil 4.17, 4.18 ve 4.19'da sırasıyla verildi. Şekilde verilen sensör tepkilerine göre %98'lik nem ortamına karşı en yüksek tepki QCM-7 sensör ile elde edildi.



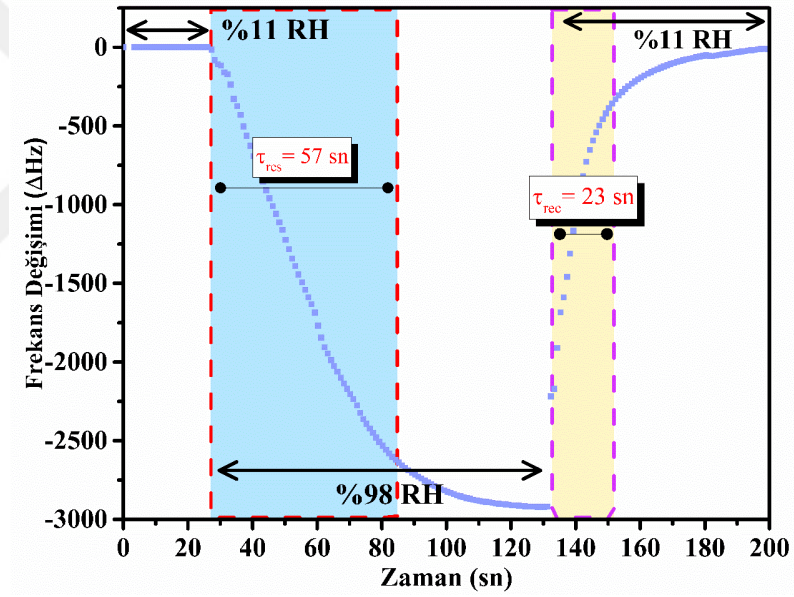
Şekil 4.14. 0,1 M NaBH₄ kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.



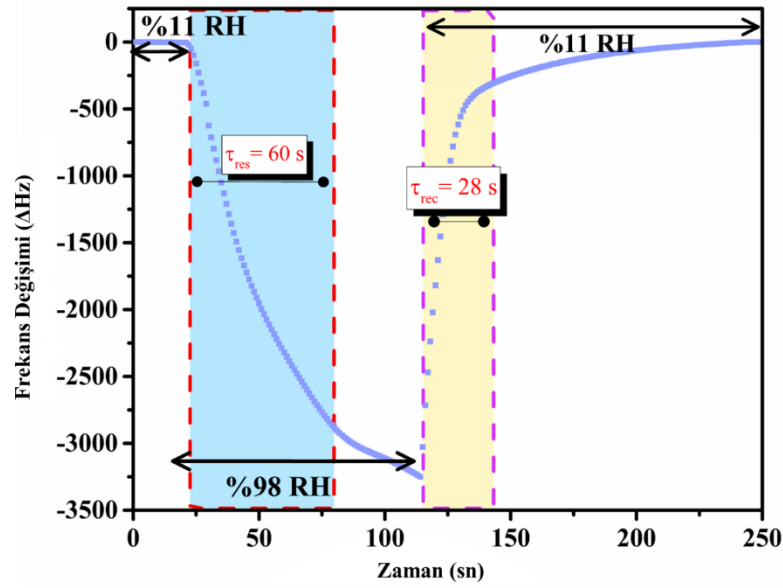
Şekil 4.15. 0,2 M NaBH₄ kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.



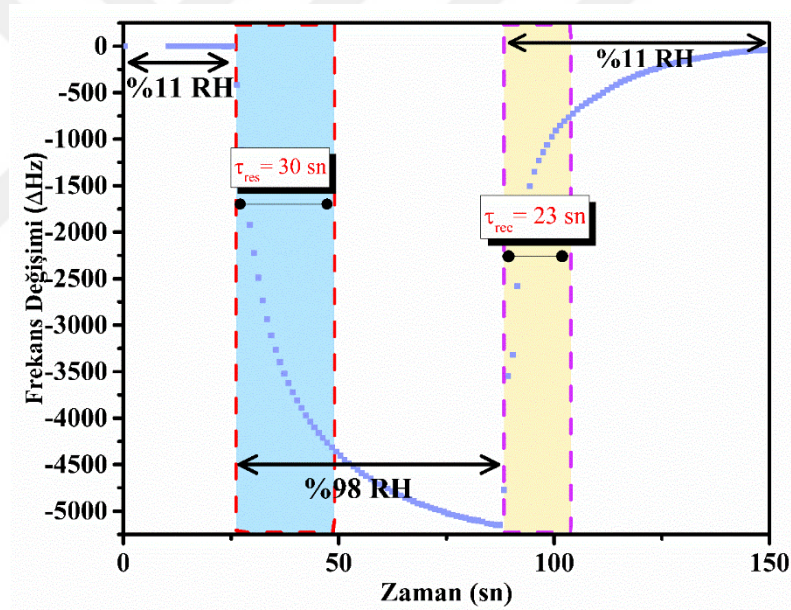
Şekil 4.16. 0,3 M NaBH₄ kullanılarak sentezlenen CuNP'lere ait UV spektrumu.



Şekil 4.17. 0,1 M NaBH₄ kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-3) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.



Şekil 4.18. 0,2 M NaBH₄ kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-6) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.

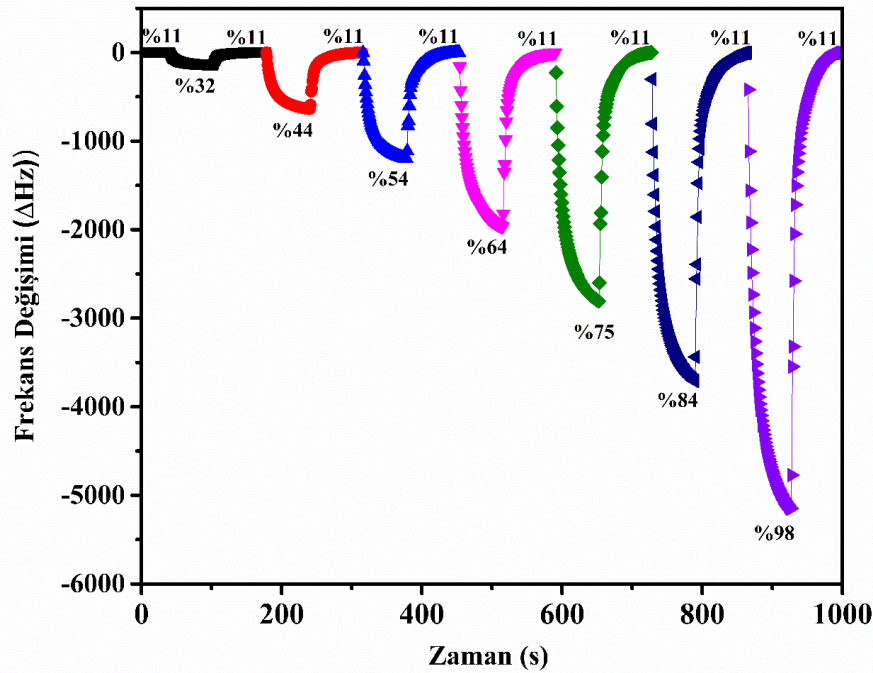


Şekil 4.19. 0,3 M NaBH₄ kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile kaplanan sensörün (QCM-7) %11 ve %98 nem ortamına karşı frekans değişimi.

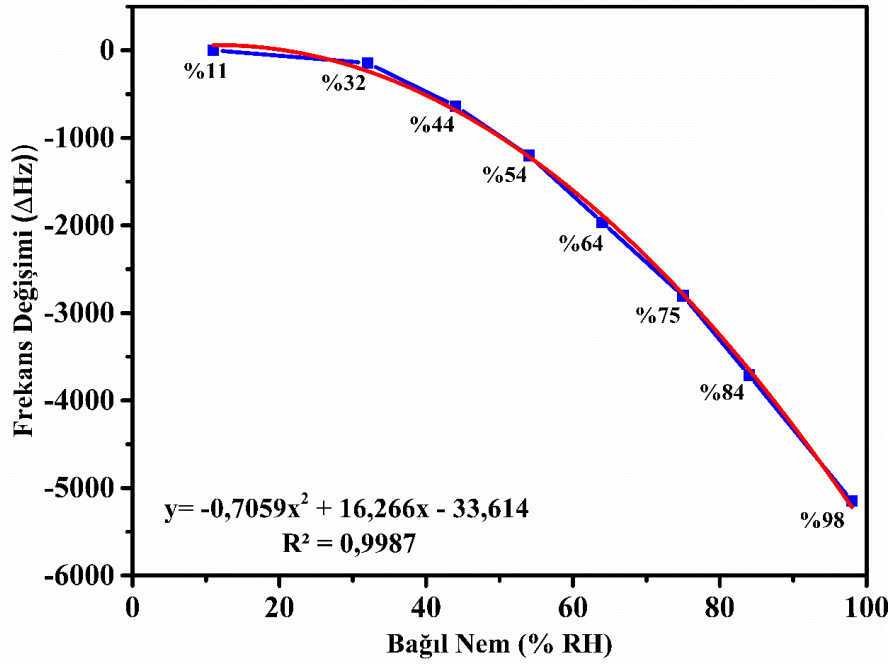
Elde edilen sentezlere ait UV spektrumlarında gözlenen sinyaller genelde daha önce de bahsedildiği üzere 550-600 nm aralığında değişkenlik gösterebilmektedir ve elde edilen sonuç literatür ile uyum içerisindedir (Aguilar ve ark., 2019) (Liu ve ark., 2012). Bu durum CuNP'lerin verilen metotla başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Çalışmanın devamında, en iyi sonuçların gözlemlendiği QCM-7 sensörünün farklı nem ortamlarına karşı maruziyetleri incelendi.

4.2.4. Farklı nem ortamlarına karşı QCM-7 sensörünün tepkisi

%98 bağıl nem ortamına karşı en yüksek tepkinin gözlemlendiği 0,15 g ligand dozajı ve 0,1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ve 0,3 M NaBH_4 kullanılarak sentezlenen CuNP süspansiyonundan elde edilen QCM-7 sensörünün %11, %32, %44, %54, %64, %75, %84 ve %98 olacak şekilde farklı nem ortamlarına karşı maruziyetleri gerçekleştirildi. Elde edilen bulgular Şekil 4.20’de verildi. Şekil 4.20’de, ortam nemi arttıkça sensör tepkisinin de beklendiği üzere arttığı gözlemlendi. Bu artışın parabolik olarak arttığı ise Şekil 4.21’de görülmektedir. Neme duyarlı sensör yüzeyi daha fazla nem moleküllerine maruz bırakıldığında, sensör tepkisi yüzey-analit etkileşim olasılığını ve miktarını artıracaktır. Ayrıca, nem molekülleri arasında gerçekleşebilecek olası hidrojen bağı etkileşimleri de artacağı için sensör yüzeyinde daha fazla nemin tutulma ihtimalinin de sensör tepkisine önemli bir katkı sunduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.20. QCM-7 sensörünün %11, 32, 44, 54, 64, 75, 84 ve 98 bağıl nem ortamlarına karşı verdiği frekans tepkileri.



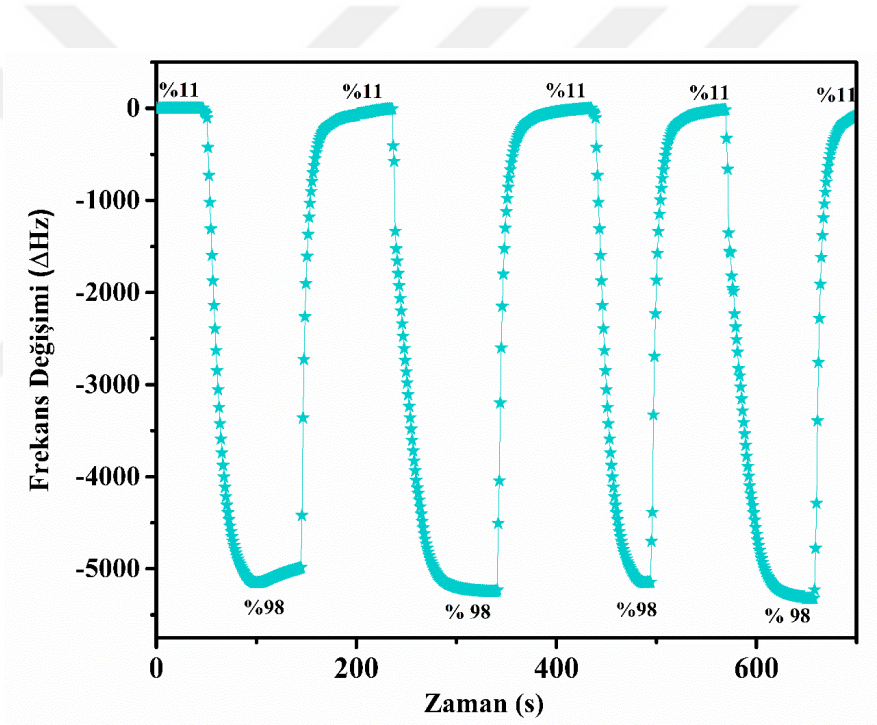
Şekil 4.21. QCM-7 sensörünün %11, 32, 44, 54, 64, 75, 84 ve 98 bağıl nem ortamlarına karşı verdiği frekans tepkilerindeki parabolik artış.

4.2.5. QCM-7 sensörünün tekrarlanabilirlik ve kararlılık testi

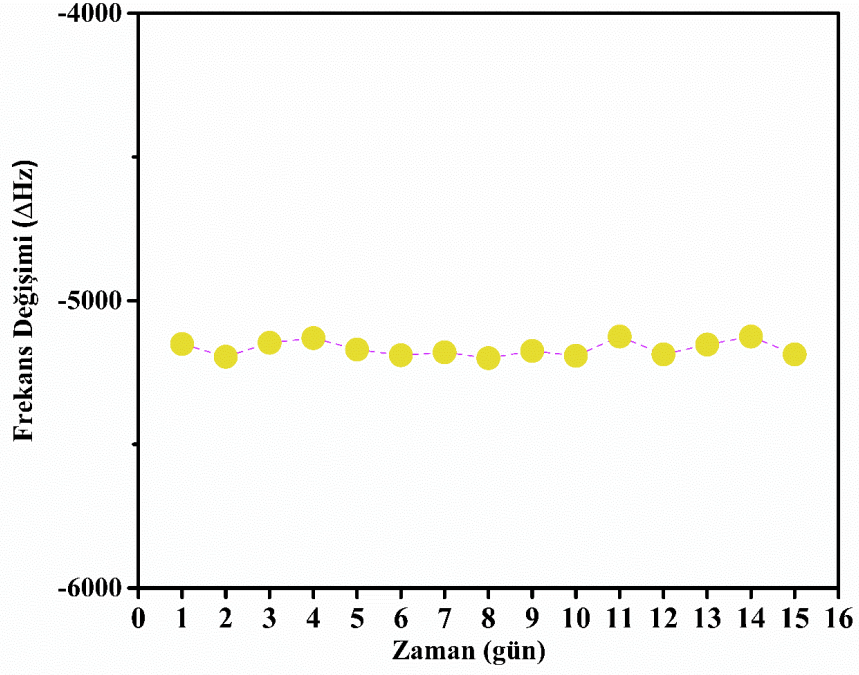
%98 bağıl nem ortamına karşı en yüksek tepkinin gözlemlendiği 0,15 g ligand dozajı ve 0,1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ve 0,3 M NaBH_4 çözeltisi kullanılarak sentezlenen CuNP süspansiyonundan damlatarak kaplama yöntemiyle elde edilen QCM-7 sensörünün tekrarlanabilirlik ve kararlılık testleri gerçekleştirildi. Bu amaçla, sensör %11 ve %98 bağıl nem ortamına karşı 4 ardışık teste tabi tutuldu. Sensörün ilgili ortamlara karşı maruziyetlerine ilişkin frekans değişimleri Şekil 4.22'de verildi. Şekil 4.22'ye göre, sensör tepkilerinin birbirine yakın olduğu ve sensörün çok iyi tekrarlanabilirlik özellik gösterdiğini görüldü. Ayrıca, sensörün uzun süre kullanımına ilişkin kararlılık testi için, 15 gün boyunca sensör her gün %11 ve %98 bağıl nem ortamlarına karşı maruz bırakılarak frekans tepkileri incelendi. Elde edilen sensöre ait frekans tepki değerlerine karşı zaman grafiği Şekil 4.23'te gösterildi. Frekans değişimlerinde bariz bir değişimin olmaması sensörün uzun süre kullanılabilirliğini ortaya koydu.

4.2.6. CuNP kaplama miktarının sensör tepkine etkisi

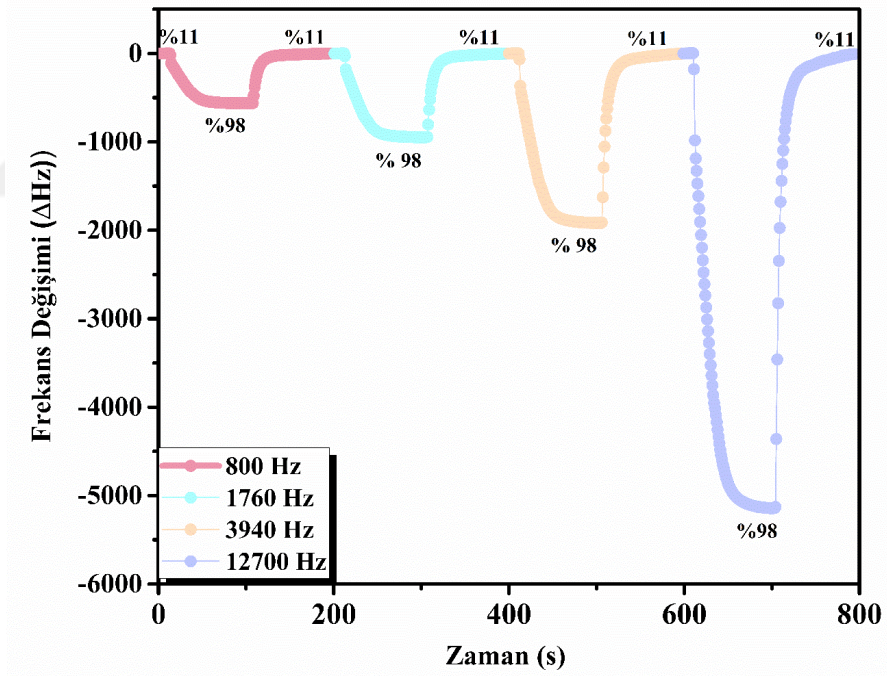
%98 bağıl nem ortamına karşı en yüksek tepkinin gözlemlendiği 0,15 g ligand dozajı ve 0,1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ve 0,3 M NaBH_4 kullanılarak sentezlenen CuNP süspansiyonundan damlatarak kaplama yöntemiyle farklı kaplama miktarlarına (800 Hz, 1760 Hz, 3940 Hz ve 12700 Hz) sahip sensörler elde edildi. Sensörlerin %11 ve %98 bağıl nem ortamlarına karşı frekans değişimleri incelendi. Elde edilen bulgular Şekil 4.24'te verildi. Şekil 4.24'te, sensör yüzeyine kaplanmış CuNP miktarı arttıkça sensör tepkisinin de beklendiği üzere arttığı görüldü. Algılayıcı film tabakasında bulunan sensör malzemesinin miktarının yüzey tarafından algılanacak analit miktarıyla orantılı olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.22. QCM-7 sensörünün %11 ve %98 bağıl nem ortamlarına karşı tekrarlanabilirlik testi.



Şekil 4.23. QCM-7 sensörünün %98 bağıl nem ortamına karşı 15 günlük kararlılık testi.



Şekil 4.24. Farklı miktarlarda CuNP kaplı QCM sensörlerinin %11 ve %98 bağıl nem ortamlarına karşı vermiş olduğu frekans tepkileri.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, jelatin esaslı bakır nanopartiküllerin (CuNP'lerin) indirgenme yöntemiyle sentezi ve kuartz kristal mikrobalsans (QCM) sensörlerin üzerine kaplanarak farklı nem ortamlarına karşı algılama özelliklerinin araştırılması ve böylece en etkili ve en kararlı sensörlerin belirlenmesi hedeflendi. Bunun için öncelikle $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonu (0,1, 0,2 ve 0,3 M), kaplama ajan miktarı (0,05, 0,1 ve 0,15 g) ve indirgenme ajan konsantrasyonu (0,1, 0,2 ve 0,3 M) gibi farklı sentez parametreleri kullanılarak farklı jelatin esaslı CuNP'ler sentezlendi ve yapıları UV-Vis spektrofotometresi, STEM analizi ve temas açısı ölçümleriyle aydınlatıldı. CuNP eldesinde kullanılan sentez parametrelerinin nem algılama özelliklerine etkisini incelemek amacıyla, parametrelerde değişiklikler ile elde edilen CuNP'ler kullanılarak damlatma yöntemi ile farklı QCM nem sensörleri hazırlandı. Hazırlanan bu QCM sensörlerinin %11 (en düşük) ve %98 (en yüksek) bağıl nem ortamlarına maruz bırakılması ile nem algılama özellikleri QCM sisteminden elde edilen zamana karşı frekans tepkileriyle belirlendi. QCM sensörlerin nem algılama sonuçlarına göre:

- Ligand miktarının farklı olduğu 3 farklı deneyden elde edilen CuNP'ler kullanılarak elde edilen QCM-1, QCM-2 ve QCM-3 sensörlerin %11 ve %98 nem içeren ortamlara maruz bırakıldığında, 0,15 g ligand miktarı kullanılarak sentezlenen CuNP'ler ile hazırlanmış QCM-3 sensörünün, QCM-1 ve QCM-2 sensörüne göre tepkisinin daha iyi olduğu anlaşıldı. Bu nedenle sonraki çalışmalarda ligand dozajı 0,15 g olarak alındı.
- Farklı $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözelti konsantrasyonlarında hazırlanan QCM-3, QCM-4 ve QCM-5 nem sensörlerinin %11 ve %98 nem içeren ortamlara maruz bırakılarak frekans tepkileri incelendi. İlgili sensörler karşılaştırıldığında en iyi tepki 0,1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözelti konsantrasyonunda sentezlenen CuNP'ler ile hazırlanmış QCM-3 nem sensöründe gözlemlendi. Bu nedenle sonraki çalışmalarda $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonu 0,1 M olarak alındı.
- İndirgenme ajanı NaBH_4 konsantrasyonunun etkisini incelemek için hazırlanan QCM-3, QCM-6 ve QCM-7 sensörleri %11 ve %98 nem içeren ortamlara maruz bırakıldı. Alınan frekans tepkileri incelendiğinde 0,3 M NaBH_4 kullanılarak elde edilen CuNP'ler ile hazırlanan QCM-7 sensörünün en yüksek tepkiye sahip olduğu belirlendi. Böylece yüksek tepki veren bir nem sensörü üretimi için 0,15

g ligand miktarı, 0,1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözelti konsantrasyonu ve 0,3 M NaBH_4 indirgenme ajanı konsantrasyonları CuNP sentezi için optimum şartlar olarak belirlendi.

- En yüksek frekans tepkisinin gözlemlendiği QCM-7 sensörü %11, %32, %44, %54, %64, %75, %84 ve %98 bağıl nem ortamlara maruz bırakılarak, sensörün farklı nem ortamlarına karşı davranışları incelendi. Sonuçlara göre, bağıl nem artışıyla sensör tepkisinin arttığı gözlemlendi.
- QCM-7 sensörünün tekrarlanabilirlik ve kararlılık testleri de gerçekleştirildi. Tekrarlanabilirlik testleri için sensör %11 ve %98 bağıl nem ortamlarına 4 ardışık tekrar deneyi ile maruz bırakıldı ve sensör tepkisinin her döngüde benzer sonuçlar verdiği görüldü. Kararlılık testleri için ise sensör %11 ve %98 bağıl nem ortamlarına 15 gün süre boyunca her gün bir kez maruz bırakılarak sensörün tepkileri incelendi. Sensörün tepkisinde kayda değer bir değişiklik olmadığı gözlemlendi.
- Son olarak, sensör yüzeyindeki CuNP miktarının nem algıma üzerine etkisini incelemek amacıyla farklı kaplama miktarlarına sahip (800 Hz, 1760 Hz, 3940 Hz ve 12700 Hz) sensörler elde edildi. Bu sensörler %11 ve %98 bağıl nem ortamlarına karşı maruz bırakılarak kaplama miktarındaki artışın bağıl nem ortamına karşı sensörün frekans cevabında artışa neden olduğu belirlendi.
- Bu çalışmalar değerlendirildiğinde damlatma yöntemiyle elde edilen jelatin esaslı CuNP kaplı QCM sensörlerinin nem ortamlarına karşı tepkilerinde CuNP sentezinde kullanılan farklı ligand miktarı, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözelti konsantrasyonu ve NaBH_4 indirgenme ajanı konsantrasyonları gibi parametrelerin etkili olduğunun sonucuna varıldı.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasının sonucunda farklı $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözelti konsantrasyonu, ligand miktarı ve NaBH_4 indirgenme ajanı konsantrasyonları gibi parametrelerin kullanılmasıyla elde edilen CuNP'lerin QCM yüzeyine kaplanarak hazırlanan jelatin esaslı CuNP kaplı QCM sensörlerin nem algılama çalışmalarında başarılı bir şekilde kullanılabileceği görüldü. Böylece bu çalışmanın, farklı ligandlar ile hazırlanabilecek farklı yapıdaki nanopartiküllerin nem sensörlerinde kullanımına katkı sağlayacağı öngörülmektedir. Ayrıca, farklı sentez parametrelerinin de farklı yapıda nanopartikül üretimi için iyi bir

itici güç olduğu ve dolayısıyla da sonraki sensör çalışmalarında sentez parametrelerinin etkisinin incelenmesinin daha etkili ve verimli sensörlerin üretiminde önemli bir yöntem olabileceği konusunda literatüre değerli katkılar sunabileceği düşünölmektedir.



KAYNAKLAR

- Aguilar, M. S., Esparza, R. ve Rosas, G., 2019, Synthesis of Cu nanoparticles by chemical reduction method, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29 (7), 1510-1515.
- Aliç, E., Kaşka, Ö. ve Bor, O., 2019, Nem Ölçerlerin Endüstrideki Yeri, *Teknik Bilimler Dergisi*, 9 (1), 8-16.
- Aliç, E., Kaşka, Ö. ve Bor, O., 2019, Nem ölçerlerin endüstrideki yeri, *Teknik Bilimler Dergisi*, 9 (1), 8-16.
- Ateş, N., 2020, Manyetik Nanopartiküllerin Anaerobik Çürütme Performansına Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, *Harran Üniversitesi*.
- Ateş, T., 2012, Metal Oksit Yarıiletken Malzemelerin Üretilmesi ve Kuartz Kristal Mikroterazi Nem Sensörlerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi*.
- Battal, D., Akgönüllü, S., Yalcin, M. S., Yavuz, H. ve Denizli, A., 2018, Molecularly imprinted polymer based quartz crystal microbalance sensor system for sensitive and label-free detection of synthetic cannabinoids in urine, *Biosensors and Bioelectronics*, 111, 10-17.
- Chang, Q., Wu, D., Huang, Y., Liang, C., Liu, L., Liu, H., He, Y., Huang, Q., Qiu, J. ve Tang, X., 2022, A lead-free K_2CuBr_3 microwires-based humidity sensor realized via QCM for real-time breath monitoring, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 367, 132112.
- Çınar Acar, B., Yuksekdag, Z., Şahin, T., Açar, E. ve Kara, F., 2023, Yeşil Sentez Yoluyla Selenyum Nanopartikül (SeNP) Sentezi, *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 4 (1), 32-50.
- Dağlıoğlu, Y., 2018, Nanopartikül Karakterizasyon Yöntemleri ve Ekotoksosite Deneylerindeki Önemi, *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 30 (1), 1-17.
- Ersöz, M., Işıtan, A. ve Balaban, M., 2018, Nanoteknoloji 1: nanoteknolojinin temelleri, Pamukkale Üniversitesi Yayınları.
- Farahani, H., Wagiran, R. ve Hamidon, M. N., 2014, Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review, *Sensors*, 14 (5), 7881-7939.
- Gelişken, T., 2023, İletken polimerler ve sensörler üzerine literatür çalışması, Yüksek Lisans Tezi, *Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi*.

- Gutiérrez, J., Robein, Y. N., Juan, J., Di Neziouksek Lisans Tezi, M. S., Pistonesi, C., González, E. A., Santos, R. ve Pistonesi, M. F., 2024, A combined experimental and DFT study on the zero valent iron/reduced graphene oxide doped QCM sensor for determination of trace concentrations of As using a Flow-batch system, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 404, 135233.
- Han, H., Tang, J. ve Jing, Z., 2024, Wireless sensor network routing optimization based on improved ant colony algorithm in the Internet of Things, *Heliyon*, 10 (1), e23577.
- Harish, V., Ansari, M. M., Tewari, D., Gaur, M., Yadav, A. B., García-Betancourt, M. L., Abdel-Haleem, F. M., Bechelany, M. ve Barhoum, A., 2022, Nanoparticle and Nanostructure Synthesis and Controlled Growth Methods, *Nanomaterials (Basel)*, 12 (18).
- İpkin, N., 2018, Enerji verimliliği için nem sensörü, Yüksek Lisans Tezi, *Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Jagadeesha Angadi, V., Tudorache, F., Kumar, A., Manjunatha, S. O., Prakash, C., wang, S., Sehgal, S. S., Ubaidullah, M. ve Ayachit, N. H., 2023, Fabrication of rare earth(RCe,Gd, Ho and Sm) doped $\text{CoCr}_{2-x}\text{RxO}_4$ pigments for capacitive and resistive humidity sensor applications, *Ceramics International*, 49 (23, Part B), 38691-38697.
- Kaymakçı, S., Şişeci Çeşmeli, M. ve Aydın, C., 2023, Raspberry P1 İle Gerçek Zamanlı Yapı Taşıyıcı Birimlerin Takip Sisteminin Tasarlanması, *Uluslararası Sürdürülebilir Mühendislik ve Teknoloji Dergisi*, 7 (2), 162-170.
- Lee, M. H., Thomas, J. L., Tseng, H. Y., Lin, W. C., Liu, B. D. ve Lin, H. Y., 2011, Sensing of digestive proteins in saliva with a molecularly imprinted poly(ethylene-co-vinyl alcohol) thin film coated quartz crystal microbalance sensor, *ACS Appl Mater Interfaces*, 3 (8), 3064-3071.
- Li, P. ve Yang, F., 2023, Preparation and performance of TiO_2/ZnO humidity sensor based on TiO_2 , *Materials Science and Engineering: B*, 298, 116902.
- Li, S., Huang, S., Liu, L., Su, Q., Zeng, G. ve Wu, T., 2024, Accurately Evaluate Anti-Magnetic Field Interference Ability: A Study on Magnetic Field Interference Degree Analysis Method for Magnetic Sensors, *Sensors and Actuators A: Physical*, 115029.
- Li, Z., Teng, M., Yang, R., Lin, F., Fu, Y., Lin, W., Zheng, J., Zhong, X., Chen, X., Yang, B. ve Liao, Y., 2022, Sb-doped WO_3 based QCM humidity sensor with self-

- recovery ability for real-time monitoring of respiration and wound, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 361, 131691.
- Liu, N., Li, X., Ma, X., Ou, G. ve Gao, Z., 2014, Rapid and multiple detections of staphylococcal enterotoxins by two-dimensional molecularly imprinted film-coated QCM sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 191, 326-331.
- Liu, Q.-m., Zhou, D.-b., Yamamoto, Y.-y., Kuruda, K. ve Okido, M., 2012, Effects of reaction parameters on preparation of Cu nanoparticles via aqueous solution reduction method with NaBH₄, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22 (12), 2991-2996.
- Marrazza, G., 2014, Piezoelectric Biosensors for Organophosphate and Carbamate Pesticides: A Review, *Biosensors*, 4 (3), 301-317.
- Mittal, A. K., Chisti, Y. ve Banerjee, U. C., 2013, Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts, *Biotechnology advances*, 31 (2), 346-356.
- Okcan, B., 2003, Humidity sensors using MEMS and standard CMOS technologies, *Citeseer*, Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi*.
- Orman, Y., 2014, Nano yapılı titanyum dioksit ince filmlerin büyütülmesi ve nem sensörlerinin üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Oyar, P., 2015, Dış Hekimliğinde Nanopartiküllerin Kullanım Alanları, *Atatürk Üniversitesi Dış Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 24 (Supplement 8), 49-55.
- Pascal-Delannoy, F., Sorli, B. ve Boyer, A., 2000, Quartz Crystal Microbalance (QCM) used as humidity sensor, *Sensors and Actuators A: Physical*, 84 (3), 285-291.
- Phan, N. V., Sussitz, H. F. ve Lieberzeit, P. A., 2014, Polymerization Parameters Influencing the QCM Response Characteristics of BSA MIP, *Biosensors (Basel)*, 4 (2), 161-171.
- Pryshchepa, O., Pomastowski, P. ve Buszewski, B., 2020, Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties, *Advances in Colloid and Interface Science*, 284, 102246.
- Rianjanu, A., Julian, T., Hidayat, S. N., Yulianto, N., Majid, N., Syamsu, I., Wasisto, H. S. ve Triyana, K., 2020, Quartz crystal microbalance humidity sensors integrated with hydrophilic polyethyleneimine-grafted polyacrylonitrile nanofibers, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 319, 128286.

- Rösler, S., Lucklum, R., Borngräber, R., Hartmann, J. ve Hauptmann, P., 1998, Sensor system for the detection of organic pollutants in water by thickness shear mode resonators, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 48 (1), 415-424.
- Saga, S., 2023, Physical Sensors: Mechanical Sensors, In: Encyclopedia of Sensors and Biosensors (First Edition), Eds: Narayan, R., *Oxford: Elsevier*, p. 62-75.
- Sajid, M. ve Płotka-Wasyłka, J., 2020, Nanoparticles: Synthesis, characteristics, and applications in analytical and other sciences, *Microchemical Journal*, 154, 104623.
- Song, B., Li, F., Zhu, F. ve Liu, S., 2023, High reliability of piezoresistive pressure sensors by wafer to wafer direct bonding at room temperature, *Sensors and Actuators A: Physical*, 364, 114834.
- Tang, L., Chen, W., Chen, B., Lv, R., Zheng, X., Rong, C., Lu, B. ve Huang, B., 2021, Sensitive and renewable quartz crystal microbalance humidity sensor based on nitrocellulose nanocrystals, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 327, 128944.
- Temel, F. ve Ozaytekin, I., 2022, The enhanced humidity sensing performance of calixarene/PMMA hybrid layers: QCM sensing mechanism, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33 (5), 2801-2815.
- Üçüncü, K., Aydın, A. ve Tiryaki, S., 2015, Kapalı Mekanlarda İnsan Faktörü ve Odun Esaslı Malzemelerin Havanın Bağlı Nemine Etkisi, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 3 (3), 533-540.
- Wang, L., 2020, Metal-organic frameworks for QCM-based gas sensors: A review, *Sensors and Actuators A: Physical*, 307, 111984.
- Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C. ve Kim, W. S., 2015, Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications, *Sci Technol Adv Mater*, 16 (2), 023501.
- Xie, J., Wang, H., Lin, Y., Zhou, Y. ve Wu, Y., 2013, Highly sensitive humidity sensor based on quartz crystal microbalance coated with ZnO colloid spheres, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 177, 1083-1088.
- Yağmuroğlu, O. ve Diltemiz, S. E., 2020, Kimyasal Silahlarda Kullanılan Sinir Ajanlarının Tespitine Yönelik Nano Ache Enzim Sistemi Temelli Sensör Geliştirilmesi, *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 8 (1), 205-223.

- Yao, Y., Zhang, H., Sun, J., Ma, W., Li, L., Li, W. ve Du, J., 2017, Novel QCM humidity sensors using stacked black phosphorus nanosheets as sensing film, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 244, 259-264.
- Zhang, D., Mao, R., Song, X., Wang, D., Zhang, H., Xia, H., Ma, Y. ve Gao, Y., 2023a, Humidity sensing properties and respiratory behavior detection based on chitosan-halloysite nanotubes film coated QCM sensor combined with support vector machine, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 374, 132824.
- Zhang, H., Zhang, H., Man, J. ve Chen, C., 2023b, Preparation of high performance Fe-doped SnO₂ humidity sensor and its application in respiration detection, *Sensors and Actuators A: Physical*, 362, 114644.
- Zhang, Y., Yu, K., Xu, R., Jiang, D., Luo, L. ve Zhu, Z., 2005, Quartz crystal microbalance coated with carbon nanotube films used as humidity sensor, *Sensors and Actuators A: Physical*, 120 (1), 142-146.
- Zhang, Y., Wu, Y., Fu, Y., Jia, Q.-x. ve Zhang, Z., 2024, Sulfonated hypercross-linked porous organic polymer based humidity sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 401, 134997.
- Zhao, X., Chen, X., Liu, F., Ding, X., Yu, X., Tang, K. ve Li, G., 2022, An ultrafast QCM humidity sensor for respiratory monitoring outside a mask, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 371, 132396.