

**T.C.
BAŞKENT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ TEZLİ YÜKSEK LİSANS
PROGRAMI**

**YOĞUN ORTAM PLAZMA YÖNTEMİ İLE SIVI FAZDA KARBON
BAZLI METAL NANOPARTİKÜL ÜRETİMİ**

HAZIRLAYAN

TAHA ÖNDER KARAKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANKARA-2021

**T.C.
BAŞKENT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ TEZLİ YÜKSEK LİSANS
PROGRAMI**

**YOĞUN ORTAM PLAZMA YÖNTEMİ İLE SIVI FAZDA KARBON
BAZLI METAL NANOPARTİKÜL ÜRETİMİ**

HAZIRLAYAN

TAHA ÖNDER KARAKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. DİLEK ÇÖKELİLER SERDAROĞLU

ANKARA-2021

BAŞKENT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı Biyomedikal Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı çerçevesinde Taha Önder KARAKAN tarafından hazırlanan bu çalışma, aşağıdaki jüri tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 11/01/2021

Tez Adı: Yoğun Ortam Plazma Yöntemi ile Sıvı Fazda Karbon Bazlı Metal Nanopartikül Üretimi

Tez Jüri Üyeleri (Unvanı, Adı- Soyadı, Kurumu)

İmza

Doç. Dr. Cevat Erişken, Nazarbayev Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Dilek Çökeliler Serdaroğlu, Başkent Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Sıtkı Çağdaş İnam, Başkent Üniversitesi

.....

ONAY

Prof. Dr. Faruk Elaldı
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Tarih:/...../.....

BAŞKENT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 29 / 01 / 2021

Öğrencinin Adı, Soyadı: Taha Önder KARAKAN

Öğrencinin Numarası: 21720465

Anabilim Dalı: Biyomedikal Mühendisliği

Programı: Biyomedikal Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans

Danışmanın Unvanı/Adı, Soyadı: Prof. Dr. Öğr. Üyesi Dilek ÇÖKELİLER SERDAROĞLU

Tez Başlığı: Yoğun Ortam Plazma Yöntemi ile Sıvı Fazda Karbon Bazlı Metal Nanopartikül Üretimi

Yukarıda başlığı belirtilen Yüksek Lisans tez çalışmamın; Giriş, Ana Bölümler ve Sonuç Bölümünden oluşan, toplam 68 sayfalık kısmına ilişkin, 29/01/2021 tarihinde tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %15'tir.

Uygulanan filtrelemeler:

1. Kaynakça hariç
2. Alıntılar hariç
3. Beş(5) kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

“Başkent Üniversitesi Enstitüleri Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Usul ve Esaslarını” inceledim ve bu uygulama esaslarında belirtilen azami benzerlik oranlarına tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.”

Öğrenci İmzası:

ONAY
25 / 01 / 2021
Prof. Dr. Dilek Çökeliler Serdaroğlu

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans boyunca yaptığım tüm çalışmalarda beni destekleyen, akademik bilgi ve tecrübeleriyle bana her zaman ı ışık tutan değerli tez danışmanım Prof. Dr. Dilek Çökeliler Serdaroğlu'na saygı ve şükranlarımı sunarım.

Akademik bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren çözüme ulaşmamda her daim yardımcı olan Prof Dr. Cengiz Koçum'a şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecimin bir kısmında beraber çalıştığımız Utku Güçlü'ye, neredeyse bütün tez süreci boyunca bilgi alışverişinde bulunup, tartışarak ve fikirleri fiiliyata dökerek sonuca ulaşmama yardımcı olan ve beraber çalışmaktan çok keyif aldığım Ayberk Kaya ve İklim Demirkaynak'a sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Manevi olarak beni sürekli destekleyerek enerji veren, motivasyonumun daha da yükselmesini sağlayan, sevgili eşim Gamze Karakan'a teşekkürlerimi sunarım.

Akademik tecrübesini, birikimini benimle paylaşarak bana katkı sağlayan tez raporumu bitirmeme yardımcı olan kardeşim Çağatay Karakan'a teşekkürlerimi sunarım.

Doğduğum günden bu zamana maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen her seferinde beni anlayışla karşılayarak yardımcı olan annem Ayşe Karakan, babam Mehmet Karakan'a ve kardeşim Alican Karakan'a derin sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Taha Önder KARAKAN

YOĞUN ORTAM PLAZMA YÖNTEMİ İLE SIVI FAZDA KARBON BAZLI METAL NANOPARTİKÜL ÜRETİMİ

Başkent Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

2021

Nanopartiküller, birçok atom ya da molekülden oluşan gruplardır. Çeşitli boyutlarda ve şekillerde olabilirler. Metalik nanopartiküller yapısında metal element ya da bileşik bulunan genel olarak çapları 1 ve 100 nm arasında olan yapılardır.

Nanopartiküllerin boyutları çok küçük olduğundan, malzemelerin hacimsel yapılarına kıyasla dikkate değer ve uygun koşulların sağlanmasıyla birlikte üstün özellikler göstermektedirler. Nano boyutlu metal partikülleri, ileri teknoloji malzemelerin vazgeçilmez hammaddeleri olup, uygulama alanları çok değişik sektörlerde yayılmış durumdadır.

Bu çalışmada, biyomedikal sektöründe sıklıkla tercih edilen nanoyapılı karbon bazlı altın partiküllerin sentezi amaçlanmıştır. Daha önce karbon nanopartikül üretimi için kullanılmış olan yoğun ortam plazma sisteminin farklı elektrot tasarımları ve farklı elektrot malzemeleriyle karbon bazlı nanopartikül üretimi için ilk defa kullanılmış olması bu çalışmayı özgün kılmaktadır.

Nanopartikül üretimi için kullanılan sistem, kontrol ünitesi, güç ünitesi, indüksiyon bobin ünitesi ve elektrotlardan oluşmaktadır. Kontrol ünitesi, belirli darbe sinyali ve rezonans etkisi sağlamak için kullanılmıştır. Güç ünitesi ise, kontrol ünitesinden gelen 15 Volt ile mosfetlerin tetiklenmesini sağlamıştır. İndüksiyon bobinine ulaşan düşük voltaj, bobinler yardımıyla yükseltilerek elektrotlara aktarılmış ve reaktörde bulunan benzen-argon çözeltisi içerisinde elektrotlar yardımıyla ark oluşumu sağlanmıştır ve böylece nanopartiküller oluşturulmuştur.

Sentez sonrasında nano yapılar için boyutsal, morfolojik, kimyasal ve iç yapı karakterizasyon değerlendirmeleri yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskopunda nanopartiküllerin genel olarak 20-40 nanometre çapında olduğu görülmüştür. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi ve x-ışını fotoelektron spektroskopisi sonuçlarında sırasıyla %0.1 ve %0.01 oranlarında altın

bulunmuştur. Ayrıca X-ışını difraksiyonu ile yapılan iç yapı kristalografi analizlerinde, x-ışını kırınım tepeleri altın varlığını kanıtlayıcı niteliktedir.

Bu çalışmada elde edilen bulgular, yoğun ortam plazma sistemiyle metalik yapıda nanopartiküllerin sentezlenmesi açısından umut verici olarak görülmüş olup sistemin geliştirilmesiyle birlikte verimin de iyileştirilebileceği değerlendirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Metalik Nanopartikül, Yoğun Ortam Plazma Yöntemi, Karbon Bazlı Nanopartikül Üretimi, Nanoteknoloji



ABSTRACT

Taha Önder KARAKAN

CARBON BASED METALLIC NANOPARTICLE PRODUCTION IN LIQUID PHASE BY DENSE MEDIUM PLASMA

Baskent University Institute of Science and Engineering

Department of Biomedical Engineering

2021

Nanoparticles are groups of many atoms or molecules. They can be of various sizes and shapes. Metallic nanoparticles are structures with metal elements or compounds in their structure, generally between 1 and 100 nm in diameter.

Since the dimensions of the nanoparticles are very small, they show outstanding properties compared to the volumetric structure of the materials, together with the provision of suitable conditions. Nano-sized metal particles are indispensable raw materials of advanced technology materials and their application areas are spread over many different sectors.

In this study, it is aimed to synthesize nanostructured carbon-based gold particles, which are frequently preferred in the biomedical industry. The fact that the dense medium plasma system, which was previously used for the production of carbon nanoparticles, was used for the first time for carbon-based nanoparticle production with different electrode designs and different electrode materials makes this study unique.

The system used for nanoparticle production consists of a control unit, power unit, induction coil unit and electrodes. The control unit has been used to provide specific pulse signal and resonance effect. The power unit, on the other hand, triggered the MOSFETs with 15 volt coming from the control unit. The low voltage reaching the induction coil was increased with the help of coils and transferred to the electrodes and arc formation was provided with the help of electrodes in the benzene-argon solution in the reactor and thus nanoparticles were formed.

Dimensional, morphological, chemical and internal structure characterization evaluations were made for nanostructures after synthesis. It was observed that nanoparticles were generally 20-40 nanometers in diameter in scanning electron microscopy. In the energy dispersive x-ray spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy results, gold was found at 0.1% and 0.01%,

respectively. In addition, X-ray diffraction peaks prove the presence of gold in internal structure crystallography analyzes performed by X-ray diffraction.

The findings obtained in this study were seen as promising in terms of synthesizing metallic nanoparticles with the dense environment plasma system, and it was evaluated that the efficiency could be improved with the development of the system.

KEYWORDS: Metallic Nanoparticle, Dense Medium Plasma Method, Carbon-Based Nanoparticle Production, Nanotechnology



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1. Nanoteknoloji ve Önemi	3
2.2. Metal Nanopartiküller.....	4
2.2.1.Metal nanopartikül tanımı.....	4
2.2.2.Metal nanopartiküllerin temel özellikleri	5
2.2.3.Metal nanopartiküllerin yapısal sınıflandırılması	6
2.2.4.Metal nanopartikül çeşitleri	7
2.2.4.1. Altın nanopartiküller	7
2.2.4.2. Gümüş nanopartiküller.....	7
2.2.4.3. Bakır nanopartiküller	7
2.2.4.4. Manyetik nanopartiküller	8
2.3. Nanopartikül Üretim Yöntemleri	8
2.3.1.Aşağıdan yukarı yaklaşımı	11
2.3.1.1. Ortak çöktürme	11
2.3.1.2. Mikroemülsiyon	12

2.3.1.3. Hidrotermel sentez	12
2.3.1.4. Termal bozunma ve sıcaklık yardımıyla yapılan diğer sentezleme yöntemleri	12
2.3.1.5. Elektrokimyasal yöntemler	15
2.3.1.6. Sol-Jel yöntemi	16
2.3.1.7. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi.....	16
2.3.1.8. Atom tabaka çökmesi yöntemi	17
2.3.1.9. Ultrasonik sprey piroliz yöntemi	17
2.3.1.10. Lazer ablasyon yöntemi	18
2.3.2. Yukarıdan aşağı yaklaşımı	19
2.3.2.1. Mekanik aşındırma yöntemi	19
2.3.2.2. Elektro patlama yöntemi.....	20
2.3.2.3. Dağlama yöntemi.....	20
2.3.2.4. Isıl yöntem	20
2.3.2.5. Dönen soğuk yüzeyde katılaştırma yöntemi.....	20
2.3.2.6. Gaz atomizörü yöntemi	21
2.3.2.7. Yüksek enerji yöntemi	21
2.3.2.8. Litografi, aşırı ultraviyole yöntemi.....	21
2.3.2.9. Yumuşak litografi (desenleme) yöntemi	21
2.3.2.10. Diğer elektromanyetik ışınlama yöntemleri	22
2.3.3. Biyosentezleme yöntemi	22
2.3.3.1. Metalik nanopartikül yeşil sentezi	22
2.4. Metalik Nanopartikül Sentezindeki Amaçlar ve Problemler	24
2.5. Nanomalzeme Karakterizasyon Yöntemleri.....	24
2.5.1. Taramalı elektron mikroskopu- enerji dağılımı x-ışını spektroskopisi.....	24
2.5.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi.....	26

2.5.3.X- ışını difraksiyonu.....	27
2.6. Metalik Nanopartiküllerin Biyomedikal Alanında Kullanımları	28
2.7. Yoğun Ortam Plazma Sistemi ve Tasarımı	30
3. YAPILAN ÇALIŞMALAR	34
3.1. Ön Prototiplerin Donanımsal Niteliklerinin Ortaya Konması	34
3.1.1.Prototip 1 yoğun ortam plazma cihazı donanımsal iyileştirmeler.....	35
3.1.2.Prototip 2 yoğun ortam plazma cihazı donanımsal iyileştirmeler.....	36
3.2. Elektrot Tasarımları.....	39
3.2.1.Tasarım A: İç içe disk tipi elektrotlar	39
3.2.2.Tasarım B: Kare şeklinde plakalı elektrot tipi	39
3.2.3.Tasarım C: Plakalı ve altın elektrot	40
3.3. Üretim Aşamaları	40
3.4. Tasarımlar ile Yapılan Sentezlerden Oluşturulan Ürünler	42
3.4.1.Tasarım A ve B ile oluşturulan ürünler	42
3.4.2.Tasarım C ile oluşturulan ürünler	43
3.5. Yapılan Nanopartikül Üretimlerinin Kullanılan Parametreler ile Gösterimi	43
3.6. Tekrarlanabilirlik Çalışması için Yapılan Üretimler.....	49
3.7. Üretim Sonrası Analiz İçin Yapılan Hazırlıklar	49
3.7.1.Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi analiz hazırlıkları.....	49
3.7.2.X-ışını fotoelektron spektroskopisi analiz hazırlıkları	51
3.7.3.X-ışını difraksiyon analizi hazırlıkları	51
4. NANOPARTİKÜL KARAKTERİZASYON SONUÇLARI	52
4.1. Nanopartiküllerin Boyutsal Değerlendirmesi.....	53
4.1.1.Elektrot malzeme farklılıklarının nanopartikül boyutuna etkisi	54
4.1.2. Elektrot tasarım farklılıklarının nanopartikül boyutuna etkisi	55

4.1.3. Elektrotlar arası mesafe farkının nanopartikül boyutuna etkisi.....	57
4.1.4. Benzen miktar farkının nanopartikül boyutuna etkisi	59
4.1.5. Kurutma farkının nanopartikül boyutuna etkisi	60
4.2. Nanopartiküllerin Kimyasal Değerlendirmesi	61
4.2.1.Elektrot malzeme farklarının kimyasal karşılaştırması	61
4.2.2.Benzen miktar farkının kimyasal karşılaştırması.....	63
4.3. Tekrarlanabilirlik Çalışmaları.....	65
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	67
6. KAYNAKLAR.....	69

TABLolar LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Nanopartikül üretim yöntemlerinin sınıflandırılması.....	10
Tablo 2.2. Nanopartikül tipi ve sentezleme yöntemi	11
Tablo 2.3. Aşağıdan yukarı yaklaşımı sentezleme yöntemi özellikleri	15
Tablo 2.4. Metalik nanopartiküller ve kullanım alanları	28
Tablo 3.1. Üretimlerin parametreler ile ifadesi	44
Tablo 4.1. Üretimlerin parametre değişimlerine göre karşılaştırma tablosu	53
Tablo 4.2. Demir elektrot ve altın kaplı elektrotla üretilen nanopartiküllerin EDX analizi	62
Tablo 4.3. Demir elektrot ve altın kaplı elektrotla üretilen nanopartiküllerin XPS analizi	63
Tablo 4.4. Farklı benzen miktarları ile üretilen nanopartiküllerin XPS analizi	64
Tablo 4.5. Altın ve karbon nanoparçacıkların karakteristik X-ışını kırınım pikleri	65

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Nanoteknoloji kullanım alanları.....	3
Şekil 2.2. Manyetik nanopartikül taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	4
Şekil 2.3. Nanopartiküllerin görüntüleri	8
Şekil 2.4. Nanopartikül ve çözelti görüntüsü	9
Şekil 2.5. Nanopartikül üretim yöntemleri.....	9
Şekil 2.6. Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi.....	13
Şekil 2.7. Hidrojen redüksiyon yöntemi	13
Şekil 2.8. Kimyasal buhar çöktürme yöntemi	14
Şekil 2.9. Alev sentezi yöntemi	14
Şekil 2.10. Elektrokimyasal sentez oluşumu	15
Şekil 2.11. Sol-Jel metodu	16
Şekil 2.12. Atom tabaka çökmesi yöntemi	17
Şekil 2.13. Ultrasonik sprey piroliz	17
Şekil 2.14. Ultrasonik atomzer ile aerosol oluşumu	18
Şekil 2.15. Lazer ablasyon yöntemi	18
Şekil 2.16. Mekanik aşındırma yöntemi	19
Şekil 2.17. Yeşil sentez yöntemleri	23
Şekil 2.18. SEM yapısı	25
Şekil 2.19. Enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi cihazının ana bölümleri	25
Şekil 2.20. Yeşil yöntem ile sentezlenmiş AgNp' lere ait EDX spektrumu	26
Şekil 2.21. XPS çalışma prensibi.....	26
Şekil 2.22. Karbon için X-ışını kırınım deseni.....	27
Şekil 2.23. Altın için X-ışını kırınım deseni	28
Şekil 2.24. Aynı frekansa fakat farklı darbe genişliklerine sahip sürüş sinyallerine örnek	32
Şekil 2.25. Kontrol devresi.....	32
Şekil 2.26. Güç bölümünün tam köprü anahtarlama devresi	33
Şekil 3.1. a) Prototip 1, b) Prototip 2 yoğun ortam plazma cihazı	34
Şekil 3.2. Yoğun ortam plazma sistemi devre diyagramı	35

Şekil 3.3. a) İndüksiyon bobinlerinin demontajı, b) Devre kafeslerinin demontajı	35
Şekil 3.4. Amper üreteç çıkış akımı.....	36
Şekil 3.5. Ampermetre sistemi ve tasarımı	37
Şekil 3.6. a) Mosfet çıkışına bağlanmış osilatör görüntüsü (%50 görev döngüsü), b) Osiloskop problemlerinin bağlantısı	37
Şekil 3.7. a) DC güç kaynağındaki voltaj değeri, b) DC güç kaynağından çekilen akım değeri	38
Şekil 3.8. Argon tüpü ve regülatör.....	38
Şekil 3.9. Rotametre.....	38
Şekil 3.10. Tasarım A: İç içe disk tipi elektrot.....	39
Şekil 3.11. Tasarım B kare şeklinde plakalı elektrot tipi	39
Şekil 3.12. Tasarım C plakalı ve altın elektrot tipi	40
Şekil 3.13. a) Yalıtım seramiği ve elektrot, b) Elektrot bakımı	42
Şekil 3.14. Tasarım A ve B ile oluşturulan nanopartiküller	42
Şekil 3.15. Tasarım C ile oluşturulan nanopartiküller	43
Şekil 3.16. Üretim sonrası reaktör tabanında oluşan kaplama	43
Şekil 3.17. Ultrasonik banyo	49
Şekil 3.18. a) Örneklerin hazırlanması, b) SEM ve EDX için hazırlanan örnekler.....	50
Şekil 3.19. Kaplama cihazı.....	50
Şekil 3.20. SEM, EDX sistemi	51
Şekil 3.21. XPS analiz numuneleri	51
Şekil 4.1. Çap ölçüm örneği	54
Şekil 4.2. a) Tasarım B plakalı demir elektrot nanopartikül SEM görüntüleri, b) Tasarım C plakalı altın elektrot nanopartikül SEM görüntüleri	55
Şekil 4.3. a) Tasarım B, b) Tasarım C nanopartikül boyut histogram grafikleri.....	55
Şekil 4.4. a) Tasarım A: iç içe disk tipi elektrot nanopartikül SEM görüntüleri, b) Tasarım B: plakalı demir elektrot nanopartikül SEM görüntüleri.....	56
Şekil 4.5. a) Tasarım A, b) Tasarım B nanopartikül boyut histogram grafikleri	56
Şekil 4.6. Tasarım A düşük güçte a) 1 mm, b) 2 mm, c) 3 mm elektrot mesafeli nanopartikül SEM görüntüleri	57
Şekil 4.7. Düşük güçte a) 1 mm, b) 2 mm, c) 3 mm elektrot mesafeli nanopartikül boyut histogram grafikleri.....	57
Şekil 4.8. Yüksek güçte a) 3 mm, b) 4 mm elektrot mesafeli nanopartikül SEM görüntüleri ...	58

Şekil 4.9. Yüksek güçte a) 3 mm, b) 4 mm elektrot mesafeli nanopartikül boyut histogram grafikleri	58
Şekil 4.10. a) 15 ml, b) 30 ml benzen miktarlı nanopartikül SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.11. a) 15 ml, b) 30 ml benzen miktarlı nanopartikül boyut histogram grafikleri	59
Şekil 4.12. a) Etüv, b) Manyetik karıştırıcı, c) Oda sıcaklığı ile kurutulan nanopartikül SEM görüntüleri	60
Şekil 4.13. a) Oda sıcaklığı, b) Vorteks ile kurutulan nanopartikül SEM görüntüleri	61
Şekil 4.14. a) Tekrarlanabilirlik 1, b) Tekrarlanabilirlik 2 XRD grafiği	65
Şekil 4.15. Üretime ait XRD profili kırınım piklerinin karbon ve altın için indislemeleri	66

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	Amper
Ag	Gümüş
Al	Aliminyum
Ar	Argon
Au	Altın
AuNP	Altın Nanopartikül
Ca	Kalsiyum
Cu	Bakır
Co	Kobalt
DC	Doğru Akım
dk	Dakika
ev	Elektrovolt
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
XPS	X ışını Fotoelektron Spektroskopisi
FCC	Yüzey Merkezli Kübik
Fe	Demir
kHz	Kilo Heartz
L	Litre
I	Akım
MHz	Mega heartz
Mg	Magnezyum
ml	Mililitre
Mm	Milimetre
Mnp	Manyetik Nanopartikül
N	Azot
Na	Sodyum
Np	Nanopartikül
nm	Nanometre
O	Oksijen
R	Direnç
rpm	Dönüş Hızı Birimi
Si	Silisyum
sn	Saniye
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UNAM	Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi
W	Watt
V	Volt

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Nanopartiküller, birçok atom ya da molekülden oluşan gruplardır. Yeni fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip yapıların elde edilmesine imkan sağlaması açısından önemlidir. Partiküller kritik uzunluk olan 100 nm'nin altına indiğinde, geleneksel teori ve modellerle açıklanması zordur. Nanoteknoloji bu noktada devreye girmektedir. Daha sağlam, daha dayanıklı, daha uzun ömürlü, daha ucuz, daha hafif ve daha küçük cihazlar geliştirme isteği, birçok iş kolunda gözlenen eğilimlerdir. Minyatürizasyon olarak da açıklanabilecek bu durum, birçok mühendislik çalışmasının temelini oluşturmaktadır.

Metal esaslı nanoparçacıkların uygulaması dışılıkte (dolgu materyali vb.), ilaç taşıma sistemlerinde (ilacın farklı şekilleri: hap, jel, kapsül, tablet), gen terapisinde, görüntülemeye ve çeşitli medikal alanlarda kullanılır. Sağlık sektörü dışında gıda raf ömrü uzatma, gıda paketlenme ve kozmetik endüstrisinde de kullanılmaktadır [1][2].

Ayrıca metal nanopartiküller, çok küçük tümörlerin yüksek kontrastlı görüntülerini elde etme imkanı sağlar. İlaçlar, nanoparçacıklarla kaplanıp hap haline getirilir, tümör çevresindeki asidik ortamda bu nanoparçacıklar degrade olarak parçalanır ve ilaç dış ortama salınır bu sayede kanser kök hücrelerinin öldürülmesi sağlanır [1][2].

Nanopartikül üretimlerinde birçok yaklaşım mevcuttur. Bunlar genel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üçe ayrılmaktadır. Kullanılan fiziksel nanopartikül sentezleme sistemleri genel olarak pahalı, büyük ve kullanım açısından teferruatlı sistemlerdir. Ayrıca üretim esnasında oluşabilecek zararlı maddeler ve kimyasallar kullanıcıya direk olarak etki edebilmektedir. Günümüzde sentezlenen bu nanopartiküllerin üretildiği sistemlerin de piyasada oluşan arz ve taleple orantılı olarak daha küçük, basit, pratik, az sarfa ihtiyaç duyan ve sentezleme hızı yüksek olması beklenmektedir [1][2].

Çalışmasını yürüttüğümüz projede, şimdiye kadar karbon nanopartikül üretimi için kullanılmış olan yoğun ortam plazma sisteminde ilk kez farklı elektrot tasarımları ve farklı elektrot malzemeleriyle karbon bazlı altın nanopartiküller üretilmiş ve bu yapılarda farklı karakterizasyon yöntemleriyle (Taramalı Elektron Mikroskobu, Enerji Dağılımı X-ışını Spektroskopisi, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi ve X-ışını difraksiyonu) metalik özellik araştırılmıştır.

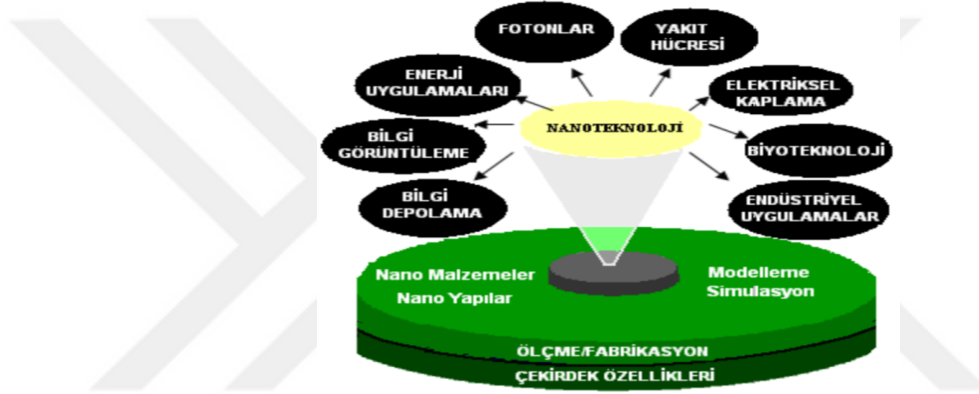
Bu yöntem, sistemi kurduktan sonra kolay, uygulanabilir ve son derece hızlı bir metod olarak görülmektedir. Cihaz kullanıcısı açısından da kullanımı kolay ve pratiktir. Sarf olarak sadece sıvı halde benzen ve argon gazı kullanılmaktadır. Bu yüzden fazla sarfa ve kimyasala gerek yoktur. Ayrıca sentez için kullanılan yöntemde var olan bir takım parametrelerin (güç, elektrot arası mesafe, elektrot tasarımı, elektrot malzemesi ve kurutma) değişimi ile nanoparitiküllerin boyutsal, yapısal ve morfolojik değişimleri incelenmiştir.



2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Nanoteknoloji ve Önemi

Nanoteknoloji'nin tanımı: “Nano” kavramı, bir şeyin bir milyarda biri anlamına gelir. “Nanoteknoloji”, “nanobilim” gibi başında “nano” ön eki bulunan terimler, “nanometre” teriminden gelmektedir. Temel olarak nanometre, diğer ölçüm skalaları gibi bir ölçüm skalasıdır. Bir metrede 1.000.000.000 nanometre vardır, yani bir nanometre, bir metreden bir milyar kere küçüktür. Şekil 2.1.’de nanoteknolojinin kullanım alanları mevcuttur.



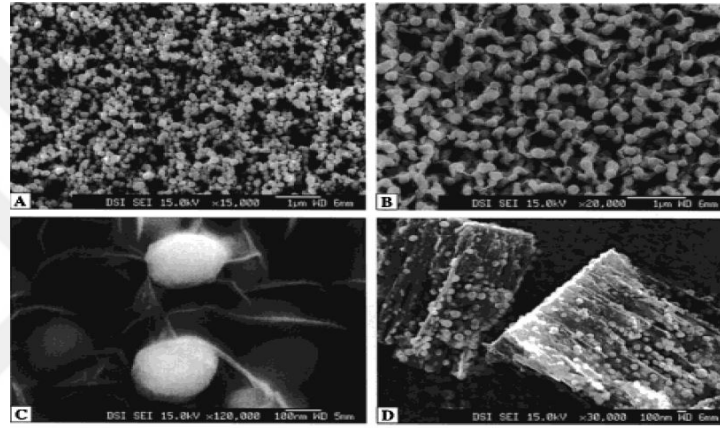
Şekil 2.1. Nanoteknoloji kullanım alanları [2]

Nanoteknoloji, nanobilimin geliştirdiklerinin gerçek hayattaki uygulamalarıyla ilgilidir. Nanoteknolojinin etkisi o kadar yaygındır ki, fazlasıyla kesin bir tanımlama yapılamamış, asıl kapsamı gerçekçi olmayan bir şekilde resmedilmiştir. Bu nedenle, İngiltere Ticaret ve Endüstri Bakanlığı (DTI) gibi bazı kurumlar, bu yeni alanı basitçe “nanoteknoloji bir şeyleri oluşturma”nın yeni yollarıyla ilgilidir” şeklinde tanımlamaktadır. Nanoteknoloji, daha çok fonksiyonelliği ve işlevi olan, daha az ham madde, sarf ve daha az enerji tüketen, daha küçük, daha ucuz, daha hafif ve daha hızlı cihazların ve malzemelerin üretiminin önünü açmaktadır [3].

Nanoteknolojinin amaçları;

1. Nanometre boyutundaki yapıların analizi,
2. Nanometre ölçekli yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
3. Alışıldan farklı ve gelişmiş malzeme özellikleri, üretim süreçlerinin elde edilmesi,
4. Daha dayanıklı, daha hafif, daha hızlı yapılar,
5. Daha az malzeme, hammadde ve enerji kullanımı [3]

Nanopartikül tanımı: Nanopartiküller üç boyutludurlar ve 1 ile 100 nanometre arasında değişen uzunluğa sahiptirler. Nanopartikülleri normal boyutlu materyallerden ayıran sadece boyutlarının özel önemi değildir. Bu yapılar kimyasal re-aktiviteleri, enerji emilimleri ve biyolojik mobiliteleri açısından da büyük materyallerden farklı bir yapı ortaya koyarlar. Son yıllarda nano materyaller modern tıpta yer almaya başlamıştır. Medikal görüntülemelerde kontrast ajanı olarak kullanılmasından, spesifik hücrelere, gen transferine kadar birçok alanda kullanımı söz konusudur [3] [4]. Şekil 2.2’de nanopartikül görüntüleri mevcuttur.



Şekil 2.2. Manyetik nanopartikül taramalı elektron mikroskobu görüntüleri [5]

Nanopartiküllerin özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

- ✓ (1-100 nm) tane boyutu,
- ✓ Oldukça büyük yüzey alanı,
- ✓ Elektrik, optik, manyetik ve mekanik özellikler,
- ✓ Yapısal ve yapısal olmayan uygulama alanları,
- ✓ Kimyasal olarak oldukça aktif malzemeler [2]

2.2.Metal Nanopartiküller

2.2.1. Metal nanopartikül tanımı

Metal nanopartikül terimi, 1-100 nm boyut aralığında boyutlara (uzunluk, genişlik veya kalınlık) sahip nano boyutlu metalleri tanımlamak için kullanılır [6]. Metal kümeler, tek tip metalik element veya birden fazla metalik elementlerden oluşur [7].

Çözeltideki metalik nanopartiküllerin varlığı ilk olarak 1857'de Faraday tarafından kabul edildi ve renklerinin nicel bir açıklaması 1908'de Mie tarafından verildi [6]. Günümüzde bu nano malzemeler, antikorlar, ligandlar ve ilaçlarla bağlanmalarına izin veren çeşitli kimyasal fonksiyonel gruplar ile hazırlanıp modifiye edilebilir. Metalik nanopartiküller, terapötik alanda, biyoteknolojide, gen ve ilaç iletimi için geniş bir uygulama alanı sağlar [8].

2.2.2. Metal nanopartiküllerin temel özellikleri

Metal nanopartiküller özellikleri bakımından, yüzey atomu, kuantum noktası ve manyetizma açısından benzersizlik özellikleri bulunmaktadır. Nanopartiküllerin en önemli özelliği, diğer partiküllerle kolayca etkileşime girmelerini sağlayan yüzey alanı ve hacim oranıdır [8]. Nanopartiküllerde, yüksek yüzey alanı / hacim oranı difüzyonu daha hızlı hale getirir [8]. Bu özellik sağlıklı hücreleri rahatsız etmeden ve zehirlemeden enfekte olmuş hücreleri ve dokuları doğrudan tedavi eder. Gümüş (Ag) ve Altın (Au) nanopartiküller bakterilerin büyümesini engellemede etkilidir [8]. Metal Nanopartiküller genel olarak aşağıdaki özelliklere sahiptir [7]:

- ✓ Yığın eşdeğerlerine kıyasla geniş yüzey alanı-hacim oranı,
- ✓ Yüksek yüzey enerjileri (yüksek reaktiviteye sahip olma),
- ✓ Plazmon uyarımı,
- ✓ Kuantum hapsi

Metalik nanopartiküllerin avantajları:

- Rayleigh saçılmasını geliştirir,
- Yüzey geliştirilmiş Raman saçılımı,
- Güçlü plazma emilimi,
- Biyolojik sistem görüntüleme,
- Metalik nano ölçekli substrat üzerindeki kimyasal bilgileri belirleme [8].

Metalik nanopartiküllerin dezavantajları:

- a) Parçacık kararsızlığı: Nanomalzemeler termodinamik olarak kararsız oldukları için dönüşüme uğrayabilirler. Bu kalitenin düşmesine ve yapıyı korumayı zorlaştırır.

- b) Kirlilik: Nanopartikülleri, nitrürleri, oksitleri sentezlerken, saf olmayan ortamdan oluşum kötüleşebilir. Nanopartiküller oldukça reaktif olduklarından, yüksek kirlilik olasılığı da olabilir. Çözelti formunda nanopartiküller, kapsülleme şeklinde sentezlenmelidir. Bu nedenle, nanopartiküllerdeki safsızlığın üstesinden gelmek bir zorluk haline geliyor.
- c) Biyolojik olarak zararlı: Nanomalzemelerin toksik, kanserojen olduğu ve hücre dermisine şeffaf hale geldiklerinde tahrişe neden oldukları bildirilmiştir.
- d) Patlama: Ekzotermik yanma, ince metal parçacıkları güçlü patlayıcı görevi gördüğü için patlamaya neden olabilir.
- e) Sentezlemede zorluk: Nanopartikülleri sentezlerken, kapsüllenmelidir, çünkü nanopartikül boyutunu çözelti formunda tutmak son derece zordur [8].

2.2.3.Metal nanopartiküllerin yapısal sınıflandırılması

Nanopartiküller boyutlarına göre nanometrik (ultra dağınmık, 1 ila 30-50 nm boyutlarında), yüksek oranda dağılmış (20-50 ila 100-500 nm boyutlarında) ve mikrometrik parçacıklar (100-500 ila 1000 nm boyutlarında) olarak sınıflandırılabilir [8].

Nanometrik partikül grubu, uygun şekilde kümeler ve nanopartiküller halinde farklılaştırılabilir. Küme, 10²-10⁴ atomdan oluşan 1-10 nm arasında değişen boyutlarda düzenli parçacık yapısına sahiptir. Nanopartikül, düzensiz partikül şekli ile 10 ila 50 nm partikül boyutuna sahiptir ve çoğu durumda 10⁵-10⁶ atom içerir.

Ancak nanometre boyutuna göre ultraküçük partiküller 1-9 nm boyut aralığında olmalıdır. Nanokristaller (boyutları 2-5 ila 50 nm arasında değişen metal nanopartiküller olarak adlandırılır) ve koloidal kristalitler gibi diğer nanopartikül terminolojisi de sıklıkla kullanılır [7].

Metal kümeler, tek tip metalik eleman veya birden fazla metalik elemanlardan oluşur ve metaller arası veya (nanoalaşım) kümelerin alt sınıfına gruplanır. Nanometreden mikron boyutlarına kadar değişen daha büyük küme rejimindeki metal parçacıklar metal kolloidler olarak bilinirler. Metal partiküller sıvı içinde dispersiyon ortamı olarak dağıtılırsa, sistem sol veya metal sol olarak bilinir.

Diğer bazı terimlerde nano boyutlu parçacıklara ve nano kolloid, nanokristal, nano çubuk, nano tüp, nano tel gibi kümelenme şekline atıfta bulunulmuştur. Parçacıklar boncuklar

veya çubuklar gibi düzenlenmişse, genellikle nano çubuk olarak adlandırılırlar. Nano çubuk parçacıkları toplandığında (artık ayrılmış parçacıklar olarak değil) ve daha uzun bir tel benzeri düzenleme oluşturduğunda genellikle nano-tel olarak adlandırılır [7].

2.2.4.Metal nanopartikül çeşitleri

2.2.4.1. Altın nanopartiküller

Altın nanopartiküller, toksik ve zehirli olmaması, yüzey özelliklerinin modifikasyona uygun olması, birçok biyomolekül ve ajanla kararlı bir şekilde bağ kurabilmesi, düşük Ph'lı yani asidik ortamdan kolay etkilenmemesi, görünür ve yakın kızılötesi bölgelerde güçlü ışık absorpsiyonu ve saçılımı yapması, optik enerjiyi ısıya çevirmesi vb. birçok özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir [9].

2.2.4.2. Gümüş nanopartiküller

Etkin ve geniş spektrumlu anti-bakteriyel hareketlilikleri nedeniyle istenmeyen mikroorganizmaları yok etmek ve kontaminasyonu (bulaşmayı) önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Gümüşün anti-bakteriyel etkisi; hava veya su ortamında iyonlaşan Ag^+ iyonunun bakteri hücrelerinin yapısındaki tiyol, karboksil, amin, fosfat, indol, imidazol, hidroksil gruplarıyla etkileşmesi ve hücrenin yapısını bozup aktivitesini yitirmesi sayesinde oluşur. Gümüş nanopartiküller, anti-bakteriyel uygulamalarının yanı sıra biyosensör uygulamalarında da sıklıkla tercih edilmektedir [10].

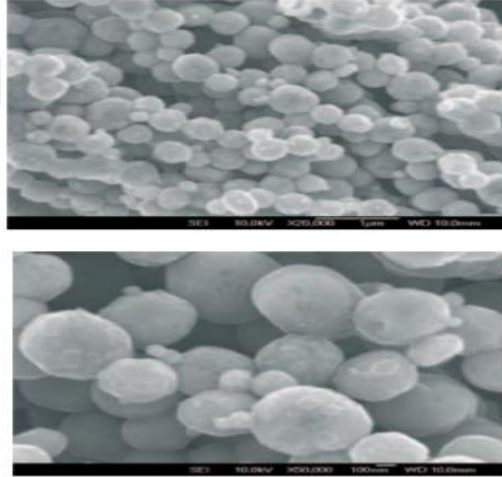
2.2.4.3. Bakır nanopartiküller

Bakır son dönemde nanopartikül olarak kullanılan önemli metallerden biridir. Ayrıca soy metallerle de kıyaslandığında ucuz olması, kolay bulunabilir olması ve kullanım alanlarının geniş olması gibi avantajlarından ötürü bakır nanopartikülleri daha cazip hale gelmektedir. Bakır nanopartiküllerinin en önemli faaliyet sahalarının katalizör uygulamaları olduğu belirtilmektedir. Bakır nanopartiküller katalizör olarak kimyasal reaksiyonlarda kullanıldığında büyük boyutlu katalizör malzemelerine göre, daha hızlı ve daha düşük sıcaklıklarda reaksiyonun gerçekleşmesini sağlamaktadır [10].

2.2.4.4. Manyetik nanopartiküller

Manyetik nanopartiküller, manyetik alanlar kullanılarak manipüle edilebilen bir nanopartikül sınıfıdır. Bu tür parçacıklar genellikle iki bileşenden oluşur; manyetik bir malzeme, çoğunlukla demir, nikel, kobalt ve işlevselliğe sahip kimyasal bir bileşendir. Nanoparçacıkların çapı 1 mikrometreden küçük olsa da (tipik olarak 1-100 nanometre), daha büyük mikro boncukların çapı 0.5-500 mikrometredir. Manyetik nanoparçacıklar son zamanlarda yapılan araştırmaların odak noktası olmuştur [11].

Manyetik nanoparçacıklar (MNP'ler) teşhis ve tedavi uygulamaları için büyük umutlar vermiştir. 20 nm'nin altındaki çaplarda, bu MNP'ler genellikle oda sıcaklığında süper paramanyetik bir durumdadır, yani mıknatıslanmaları harici bir manyetik alan ile gerçekleştirilebilir. Küçük boyutlarda olmaları nedeniyle, bu MNP'ler biyomedikal uygulamalar için çok yararlıdır. Dış manyetik alanlara verdikleri yanıtlar biyomoleküllerin etiketlenmesini, immobilizasyonunu ve tespit edilmesini sağlar [12] [11] [13] [14].

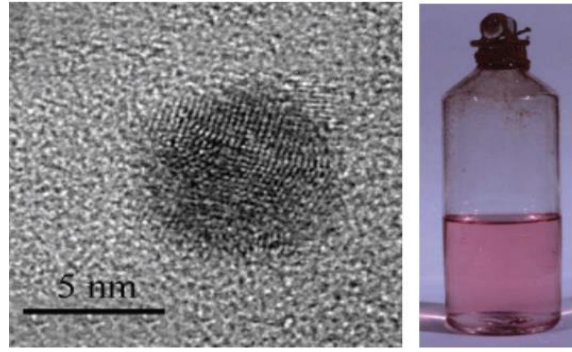


Şekil 2.3. Nanopartiküllerin görüntüleri [15]

Şekil 2.3' de manyetik nanopartiküller ile ilgili görüntü bulunmaktadır. Görüntüler hem yakınlaştırılmış hem de uzaktan alınmıştır. Görüntü gri skalada alınmıştır.

2.3. Nanopartikül Üretim Yöntemleri

İlk olarak Micheal Faraday ışık ve madde üzerine yaptığı çalışmalarda metal nanopartiküllerin varlığını keşfetmiştir. Partiküllerde oluşan çok küçük boyut değişikliğinin renk değişikliklerine sebep olduğunu söylemiştir [16]. Şekil 2.4' de nanopartikül ve çözelti görüntüsü bulunmaktadır.

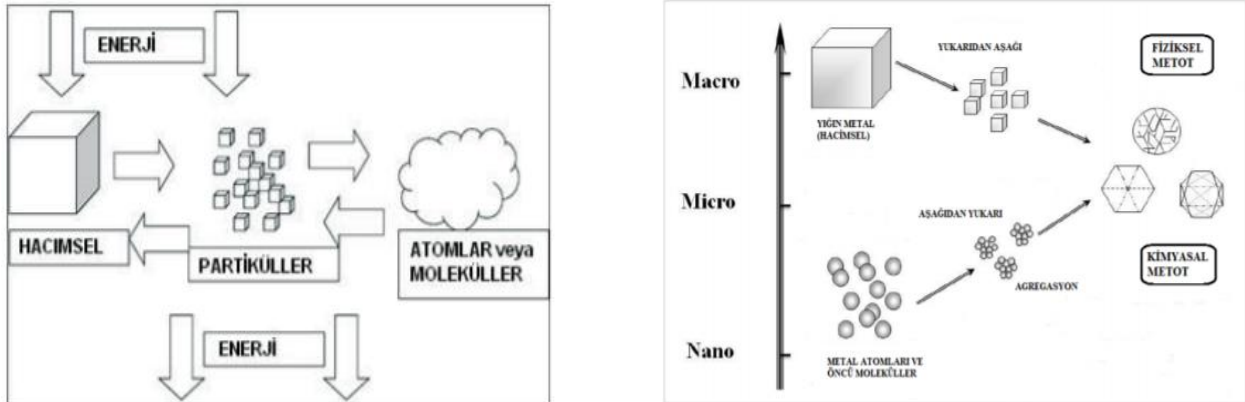


Şekil 2.4. Nanopartikül ve çözelti görüntüsü [17]

Yaklaşık 100 yıl sonra Turkevich, Faraday'ın hazırlık yollarıyla yapılan yakut renkli kolloidlerin 6-2 nm aralığında ortalama boyutlarda altın parçacıkları ürettiğini ortaya çıkarmak için elektron mikroskobu ile incelemeler yapmıştır [16].

Mathew Carey Lea 1880'lerde kolloidal gümüş sentezlemiştir. 20. yüzyıl boyunca fotoğraf filmi endüstrisinde yaygın olarak kullanılmıştır. Bugün hala röntgen filmlerinde kullanılmaktadır [16].

Genel olarak, nanopartikülleri oluşturmak için aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya olmak üzere iki yaklaşım vardır. Mühendisler için daha aşına olan yukarıdan aşağıya yaklaşım, partikül boyutunu mikrona veya nano ölçekli partiküllere düşürme girişimidir. Kimyacıların daha aşına oldukları aşağıdan yukarıya yaklaşımı, uygun deneysel koşullar altında belirli boyutta parçacıklar oluşturmak için çözelti içinde veya hatta gaz fazında toplanan atomlarla başlayan nanoparçacıkların üretilmesidir [7]. Şekil 2.5.' te aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı yöntemleri şematik olarak gösterilmiştir.



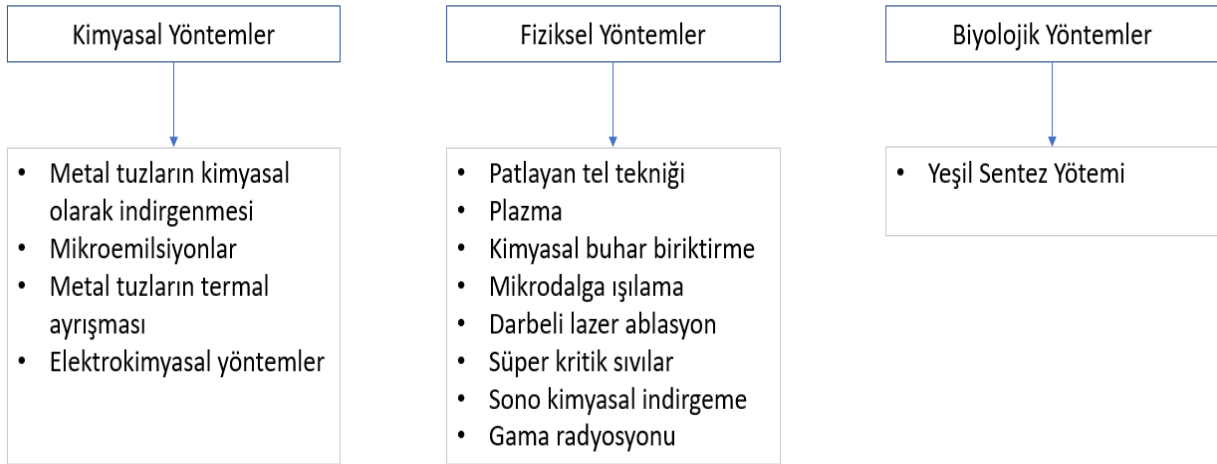
Şekil 2.5. Nanopartikül üretim yöntemleri [18]

Yukarıdan aşağıya yaklaşımına dahil olan yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyuta kadar inecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek en genel örnekler; mekanik öğütme, irritasyon ve aşındırma yöntemi olabilir [18].

Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dahil yöntemler ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapıları kimyasal reaksiyonlar ile büyütürken partikül oluşumunun gerçekleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. İmalat çok daha ucuzdur [18]. Tipik örnekler arasında Kuantum noktası ve koloidal dağılımdan nanopartiküllerin oluşumu yer alır [8].

Genel olarak metalik nanopartikül üretimi üç dala ayrılmıştır. Bunlar Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik yöntemlerdir. Tablo 2.1’ de nanopartikül üretim yöntemlerinin gruplandırılması ifade edilmiştir.

Tablo 2.1. Nanopartikül üretim yöntemlerinin sınıflandırılması



Farklı metalik nanopartiküller için sentezleme yöntemleri Tablo 2.2’ de gösterilmiştir. Ayrıca üretim yöntemine göre nanopartikül boyutunun ortalama değerleri gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Nanopartikül tipi ve sentezleme yöntemi [17]

NP Tipi					Sentezleme Yöntemi	NP boyutu (nm)
Au	Ag	Pd	Pt	Cu		
x					Sol-Jel mikro reaktörler	5-50
x	x	x	x		Fiziksel Buhar Çöktürme (PVD)	2-10
		x	x		Asidik ortamda indirgeme	3-40
x					Çöktürme	2-40
x				x	İrritasyon	3-30
				x	Cu yapılarının pH kontrolü	48-150
x	x	x			Biyosentez	9-25
	x				Nemli kimya	20-60

Tabloda görüldüğü gibi Sol-Jel, PVD, çöktürme, irritasyon ve biyosentez yöntemleri Au nanopartikül üretimleri için yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir.

2.3.1. Aşağıdan yukarı yaklaşımı

2.3.1.1. Ortak çöktürme

Metal nanopartiküllerin çözelti veya süspansiyon karışım içindeki metal tuzunu indirgeyerek sentezi, literatürde açıklanan yaygın yöntemdir. İndirgeme, çözelti içinde veya bir mikroemülsiyon olarak gerçekleştirilebilir. Çözelti içinde, bir metal tuzu, genellikle özel bir ligand, polimer veya yüzey aktif olan bir stabilizatörün varlığında belirli bir indirgeme maddesi ile indirgenir [7].

Uygun oranlarda karıştırılan metal iyonları bazik ortamda güçlü karıştırıcı altında çöktürülür. Bu yöntemle elde edilen parçacıkların boyutları, iyonların oranı, pH, karıştırma hızı, sıcaklık, baz tipi, iyonik şiddet ve ortamın niceliğinden etkilenir. Oda sıcaklığında ya da yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir [19].

2.3.1.2. Mikroemülsiyon

Bu yöntemde; özel ekipmanlara, yüksek sıcaklık ve basınca gerek duyulmamakta, proseste hem tek reaksiyon hem de birden fazla reaksiyon kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca proseste elde edilen taneciklerin şekli, büyüklüğü ve kristal yapısı deneysel parametreler ile rahatlıkla kontrol altında tutulabilmektedir [20]. Mikroemülsiyon sistemlerde; organik faz ortamında, organik faz/su ara yüzeyinin yüzey aktif maddelerle kararlı hale getirilmesiyle oluşan nano boyutta su küreleri bulunur. Su küreleri nano yapıda taneciklerin üretilmesi için gerekli olan mikro reaktörlerdir. Su kürelerinin büyüklüğü ise oluşacak taneciklerin boyutunu etkileyen en önemli parametrelerden biridir [20].

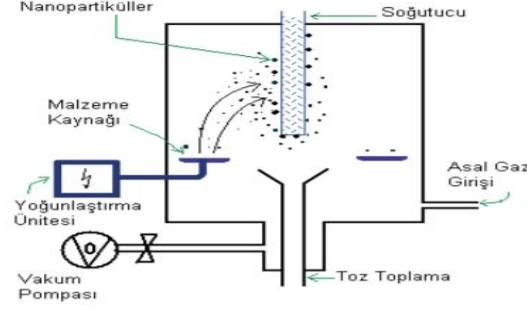
2.3.1.3. Hidrotermal sentez

Hidrotermal tekniklerde; reaksiyon karışımı otoklav gibi kapalı sistemlerde suyun kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılır ve numune yüksek basınç altında buhara maruz bırakılır. Sonuçta dar bir boyut dağılımına, kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojiye sahip tozlar üretilir. Örneğin; 250°C’de $MgSO_4$ ya da $(NH_4)_2SO_4$ ’ın varlığında hidrotermal muameleye maruz bırakılmış $Zr(SO_4)_2$ ’tan iğne şeklinde monoklinik zirkon üretilmektedir. Elde edilen zirkon parçacıklarının 0.3 ve 1.3 mikron arası uzunluğa ve 0.1–0.2 mikron arası genişliğe sahip olduğu bulunmuştur.

2.3.1.4. Termal bozunma ve sıcaklık yardımıyla yapılan diğer sentezleme yöntemleri

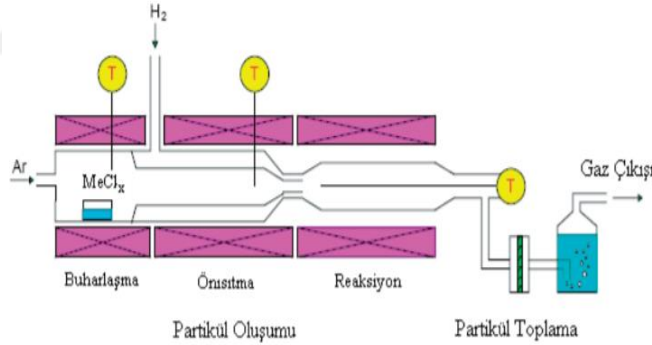
Metal nanopartiküller, uçucu metal bileşiklerin organik ortamda veya gaz fazında ısıtılmasıyla sentezlenebilir. Bileşik, dağınık fazda metali veya karşılık gelen metal oksidi bozar ve serbest bırakır. Ancak sentezlenen partikül boyutu kolay kontrol edilemez [7].

Aşağıda çeşitli yöntemler için resimler gösterilmektedir. Şekil 2.6’da, Asal gaz yoğunlaştırma, teknik olarak soğuk bir günde suyun ısıtılmasına benzemektedir. Isınan su buharlaşarak bulunduğu ortamla etkileşiminden dolayı ısı kaybetmeye başlar ve soğuk cam yüzeyinde su damlacıklarının yoğunlaşması gerçekleşir [18].



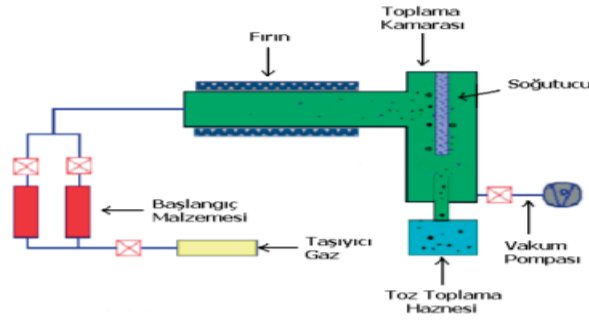
Şekil 2.6. Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi [18]

Şekil 2.7’de, Hidrojen redüksiyon yöntemi, gaz fazında redüksiyon ile metalik nanopartiküllerin üretimini gerçekleştiren bir yöntem olup, yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle demir grubu metal (Fe, Ni ve Co) nanopartiküllerinin laboratuvar ölçekli sentezlenmesinde kullanıldığı görülmektedir. Yöntem, partikül oluşumu, partikül toplanması ve gaz yıkama adımlarından oluşmaktadır [18].



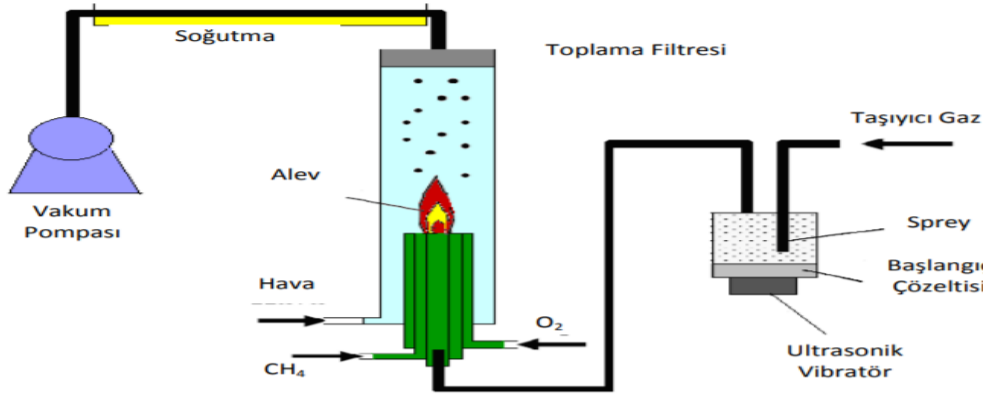
Şekil 2.7. Hidrojen redüksiyon yöntemi [18]

Şekil 2.8.’ de kimyasal buhar çöktürme yönteminin prensibi görülmektedir. Yöntem, temel olarak gaz fazındaki malzemenin ısı parçalanma ile partiküle dönüşümüne dayanmaktadır. İşlem akışı; kısaca başlangıç malzemesinin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı verilerek buharın reaktör olarak da adlandırılan fırın içine taşınıp burada ısı parçalanması sağlanır. Taşıyıcı gaz olarak He, Ar veya N₂ gibi inert gazlar kullanılmakla birlikte bileşiğin redüklenmesi için H₂, CO veya CH₄ gibi gazlar da taşıyıcı gaza ilaveten kullanılabilir.



Şekil 2.8. Kimyasal buhar çöktürme yöntemi [18]

Buhar fazından sentez yöntemleri arasında bulunan alev sentezi tekniğinde kolay uçuculuğa sahip metal halojenürler başlangıç malzemesi olarak kullanılırken, oluşan buhar fazının hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev ortamına taşınmasıyla gerçekleşen gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu atom kümelerinin oluşumu ve bunların birleşimiyle de nanopartikül oluşumu gerçekleşmektedir [18][21][22]. Şekil 2.9’ da alev sentez yöntemi gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Alev sentezi yöntemi [18]

Aşağıdan yukarı yaklaşımına ait 4 farklı sentezleme yönteminin özellikleri, temel kriterler özelinde Tablo 2-3’te sunulmuştur. Tablo, yöntemlerin karşılaştırılmasına imkan sağlayacak şekilde düzenlenmiştir.

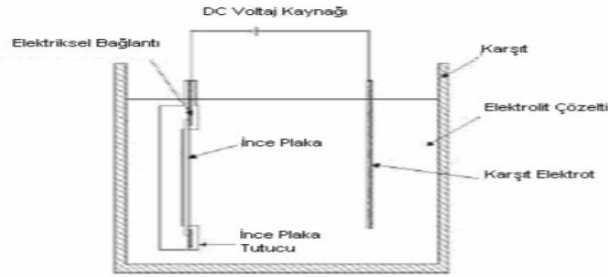
Tablo 2.3. Aşağıdan yukarı yaklaşımı sentezleme yöntemi özellikleri [19]

Metodlar	Sentez	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	Reaksiyon periyodu	Çözücü	Yüzey aktif ajan	Boyut dağılımı	Yüzey kontrolü	Ürün miktarı
Ortak Çöktürme	Basit, çevre şartlarında	20-90	dakikalar	Su	Gerekli Reaksiyon esnasında yada reaksiyondan sonra	farklı	İyi değil	Yüksek
<u>Termal parçalanma</u>	<u>Komplike, inert atmosferde</u>	<u>100-320</u>	<u>Saatler, günler</u>	<u>Organik Çözücü</u>	<u>Gerekli Reaksiyon esnasında</u>	<u>aynı</u>	<u>Çok iyi</u>	<u>Yüksek</u>
Mikroemülsiyon	Komplike, Çevre şartlarında	20-50	saatler	Organik çözücü	Gerekli Reaksiyon esnasında	farklı	iyi	Düşük
Hidrotermal sentez	Basit, yüksek basınçta	220	Saatler, günler	Su ethanol	Gerekli Reaksiyon esnasında	aynı	Çok iyi	orta

Tabloda sentezleme yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları sunulmuştur.

2.3.1.5. Elektrokimyasal yöntemler

Toz haldeki metalik nanopartiküllerin sentezinde kullanılan bir metottur [20]. Metal partiküller, iki katmanlı banyolarda metal iyonlarının elektrolizi ile hazırlanabilir. Elektrolitik banyonun üst tabakası, organik çözücü içinde seyreltik bir polimer çözeltisi içerir (bazen az miktarda yüzey aktif madde ile desteklenir) [7]. Metod elementel haldeki metalin, okside olmasını ve çözeltiye geçen metal iyonlarının katotta indirgenmesini içermektedir. Şekil 2.10.'da elektrokimyasal sentez oluşumu gösterilmiştir.

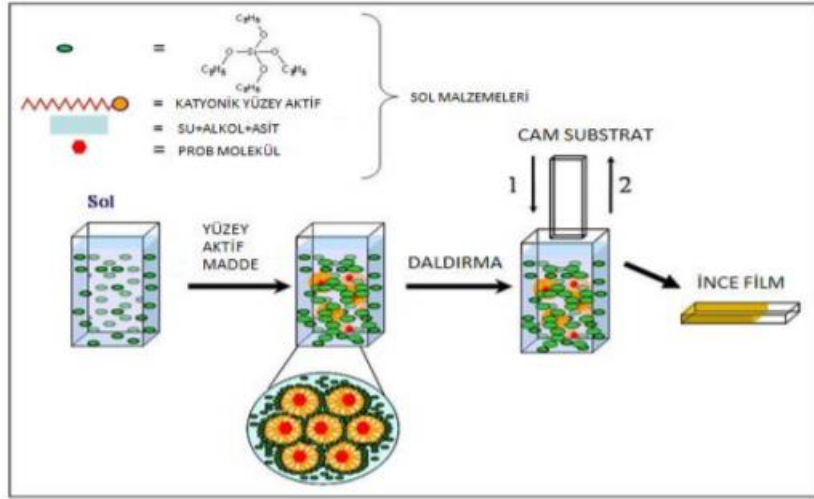


Şekil 2.10. Elektrokimyasal sentez oluşumu [20]

Daha az sıklıkla uygulanan bir başka elektrokimyasal yöntem, metallerin çözeltiden polimerik süspansiyon üzerine elektroforetik ve elektrokimyasal biriktirilmesidir. Reetz ve Helbig, tetraalkilamonyum iyonları ile stabilize edilmiş Pd nanokümesi sentezlemek için elektrokimyasal bir yöntem geliştirmiştir [5].

2.3.1.6. Sol-Jel yöntemi

İnorganik metal tuzlarının uygun çözücü içinde çözünmesiyle sol hazırlanır, sonra bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimesi ile koloidal yapı jel yapıya dönüşür. Sol-Jel yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.11’de verilmiştir. Yöntemin avantajı, tüm prosesin ılımlı koşullarda yürütmesi ve katı hal proseslerinin aksine ön başlatıcı türlerin dönüşümü sırasında reaksiyon yolunda moleküler seviyede kontrol imkânı sunulmasıdır. Böylece çok yüksek saflıkta ve homojenlikte nanopartikül sentezine olanak sağlar [9].



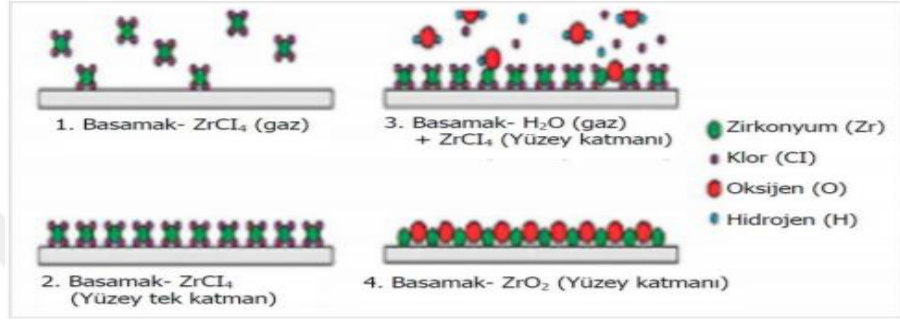
Şekil 2.11. Sol-Jel metodu [9]

2.3.1.7. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi

PVD genel olarak endüstride vakum ortamında kaplama için yaygın olarak kullanılan bir sentezleme yöntemidir. PVD yöntemi fiziksel olarak buharlaştırılan veya kopartılan parçacıkları bir alttaş yüzeyinde biriktirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu sentezleme yöntemiyle üretilen nanopartiküller bir gaz fazı ortamında bir alttaş üzerinde süblimleşerek veya toz olarak edilirler. Bu tekniğin en başarılı yanı kimyasal reaksiyonlar için gerekli olan farklı çözelti ortamlarına ihtiyaç duyulmadan, bir vakum ortamında parçacıkların kontrollü bir şekilde üretilmelerine olanak sağlamasıdır. Böylece parçacık kristallenmeleri, boyutları ve şekilleri kolayca kontrol edilebilir. Burada parçacıkların özelliklerini kontrol edecek parametreler üretim ortamının basıncı, gaz akışları ve uygulanacak termal ısı değerleridir [4].

2.3.1.8. Atom tabaka çökmesi yöntemi

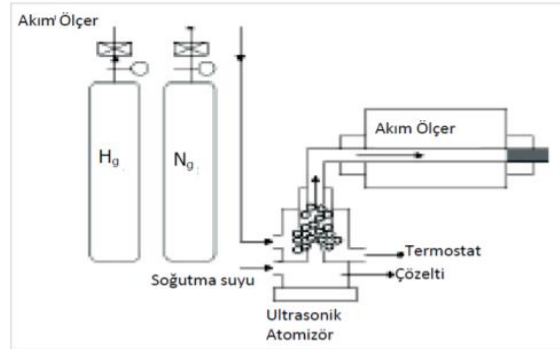
Atom tabaka çökmesi yönteminde, hazırlanmış yüzey üzerine buharlaştırılmış başlangıç malzemenin çökeltmesi işlemi yapılır. Gaz-katı reaksiyonları sonucu yüzey üzerinde her defasında bir molekül kalınlıkta film tabakası oluşturulur. $ZrCl_4$ ve H_2O ' nun yüzey üzerinde katman oluşturması Şekil 2.12.'de gösterilmiştir [5].



Şekil 2.12. Atom tabaka çökmesi yöntemi [9]

2.3.1.9. Ultrasonik sprej piroliz yöntemi

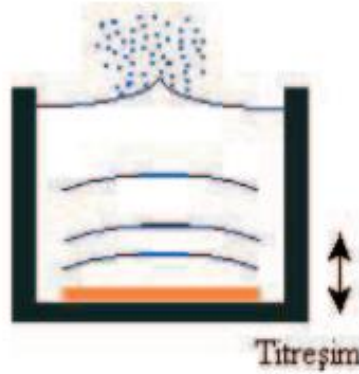
Toz üretim teknolojisi açısından Ultrasonik Sprej Piroliz (USP) küresel ve agromere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu parçacıkların üretilmesine imkan veren çok yönlü bir yöntemdir.



Şekil 2.13. Ultrasonik sprej piroliz [9]

Süreç birbirinden ayrık damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltisinden oluşumunu, ısı parçalanmanın gerçekleşmesini ve faz değişiminin kontrolünü içermektedir. Aerosol, Şekil 2.14.'te görüldüğü gibi kullanılan yüksek frekans (100 kHz-10 MHz)

ultrasonik dalgasının gaz sıvı arayüzeyine yönlendirilmesiyle ultrasonik olarak kolaylıkla oluşturulabilir [23][18].

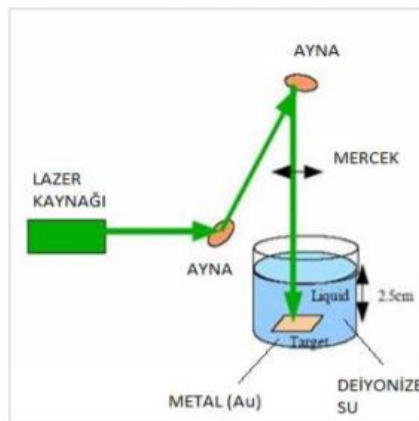


Şekil 2.14. Ultrasonik atomzer ile aerosol oluşumu [18]

2.3.1.10. Lazer ablasyon yöntemi

Bu yöntem, pahalı bir donanımın kullanımını gerektirmektedir. Kimyasal yöntemlere göre ise çöktürme hızı oldukça düşüktür. Genellikle, enerji dönüşümü etkisizliği nedeniyle de pahalı bir yöntemdir [24] [25] [17].

532–1064 nm dalga boyu aralığında ışınlar içeren bir lazer ışın kaynağı kullanılarak bazı metallerin uygun çözücüler içerisinde kolloidal çözeltilerinin hazırlanması esasına dayalı bir sentez yöntemidir. (Şekil 2.15.) Bu yöntem ile çözücü içine daldırılmış olan metalin lazer ablasyonu ile o metalin nanopartikülleri üretilmektedir.



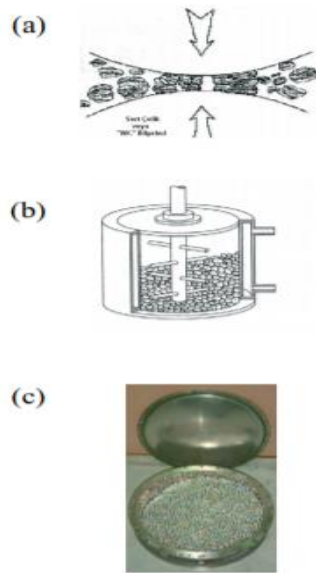
Şekil 2.15. Lazer ablasyon yöntemi [9]

2.3.2. Yukarıdan aşağı yaklaşımı

2.3.2.1. Mekanik aşındırma yöntemi

Toz partiküllerin mekanik aşındırma (MA) metodu ile üretimi 1970'li yıllarda endüstriyel faaliyetler için geliştirilmiş olup, yeni alaşımlar ve faz karışımlarının üretimi bu teknik sayesinde başarıyla gerçekleştirilmektedir. Yukarıdan aşağıya üretim yaklaşımına sahip bu metotta, nanoyapılar atomik veya moleküler düzeyden kümesel toplanma şeklinde değil ancak kaba taneli yapıların plastik deformasyonu sonunda ayrışmasıyla oluşur. Mekanik aşındırma yönteminde alaşım, intermetalik, seramik ve kompozit gibi amorf veya nano-yapılı malzemelerin geniş bir bileşim aralığında üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

Tozların ince partikül boyutuna inebilmesi için gerekli enerji kullanılan yüksek frekans ve düşük genlikli titreşimlerden elde edilir. Aşağıdaki Şekil 2.16'da mekanik aşındırma işleminin şematik görünümü ve bilyalı öğütücü görünümü verilmiştir. İşlemin en büyük dezavantajı, mekanik aşınma sırasında öğütülen malzeme bileşimine kullanılan 24 bilye bileşiminden safsızlık karışmasıdır [9].



Şekil 2.16. Mekanik aşındırma yöntemi [18]

2.3.2.2. Elektro patlama yöntemi

Metal tellerin elektriksel patlaması, artan aktiviteye sahip nanopartiküllerin sentezinin umut verici bir teknolojisidir. Bu teknoloji, yüksek yoğunluklu bir akım darbesinin metal bir telden geçişine dayanmaktadır. Sonuç olarak tel hızlı bir şekilde ısınır ve bir gaz atmosferinden geçerken nanopartikülleri oluşturan patlamayla ürünlerin oluşmasını sağlar [26].

Bu yöntem, inert ya da reaktif gaz kullanılarak çok yüksek sıcaklıklarda kısa zamanda ince bir metal tel içerisinde yüksek akım oluşturma prensibine dayanır. Bu süreçle birlikte tel plazma haline geçer ve çok yüksek akımın etkisiyle tel 20.000–30.000 °C dereceye kadar ısınır. Bu şekilde telin direnci sonsuz olur, akım akışı sonlanır ve elektromanyetik alan kaybolur. Daha sonra aşırı ısınmış metal plazma, hızla genişler, hızla soğuma ortamına geçilir. Bu hızlı soğuma sonucunda metal tellerden 100 nm boyutunda metalik parçacıklar elde edilebilir [9] [18] [26].

2.3.2.3. Dağlama yöntemi

Bu yöntem özellikle mikro-elektromekanik sistemlerde kullanılan başlıca yöntemlerden biridir. Düz yüzeyler üzerinde dağlama yöntemiyle düzenli, nanometre boyutunda yapılar oluşturulabilir. Maske kullanılmadan elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal dağlama yöntemiyle, istenen nano boyutta yapılar elde edilebilir. Dağlamada kuvvetli asitlerden faydalanılır. Örnek olarak, hidroflorik asit gibi asitler elektrolit olarak kullanılarak, kristalin silikon levha üzerinde dağlama ile gözenekli yapıda silikon tabakalar oluşturulabilir [2].

2.3.2.4. Isıl yöntem

Yukarıdan-aşağıya imalat yöntemlerinde, ilaveten belirlenmiş sıcaklık değerleri uygulanırsa izlenen yönteme ısııl yöntem denir. Buradaki ısıtma, klasik ısııl işlemler olup, lazerle ısıtma gibi yüksek enerji yöntemlerini bu yöntemden ayırmak gerekir. Bu yöntemde ısıtılan malzeme eritilir ve eriyik nano malzemelere dönüştürülür [9].

2.3.2.5. Dönen soğuk yüzeyde katılaştırma yöntemi

Sıvı malzemenin bir püskürtücü yardımı ile dönen soğuk bir yüzeye püskürtülmesi esasına dayanır. Yüksek hızlarda püskürtme ve sıvı malzemenin yüzey üzerinde yoğunlaşması sonucunda nano boyutlu partiküller sentezlenmektedir [4].

2.3.2.6. Gaz atomizörü yöntemi

Bu yöntemde, atomize edilecek metal önce eritilir ve daha sonra sıvı metalin küçük damlacıklar halinde parçalanmasına neden olan yüksek hızlı bir gaz jetine maruz bırakılır. Bu damlacıklar daha sonra uçarken katılaşarak genel olarak çok çeşitli boyutlar içeren tozu oluşturur. Tozlar daha sonra, genellikle eleme veya hava sınıflandırmasına göre, çeşitli uygulamalar için uygun boyut aralıklarına sınıflandırılır ve kullanılır [27].

2.3.2.7. Yüksek enerji yöntemi

Yüksek akım arkında, lazer ve güneş enerjisi altında buharlaştırmada, sırasıyla yüksek elektrik akımı, monokromatik radyasyon ve güneş radyasyonu katı bir plakaya yönlendirilerek nanoparçacıkların sentezi sağlanır. Karbon nanotüpler bu yöntemle sentezlenir. Karbon nanotüpler demir, molibden veya krom parçaları içeren plaka üzerindeki grafitten sentezlenir. Yöntemde ayna sistemlerinden yararlanılarak güneş enerjisinden yaklaşık olarak 3000-4000°C civarında sıcaklık sağlanabilmektedir [9] [28].

Ark yönteminde gerekenler bir doğru akım (DC) güç kaynağı ve piyasada bulunan bakır çubuklardır. Ark deşarjı, hareketli anotun katottan yavaşça ayrılmasıyla başlatılır. Cu elektrotlar arkın yüksek sıcaklığı ile ısıtılır ve metal atomları metal yüzeyden ayrıştırılarak metal buharına dönüştürülür. Sudaki soğutulmuş metal buharı, damıtılmış suda dağılmış Cu Nps'ye dönüşen çekirdeklenme mekanizmasıyla partikül oluşumuna yol açar [28].

2.3.2.8. Litografi, aşırı ultraviyole yöntemi

Nanoteknoloji alanında uygulanması daha çok bilgisayar teknolojisinde görülmektedir. 13 nm dalga boyu dolaylarındaki UV ışınları kullanılarak gerçekleştirilen litografi aşırı ultraviyole yöntemiyle 45 nm ve daha küçük boyutta nanopartiküllerin elde edilmesini sağlamaktadır. Bu sentez yöntemi sürekli daha hassas teknoloji sistemleri gerektirmektedir. Çünkü partikül boyutu küçüldükçe radyasyon dalga boylarının da küçülmesi gerekir buda yeni teknolojiye ihtiyacı artırmaktadır [9].

2.3.2.9. Yumuşak litografi (desenleme) yöntemi

Nanopartikül sentezinde ekonomik, hızlı ve laboratuvar koşullarında tercih edilen yöntemlerdendir. Bu yöntemde elastomerden oluşan bir damga kullanılır. Bu damga bir kalıptan litografiyle şekillendirilerek dökülmektedir. Maskeleme işlemi için bu damgaya

elektron ışınlarıyla oyma yapılır. Süreç sonunda 10 nm kadar küçük boyutlarda ve istenilen şekillerde nanopartiküller sentezlenir [9].

2.3.2.10. Diğer elektromanyetik ısınlama yöntemleri

UV, mikrodalga, ultrasonik ve lazer ısınlama kullanarak oluşturulan metal nanopartikül sentezleme yöntemidir [7].

Ultrason, bir sıvıda kabarcıkların oluşması, büyümesi ve patlayarak çökmesi olan “akustik kavitasyon” etkisi yaratır. Nano boyutlu nikel alüminat spinel ve alaşım nanopartiküller dahil olmak üzere metal nanopartikülün hazırlanmasında ultrason veya sonokimyasal yöntemler uygulanmıştır [7].

Metal nanopartiküllerin üretimi için UV ısınlaması, polimerle stabilize edilmiş gümüş ve altın kolloid hazırlanmasında da uygulanmıştır. Metal nanopartiküllerin hazırlanmasında lazer ve radyolitik ısınlama kullanılmıştır. Metal parçacıkların boyutunu değiştiren bir darbeli lazerin ısınlaması, aynı zamanda "lazer kaynaklı boyut küçültme" olarak da bilinir. Altın iyonları, sitrik asit veya tanik asit ile yükseltilmiş sıcaklıkta indirgenmiş ve küresel olmayan şekle sahip > 10 nm altın partikül boyutu vermiştir [7].

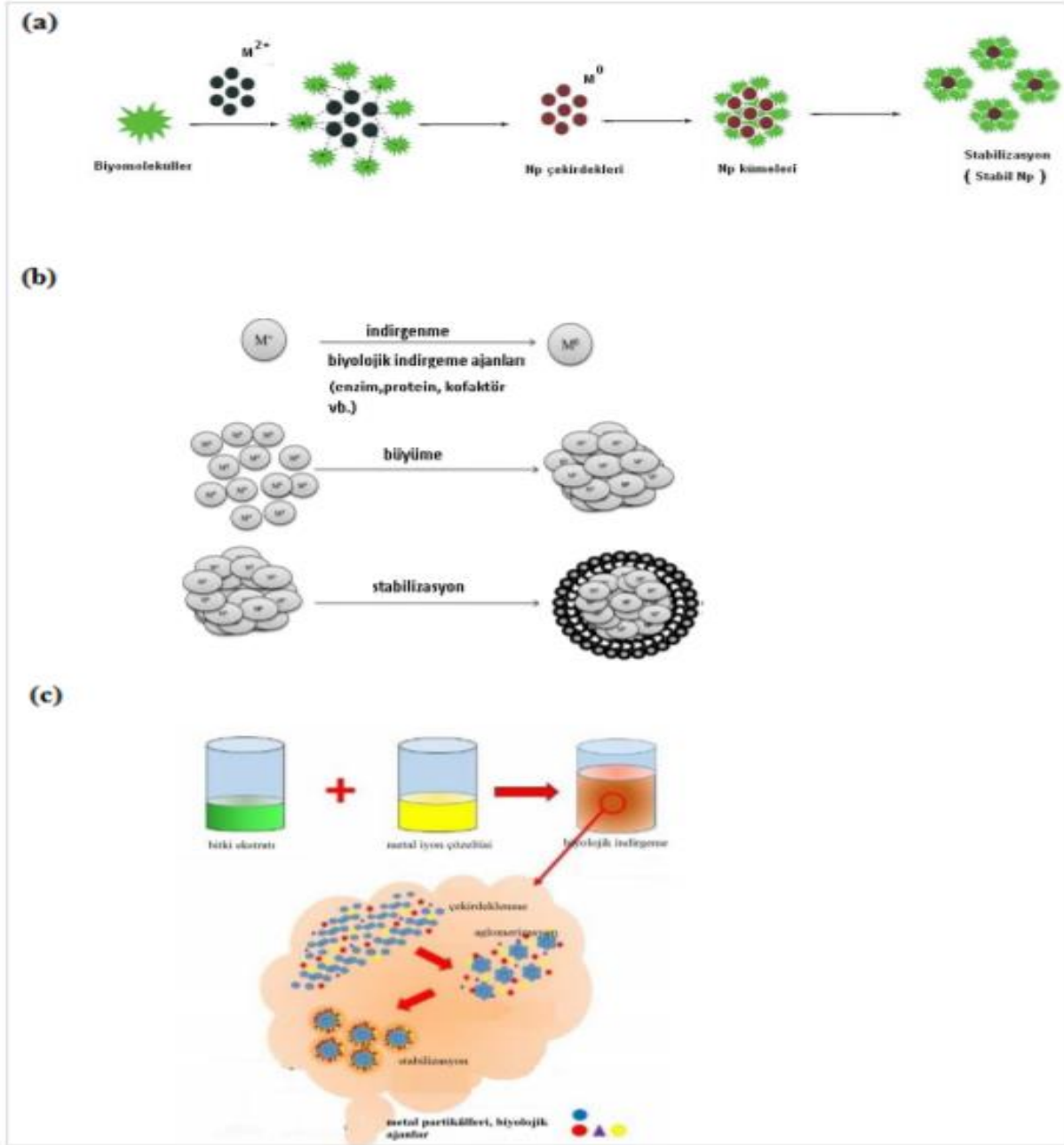
2.3.3. Biyosentezleme yöntemi

2.3.3.1. Metalik nanopartikül yeşil sentezi

Bitki aracılı sentez, çevre dostu olması nedeniyle daha popüler hale gelmiştir ve ekonomiktir. Metalik nanopartiküller, prokaryotik bakteri ve ökaryotik mantar gibi çeşitli bakteri ve mantarlar ile sentezlenebilmektedir. Sulu metal iyonlarının indirgenmesi için bitki özütü kullanılabilir. Biyolojik yöntemler, parçacık boyutunda geniş bir dağılıma sahip olabilir, ancak yavaş bir reaksiyon hızına sahip olabilir [8]. Bu yöntemle altın, gümüş nanopartiküller sentezlenmiştir. Nanopartikül üretim hızı, miktarı bitki özü konsantrasyonu, doğası metal tuz konsantrasyonu, sıcaklık, pH'dan etkilenebilir. Prasad ve Elumalai (2011) tarafından bildirilen *Polyalthia longifolia* yaprak özü kullanılarak gümüş nanopartiküller sentezlenmiştir [29].

Şeker, vitamin, bitki ekstraktları, meyve ve sebze ekstraktları, biyobozunur polimerler, mikroorganizmalar, bakteriler, mantarlar, maya gibi pek çok doğal reaktifler kullanılarak

metal nanopartiküllerin yeşil sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Nanopartiküllerin büyük ölçekli biyosentezinde sıklıkla kullanılan diğer biyomateryaller arasında yaprak, kök, lateks, tohum, sebze, meyve suları vb. biyomalzemeler de kullanılmaktadır. İçerdikleri polifenol ya da proteinler sayesinde çay, şarap, üzüm sapı, kivi suyu, kırmızı üzüm posası nanopartikül sentezi için önemli biyoekestrelerdir. Şekil 2.17.'de biyosentezleme yöntemleri gösterilmektedir.



Şekil 2.17. Yeşil sentez yöntemleri [9]

2.4. Metalik Nanopartikül Sentezindeki Amaçlar ve Problemler

İdeal olarak, metalik nanopartiküller aşağıdaki özelliklere sahip bir yöntemle hazırlanmalıdır.

- Tekrarlanabilirlik
- Parçacık şekil kontrolü
- Tek dağılımlı üretim
- Kolay ve Ucuz
- Su, çevre ve insan sağlığına daha zararsız çözücüler kullanılmalı
- Az sayıda reaktif kullanılmalı
- Oda sıcaklığına yakın reaksiyon sıcaklığı kullanılmalı, olabildiğince az sentetik adımla
- Tek kapta reaksiyon
- Üretilen yan ürünlerin ve atık miktarlarının en aza indirilmesi [6]

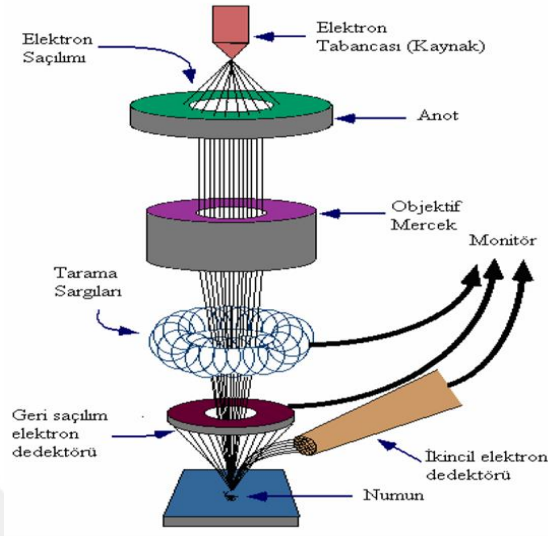
2.5. Nanomalzeme Karakterizasyon Yöntemleri

Karakterizasyon, nanomalzeme gelişiminde temel araştırmadan üretim faaliyetine kadarki tüm aşamalarda kritik bir öneme sahiptir. Nanomalzemelerin ve ilgili teknolojilerin etkin bir doğruluk düzeyi ve verimlilik sağlaması gerekiyorsa, özel analitik tekniklerin de (nanometroloji) önemi göz ardı edilemez. Nanometroloji, kimyasal ve fiziksel özellikler, elektriksel ve yapısal özellikler, ısı ve tribolojik özellikler ve nanometre ya da altı seviyede üç boyutlu uzamsal çözünürlükle ilgili eksiksiz malzeme karakterizasyonu sağlamalıdır [30].

2.5.1. Taramalı elektron mikroskobu- enerji dağılımı x-ışını spektroskopisi

Herhangi bir malzeme yüzeyini yaklaşık 1 nm'ye kadar çözünürlükle görüntülemek için güçlü bir tekniktir. Nanopartiküllerin boyut analizinin yapılmasını sağlar. Gelen elektron ışınının numune ile etkileşimi, 50 ev'dan daha küçük enerjilere sahip ikincil elektronlar üretir. SEM, nanopartikül numunesinin saflığı hakkında bilgi verebilir [8].

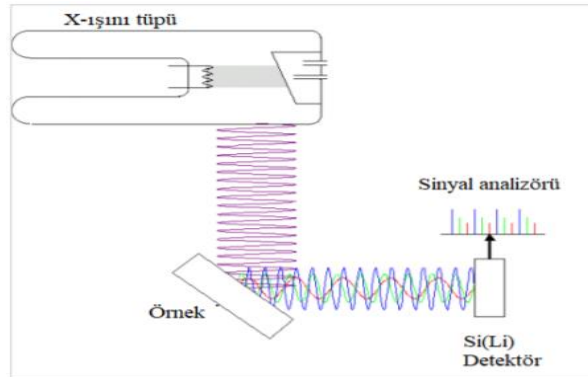
Şekil 2.18.'de SEM sistemi ve yapısını ifade eden görsel bulunmaktadır.



Şekil 2.18. SEM yapısı [9]

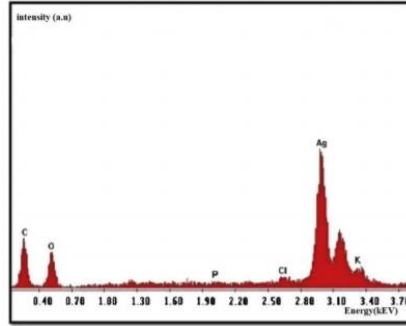
Elektron dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDX), herhangi bir numunenin elementel içeriğini ve kimyasal karakterizasyonunu tanımlamak için kullanılan bir yöntemdir. Numune üzerine elektron demeti gönderilerek yapılan analiz işlemidir. Bu analiz sonucunda örnek içerisindeki bileşenlerin yüzdeleri hakkında bilgi sahibi olunur. Bu yüzdeler piklerin altındaki alanlarla doğru orantılıdır.

Şekil 2-19.'da EDX cihazının ana bölümleri gösterilmiştir. SEM cihazında farklı, farklı dedektörün kullanılmasından ibarettir.



Şekil 2.19. Enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi cihazının ana bölümleri [9]

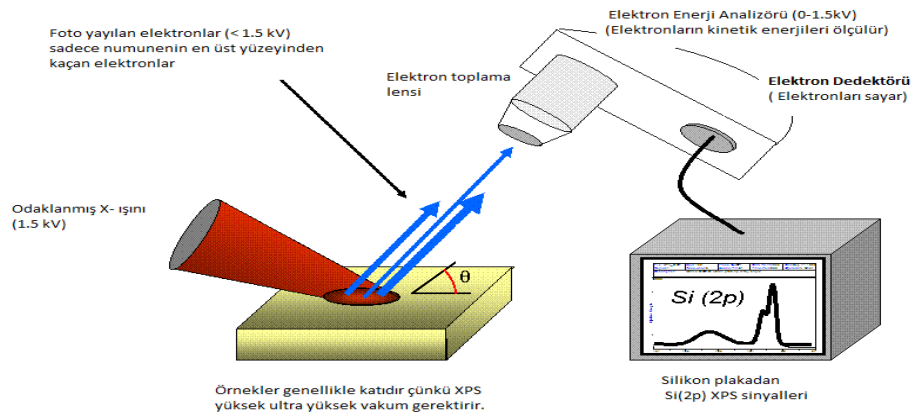
Şekil 2-20.'de Ziziphora tenuior (Zt) bitki ekstratı ile sentezlenen AgNp' lerin ait EDX spektrumu gösterilmektedir [9].



Şekil 2.20. Yeşil yöntem ile sentezlenmiş AgNp' lere ait EDX spektrumu [9]

2.5.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi

XPS yüzey analizi katı bir maddeyi vakum ortamında monoenerjik yumuşak x-ışınları ile ısıtmaya maruz bırakıp enerji olarak salınan elektronların analiz edilmesi prensibine dayanır. Spektrum, enerji aralığı başına tespit edilen elektron sayısı ile elektron kinetik enerjilerinin bir grafiği olarak elde edilir. Her bir elementin kendine özgü bir spektrumu vardır. Farklı elementlerden oluşan bir karışımın spektrumu yaklaşık olarak her bir elementin pik değerlerinin toplamıdır. Katılarda ortalama serbest elektron yolu çok küçük olduğu için elektronlar en az birkaç atomik tabakadan tespit edilir ve XPS'i kimyasal analiz için benzersiz bir yüzeye duyarlı teknik haline getirir. Metal durumu hakkında bilgi sağlar. Yüzeydeki metalin oksidasyon durumu sebebiyle yapılar genellikle hava ile oksitlenir. Bu nedenle, bu yöntem kullanılarak yüzey metalinin yük değerliliğinin doğrulanması gerekir [31]. Yöntemin çalışma prensibi Şekil 2.21.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.21. XPS çalışma prensibi

2.5.3. X- ışını difraksiyonu

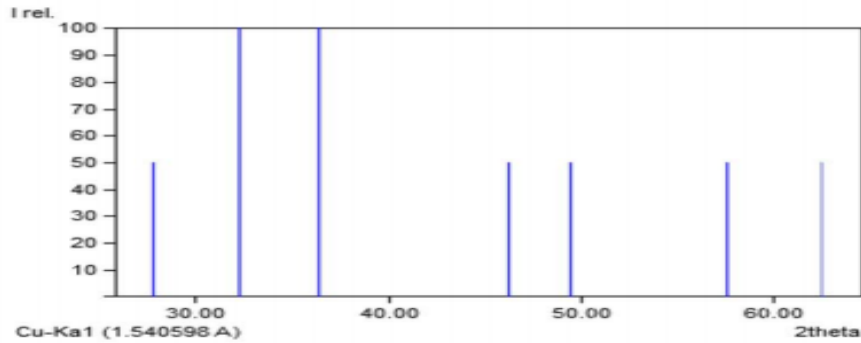
X-ışını kırınımı (XRD), kristalin malzemeleri karakterize etmek için güçlü ve tahribatsız bir tekniktir. Yapılar, aşamalar, tercih edilen kristal yönelimleri (doku) ve ortalama tane boyutu, kristallik, gerinim ve kristal kusurları gibi diğer yapısal parametreler hakkında bilgi sağlar. Bu yöntem yalnızca karakterizasyon aracı olarak tanımlanmaz; ancak nano düzeydeki tüm uygun uzamsal çözünürlükler elde edilebilir dolayısıyla da nanoparçacıklar da XRD ile analiz edilebilir [32].

X-ışınları bir katot ışını tüpü tarafından üretilir, monokromatik radyasyon üretmek için filtrelenir, konsantre olmak için koşutlanır ve numuneye doğru yönlendirilir. Lamda dalga boyuna sahip bir monokromatik x ışını demeti, teta açısıyla bir kristal materyal üzerine yansıtılırsa kırınım yalnızca ardışık düzlemlerden yansıyan ışınların kat ettiği mesafe, tam n sayısı dalga boyu kadar farklı olduğunda gerçekleşir. Bu ilişki aşağıdaki denklem ile tanımlanmıştır (Bragg Kanunu) [30].

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Burada:

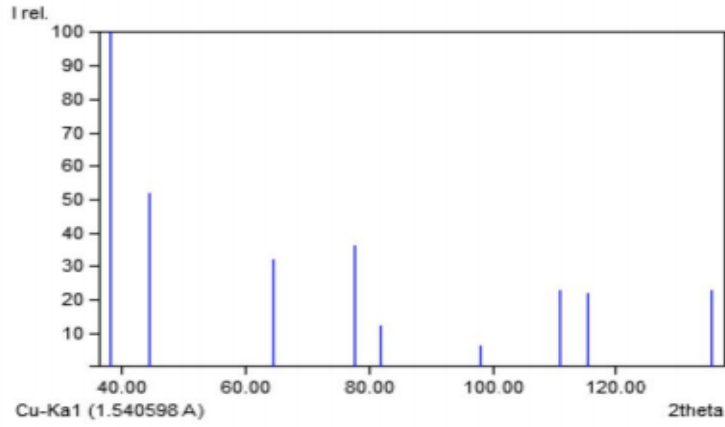
- λ x ışınının dalga boyu
- n pozitif tam sayı
- d örgü mesafesi
- θ saçılım açısıdır.



Şekil 2.22. Karbon için X-ışını kırınım deseni

Karbon için kırınım açısı ve yoğunluk grafiği Şekil 2.22.'de gösterilmektedir. Kırınım açısı 30 ile 40 arasında yoğunluk en fazladır.

Altın için kırınım açısı ve yoğunluk grafiği Şekil 2.23'te gösterilmektedir. Kırınım açısı yaklaşık olarak 38 iken yoğunluk en fazladır.



Şekil 2.23. Altın için X-ışını kırınım deseni

2.6. Metalik Nanopartiküllerin Biyomedikal Alanında Kullanımları

Metalik nanoparçacıkların biyomedikal alanda çok geniş kullanım alanı mevcuttur. Tablo 2.4.'te farklı nanopartiküller için kullanım alanları gösterilmiştir.

Tablo 2.4. Metalik nanopartiküller ve kullanım alanları

Aplikasyon	Nanopartiküller
Antimikrobiyal	Ag
	Cu
	TiO ₂
Kanser Terapisi	Ag
	Au
Tanı-Teşhis	Au
İlaç İletimi	Au
	Al
Görüntüleme	Ag
	Au
	Pt
	Pd
	Fe ₂ Q ₃
	QDs
ROS Süpürücü	Pt
Yara İyileşmesi	Ag

Anti-Enfektif Ajan Uygulamaları: Bir çalışmada, metalik nanopartiküller HIV önleyici bir terapötik olarak tanımlanmıştır. Birkaç çalışmada, virus ajanı olarak gümüşün, glikoprotein gp120'ye bağlanarak virüs üzerinde doğrudan etki ettiği gösterilmiştir. Bu bağlanma, HIV-1 enfektivitesini etkili bir şekilde azaltan bağımlı viryon bağlanmasını önler ve ayrıca metalik nanopartiküllerin herpes simplex virüsü, influenza, respiratuar sinsityal virüslere karşı etkili antiviral ajanlar olduğu bildirilmiştir [8][33].

Anti-Anjiyojenik Uygulamaları: Anjiyogenezin yeni kan damarlarının gelişimi olduğu, normal gelişim sırasında ve bazı hastalık durumlarında meydana geldiği iyi bilinmektedir. Kanseri, romatoid artrit gibi hastalıkların sayısında ana rol oynar. Normal koşullarda, anjiyogenez, çeşitli pro-anjiyojenik büyüme faktörleri ve anti-anjiyojenik faktörler arasında sıkı bir şekilde düzenlenir. Hastalıklı koşullar altında anjiyojenik açılır. Bazı incelemeler, ajanların ölümcül hemoraji, tromboz ve hipertansiyon gibi ciddi toksisitelere sahip olduğunu bildirmiştir. Bu nanopartiküllerin tek başına bir anti-anjiyojenik ajan olarak etkili olabilmesi durumunda bunun üstesinden gelinebilir [8][33][34].

Fotodinamik tedavisinde: Fotodinamik terapi (PDT), onkolojik hastalıklar için önemli bir tedavi olarak kabul edilir. Etkili floresan söndürme ve yüzey plazmon rezonansı (SPR) absorpsiyonu, fotodinamik terapide kullanılan AuNP'lerin önemli özellikleridir. Ayrıca, altın konjugasyonu, tioller, disülfidler ve aminlerle bağlanma eğiliminden dolayı hücre içi penetrasyonu kolaylaştırır [35].

Fototermal tedavisinde: Termal ablasyon veya optik hipertermi olarak bilinen fototermal terapi (PTT), minimal invazivlik ile kanser tedavisinde oldukça uygulanan bir yöntemdir ve son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Görünür veya yakın IR bölgesinde maksimum absorpsiyona sahip AuNP'ler ışığı alır ve ısı üretir. Isı, malign tümörlerin ölümüne neden olur. Güçlü yakın kızılötesi (NIR) absorpsiyonu nedeniyle çapı 50 nm'den büyük olan küresel katı AuNP'ler PTT'de daha yaygındır [35].

X-Ray görüntüleme: AuNP'ler, yüksek bir X-ışını emilim katsayısı, sentetik manipülasyon kolaylığı, toksik olmama, koloidal stabilite için yüzey işlevselleştirmesi ve hedeflenen verimi temsil ettiği için bir x-ışını kontrast maddesi olarak ana dikkati çekmiştir. İyotlu moleküller gibi yaygın vasküler kontrast ajanları düşük moleküler ağırlığa sahiptir. Bu iyotlu aromatiklerin suda çözünürlüğü yüksektir ve düşük toksisitenin göstergesidir [35].

Bununla birlikte, kan dolaşım süresi kısadır ve böbrekler yoluyla hızla atılır. Bu nedenle, kısa bir görüntüleme penceresi, tiroid disfonksiyonu geliştirme riski ile birden fazla enjeksiyon gerektirebilir.

Yaygın ajanlara kıyasla daha uzun vasküler tutma süresi nedeniyle bir görüntüleme penceresinin geliştirilmesi, AuNP'lerin önemli özelliklerinin bir sonucudur [35].

MR görüntüleme: MRI tıp bilimi için son derece yararlı bir teşhis aracıdır. MRI kontrast maddeleri görüntüleri netleştirmeye ve daha iyi yorumlamaya yardımcı olabilir. Genel olarak, Gd-DTPA (gadolinium dietilen triamin pentaasetik asit) gibi paramanyetik kompleksler, T1 kontrast maddeleri olarak kullanılır.

İlaç taşıma: Nanoteknolojinin hızla gelişmesiyle, NP bazlı ilaç taşıyıcıları kanser tedavisinde ilaç dağıtımı için etkili araçlar olarak ortaya çıkmaktadır. Miseller, lipozomlar, NP'ler, dendrimerler ve polimerler gibi ilaç verme sistemleri için tasarlanmış birçok farklı makromoleküler yapı vardır. Bu sistemlerde, ilaç tutulur, tutturulur, adsorbe edilir veya nano matrislerin içine veya üzerine kapsülendir. Bazı çalışmalar, ilaç verme için MNP'lerin kullanılmasının avantajlarını göstermiştir.

Daha önce açıklandığı gibi, AuNP'lerin benzersiz optik, fizikokimyasal özellikler, biyouyumluluk, fonksiyonel esneklik, ayarlanabilir tek tabakalar, kontrollü dağılma, ilaçların yoğunluğunu yüklemek için yüksek yüzey alanı, stabilite ve toksik olmama gibi önemli özellikleri, ilaç dağıtım sistemlerinde onları verimli bir nano taşıyıcı yapar [35] [36].

Biyosensör: Metalik NP'lerin en önemli uygulamalarından biri kimyasal ve biyolojik algılamadır. İçsel özellikleri kullanarak Au NP'ler metal iyonları, anyonlar ve sakkaridler, nükleotidler, proteinler ve toksinler gibi moleküller gibi farklı analitlerin saptanması için etkili sensörler olarak kullanılmıştır. AuNP'lerin amaçlanan algılama ve çeşitli özellikleriyle ilgili olarak sensör inşa edilmiştir.

2.7. Yoğun Ortam Plazma Sistemi ve Tasarımı

Günümüzde plazma teknolojisi, endüstrilerde ve bilimsel laboratuvarlarda yüzey modifikasyonu, kaplama ve dağlama için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Kızdırma (glow) plazma uygulayarak bir yüzeyin modifikasyonu veya işlenmesi, fotofilm üretim endüstrisi, yarı iletken endüstrisi, tekstil endüstrisi gibi endüstrilerde, biyosensör uygulamalarında, sterilizasyon için ve iyileştirme için kullanılmaktadır. Biyomalzemeler ve

cihazlar için ise belirli yüzey ve malzeme özelliklerini geliştirmek için kullanılan bir tekniktir [37].

Esas olarak plazma teknolojisinde kullanılan üç farklı yöntem vardır. İlk yöntem kızdırma deşarjıdır; düşük basınçta üretilir ve vakumda herhangi bir plazma işleminin mümkün olan en yüksek homojenliğini ve esnekliğini sağlar. Bir çift veya bir dizi elektrot üzerine doğru akım, mikrodalga, radyo frekansı voltajı uygulanarak oluşturulur. İkinci yöntem korona boşalmasıdır; çeşitli konfigürasyonlarda uygulandığı gibi bir elektrot çifti üzerine düşük frekanslı veya darbeleri yüksek voltaj uygulanarak atmosferik basınçta oluşturulur. Korona, küçük yıldırım tipi deşarjlardan oluşur. Homojen olmamaları ve yüksek lokal enerji seviyeleri, çoğu durumda yüzeylerin klasik korona işlemlerini sorunlu hale getirir. Üçüncü yöntem, dielektrik bariyer deşarjıdır; en az biri dielektrik malzeme ile kaplanmış elektrot çifti üzerine darbeleri bir voltaj uygulanarak oluşturulur [37].

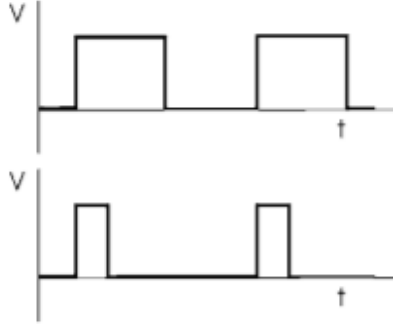
Sistem DC güç kaynakları, kontrol devresi, tam köprü anahtarlama güç bölümü ve yüksek gerilim elektrot bölümü olmak üzere dört ana bölümden oluşmaktadır.

DC Güç Kaynağı Kısmı: Sistemin bu bölümünde, esas olarak iki farklı güç kaynağı bulunmaktadır. Biri kontrol devresi için, diğeri güç bölümü içindir. Güç bölümü için güç kaynağı, bir transformatör, köprü diyotu ve 4700 F kapasitöre sahip sıradan bir 200 W, 40–50 Vdc kaynağıdır. Ancak diğeri kontrol devresi beslemesinin bir özelliği vardır; aynı çekirdek üzerinde beş bağımsız bobine sahiptir. Her bir bobin 15 Vac'dir ve 1 A kapasiteye sahiptir. Her bobin için bir köprü diyotu, 1000 F kapasitör ve 7812'lik entegre bir voltaj regülatörü kullanılmıştır. Bu bağımsızlıkla beş farklı elektriksel olarak izole edilmiş güç kaynağı elde edilmiştir. Bu güç kaynaklarından dördü mosfet sürücülerin sürülmesi için kalan biri ise kontrol devresini beslemek için tasarlanmıştır [37].

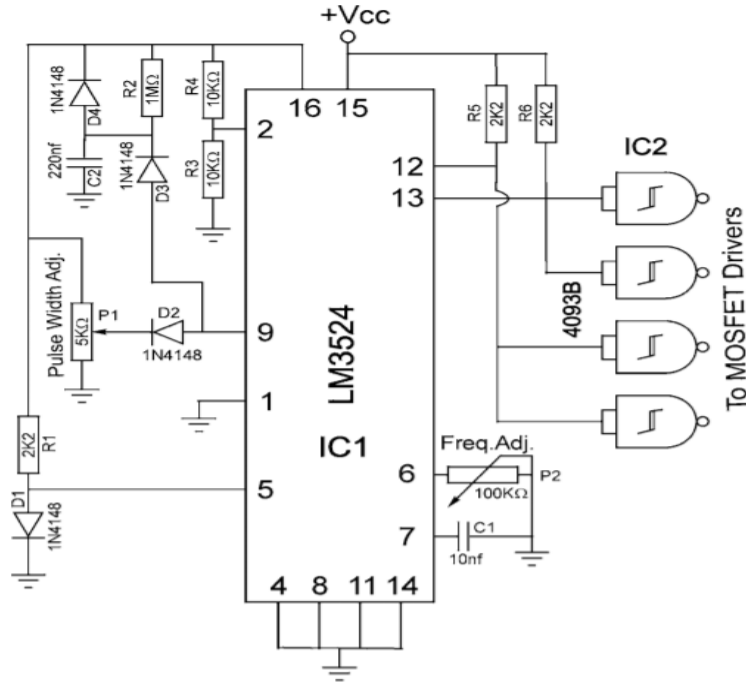
Kontrol Devresi: Bilindiği gibi, darbe genişlik modülasyonu, güç devrelerinin anahtarlama gücü ayarı ve voltaj regülasyonu için kullanılan, iyi bilinen bir tekniktir. Besleme anahtarları için üretilen LM3524'ün entegre devresi, kontrol devresinde darbe genişliği modülatörü olarak kullanılmıştır. LM3524'ün içindeki osilatörün frekansı, harici olarak bir direnç ve bir kondansatör eklenerek belirlenebilir. Burada 10 nF kondansatör ve 100 k potansiyometre kullanarak sistemin frekansı 600 Hz - 25 kHz aralığında ayarlanabilir.

Kontrol devresinin darbe genişliğinin kontrolü LM3524'ün frekans kompanzasyon pimleri kullanılarak elde edilmiştir. Darbe genişliği kontrol kartı üzerinden yine bir potansiyometre yardımıyla manuel olarak yapılabilmektedir.

Darbe genişliği değişimini temsil eden bir çizim Şekil 2-24.'te verilmiştir. Şekilde gösterildiği gibi bu teknikle darbe genişliği değişse bile frekans kendi değerinde kalır. Frekansı değiştirmenin tek yolu potansiyometreyi manuel olarak ayarlamaktır [37].



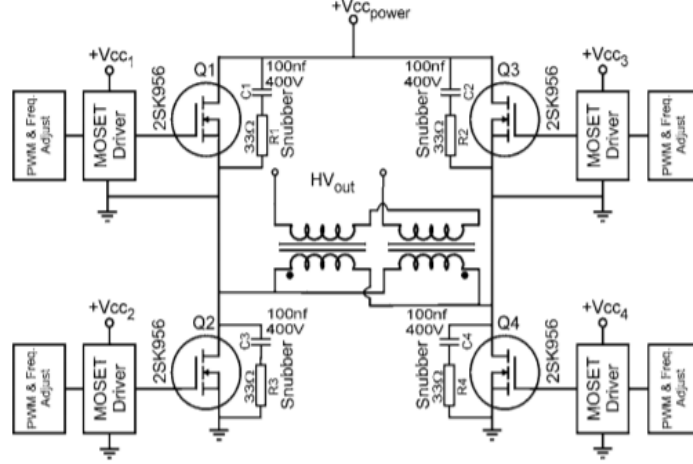
Şekil 2.24. Aynı frekansa fakat farklı darbe genişliklerine sahip sürüş sinyallerine örnek [39]



Şekil 2.25. Kontrol devresi [39]

Şekil 2.25'te görüldüğü gibi LM3524 entegresinin 6. pimine bağlanan potansiyometre ile frekans ayarı, 9. pimine bağlanan potansiyometre ile de darbe bant genişliği ayarı yapılabilir.

Güç Bölümü: Bu bölümünde tam köprü sistemi olarak bilinen anahtarlama tekniğinden biri kullanılmıştır. Kontrol devresinden gelen sinyaller ile mosfetlerin anahtarlama yapılmaktadır. Aşağıda güç bölümü devresi bulunmaktadır. Güç bölümü 50 V DC ile beslenmektedir.



Şekil 2.26. Güç bölümünün tam köprü anahtarlama devresi [39]

Şekil 2.26.'da gösterildiği gibi, Q1 ve Q4 doyma noktasındayken, Q2 ve Q3 kesimdedir. Tam tersine, sonraki döngüde Q2 ve Q3 doygunluk noktasındayken, Q1 ve Q4 kesme noktasındadır. Bu şekilde, akım her döngüde sürekli ters yönde akar [37].

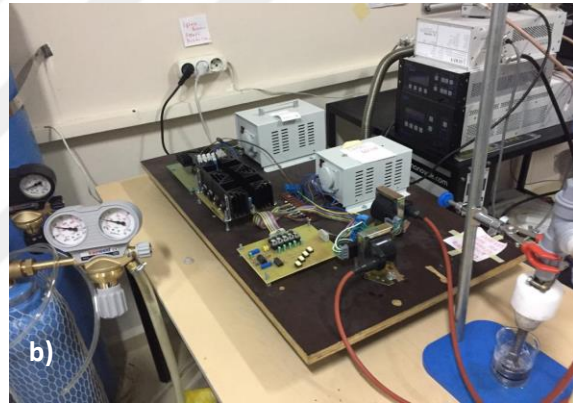
Yüksek Gerilim ve Elektrot Bölümü: Elektrotlara yüksek gerilim iletimi için silikon kablolar kullanılmış ve aralarındaki kıvılcım ve deşarjları önlemek için birbirinden uzağa monte edilmiştir. Elektrot kısmına sonrasında daha detaylı olarak değinilecektir. Yüksek gerilim için 1:100 civarında dönüş oranlarına sahip transformatörler kullanılmıştır. Sistemin yüksek frekans tepkisi daha iyidir. Ancak çok artırıldığında plazma kararlılığında bozulmalar gözlemlenmiştir. Sistemin görev döngüsü ayarlanabilir ve hem plazma gücünü ayarlamak hem de kıvılcım oluşumunu önlemek için kullanılabilir. Sistemde 1: 100 dönüş oranı ve 50 Vdc besleme ile 10.000 Vpp'ye kadar ulaşmak mümkündür. Şekil 2-26'da gösterildiği gibi anahtarlama devresine paralel olarak iki transformatör bağlanmıştır. Bu şekilde teorik olarak elektrotlar arasında 20.000 Vpp'ye ulaşılmıştır. Ayrıca, frekans ayarlayarak transformatörlerin öz rezonansa getirilmesi ile bu değerin daha fazlasına ulaşmak mümkündür [37].

3. YAPILAN ÇALIŞMALAR

3.1. Ön Prototiplerin Donanımsal Niteliklerinin Ortaya Konması

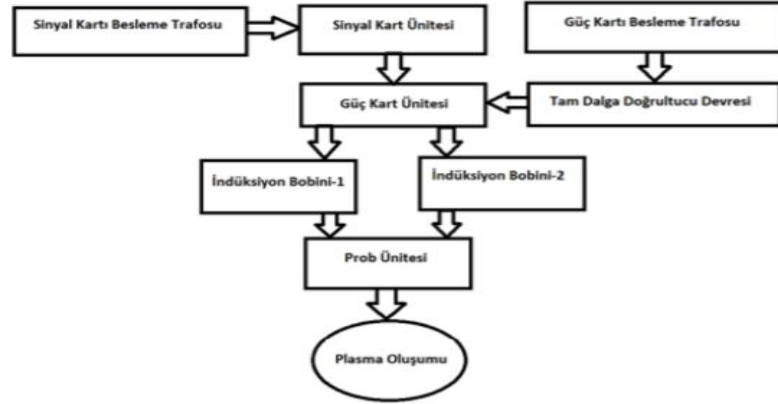
Nanopartikül üretimleri için laboratuvarında iki farklı yoğun ortam plazma sisteminde çalışılmıştır. Sistemler, prototip 1 ve prototip 2 olarak isimlendirilmiştir.

Prototip 1 olarak adlandırdığımız cihaz taşınabilir ve kapalı bir sistemdir. Elektrot çapları diğer sisteme göre daha küçüktür. Prototip 2 olarak adlandırdığımız cihaz ise açık ve müdahale edilebilirlik açısından daha kolay bir sistemdir. Elektrot çapı diğer cihaza göre daha büyüktür. Şekil 3.1(a) prototip 1 cihazını, şekil 3.1(b) ise prototip 2 cihazını göstermektedir.



Şekil 3.1. a) Prototip 1, b) Prototip 2 yoğun ortam plazma cihazı

Her iki sistem de kontrol ünitesi, güç ünitesi ve indüksiyon bobin ünitesinden oluşmaktadır ve bu üç ünite birbiriyle bağlantılıdır. Kontrol ünitesi, belirli pulse sinyali ve rezonans etkisi sağlamak için kullanılmıştır. Güç ünitesi ise kontrol ünitesinden gelen belirli bir voltaj sayesinde mosfetlerin tetiklenmesini sağlamaktadır. İndüksiyon bobin ünitesi, düşük voltajı yüksek voltaja çevirerek indüklenme yapmaktadır. Metalik prob, rezonans frekansına ulaşarak ark oluşumu gerçekleştirir. Oluşan ark, karbon içerikli kimyasallarla etkileşerek nanopartikül üretimini başlatır. Sistem tasarımının gösterimi Şekil 3.2.'de verilmiştir.

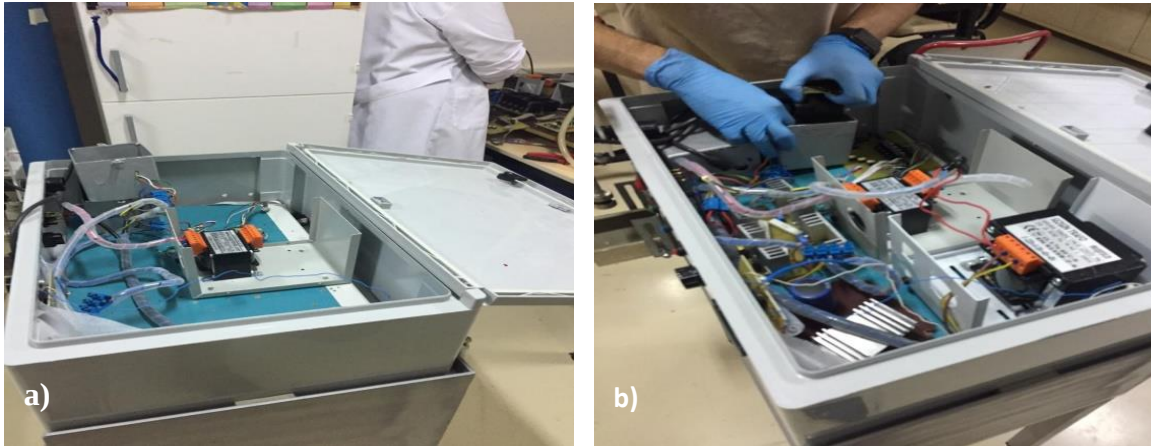


Şekil 3.2.Yoğun ortam plazma sistemi devre diyagramı

3.1.1. Prototip 1 yoğun ortam plazma cihazı donanımsal iyileştirmeler

Prototip 1 yoğun ortam plazma cihazı, taşınabilir ve elektrot disk çapının küçük olması sebebiyle üretimler için tercih edilen cihazlardan biri olmuştur. Üretim öncesi hazırlık aşamasında cihazın donanımsal ve teknik yeterliliği incelenmiştir.

Sistem üzerindeki modüller ve devre elemanları yalıtım amacıyla metal kafesler ile kaplıdır. Bunların her birinin arıza tespit amaçlı olarak Şekil 3.3'te gösterildiği üzere demontajı yapılmıştır. Sistem bağlantıları ve kablolar kontrol edilmiştir. Sinyal birimi, güç birimi ve indüksiyon bobinleri sökülerek test edilmiştir. Elektrot bölümü incelemiştir.



Şekil 3.3. a) Indüksiyon bobinlerinin demontajı, b) Devre kafeslerinin demontajı

Sonuç olarak;

- Sistemin sinyal kontrol ünitesi üzerinde bulunun frekans potansiyometresinin çalışmadığı,
- Prob(elektrot) sisteminin içinde yalıtımı sağlayan seramikte hasar,
- Güç kartından sinyal kartına giden flat kabloda ise temassızlık tespit edilmiştir.

Tespit edilen arızaların giderilmesi maliyet ve zaman aşamasından proje sürecini riske atacağından, prototip 1 yoğun ortam plazma cihazı, üretim yapılacak sistemler arasından çıkarılmıştır.

3.1.2. Prototip 2 yoğun ortam plazma cihazı donanımsal iyileştirmeler

Nanopartikül üretim çalışmalarında kullanılmak üzere test edilen ikinci cihaz, prototip 2 yoğun ortam plazma cihazıdır.

Yapılan incelemelerde ilk olarak sistemde, güç kontrolü yapılamadığı tespit edilmiştir. Güç kontrolünün yapılabilmesi için besleme trafosundan çekilen akımın ve voltajın değerinin tespit edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla akım kontrolü için ampermetre dc ve analog şekilde tercih edilmiştir. Elektronik marketten alınan ampermetre 1-10 A arasını göstermektedir. Öncelikli olarak Şekil 3.4. ve Şekil 3.5.' te görüldüğü gibi ampermetre için kalibrasyon çalışması yapılmıştır. Amper üreteçten gelen 3A'ı analog göstergede de 3A olarak görebilmemiz için ampermetreye paralel olarak bir direnç ve kondansatör bağlanmıştır.

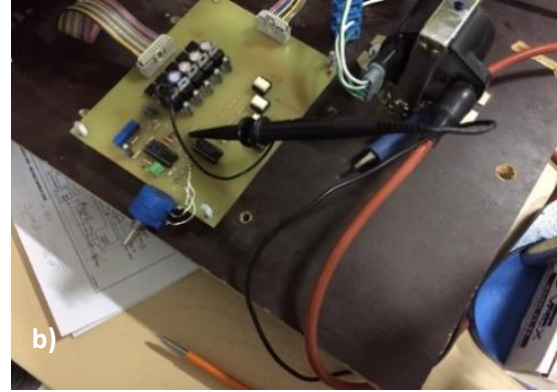
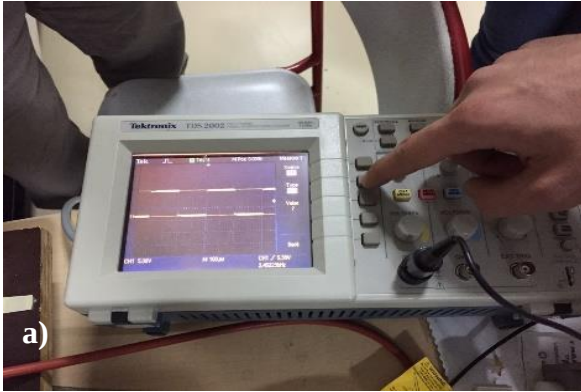


Şekil 3.4. Amper üreteç çıkış akımı



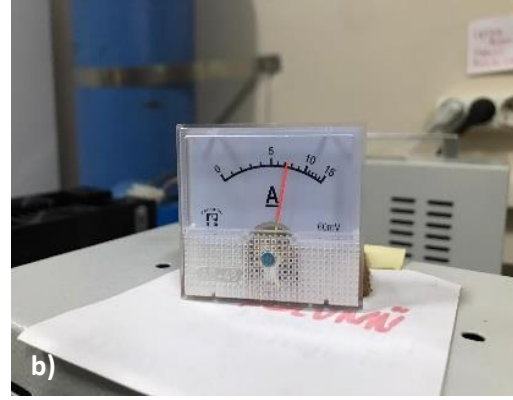
Şekil 3.5. Ampermetre sistemi ve tasarımı

Güç kontrolüne ek olarak, sistemin görev döngüsünün %20 ile çalıştığı tespit edilmiştir. Sistemden maksimum gücün çekilebilmesi için görev döngüsünün %20'den ideal oran %50'ye çıkarılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu bağlamda, kontrol kartına bağlı potansiyometre üzerinden osiloskop ile Şekil 3.6.' da gösterildiği gibi görev döngüsü ayarlaması yapılmıştır. Böylece rezonanstaki ark oluşumu ve sistemden mümkün olduğunca fazla güç çekerek tam performans ile çalışma sağlanmaktadır.



Şekil 3.6. a) Mosfet çıkışına bağlanmış osilatör görüntüsü (%50 görev döngüsü),
b) Osiloskop probalarının bağlantısı

Sistemden çekilebilen maksimum güç değeri kontrol edilmiştir. Buna göre, güç kaynağından çekilebilen maksimum akım 7 amper mertebelerindedir. Bu esnada kondansatör çıkışlarından ölçülen voltaj ise yaklaşık 50 volt civarlarındadır. Sistemden çekilen maksimum güç hesaplaması yapılacak olursa $P=I \times V$ 'den yaklaşık 333 watt'a denk gelmektedir. Şekil 3.7.'de dc güç kaynağından çekilen voltaj ve akım değerleri gösterilmiştir.



Şekil 3.7. a) DC güç kaynağındaki voltaj değeri, b) DC güç kaynağından çekilen akım değeri

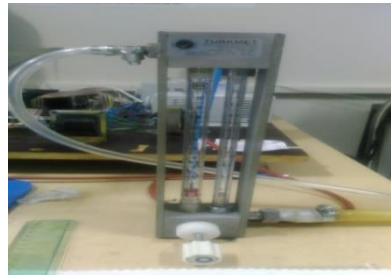
Cihaz için yeni reaktör tasarlanmıştır. Reaktör sağlam, sıcaklığa ve ısıya dayanıklı şekilde ürettirilmiştir. Bu sayede nanopartikül üretim süresini verimliliği artırmak amacıyla tek seferde 30-40 saniyelerden 1-2 dakikalara çıkarmak hedeflenmiştir.

Sistemde reaksiyon esnasında kullanılacak inert gaz olarak Argon(Ar) seçilmiştir. Tüp ve tüp regülatörü Ankara Gaz'dan temin edilmiştir. Regülatör akış hızı göstergesi L/dk'dır. Şekil 3.8.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Argon tüpü ve regülatör

Argon gazının akış hızını hassas şekilde kontrol edebilmek için tüp ve elektrot girişi arasına Şekil 3.9.'da gösterilen rotametre bağlanmıştır.



Şekil 3.9. Rotametre

3.2. Elektrot Tasarımları

Sistemde farklı elektrot tasarımları ve malzemeleri ile nanopartikül üretimleri yapabilmek için üç farklı elektrot tasarımı düşünülmüştür. Bunlar tasarım, A,B,C olarak adlandırılmıştır.

3.2.1. Tasarım A: İç içe disk tipi elektrotlar

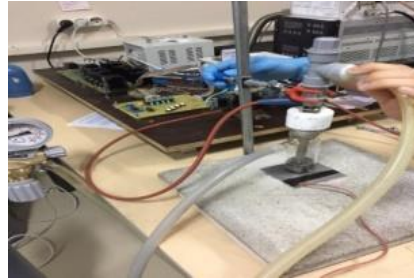
Tasarım A olarak adlandırılan bu elektrotlar iki adet altlı üstlü içi içe geçmiş disk tipi elektrotlardan tasarlanmıştır. Elektrot içeriği demirdir. Şekil 3.10'da gösterimi mevcuttur.



Şekil 3.10. Tasarım A: İç içe disk tipi elektrot

3.2.2. Tasarım B: Kare şeklinde plakalı elektrot tipi

Tasarım B olarak adlandırılan bu elektrot sisteminde üst elektrot tasarım A ile aynıdır. Fakat alt elektrot plaka şeklinde tasarlanmıştır. Üretim esnasında plaka elektrotu reaktörün içinde değil dışında bulunmaktadır. Burada elektrotlar arasında yüksek gerilimden kaynaklı oluşan arkların homojen şekilde dağılması amaçlanmıştır. Şekil 3.11.'de tasarımın gösterimi sunulmuştur.



Şekil 3.11. Tasarım B kare şeklinde plakalı elektrot tipi

3.2.3. Tasarım C: Plakalı ve altın elektrot

Tasarım C' de üst elektrot yeniden tasarlanmıştır. Tasarım olarak üst elektrot A ile aynıdır fakat elektrot yüzeyi altın ile kaplanmıştır. Burada amaç altın içerikli nanopartikül üretebilmektir. Elektrot diski çıkarılabilir şekilde düşünülmüştür. Şekil 3.12.' de elektrot diski gösterilmiştir. Bu sayede farklı malzemelerden yapılmış elektrot disklerinin sisteme montajı yapılabilmektedir. Elektrot kaplama işi elektroliz yöntemi ile yapılmıştır. Elektrolizle kaplamada metal tabaka, elektroliz kabı içinde katot görevi yapan iletken yüzeyler üstüne kaplanmıştır. Kaplama maddesi olan metalin iyonlarını içeren, uygun bir elektrolit kullanılmıştır [38]. Kaplama kalınlığı 2-3 Mikron civarındadır. Şekil 3.12.' de altın ile kaplanan elektrot gösterilmektedir. Alt elektrot ise yine plaka şeklindedir.



Şekil 3.12. Tasarım C plakalı ve altın elektrot tipi

3.3. Üretim Aşamaları

Deneyisel çalışmalar, yukarıda bahsedilen A,B ve C tasarımları ile yapılmıştır. Üretime başlamadan önce üretim parametreleri olan; güç, elektrot arası mesafe, kurutma farkı, reaksiyon süresi için farklı değerler belirlenmiştir. Buradaki amaç oluşan nanopartikülün fiziksel ve kimyasal yapısının, üretim koşullarının değişimine göre ne cevap verdiğinin belirlenmesidir. Üretim planlaması aşamasında farklı parametrelerden kombinasyonlar oluşturulmuş ve toplamda 17 üretim yapılmıştır. Üretim süreci her elektrot tasarımı için aynı şekildedir. Aşağıda süreç aşama aşama anlatılmaktadır.

1.Aşama: Reaktör içerisine belirlenen miktarda benzen (C_6H_6) konulur ve elektrotlar mesafe belirlenerek reaktif içerisinde konumlandırılır. Üretilecek nanopartikül karbon bazda olacağından dolayı benzen tercih edilmiştir.

2.Aşama: Elektrot reaktör içerisine daldırıldıktan sonra reaktör çıkışına atık tahliye hortumu bağlanır. Bu sayede reaksiyon sırasında oluşan gazın laboratuvar dışına gönderilmesi sağlanır. Argon gazının reaktör içerisine salınımı için tank vanası açılır ardından rotametreden akışı kontrol edilecek şekilde ayarlanır. Ayrıca sistemden çekilebilecek güce göre frekans ve görev döngüsü potlarından güç ayarı yapılır.

3.Aşama: Sinyal ve Güç ünitesindeki anahtarlar açılarak reaksiyon başlatılır. Reaksiyon süresine göre elektrotlar arasına yüksek gerilim uygulanır. Böylece benzen ve argon gazı çözeltisinin içerisinde plazma ve nanopartikül üretimi sağlanır.

4.Aşama: Üretim sağlandıktan sonra reaktör içerisinde siyah renkte süspansiyon bir çözelti oluşur. Bu çözelti nanopartiküllerden ve benzenden oluşmaktadır. Reaktör içerisindeki çözelti 1.5ml'lik eppendorf godelere pastör pipet yardımıyla teker teker doldurulur. Ardından belirlenen süre ve devir sayısına göre santrifüj içerisinde çökeltme işlemi yaptırılır. Üretim miktarına göre gode içerisindeki çökelti tek bir godeye veya en az godeye indirgenene kadar bu santrifüj işlemine tabii tutulur.

5.Aşama: Nanopartikülleri santrifüj yardımıyla benzenden ayırıp tek bir godede topladıktan sonra yıkama işlemi yapılır. Bu aşamada gode içersine etanol konulur ve belirlenen sürelerde tekrar santrifüj işlemi yapılır. Alkol ile yıkama yapılmasının önemi incelemeye gidecek olan nanopartiküllerin benzen ve diğer istenmeyen atıklardan mümkün olduğunca ayırmaktır. Son olarak santrifüjden çıkan godenin kapağı açılarak parafilm ile kaplanır ardından parafilm üzerinde mikro delikler açılarak alkol-nanopartikül çözeltisi raklar üzerine konumlandırılarak kurumaya bırakılır. Bu işlem dizisinden sonra üretilen yapı karakterizasyon için hazırdır.



Şekil 3.13. a) Yalıtım seramiği ve elektrot, b) Elektrot bakımı

Şekil 3.13.'te bakım ile ilgili şekiller bulunmaktadır. Sistem ile periyodik olarak üretim yapıldığından dolayı bakım ihtiyacı doğmuştur. Elektrot yüzeyi, reaktör ve yalıtımı sağlayan seramik boru şeklindeki çubuk çeşitli temizlik malzemeleri ile temizlenerek sistemin devamlılığı ve verimliliği stabil tutulmaya çalışılmıştır.

3.4.Tasarımlar ile Yapılan Sentezlerden Oluşturulan Ürünler

3.4.1. Tasarım A ve B ile oluşturulan ürünler

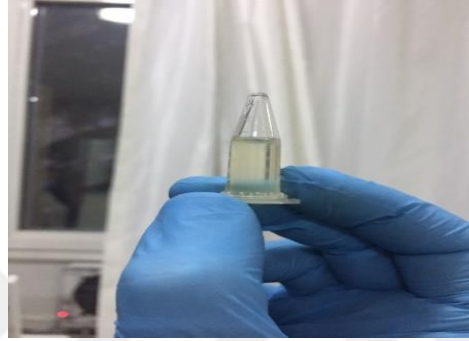
Tasarım A ve tasarım B de elektrot tasarımları farklı olmasına rağmen elektrot malzemeleri ve içerikleri aynıdır. Her iki tasarımda da elektrot yapısında demir bulunmaktadır. Şekil 3.14.' te üretim sonrası santrifüjde çöktürülmüş nanopartiküller gözükmemektedir. Her iki sistemde de üretilen nanopartiküller siyah renktedir.



Şekil 3.14. Tasarım A ve B ile oluşturulan nanopartiküller

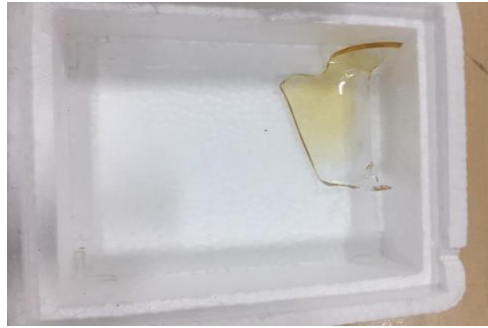
3.4.2. Tasarım C ile oluşturulan ürünler

Tasarım C' de daha önce bahsedildiği gibi üst elektrot altın ile kaplanmıştır. Bu yüzden üretim sonrası oluşan nanopartiküllerde fiziksel olarak değişiklikler farkedilmiştir. Şekil 3.15.'te görüldüğü gibi reaktör içerisinde bulunan renksiz benzen sıvısı reaksiyon sonrasında sararmıştır.



Şekil 3.15. Tasarım C ile oluşturulan nanopartiküller

Ayrıca altın kaplı elektrotla yapılan düşük güçte üretimden sonra reaktörün tabanında kaplama oluşmuştur. Reaksiyon üretim reaktörünün tabanını sarartmıştır.



Şekil 3.16. Üretim sonrası reaktör tabanında oluşan kaplama

3.5.Yapılan Nanopartikül Üretimlerinin Kullanılan Parametreler ile Gösterimi

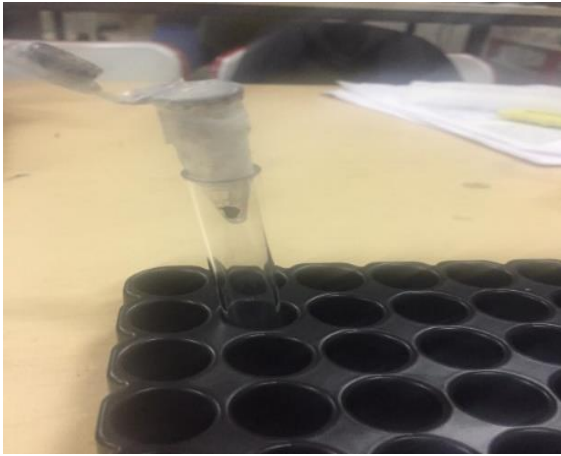
Planlandığı üzere toplamda 17 farklı koşulda üretim yapılmıştır. Üretimler ve parametreleri Tablo 3.1.'de gösterilmiştir. Sekiz adet parametre üretimler esnasında ifade edilmiştir.

Tablo 3.1. Üretimlerin parametreler ile ifadesi

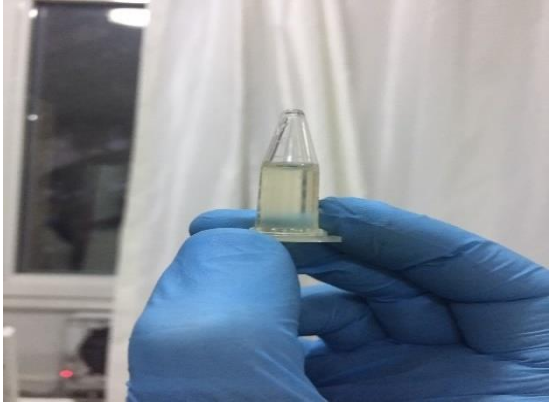
<u>Üretim 1 (Tasarım A)</u>	<u>Üretim 2 (Tasarım A)</u>	<u>Üretim 3 (Tasarım A)</u>
- 190 Watt - İç içe Elektrot (Tasarım A) - 30 ml Benzen - 1 mm Elektrot mesafe - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama - Akış hızı 3 L/dk - 90 sn reaksiyon süresi	- 190 Watt - İç içe Elektrot (Tasarım A) - 30 ml Benzen - 2mm Elektrot mesafe - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama - Akış hızı 3 L/dk - 90 sn reaksiyon süresi	- 190 Watt - İç içe Elektrot (TasarımA) - 30 ml Benzen - 3 mm Elektrot mesafe - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama - Akış hızı 3 L/dk - 90 sn reaksiyon süresi
		
<u>Üretim 4 (Tasarım A)</u> - 333 Watt - İç içe Elektrot (Tasarım A) - 30 ml Benzen - 3 mm elektrot mesafe - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama yapıldı - Akış hızı 3 L/dk - 45 sn reaksiyon süresi		
<u>Üretim 5 (Tasarım A)</u> - 333 Watt - İç içe Elektrot (Tasarım A) - 30 ml Benzen - 4 mm Elektrot mesafe - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama yapıldı - Akış hızı 3 L/dk - 45 sn reaksiyon süresi		

<u>Üretim 6 (Tasarım B)</u> - 333 Watt - Plakalı Elektrot (Tasarım B) - 15 ml Benzen - 4 mm Elektrot mesafe - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama yapıldı - Akış hızı 3L/dk - 45 sn reaksiyon süresi	
<u>Üretim 7 (Tasarım B)</u> - 333 Watt - Plakalı Elektrot (Tasarım B) - 30 ml Benzen - 4 mm Elektrot mesafe - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama yapıldı - Akış hızı 3L/dk - 45 sn reaksiyon süresi	
<u>Üretim 8 (Tasarım A)</u> - 190 Watt - İç içe Elektrot (Tasarım A) - 30 ml Benzen - 3 mm Elektrot mesafe - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama sonrasında vortex yapıldı - Akış hızı 3L/dk - 90 sn reaksiyon süresi	

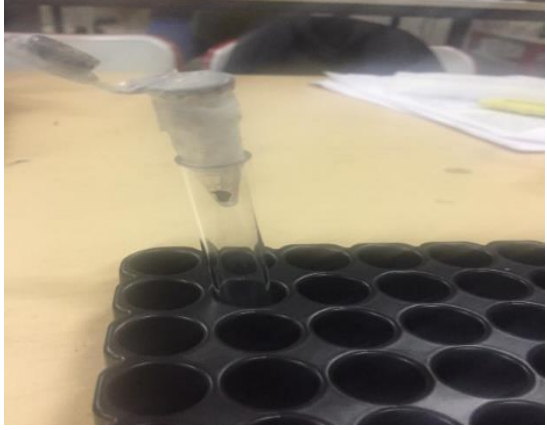
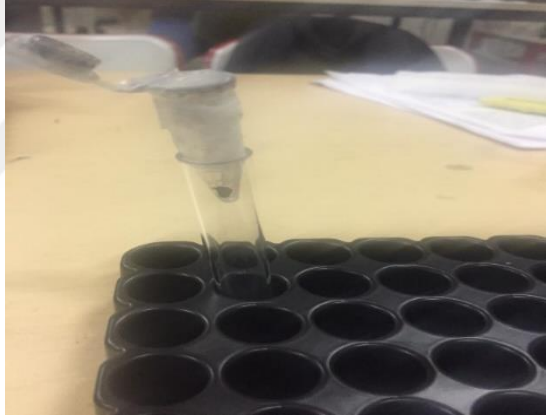
Tablo 3.1. Devam ediyor

<u>Üretim 9 (Tasarım A)</u> - 333 Watt - İç içe Elektrot (Tasarım A) - 30 ml Benzen - 4 mm Elektrot mesafe - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama sonrasında etüv ile kurutma yapıldı - Akış hızı 3 L/dk - 45 sn reaksiyon süresi	
<u>Üretim 10 (Tasarım A)</u> - 333 Watt - İç içe Elektrot (Tasarım A) - 30 ml Benzen - 4 mm Elektrot mesafe - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama sonrasında manyetik karıştırıcı - Akış hızı 3 L/dk - 45 sn reaksiyon süresi	
<u>Üretim 11 (Tasarım C)</u> - 333 Watt - Plaka ve Altın Elektrot (Tasarım C) - 30 ml Benzen - 4 mm Elektrot mesafe - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama yapıldı - Akış hızı 3 L/dk - 45 sn reaksiyon süresi	

Tablo 3.1. Devam ediyor

<u>Üretim 12 (Tasarım C)</u> - 190 Watt - Plaka ve Altın Elektrot (Tasarım C) - 30 ml Benzen - 4 mm Elektrot mesafe - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama yapıldı - Akış hızı 3 L/dk - 45 sn reaksiyon süresi	
<u>Üretim 13 (Tasarım C)</u> - 190 Watt - Plaka ve Altın Elektrot (Tasarım C) - 30 ml Benzen - 3 mm elektrot arası mesafe - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama sonrasında vortex yapıldı - Akış hızı 3 L/dk - 45 sn reaksiyon süresi	
<u>Üretim 14 (Tasarım C)</u> - 190 Watt - Plaka ve Altın Elektrot (Tasarım C) - 30 ml Benzen - 4 mm elektrot arası mesafe - Santrifüj yapılmadı - Alkol ile yıkama yapılmadı - Akış hızı 3 L/dk - 45 sn reaksiyon süresi	

Tablo 3.1. Devam ediyor

<u>Üretim 15 (Tasarım C)</u> - 333 Watt - Plaka ve Altın Elektrot (Tasarım C) - 30 ml Benzen - 1 mm elektrot mesafesi - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama yapıldı - Akış hızı 3L/dk - 90 sn reaksiyon süresi	
<u>Üretim 16 (Tasarım B)</u> - 333 Watt - Plakalı elektrot (Tasarım B) - 30 ml Benzen - 1 mm elektrot mesafesi - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama yapıldı. - Akış hızı 3 L/dk - 90 sn reaksiyon süresi	
<u>Üretim 17 (Tasarım C)</u> - 190 Watt - Plakalı altın elektrot (Tasarım C) - 15 ml Benzen - 3 mm elektrot mesafesi - 7000 rpm santrifüj - Alkol ile yıkama yapıldı. - Akış hızı 3 L/dk - 90 sn reaksiyon süresi	

Tablo 3.1. Devam ediyor

3.6. Tekrarlanabilirlik Çalışması için Yapılan Üretimler

Tekrarlanabilirlik çalışmaları için iki numune hazırlanmıştır. Bu örnekler plakalı ve altın kaplı elektrot sistemiyle farklı günlerde ve aynı şartlarda sentezlenmiştir. Kullanılan parametreler: 190 Watt, 15 ml benzen, 3mm elektrot mesafesi, 3 L/dk akış hızı, 90 sn reaksiyon süresi, 7000 rpm santrifüj, alkol ile yıkama ve oda sıcaklığında kurutmadır. Hazırlanan numuneler Gazi Üniversitesi Laboratuvarında XRD analizine gönderilmiştir. Karakterizasyon kısmında sonuçlar açıklanacaktır.

3.7. Üretim Sonrası Analiz İçin Yapılan Hazırlıklar

3.7.1. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi analiz hazırlıkları

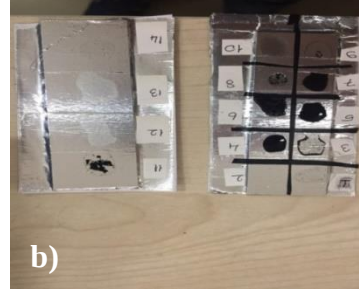
Üretimler tamamlandıktan sonra ilk olarak boyut analizi için hazırlık yapılmıştır. Boyut analizi için ilk 14 örnek taramalı elektron mikroskobu SEM sisteminde incelenmiştir. 4-8 ve 11. örnekler ise elementel özellikler için EDX ile incelenmiştir.

İnceleme öncesinde yığın halde eppendorf tüp içerisinde bulunan üretime bir miktar alkol damlatılmıştır. Sonrasında yaklaşık 20 dakika kadar Şekil 3.17’de gösterildiği gibi tüpler ultrasonik banyoya bırakılmıştır. Burda amaç yığın halde bulunan partiküllerin birbirinden ayrışmasını sağlamaktır.



Şekil 3.17. Ultrasonik banyo

Örnekler ultrasonik banyodan çıkartıldıktan sonra aliminyum kaplı lam üzerine yaklaşık 20 mikrolitre pipet yardımı ile damlatılmıştır ve kurumaya bırakılmıştır. Şekil 3.18’de gösterilmiştir. Lamın aliminyum ile kaplanması sem görüntülerinin optimizasyonu için yapılmıştır.



Şekil 3.18. a) Örneklerin hazırlanması, b) SEM ve EDX için hazırlanan örnekler

Alüminyum kaplı lam üzerinde kuruyan örnekler sistemde incelenmeye başlamadan önce (1-10) numaralı örnekler altın kaplamaya girmiştir. Altın kaplama süreci Şekil 3.19.'da gösterilmiştir. (11-14) numaralı numuneler ise kaplamaya girmemiştir. Kaplama yapılmasının amacı numunenin üzerindeki iletkenliği artırarak daha iyi görüntü almaktır. (11-14) numaralı üretimler altın elektrotla yapıldığı ve yapısında altın bulundurma ihtimali olduğu için herhangi bir kaplamaya girmemiştir.



Şekil 3.19. Kaplama cihazı



Şekil 3.20. SEM, EDX sistemi

Kaplama sonrasında örnekler inceleme için hazırdır. Analizler yüksek vakumda “HITACHI SU5000 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)” ile incelenmiştir. Cihazın fotoğrafı Şekil 3.20’ de göstermiştir.

3.7.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi analiz hazırlıkları

XPS ile 6-7-11-14-15-16-17 numaralı örnekler incelenmiştir. Burada EDX’ e göre daha hassas ve doğruluğu fazla olan bir analiz amaçlanmıştır. Şekil 3.21.’de numuneler gösterilmiştir. Örnekler yine lam üzerine mikropipet yardımıyla damlatılmıştır Bilkent UNAM’DA incelemeye götürülmüştür. Burada aliminyum ile kaplamaya gerek duyulmamıştır. İncelemeler yine yüksek vakumda yapılmıştır.



Şekil 3.21. XPS analiz numuneleri

3.7.3. X-ışını difraksiyon analizi hazırlıkları

XRD ile 17. numune analiz edilmiştir. Üretimler tamamlandıktan sonra alkol içersindeki nanopartikül çözeltisi iki gün boyunca kurumaya bırakılmıştır. Eppendorf tüpün kapağı açılarak parafilmle kaplanmıştır ve parafilm üstünde küçük delikler açılmıştır. Böylece çözelti içersindeki alkol kuruduktan sonra eppendorf tüpte kalan nanopartiküller katı ve toz halde analize gönderilmiştir.

4. NANOPARTİKÜL KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

Metal nanopartiküllerin üretimine ait bilimsel araştırmalar günümüzde önemli bir konu haline gelmiştir. Özellikle kolay, düşük maliyetli, hızlı, tıp ve biyomedikal uygulamalara uygun ticari üretime elverişli olan yoğun ortam plazma yönteminin geliştirilmesinin önemli bir konu olduğu gittikçe daha iyi anlaşılmaktadır. Bu tez çalışmasında yoğun ortam plazma yöntemi ile karbon bazlı altın nanopartiküllerin sentezi için ilk kez altın kaplı elektrot tasarımı kullanılmıştır. İlk fiziksel gözlemler elektrot farkından dolayı üretim sonrası oluşturulan çözeltilerin renklerindeki değişimlerle izlenebilmiştir. Demir içerikli elektrotla yapılan üretimlerde daha farklı renk görülürken altın kaplamalı elektrotla yapılan üretimin çözeltisi daha açık renktedir.

Sentez sonrasında nanopartikülleri incelemek için toplamda dört farklı analiz yapılmıştır. Bunlar SEM, EDX, XPS ve XRD'dir. SEM yöntemi ile yapılan karakterizasyonlarda, partikül boyutları incelenmiştir ve literatör bilgileri ile karşılaştırılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllere ait morfolojik karakterizasyonlar için ayrıca EDX, XPS ve XRD analizleri yapılmıştır.

EDX ve XPS analizlerinde yüzde olarak aradığımız elementlere ait sayısal veriler elde edilmiştir. Fakat XRD analizi için sayısal veri elde edilememiştir. Burada aradığımız elementlerin literatürdeki bilgilerle kıyaslaması yapılarak tahminlerde bulunulmuştur. Araştırmalar farklı üniversitelerden randevular alınarak yapılmıştır. Yapılan çeşitli sayısal analizlerde excel programı kullanılmıştır.

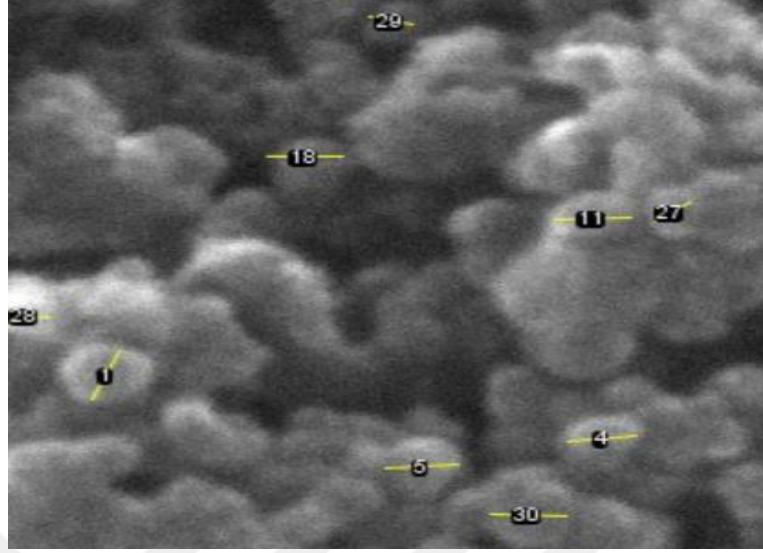
Sentezlerin sonrasında üretim parametreleri olan watt, elektrot arası mesafe, üretim süresi, benzen miktarı, elektrot tasarımı ve yıkama kurutma farkı gibi değişkenler Tablo 4.1'deki karşılaştırmalar ile araştırılmıştır. Karşılaştırmaların hepsi numaralandırılmıştır. Ayrıca daha önce üretim esnasında numaralandırılan numuneler de birbirleriyle kıyaslanmıştır.

Tablo 4.1. Üretimlerin parametre değişimlerine göre karşılaştırma tablosu

KARŞILAŞTIRMA	Değişen Parametre	Üretimler
KARŞILAŞTIRMA-1	Düşük güçte mesafe farkı	Üretim-1, Üretim-2, Üretim-3
KARŞILAŞTIRMA-2	Yıkama/kurutma farkı	Üretim-3 ile Üretim-8
KARŞILAŞTIRMA-3	Yüksek güçte elektrot mesafe farkı	Üretim-4 ile Üretim-5
KARŞILAŞTIRMA-4	Yıkama/kurutma farkı	Üretim-5 ile Üretim-10
KARŞILAŞTIRMA-5	Elektrot farkı (plakalı ve iç içe)	Üretim-5 ile Üretim-7
KARŞILAŞTIRMA-6	Yıkama/kurutma farkı	Üretim-5 ile Üretim-9
KARŞILAŞTIRMA-7	Benzen ml farkı	Üretim-6 ile Üretim-7
KARŞILAŞTIRMA-8	Elektrot farkı (plakalı altın ve normal)	Üretim-7 ile Üretim-11
KARŞILAŞTIRMA-9	Yıkama/kurutma farkı	Üretim-9 ile Üretim-10

4.1.Nanopartiküllerin Boyutsal Değerlendirmesi

Numunelerimizin görüntüleri SEM sisteminde analiz edilmiştir. Görüntüler alındıktan sonra “image J” programı ile görüntü işleme yapılarak sayısal analizler gerçekleştirilmiştir. Her görüntüden atmış tane nanopartikül seçilerek boyut hesabı çap ölçümü ile yapılmıştır. Şekil 4.1.’ de ölçümlerin nasıl yapıldığı gösterilmiştir. Veriler excel’de işlenmiş, her bir üretim için histogram grafiği oluşturulmuştur. Ayrıca her görüntüden alınan atmış ölçümün aritmetik ortalaması ve standart sapması hesaplanmıştır. SEM analizleri Yıldırım Beyazid Üniversitesinde yapılmıştır.



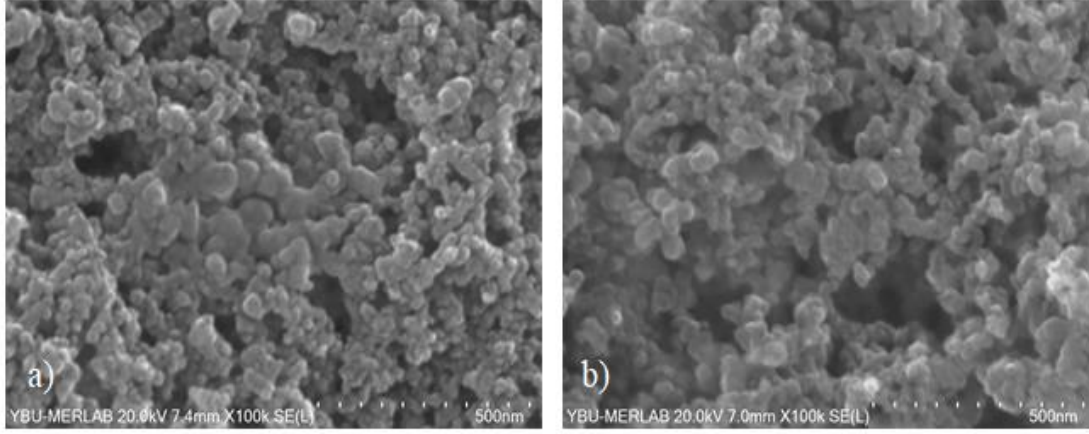
Şekil 4.1. Çap ölçüm örneği

Oluşturulan histogram grafikleri içerisinde partikül boyutuna göre 6 farklı sınıflandırma yapılmıştır.

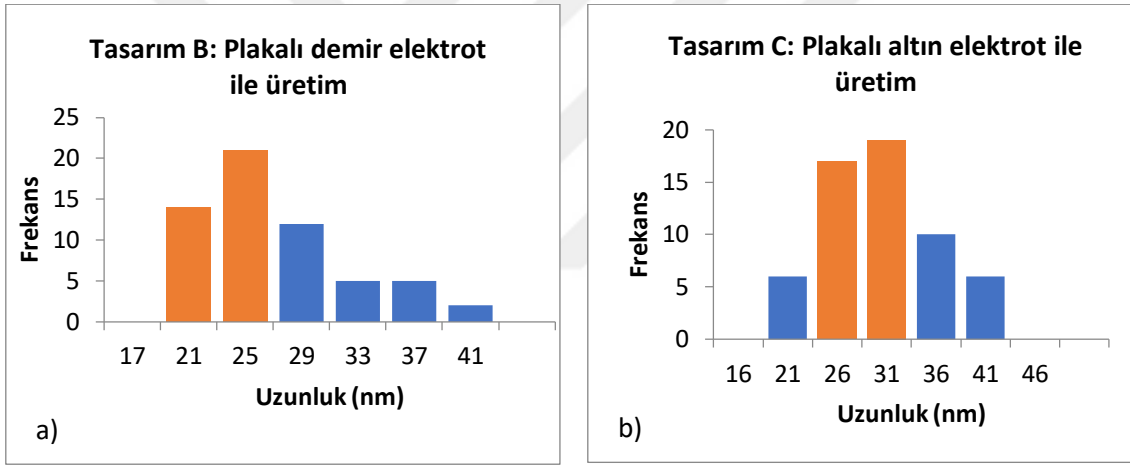
4.1.1. Elektrot malzeme farklılıklarının nanopartikül boyutuna etkisi

Buradaki çalışmada, elektrot malzeme farkının nanopartikül boyutuna etkisi araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda iki farklı nanopartikül üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretimlerdeki elektrot malzemesi dışında kalan tüm parametreler ortaktır. Ortak parametreler: 333 Watt güç, 30 ml benzen, 4 mm elektrot mesafesi, 3L/dk akış hızı, 45 sn reaksiyon süresi, 7000 rpm santrifüj, alkol ile yıkama ve oda sıcaklığında kurutmadır. Elektrot malzemesi olarak üretimlerden ilkinde tasarım B olarak tanımlanan plakalı demir elektrot, ikincisinde ise tasarım C olarak tanımlanan plakalı altın elektrot kullanılmıştır. Şekil 4.2.'de her iki elektrot malzemesi ile üretilen nanopartiküllerin SEM görüntüleri mevcuttur.

Plakalı demir elektrot ile yapılan ilk üretimde SEM karakterizasyonu öncesinde numune, altın kaplama işlemi görmüştür. Plakalı altın elektrot ile yapılan ikinci üretimde ise SEM karakterizasyonu öncesinde herhangi bir kaplama işlemi yapılmamıştır.



Şekil 4.2. a) Tasarım B plakalı demir elektrot nanopartikül SEM görüntüleri, b) Tasarım C plakalı altın elektrot nanopartikül SEM görüntüleri



Şekil 4.3. a) Tasarım B, b) Tasarım C nanopartikül boyut histogram grafikleri

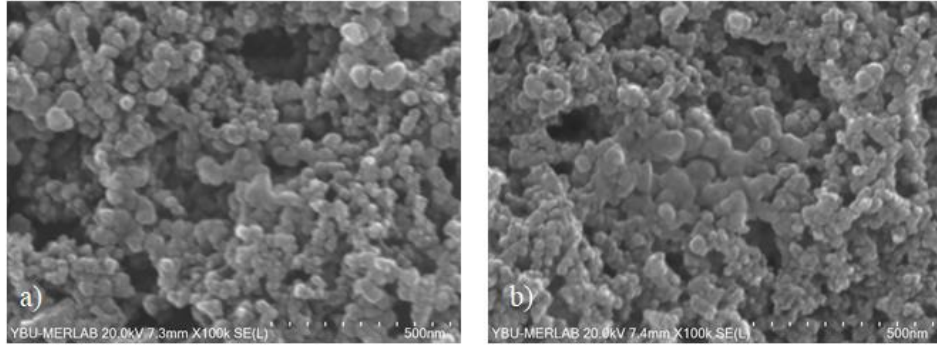
- Plakalı demir elektrot için nanopartiküllerin ortalama boyutu 25 ± 5 nm'dir.
- Plakalı altın elektrot için nanopartiküllerin ortalama boyutu 27 ± 6 nm'dir.

Şekil 4.3.'te gösterilen nanopartikül boyut histogramı ve ortalama boyut analizlerine göre, plakalı demir elektrot ve plakalı altın elektrot kullanılarak üretilen nanopartiküllerin boyutları birbirine yakındır. Bu durum, elektrot malzemesinin nanopartikül boyutu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

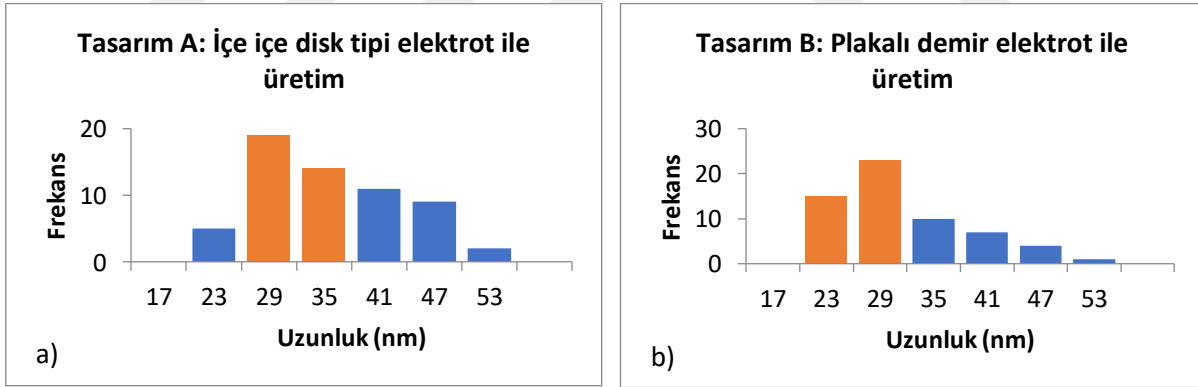
4.1.2. Elektrot tasarım farklılıklarının nanopartikül boyutuna etkisi

Elektrot tasarım farkının nanopartikül boyutuna etkisi incelenirken iki farklı üretim gerçekleştirilmiştir. Bu üretimlerde elektrot tasarımı dışında kalan tüm parametreler ortaktır.

Ortak parametreler: 333 Watt güç, 30 ml benzen, 4 mm elektrot mesafesi, 3L/dk akış hızı, 45 sn reaksiyon süresi, 7000 rpm santrifüj, alkol ile yıkama ve oda sıcaklığında kurutmadır. Elektrot tasarımı olarak üretimlerden ilkinde tasarım A olarak tanımlanan iç içe disk tipi, ikincisinde ise tasarım B olarak tanımlanan plakalı demir elektrot kullanılmıştır. Şekil 4.4.'te her iki elektrot tasarımı ile üretilen nanopartiküllerin SEM görüntüleri mevcuttur.



Şekil 4.4. a) Tasarım A: iç içe disk tipi elektrot nanopartikül SEM görüntüleri, b) Tasarım B: plakalı demir elektrot nanopartikül SEM görüntüleri



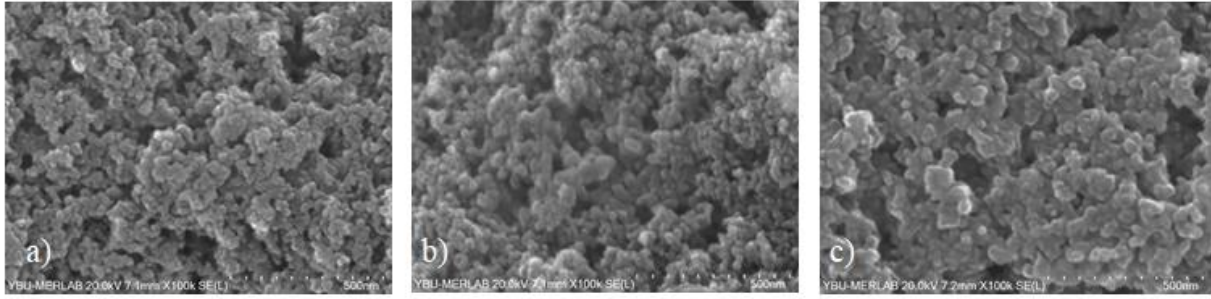
Şekil 4.5. a) Tasarım A, b) Tasarım B nanopartikül boyut histogram grafikleri

- Tasarım A için nanopartiküllerin ortalama boyutu 32 ± 7 nm'dir.
- Tasarım B için nanopartiküllerin ortalama boyutu 25 ± 5 nm'dir.

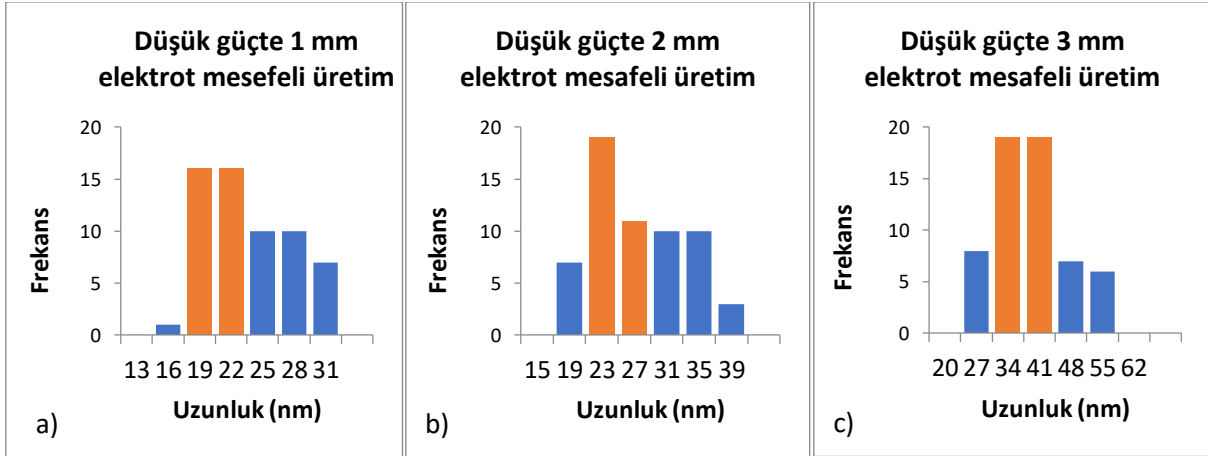
Şekil 4.5.'te gösterilen nanopartikül boyut histogramı ve ortalama boyut analizlerine göre, aritmetik ortalamala Tasarım A için yüksek olsa bile standart sapmanın da büyük olması elektrot tasarımının boyut farkına önemli etkisinin olmadığını göstermektedir.

4.1.3. Elektrotlar arası mesafe farkının nanopartikül boyutuna etkisi

Elektrotlar arası mesafe farkının nanopartikül boyutuna etkisi incelenirken 2 farklı karşılaştırma yapılmıştır. İlk karşılaştırma, düşük güçte (190 Watt) gerçekleştirilen 3 nanopartikül üretiminin boyutsal karşılaştırılmasıdır. Üretimler arasında farklı olarak kullanılan tek parametre, elektrotlar arasındaki mesafedir. Elektrot arası mesafe karşılaştırmaya tabi tutulan ilk üretimde 1 mm, ikinci üretimde 2 mm, üçüncü üretimde ise 3 mm olarak belirlenmiştir. Ortak parametreler ise: 190 Watt güç, 30 ml benzen, iç içe disk tipi elektrot, 3L/dk akış hızı, 90 sn reaksiyon süresi, 7000 rpm santrifüj, alkol ile yıkama ve oda sıcaklığında kurutmadır. Şekil 4.6.'da düşük güçte üretilen 3 üretimin SEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.6. Tasarım A düşük güçte a) 1 mm, b) 2 mm, c) 3 mm elektrot mesafeli nanopartikül SEM görüntüleri

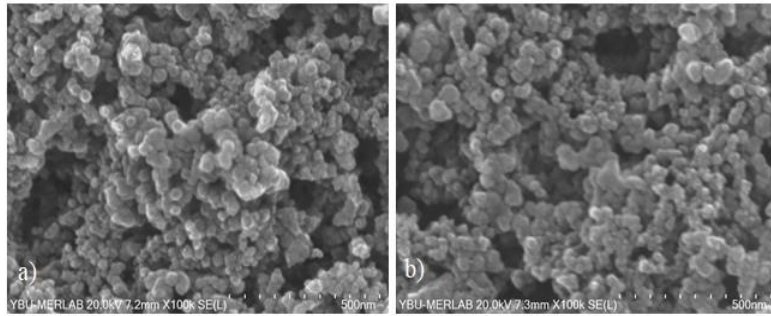


Şekil 4.7. Düşük güçte a) 1 mm, b) 2 mm, c) 3 mm elektrot mesafeli nanopartikül boyut histogram grafikleri

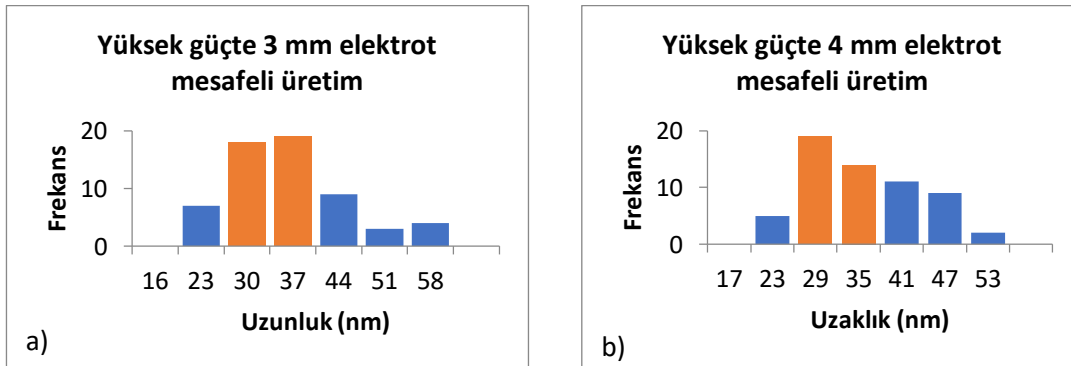
- Düşük güçte 1 mm elektrot mesafesi ile yapılan nanopartiküllerin ortalama boyutu 21 ± 4 nm'dir.
- Düşük güçte 2 mm elektrot mesafesi ile yapılan nanopartiküllerin ortalama boyutu 24 ± 5 nm'dir.
- Düşük güçte 3 mm elektrot mesafesi ile yapılan nanopartiküllerin ortalama boyutu 35 ± 8 nm'dir.

Şekil 4.7.'de gösterilen nanopartikül boyut histogramı ve ortalama boyut analizlerine göre, 1mm'lik üretim ve 2mm'lik üretim kıyaslaması yapıldığında anlamlı bir farkın görülmediği fakat 1mm ve 3mm lik elektrot mesafesi üretimlerinde karşılaştırma yapıldığında anlamlı bir farkın olduğu görülmüştür.

İkinci karşılaştırmada yüksek güçte (333 Watt) gerçekleştirilen 2 üretim kullanılmıştır. Üretimlerdeki ortak parametreler: 333 Watt güç, 30 ml benzen, iç içe disk tipi elektrot, 3L/dk akış hızı, 45 sn reaksiyon süresi, 7000 rpm santrifüj, alkol ile yıkama ve oda sıcaklığında kurutmadır. Üretimlerde kullanılan elektrot mesafeleri birinci üretimde 3 mm, ikinci üretimde ise 4 mm'dir. Üretimlerin SEM görüntüleri Şekil 4.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Yüksek güçte a) 3 mm, b) 4 mm elektrot mesafeli nanopartikül SEM görüntüleri



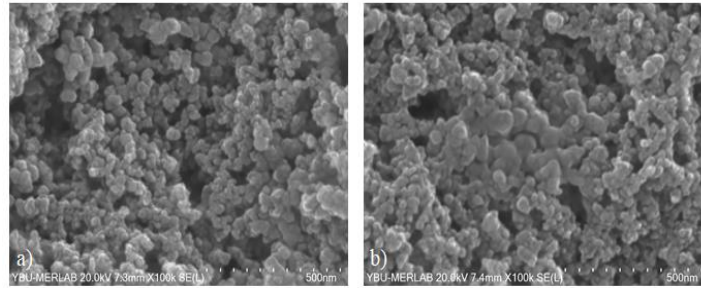
Şekil 4.9. Yüksek güçte a) 3 mm, b) 4 mm elektrot mesafeli nanopartikül boyut histogram grafikleri

- Yüksek güçte 3 mm elektrot mesafesi ile yapılan nanopartiküllerin ortalama boyutu 32 ± 9 nm'dir.
- Yüksek güçte 3 mm elektrot mesafesi ile yapılan nanopartiküllerin ortalama boyutu 32 ± 7 nm'dir.

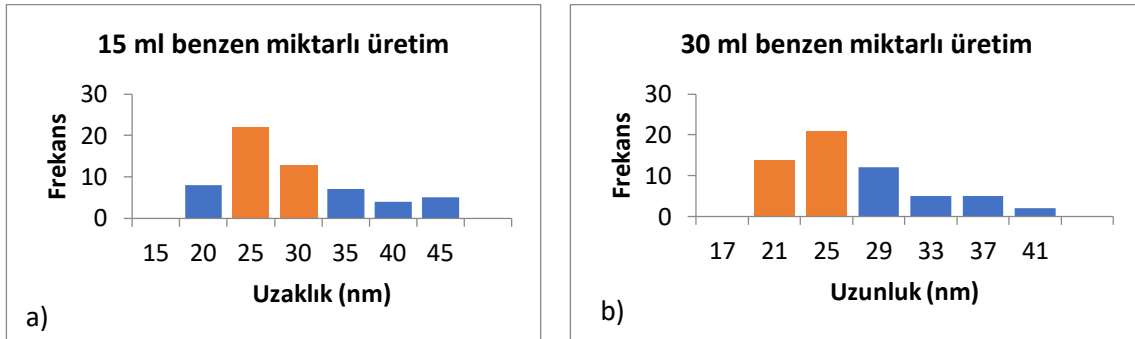
Şekil 4.9.'da gösterilen nanopartikül boyut histogramı ve ortalama boyut analizlerine göre, partikül boyutlarının aynı olduğu görülmüştür.

4.1.4. Benzen miktar farkının nanopartikül boyutuna etkisi

Benzen miktar farkının nanopartikül boyutuna etkisi incelenirken iki farklı üretim gerçekleştirilmiştir. Bu üretimlerde benzen miktarı dışında kalan tüm parametreler ortaktır. Ortak parametreler: 333 Watt güç, tasarım B: plakalı demir elektrot, 4 mm elektrot mesafesi, 3L/dk akış hızı, 45 sn reaksiyon süresi, 7000 rpm santrifüj, alkol ile yıkama ve oda sıcaklığında kurutmadır. Üretimlerden ilkinde 15 ml benzen miktarı kullanılırken, ikinci üretimde 30 ml benzen ile üretim yapılmıştır. Şekil 4.10.'da farklı benzen miktarları ile üretilen nanopartiküllerin SEM görüntüleri mevcuttur.



Şekil 4.10. a) 15 ml, b) 30 ml benzen miktarlı nanopartikül SEM görüntüleri



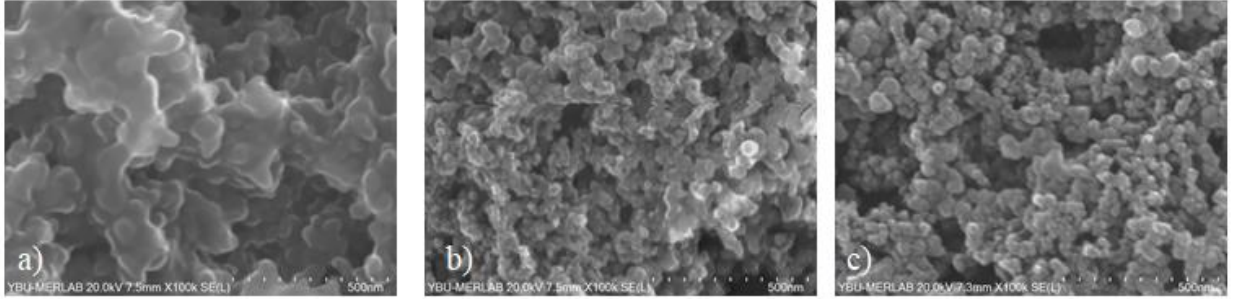
Şekil 4.11. a) 15 ml, b) 30 ml benzen miktarlı nanopartikül boyut histogram grafikleri

- 15 ml benzen miktarı ile yapılan nanopartiküllerin ortalama boyutu 26 ± 7 nm'dir.
- 30 ml benzen miktarı ile yapılan nanopartiküllerin ortalama boyutu 25 ± 5 nm'dir.

Şekil 4.11.'de gösterilen nanopartikül boyut histogramı ve ortalama boyut analizlerine göre, düşük benzen miktarı (15 ml) ile üretilen nanopartiküllerin, yüksek benzen miktarı (30 ml) kullanılarak üretilen nanopartiküllere göre aritmetik ortalamasının 1 nm daha büyük olduğu görülmüştür.

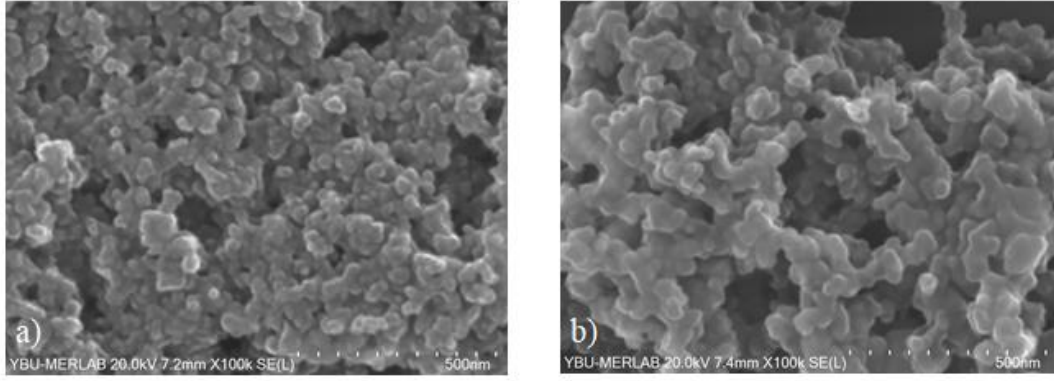
4.1.5. Kurutma farkının nanopartikül boyutuna etkisi

Kurutma farkı yüksek ve düşük olmak üzere iki farklı güç için ayrı ayrı analiz edilmiştir. İlk karşılaştırma, yüksek güçte (333 Watt) üç nanopartikül üretimini kapsamaktadır. Bu nanopartiküllerin üretimi sırasında ortak kullanılan parametreler: 333 Watt güç, tasarım A: iç içe disk tipi elektrot, 30 ml benzen, 4 mm elektrot mesafesi, 3L/dk akış hızı, 45 sn reaksiyon süresi, 7000 rpm santrifüj ve alkol ile yıkamadır. Üretim sürecini hızlandırmak amacıyla çözelti içerisindeki sıvıyı partikülden daha hızlı ayırabilmek için numuneler sıcaklığa maruz bırakılmıştır. Üretimlerden ilki alkol ile yıkandıktan sonra etüv ile, ikinci üretim manyetik karıştırıcıda, üçüncü üretim ise oda sıcaklığında kurutulmuştur. Şekil 4.12.'de yüksek güçte farklı kurutma yöntemleri ile sentezlenen üç üretimin SEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.12. a) Etüv, b) Manyetik karıştırıcı, c) Oda sıcaklığı ile kurutulan nanopartikül SEM görüntüleri

İkinci karşılaştırmada düşük güçte (190 Watt) gerçekleştirilen iki üretim kullanılmıştır. Üretimlerdeki ortak parametreler: 190 Watt güç, tasarım A: iç içe disk tipi elektrot, 30 ml benzen, 3 mm elektrot mesafesi, 3L/dk akış hızı, 90 sn reaksiyon süresi, 7000 rpm santrifüj ve alkol ile yıkamadır. Üretimlerden ilki alkol ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılırken ikinci üretim vorteks kullanılarak kurutulmuştur. Şekil 4.13.'te düşük güçte farklı kurutma yöntemleri ile sentezlenen iki üretimin SEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.13. a) Oda sıcaklığı, b) Vorteks ile kurutulan nanopartikül SEM görüntüleri

Alkol ile yıkandıktan sonra sıcaklığa maruz bırakılarak kurutma işlemi gerçekleştirilen nanopartiküllerin yapılarında bozulmalar görülmüştür. Gerçekleşen bozulmalar, partiküllerin boyut analizlerinin yapılmasına engel olmuştur.

4.2. Nanopartiküllerin Kimyasal Değerlendirmesi

Üretilen nanopartiküllerin kimyasal değerlendirmeleri EDX ve XPS yöntemleriyle yapılmıştır. Nanopartiküllerin elementel içeriği ve element yüzdesi araştırılmıştır. Yapılar genel olarak karbon içeriklidir. Fakat elektrot malzemesinden kaynaklı olarak nanopartiküller içersinde metalik özellikler karakterizasyonlar boyunca aranmıştır.

4.2.1. Elektrot malzeme farklarının kimyasal karşılaştırması

Buradaki çalışmada, elektrot malzeme farkının nanopartikül içeriğine etkisi araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda iki farklı nanopartikül sentezi gerçekleştirilmiştir. Üretimler EDX ve XPS analizleriyle incelenmiştir. Üretimlerdeki elektrot malzemesi ve tasarımı dışında kalan parametreler ortaktır. Ortak parametreler: 333 Watt güç, 30 ml benzen, 4 mm elektrot mesafesi, 3L/dk akış hızı, 45 sn reaksiyon süresi, 7000 rpm santrifüj, alkol ile yıkama ve oda sıcaklığında kurutmadır. Elektrot malzemesi olarak üretimlerden ilkinde tasarım A olarak tanımlanan iç içe disk tipi demir elektrot, ikincisinde ise tasarım C olarak tanımlanan plakalı altın elektrot kullanılmıştır.

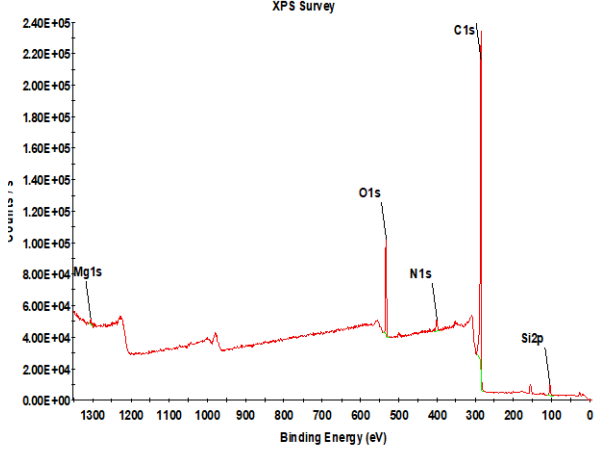
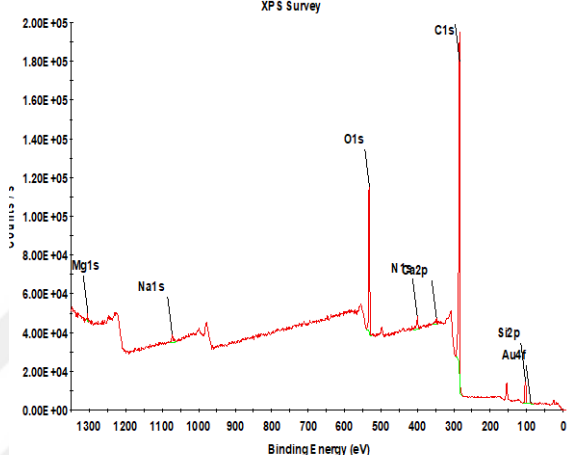
Tablo 4.2. Demir elektrot ve altın kaplı elektrotla üretilen nanopartiküllerin EDX analizi

Demir elektrot ile üretilen nanopartikül	Altın kaplı elektrot ile üretilen nanopartikül
C elementi yüzde oranı = % 92.7 O elementi yüzde oranı = %7.3 Fe elementi yüzde oranı= % 0.1	C elementi yüzde oranı = % 91.9 O elementi yüzde oranı = % 7.8 Fe elementi yüzde oranı = % 0.2 Au elementi yüzde oranı = % 0.1

Tablo 4.2.'de gösterilen nanopartikül içerik analizlerine göre, demir elektrot ve altın elektrot kullanılarak üretilen nanopartiküllerin içeriklerinde farklılık görülmüştür. Demir elektrotlarla yapılan üretimde C,O ve Fe elementlerine rastlanmıştır. Altın kaplı elektrotla yapılan üretimde ise bu elementlere ek olarak Au elementi de görülmüştür.

Ayrıca aynı numuneler EDX'e ek olarak XPS analiziyle incelenmiştir. XPS analizlerinde de EDX sonuçlarına paralel sonuçlar aranmıştır.

Tablo 4.3. Demir elektrot ve altın kaplı elektrotla üretilen nanopartiküllerin XPS analizi

Demir elektrot ile üretilen nanopartikül	Altın kaplı elektrot ile üretilen nanopartikül
	
%83,6 C %10,49 O %3,09 Si %2,44 N %0,37 Mg	%77,27 C %14,13 O %4,76 Si %2,59 N %0,55 Na %0,45 Ca %0,23 Mg %0,01 Au

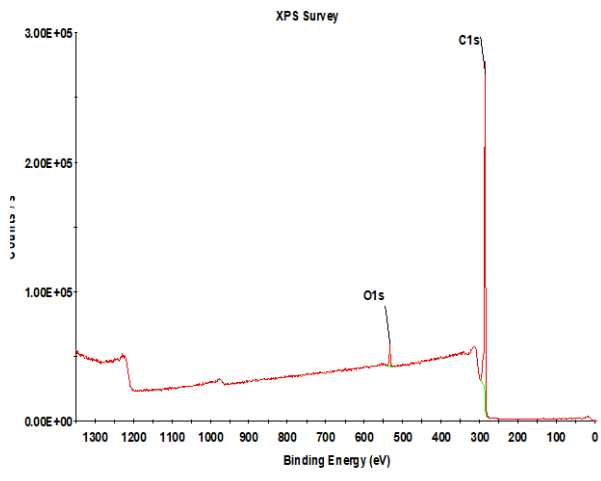
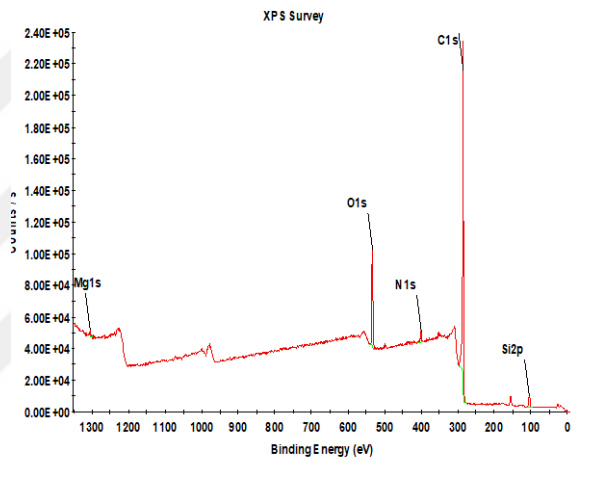
Tablo 4.3.'te farklı elektrot malzemeleri ile yapılan nanopartikül üretimlerinin XPS analizi görülmektedir. Altın kaplı elektrotla yapılan üretimde Au elementi görülmüştür. Fakat her iki üretimde de Fe elementi görülememiştir.

4.2.2. Benzen miktar farkının kimyasal karşılaştırması

Benzen miktar farkının nanopartikül kimyasına etkisi incelenirken iki farklı üretim gerçekleştirilmiştir. Bu üretimlerde benzen miktarı dışında kalan tüm parametreler ortaktır. Ortak parametreler: 333 Watt güç, tasarım B: plakalı demir elektrot, 4 mm elektrot mesafesi,

3L/dk akış hızı, 45 sn reaksiyon süresi, 7000 rpm santrifüj, alkol ile yıkama ve oda sıcaklığında kurutmadır. Üretimlerden ilkinde 15 ml benzen miktarı kullanılırken, ikinci üretimde 30 ml benzen ile üretim yapılmıştır. Tablo 4.4.'te farklı benzen miktarları ile üretilen nanopartiküllerin XPS grafikleri mevcuttur.

Tablo 4.4. Farklı benzen miktarları ile üretilen nanopartiküllerin XPS analizi

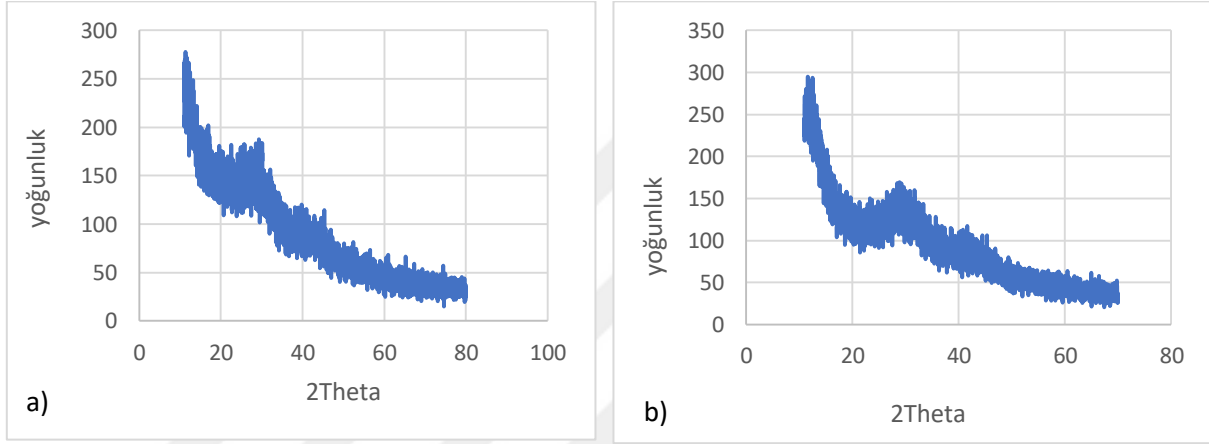
15 ml benzen ile üretilen nanopartikül	30 ml benzen ile üretilen nanopartikül
	
%96,43 C % 3,57 O	%83,6 C %10,49 O %3,09 Si %2,44 N %0,37 Mg

Tablo 4.4.'te farklı benzen miktarları ile yapılan nanopartikül üretimlerinin XPS analizi görülmektedir. 15 ml benzen ile üretilen nanopartiküllerde 30 ml benzenle gerçekleştirilen üretilere göre karbon yoğunluğu daha fazladır.

Nanopartiküller, tasarım C: plakalı ve altın kaplı elektrot sistemiyle sentezlenmiştir. Kullanılan parametreler: 190 Watt, 15 ml benzen, 3mm elektrot mesafesi, 3 L/dk akış hızı, 90 sn reaksiyon süresi, 7000 rpm santrifüj, alkol ile yıkama ve oda sıcaklığında kurutmadır.

4.3. Tekrarlanabilirlik Çalışmaları

Tekrarlanabilirlik için aynı şartlarda iki kez numune üretimi yapılmıştır. Numunelerin iç, kristal yapısı XRD analizlerinde değerlendirilmiştir. Örnekler plakalı ve altın kaplı elektrot sistemiyle sentezlenmiştir. Kullanılan parametreler: 190 Watt, 15 ml benzen, 3mm elektrot mesafesi, 3 L/dk akış hızı, 90 sn reaksiyon süresi, 7000 rpm santrifüj, alkol ile yıkama ve oda sıcaklığında kurutmadır.



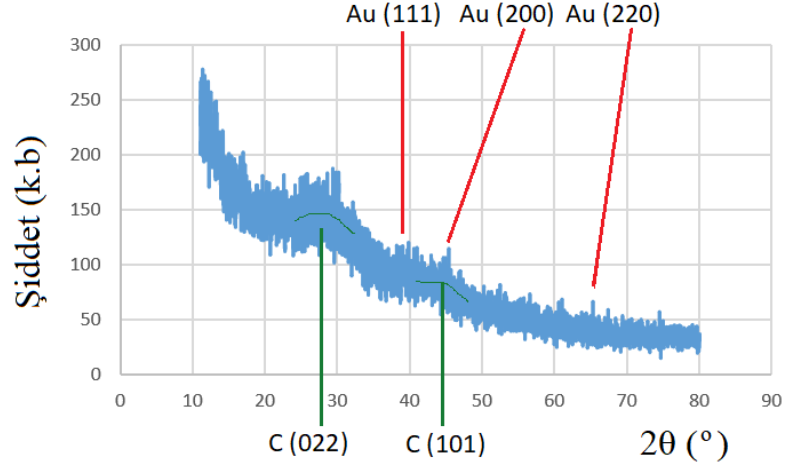
Şekil 4.14. a) Tekrarlanabilirlik 1, b) Tekrarlanabilirlik 2 XRD grafiği

Şekil 4.15'te her iki örnek için XRD grafikleri gösterilmiştir. Aynı şartlarda üretilen bu iki numune için görülen Bragg yansıması pikleri benzerdir. Kırınım açısı 20° - 40° arasında tepe yapmıştır. Burada karbon yoğunluğunun etkisi görülmüştür.

Altın nanoparçacıkların kübik (FCC) kristal sistemlerine ait XRD (X-Işını Kırınım) deseninde gözlemlenen pikler ve kırınım açıları ile, karbon nanoparçacıkların XRD profillerinde ortaya çıkan karakteristik Bragg yansıması pikleri Tablo 4.5.'te gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Altın ve karbon nanoparçacıkların karakteristik X-ışını kırınım pikleri [40] [41]

Nanoparçacık	2θ ($^\circ$) (Bragg Kırınım Açısı)	Kristalografik Düzlemler (h k l)
Altın	38,1	Au (111)
	44,3	Au (200)
	64,5	Au (220)
Karbon	24 – 32	C (022)
	40 – 50	C (101)



Şekil 4.15. Üretime ait XRD profili kırınım piklerinin karbon ve altın için indislemeleri

Üretilen nanopartiküllerde altın ve karbon atomlarının karakteristikleri aranmıştır. Analiz için Hacettepe Üniversitesi Fizik bölümünden yardım alınmıştır. Tablo 4.5.'teki bilgilere göre XRD profilinde, altın ve karbon nanoparçacıkların tüm pikleri çok baskın olmamakla birlikte gözlemlenebilmektedir. Şekil 4.14.'de ilgili kristalografik düzlemlere ait kırınım pikleri işaretlenmiştir. Bu tekrarlanabilirlik testine göre numunelerimizde altın varlığı kanıtlanmıştır.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Metalik ve karbon bazda nanopartikül üretimleri genel olarak zaman alan, maliyeti yüksek ve karmaşık cihazlarda yapılmaktadır. Birçok fiziksel ve kimyasal yöntemde üretilen nanopartiküllerin boyut kontrolü mümkün değildir. Ayrıca sentez ve reaksiyon esnasında zehirli ve atık yapılar oluşmaktadır. Bu nedenler doğrultusunda yapılan tez çalışmasında hızlı, maliyeti düşük, toksik madde oluşumuyla insan sağlığı ve çevreye zarar vermeyen ayrıca kullanımı pratik karbon bazlı metal nanopartikül sentezleme sistemi tasarlamak amaçlanmıştır. Bu amaçla plazma ile sıvı fazda nanopartikül üretimi yapan sistem için yeni tasarımlar ve modifikasyonlar geliştirilmiştir.

Sisteme ampermetre montajı yapılarak güç kullanımı kontrol edilebilir hale getirilmiştir. Üretimin olduğu reaktörün içerisine salınan argon gaz akışı, rotametre bağlantısı yapılarak kontrol edilebilir hale getirilmiştir. Sistemin alt elektrotu metal plaka yapısıyla değiştirilerek sıvı fazda homojen ark oluşumu sağlanmıştır. Ayrıca sistemin metalik üst elektrotu altın kaplı olacak şekilde yeniden tasarlanmış ve sistemi özgün hale getirmiştir. Elektrotun disk kısmı manuel olarak çıkartılarak gerektiğinde farklı kaplama türleriyle kullanılacak elektrot disk tasarımı sağlanmıştır.

Sıvı fazda karbon bazlı metalik nanopartiküller farklı elektrot malzemesi ve özellikleriyle üretilmiştir. Üretilen nanopartiküllerin ortalama 20-40 nm arasında olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmıştır. Ayrıca elektrotlar arası mesafedeki 2mm artış, nanopartikül boyutundaki artışı da istatistiksel olarak göstermiştir. Elektrot arası mesafeyi daha fazla artırıp üretim yapmaya çalıştığımızda elektrotlar arası ışıma gözlemlenemediğinden dolayı üretim yapılamamıştır. Üretilen yapıların genel olarak aglomerat halde olduğu görülmüştür. Fakat çeşitli biyomedikal ve biyosensör uygulamalarında bu durumun avantaj olduğu düşünülebilir. Altın kaplı elektrot plaka sistemi ile sentezlenen üretimlerde EDX VE XPS sonuçlarına bakıldığında sırasıyla %0.1 ve %0.01 oranlarında altın bulunmuştur. İki yöntemin birbirinden farklı olması sebebiyle bulunan sonuçlarda farklılık olması doğaldır. Ayrıca XRD ile yapılan iç yapı kristalografi analizlerinde bulduğumuz sonuçlar karbon-altın hibrit üretimimizi kanıtlayıcı niteliktedir. XRD analizi ile tekrarlanabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Farklı günlerde iki tekrarlı üretilen nanopartiküllerin kristalite ve iç yapısının kırınım desenlerinde küçük farklılıklar olmakla birlikte birbirleriyle aynı özelliklerdedir.

Karakterizasyon sonuçları metalik nanopartikülleri farklı bir yöntemle sentezleme açısından umut vericidir. Ancak daha fazla geliştirilmesi gerekmektedir. Demir elektrotla üretilen numunelerde EDX sonucuna baktığımızda Fe elementi %0.1 ve %0.2 oranlarında görülmüştür. Ayrıca altın kaplı plakalı elektrot sisteminde homojen ark ile yapılan üretimde reaktör yüzeyinde sarıya çalan renk değişimi farkedilmiş bu yöntem ile yüzey kaplama yapılabilme potansiyeli görülmüştür.

Plakalı sistemin nanopartikül oluşumu için daha fazla geliştirilmesi gerekmektedir. Çünkü laboratuvar şartlarında çalışılan fiziksel dayanımı düşük reaktörlerde homojen olmayan bir arkla yüksek güçte plakalı üretim yapılabilmektedir. Fakat fiziksel dayanımı yüksek reaktörlerle yapılan plakalı üretimlerde elektrik arkları homojen olmasına rağmen sistemde istenilen güç seviyelerine çıkılamamıştır. Bu durumun nanopartikül üretiminde verimi düşürdüğü görülmüştür.

Sonuç olarak bu çalışmada, yoğun ortam plazma yöntemiyle sıvı fazda karbon nanopartikül oluşturan sistem modifiye edilip geliştirilmiştir. Ayrıca metalik yapıda nanopartiküllerin sentezlenmesi açısından umut verici sonuçlar elde edilmiştir. Literatürden yola çıkarak demir yapısı bulunan partiküllerin ferromanyetik rezonans spektroskopisi ile manyetiklik özelliğinin analizi planlanmıştır [42][43]. Fakat bu karakterizasyon yaptırılmamıştır. Sistemin üst elektrot milini belirli devirlerde döndürebilecek motor montajı yapılarak reaksiyon ortamının daha verimli hale gelebileceği ön görülmektedir [42]. Reaksiyon ortamının kontrollü olarak soğutulması veya sıcaklığın reaksiyon esnasında kontrol altında olması yapılabilecek geliştirmelerdir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Çökeliler, D., Manolache, S., Denes, F. S., Gunasekaran, S., “Dense medium plasma technology for synthesis carbon nanomaterials “, IEEE International Conference on Plasma Sciences, 2015, DOI: 10.1109/PLASMA.2015.7179521.
- [2] Elif Yazıcı, “Ultrasonik Sprey Piroлиз Tekniğıyle Küresel Gümüş Nano-Partiküllerinin Üretimi,” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2009.
- [3] A. Emrah Kaplan, H. Filiz Kaplan, “Nanoparçacık ve Nanomalzeme Hazırlama Yöntemleri”, Bartın Üniversitesi, 2014.
- [4] Prof Dr. Mustafa Ergöz, Dr. Arzum Işıtan, Meltem Balaban, UNINANO, “Nanoteknolojinin Temelleri,” Denizli, 2018
- [5] Bingjun Yang, Yihong Wu, Baoyu Zong, Zexiang Shen, “Electrochemical Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticles on Carbon Nanowall Templates,” Nano Letters, Vol. 2, No. 7, pp.751-754, 2002
- [6] Dragomir Mirela, “Metallic Nanoparticles”, University of Nova Gorica Doctoral Study, Programme Physics
- [7] Adlim, “Preparation And Application of Metal Nanoparticles,” Indo. J. Chem, 2006, 6 (1), pp.1 – 10
- [8] Harish K K, Nagasamy V, Himangshu B, Anuttam K. “Metallic Nanoparticle: A Review,” Biomed J Sci &Tech Res 4(2), 2018, DOI: 10.26717/BJSTR.2018.04.001011.
- [9] Elif Sekmen, “Bazı Melta Nanopartiküllerin Çeşitli Biyoekstreler İle Yeşil Sentezi, Karakterizasyonu Ve Grafit Elektrot Modifikasyonunda Kullanımı, “ Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, 2019

- [10] Abuzer Alp Y., Burak Can G., “Altın Nanopartiküllerin Tanı Ve Tedavide Kullanımı,” Biyomühendislik Bölümü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2017
- [11] Esra Yılmaz, “Manyetik Nanokompozitlerin Sentezi,” Yüksek Lisans Tezi, Kimya Müh. A.B.D. Selçuk Üniversitesi, Konya, 2015
- [12] Rui Hao, Ruijun Xing, Zhichuan Xu, Yanglong Hou, “ Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Multifunctional Magnetic Nanoparticles,” WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010
- [13] Hande Sakallıoğlu, “Manyetik Nanopartiküller Üzerine Desteklenmiş Schiff Bazı Türevi Metal Komplekslerinin Sentezleri Ve Katalitik Etkilerinin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, ADANA, Çukurova Üniversitesi, 2013
- [14] A. L. Andrade et Al, “Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach,” *Cerâmica*, pp.420-424, 2009
- [15] Sebahattin Gürmen, Burçak Ebin, “Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 2,” TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, pp.5-8
- [16] James L. Delattre, “Metal Nanoparticles”, 2014
<https://nanohub.org/resources/27775/watch?resid=27922>
- [17] Petr Slepíčka et al, “Methods of Gold and Silver Nanoparticles Preparation,” *Materials*, pp.1-22 , 2019, doi:10.3390/ma13010001
- [18] Sebahattin Gürmen, Burçak Ebin, “Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1,” TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, pp.31-38
- [19] Ozel F., “Fe Nanoparçacıkların Sentezi ve Karakterizasyonu”, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ağustos 2009
- [20] Semanur Sarıbuğa, “Manyetik Nanopartiküllerin Analitik İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2014

- [21] M.T. Swihart, “Vapor-phase Synthesis of Nanoparticles,” *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8, pp.127-133, 2003, doi:10.1016/S1359-0294(03)00007-4
- [22] Yanjie Hu, Chunzhong Li, Feng Gu, Yin Zhao, “Facile flame synthesis and photoluminescent properties of core/shell TiO₂/SiO₂ nanoparticles”, *Journal of Alloys and Compounds* 432, 2006, doi:10.1016/j.jallcom.2006.05.134
- [23] S. C. Tsai, Y. L. Song, H. M. Lin, “Ultrasonic Spray Pyrolysis for Nanoparticles Synthesis,” *Journal Of Materials Science*, pp.3647-3657, 2004
- [24] Willems & Van den Wildenberg, “Roadmap Report on Nanoparticles,”
- [25] Hakan Ateş, Ersin Bahçeci, “ Nano Malzemeler İçin Üretim Yöntemleri”, *GU J Sci, Part C*, 3(2):483-499, Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara, 2015
- [26] D. S. Kryzhevich, K. P. Zolnikov, A. V. Korchuganov and S. G. Psakhie, “Nanopowder Synthesis Based on Electric Explosion Technology,” *AIP Conference Proceedings*, 2017, <https://doi.org/10.1063/1.4947716>
- [27] A. Ünal, “Production of Rapidly Solidified Aluminium Alloy Powders by Gas Atomisation and Their Applications,” *Powder Metallurgy*, Vol.33, no.1, pp.53-64, 2017, DOI: 10.1179/pom.1990.33.1.53
- [28] M. Z. Kassaei, F. Buazar and E. Motamed, “Effects of Current on Arc Fabrication of Cu Nanoparticles,” *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials*, Article ID 403197, 5 pages, 2010, doi:10.1155/2010/403197
- [29] I. Ghiuta, D. Cristea, D. Munteanu, “Synthesis Methods Of Metallic Nanoparticles - An Overview,” *Engineering Sciences, Bulletin of the Transilvania University of Braşov*, Vol. 10 (59) No. 2, 2017

- [30] Prof Dr. Mustafa Ergöz, Dr. Arzum Işıtan, Meltem Balaban, UNINANO, “Karakterizasyon ve Uygulamalar,” Denizli, 2018
- [31] Shihui Zou, “X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Fundamental,” 2020, <https://www.researchgate.net/publication/342501654>
- [32] A. A. Bunaciu et al. “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,” Critical Reviews in Analytical Chemistry, 45:4, 289-299, 2015, DOI: 10.1080/10408347.2014.949616
- [33] Adriano Brandelli, Ana Carolina Ritter, and Flávio Fonseca Veras, “Antimicrobial Activities of Metal Nanoparticles,” Springer International Publishing AG, 2017, DOI 10.1007/978-3-319-63790-7_15
- [34] Javad Baharara et al, “Green Synthesis of Silver Nanoparticles using Achillea biebersteinii Flower Extract and Its Anti-Angiogenic Properties in the Rat Aortic Ring Model” Molecules, pp.4624-4634, 2014, doi:10.3390/molecules19044624
- [35] Narges Elahi et al, “Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review,” Talanta, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.088>
- [36] Nguyen Hoang Luong et al, “Metallic nanoparticles: synthesis, characterisation and application,” Article in International Journal of Nanotechnology, 2011, DOI: 10.1504/IJNT.2011.038201
- [37] C. Koçum et al, “Design and Construction of uniform glow discharge plasma system operating under atmospheric condition,” American Institute of Physics, 2007, DOI: 10.1063/1.2745230
- [38] Ö. Yörük, D. Uysal Zıraman, Ö. Murat Doğan, B. Zühtü Uysal , “Investigation of Various Parameters in Hydrogen Production by Electrolysis Method from Çan Lignite,” GU J Sci, Part C, 7(4): pp.957-968, 2019

- [39] Juh Tzeng Lue, "A review of characterization and physical property studies of metallic nanoparticles," *Journal of physics and chemistry of solids* 62, "1599-1612, 2001
- [40] Krishnamurthy, S., Esterle, A., Sharma, N.C. et al. Yucca-derived synthesis of gold nanomaterial and their catalytic potential. *Nanoscale Res Lett* 9, 627 (2014). <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-627>
- [41] B.S. Naveen Prasad, T.V.N. Padmesh, K.S. Uma Suganya, K. Govindaraju, V. Ganesh Kumar, "Facile green synthesis of carbon nanoparticles using medicinally potent *Pongamia pinnata* shoots", *Journal of Environment and Biotechnology Research*, Vol. 3, No. 1, Pages 12-16, 2016.
- [42] F. S. Denes et al, "Dense medium plasma synthesis of carbon/iron-based magnetic nanoparticle system" *American Institute of Physics*, Vol. 94, No. 5, 2003, DOI: 10.1063/1.1596367
- [43] Y.Ma et al, "Plasma Synthesis of Carbon-Iron Magnetic Nanoparticles and Immobilization of Doxorubicin for Targeted Drug Delivery," *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol.15 No.3, 2006, DOI: 10.1361/105994906X113705