

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

**AZOT İÇERİKLİ KARBON NANOPARTİKÜL ÜRETİMLERİ İÇİN
KOLAY UYGULANABİLİR BİR YÖNTEM ÖNERİSİ:
YOĞUN ORTAM PLAZMASI VE ÜRETİME ETKİ EDEN
FAKTÖRLERİN İSTATİSTİKSEL ANALİZİ**

HAZIRLAYAN

İKLİM DEMİRKAYNAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANKARA – 2021

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

**AZOT İÇERİKLİ KARBON NANOPARTİKÜL ÜRETİMLERİ İÇİN
KOLAY UYGULANABİLİR BİR YÖNTEM ÖNERİSİ:
YOĞUN ORTAM PLAZMASI VE ÜRETİME ETKİ EDEN
FAKTÖRLERİN İSTATİSTİKSEL ANALİZİ**

HAZIRLAYAN

İKLİM DEMİRKAYNAK

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 İklim Demirkaynak tarafından hazırlanan bu çalışma, aşağıdaki jüri tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 08 / 01 / 2021

Tez Adı: Azot İçerikli Karbon Nanopartikül Üretimleri İçin Kolay Uygulanabilir Bir Yöntem Önerisi: Yoğun Ortam Plazması ve Üretime Etki Eden Faktörlerin İstatistiksel Analizi

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

İmza

Prof. Dr. Fatih Büyükserin, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Doç. Dr. Kumru Didem Atalay, Başkent Üniversitesi

Prof. Dr. Dilek Çökeliler Serdaroğlu, Başkent Üniversitesi

ONAY

Prof. Dr. Ömer Faruk ELALDI
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Tarih: / /

BAŞKENT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 25/ 01/ 2021

Öğrencinin Adı, Soyadı: İklim DEMİRKAYNAK

Öğrencinin Numarası: 21820289

Anabilim Dalı: Biyomedikal Mühendisliği

Programı: Biyomedikal Mühendisliği

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

Tez Başlığı: Azot İçerikli Karbon Nanopartikül Üretimleri İçin Kolay Uygulanabilir

Bir Yöntem Önerisi: Yoğun Ortam Plazması ve Üretime Etki Eden Faktörlerin

İstatistiksel Analizi

Yukarıda başlığı belirtilen Yüksek Lisans tez çalışmamın; Giriş, Ana Bölümler ve Sonuç Bölümünden oluşan, toplam 48 sayfalık kısmına ilişkin, 25/ 01/ 2021 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 14'dır.

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

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, farklı bakış açıları kazanmamı sağlayan değerli danışman hocam Prof. Dr. Dilek Çökeliler Serdaroğlu' na en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen, akademik bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren Doç. Dr. Kumru Atalay'a teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca elektronik, teknik, tasarım konularında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, yol gösteren Prof. Dr. İsmail Cengiz Koçum 'a teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca yaptığım tüm çalışmalarda beni destekleyen, akademik bilgi ve tecrübeleriyle bana her zaman ışık tutan Dr. Öğr. Üyesi Orhan Erdem Haberal'a en derin teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez sürecimde bilgi ve birikimlerini esirgemeyen bu süreç boyunca destek olan, yol gösteren Arş. Gör. Aynur Didem Oktan'a en içten sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca her adımda beni destekleyen, yanımda olan ve her konuda yardımlarını esirgemeyen Ali Tosun'a en derin sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecimde hep yanımda olan, bilgilerini esirgemeyen, bu sürecin sorunsuz bir şekilde geçmesine yardımcı olan değerli arkadaşlarım Cansın Balcı'ya, Hatice Candan'a, Beste Sahra Cihangiroğlu'na, Özge Ercan'a ve Sena Akyol'a en içten sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecimde hep yanımda olan, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen, bu sürecin sorunsuz bir şekilde geçmesine yardımcı olan Bahar Şahin'e, Günser Şahin'e, Ali Şahin'e, Özgün Özdemir ve Kutay Özdemir'e en içten sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecimde desteklerini esirgemeyen, yanımda olan Özlem Demirkaynak'a en içten sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Doğduğum günden beri beni her zaman sevgiyle büyüten, bana asla pes etmemeyi öğreten, verdiğim her karara saygı duyan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, benimle sonsuz gurur duyan, hayatımın en önemli parçası olan annem Aysel Demirkaynak'a, babam İsmail Demirkaynak'a, biricik kardeşim Uygur Demirkaynak' a en derin sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

İklim DEMİRKAYNAK

AZOT İÇERİKLİ KARBON NANOPARTİKÜL ÜRETİMLERİ İÇİN KOLAY UYGULANABİLİR BİR YÖNTEM ÖNERİSİ: YOĞUN ORTAM PLAZMASI VE ÜRETİME ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN İSTATİSTİKSEL ANALİZİ

Başkent Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

2021

Gerçekleştirilen tez kapsamında sınırlı sayıda araştırmacının üzerinde çalıştığı sıvı fazda yoğun ortam plazma teknolojisi (dense medium plasma) (SFYP) ile yapılan üretim prosesine etki eden işlem faktörleri(parametreleri) belirlenmiş olup, literatürde SFYP yöntemi ile çalışması bulunmayan azot içerikli karbon bazlı nanopartikül üretimleri yapılmıştır. Nanopartiküllerin büyüklüğüne göre kazandıkları özellikleri değişmektedir ve kullanılacağı uygulama alanına göre bu boyutlar değişim gösterdiğinden uygulama alanına göre seviyelerde seçim yapılabilmesi önemlidir. SFYP teknolojisi kullanılarak oluşturulan üretim prosesine etki eden bu faktörlerin nanopartiküllerin kritik kalite özelliği olan nanopartikül boyutu üzerine etkisi, istatistiksel deney tasarımı kullanılarak incelenmiştir. Tez çalışmasında, istatistiksel analizler deney tasarımı metotlarından tam faktöriyel deney tasarımı kullanılarak yapılmıştır. Faktör değerlerinin analiz edilmesi için dört faktör, her faktör için iki seviye belirlenmiş, 2^4 tam faktöriyel deney tasarımı yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Kontrollü nanopartikül boyutunda üretimi sağlamak için bu üretimi etkileyebilecek dört faktör olarak süre, elektrotlar arası mesafe, akış hızı ve amin seçilmiştir. Faktörlerin alt ve üst seviyeleri süre 45 saniye (sn)- 90 sn, elektrotlar arası mesafe 2 milimetre (mm)- 5mm, akış hızı 3 litre/ dakika(l/dk)- 6 l/dk, amin ise 0,5 mililitre (mL)- 2 olarak belirlenmiştir. Nanopartiküllerin morfolojik ve yüzey analizinin yapılması amacıyla taramalı elektron mikroskopisi analizinden, elementsel analizinin yapılabilmesi için enerji dağılım spektrometresinden (EDX) ve kimyasal analiz için elektron spektroskopisinden (ESCA) yararlanılmıştır. Nanopartikül boyutları Image J programı ile piksel olarak ölçülmüş bu piksel ölçüm uzunluğu nano değerine çevrilmiş, boyut dağılımı bu değerlerden elde edilmiş ve Minitab 19 programında istatistiksel analiz ile incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda süre, elektrotlar arası mesafe, akış hızı ve amin ana faktörleri anlamlı çıkmış, ikili

ve üçlü etkileşimlerde anlamlılık olmasının yanında bazı etkileşimler arasında anlamsızlıklar olduğu gözlemlenmiştir. Faktörler arasındaki dörtlü etkileşimin ise anlamsız olduğu sonucuna varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: İstatistiksel Deney Tasarımı, Tam Faktöriyel Deney Tasarımı, Azot İçerikli Karbon Bazlı Nanopartikül Üretimi, Nanopartikül Boyutu, Yoğun Ortam Plazma Teknolojisi



ABSTRACT

İklim DEMİRKAYNAK

**AN AFFORDABLE TECHNIQUE FOR NITROGEN-CARBON NANOPARTICLE
SYNTHESIS: DENSE MEDIUM PLASMA AND STATISTICAL ANALYSIS OF
THE PRODUCTION AFFECTING FACTORS**

Başkent University Institute of Science and Engineering

Department of Biomedical Engineering

2020

Within the scope of the thesis, the process factors (parameters) affecting the production process with liquid phase dense medium plasma technology (dense medium plasma), which a limited number of researchers worked on, were determined and carbon-based nanoparticles were produced. The properties acquired by nanoparticles vary according to their size. Since these dimensions vary according to the application area to be used, it is important to be able to choose levels according to the application area. The effect of these factors affecting the production process created by using dense medium plasma technology on nanoparticle size, which is the critical quality feature of nanoparticles, was investigated using statistical experimental design. In the thesis study, statistical analyzes were carried out using full factorial experimental design, which is one of the experimental design methods. In order to optimize factor values, four factors were specified, two levels for each factor were determined, and 2^4 full factorial experimental design method was used. With the aim of achieving controlled nanoparticle size production, time, distance between electrodes, flow velocity and amine were chosen as four factors that can affect this production. The lower and upper levels of the factors time 45 seconds- 90 seconds, distance between electrodes 2 millimeters- 5 millimeters, flow rate 3 liters/ minute- 6 liters/ minute, amine 0.5 mililiter- 2 mililiters. Scanning electron microscopy analysis was used for morphological and surface analysis of nanoparticles, energy dispersion spectrometer (EDX) and electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) was used to perform elemental analysis. Nanoparticle sizes were measured in pixels with Image J program, and this pixel measurement length was converted to nano value, the size distribution was obtained from these values and analyzed by statistical analysis in Minitab 19 program. As a result of this study, time, distance between electrodes, flow velocity and amine factors were found to be significant, besides being

significant in double and triple interactions, interactions between some factors were found to be insignificant.

KEYWORDS: Statistical Experiment Design, Full Factorial Experiment Design, Nitrogen content Carbon-Based Nanoparticle Production, Nanoparticle Size, Dense Medium Plasma Technology



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	vi
TABLOLAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK İNCELEMELER	4
2.1. Deney Tasarımı ve Kalite Kavramı	4
2.2. Deney Tasarımı Türleri.....	9
2.2.1. Klasik deney tasarım yöntemleri.....	9
2.2.2. İstatistiksel deney tasarım yöntemleri	9
2.2.2.1. Tam faktöriyel deney tasarımları.....	10
2.3. Nanoteknoloji ve Önemi.....	11
2.4. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları.....	11
2.5. Nanopartiküller	12
2.5.1. Karbon nanopartiküller	13
2.5.1.1. Karbon nanopartikül kullanım alanları ve uygulama çalışmaları	15
2.6. Nanopartikül Üretim Yöntemleri	17
2.6.1. Yukarıdan aşağı üretim yöntemi.....	17
2.6.2. Aşağıdan yukarı üretim yöntemi.....	17
2.6.2.1. Sıvı fazda yoğun ortam plazma yöntemi	18
2.6.3. Biyomedikal alanında, malzeme bilminde deney tasarımı önemi ve yeri	19
2.7. Nanoyapıların Yüzey Modifikasyonu	21
2.8. Nanopartikül Karakterizasyon Yöntemleri	23
2.8.1. Taramalı elektron mikroskobu- enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi	24
2.8.2. Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	26

3.1. Üretim Prosesi ve Kullanılan Materyaller.....	26
3.1.1. Sıvı fazda yoğun ortam plazma teknolojisi sistemi.....	26
3.1.2. Kullanılan kimyasal malzemeler	26
3.2. Nanopartikül Üretimi Deney Sistemi ve İşlemleri.....	27
3.3. Karakterizasyon Analizi İşlemleri	30
3.3.1. Taramalı elektron mikroskobu- enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi analizleri için numune hazırlama	30
3.4. Deney Tasarımı ve Metodolojisi.....	31
3.4.1. Problemin tanımlanması ve amacın belirlenmesi	31
3.4.2. Kalite karakteristiğini etkileyen faktörlerin ve düzeylerinin belirlenmesi.....	31
3.4.3. Deney tasarımının belirlenmesi ve uygulanması	33
3.4.4. Verilerin toplanması, karakterizasyon sonuçları	34
3.4.4.1. Taramalı elektron mikroskobu analiz sonuçları.....	34
3.4.4.2. Enerji dağılımlı (x-ray) spektroskopisi ve elektron spektroskopisi analizi sonuçları	37
3.4.5. Verilerin analizi ve yorumlanması.....	39
4. SONUÇ	47
KAYNAKLAR	49

EKLER

**EK 1: Gerçekleştirilen Üretimlerden Elde Edilen (n=100) Partikül
Büyükliklerinin Histogram Grafikleri**

**EK 2: Gerçekleştirilen Üretimlerin Enerji Dağılım Spektrometresi Analizi
Sonuçlarının Grafikleri**

**EK 3: Gerçekleştirilen Kimyasal Analizi İçin Elektron Spektroskopisi
Sonuçlarının Grafikleri**

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3. 1. Deney faktör ve seviyeleri.....	33
Tablo 3. 2. Yapılan deneysel tasarıma ait faktör seviyelerinin kombinasyonu deney matrisi	34
Tablo 3. 3. İmage J programı ile hazırlanan partikül büyüklüğü dağılımı verileri.....	37
Tablo 3. 4. Üretimlerin EDX analizi sonuçları.....	38
Tablo 3. 5. Üretimlerin ESCA analizi sonuçları.....	38
Tablo 3. 6. Tam faktöriyel tasarım için yapılan deney grupları ve sonuçları.....	39
Tablo 3.7. ANOVA analizi.....	42
Tablo 3. 8. Varyans analizi tablosu.....	43
Tablo 3. 9. Ana etkiler, ikili ve üçlü etkileşimlerin mean ve SE mean tablosu	45

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1. Bir sistem veya sürecin genel gösterimi [9].....	6
Şekil 2. 2. Deneysel tasarım prosedürü [12]	6
Şekil 2. 3. Benzenin üç boyutlu yapısı [34]	14
Şekil 2. 4. Grafit tabakasının yapısı [34].....	14
Şekil 2. 5. Grafitin tabakalı yapısı a) üstten görünüm b) şematik görünümü [36]	15
Şekil 2. 6. Nanopartiküllerin karakterizasyon analiz şeması.....	24
Şekil 3. 1. SFYP teknolojisi ile üretim sistemi genel görünümü ve başlıca kısımları: a)elektrotlar, b) argon gazı tüpü c) rotametre d) ampermetre e)elektronik bölüm	27
Şekil 3. 2. Ampermetre gösterimi.....	27
Şekil 3. 3. Rotametre gösterimi	28
Şekil 3. 4. Elektrotlar ve cam reaktöre yerleşimi.....	28
Şekil 3. 5. Reaksiyon sürecinde ark oluşumu ve renk değişimi	29
Şekil 3. 6. Üretim sonucundaki numuneler	30
Şekil 3. 7. SEM için hazır hale getirilen numuneler	30
Şekil 3. 8. Nanopartikül boyutunu etkileyebilecek proses değişkenlerini gösteren bir Ishikawa diyagramı	32
Şekil 3. 9. Üretim gruplarına ait SEM görüntüleri	35
Şekil 3. 10. Hata analizi grafikleri	41
Şekil 3. 11. Standartlaştırılmış etkilerin normal etkileşim grafiği.....	43
Şekil 3. 12. Standartlaştırılmış etkilerin normal dağılım grafikleri	44

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

CCVD	Catalytic Chemical Vapor Deposition (Katalitik Kimyasal Buhar Biriktirme)
CMNP	Karbon/demir bazlı manyetik nanopartikül
CVD	Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
dk	Dakika
EDX	Enerji dağılımlı (x-ray) spektroskopi
ESCA	Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi
n	Örneklem Sayısı
nm	Nanometre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
S.F.Y.P	Sıvı fazda yoğun ortam plazma Teknolojisi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

1. GİRİŞ

Bir veri kümesinden gerçekleştirilen incelemeler neticesinde bilimsel yorumlar ortaya koyabilmek için kullanılacak olan istatistik biliminin kullanım alanı, zaman ve maliyet bakımından oluşturduğu avantajlar sayesinde giderek artmaktadır. Geçmiş yıllardan itibaren kalite kavramlarının çoğu istatistiksel temellere dayanmaktadır. Günümüzde mevcut rekabet ortamı, işletmelerin pazarda kalabilmeleri ve diğer işletmelerin önüne geçebilmeleri için müşterilerin beklentilerine uygun yeni ürünler tasarlayıp, geliştirilebilmelerini gereklilik haline getirmiştir. Bu kapsamda ürünün veya sürecin kalite karakteristikleri belirlenip ele alınarak kalite geliştirme işlemi yapılmaktadır. Bu sebeple çağımızda iki ya da daha çok kalite karakteristiğini birlikte analiz ederek ürünün kalitesi üstündeki etkileri(faktörleri) belirleyen ve buna göre en iyi kombinasyonları oluşturan yaklaşımlar önemli hale gelmiştir. Bu yaklaşımlara genel olarak deney tasarımı yöntemleri denir ve tam faktöriyel deney tasarımı, Taguchi deney tasarımı bu yaklaşımlardan bazılarıdır.

Deney tasarımı 20. yüzyılda ortaya konan istatistiksel araçlardan biridir ve özellikle mühendislik uygulamalarında önem arz eden nitelikteki deneysel çalışmanın bilimsel ve sistematik olarak planlanmasına olanak vermektedir. Nesnel, güçlü ve verilerden anlamlılık bulmaya yönelik bir deneyin en düşük maliyet ile yapılabilmesi tasarım sürecinde izlenen sistematik stratejiye bağlıdır. Deney, varsayımları desteklemek veya reddetmek ya da ürün, süreç, hizmet hakkında oluşan bir bilgiyi anlamlandırmak için yapılan sistematik bir araştırma biçimi şeklinde tanımlanmaktadır [1].

Karmaşık bilimsel, mühendislik uygulamalarında bu yöntemin planlama bölümü istatistiksel yöntemlere dayandırılır. Planlanan deney, süreç çıktılarındaki değişiklikleri gözlemlemek ve ortaya koymak adına girdi faktörlerinin planlı şekilde değiştirilmesi yapılan test dizisidir. Süreç, girdi olan malzemeyi çıktı ürününe çeviren makinelerin, yöntemlerin ya da insanların bir kombinasyonu olarak tanımlanabilir. Çıktı ürün bir veya daha fazla kalite karakteristiğine sahiptir. Bazı süreç girdileri kontrol edilebilir fakat bazıları gürültü olarak adlandırılan kontrol edilmesi mümkün olmayan girdi faktörleridir. Deneylerin amacı bazı durumlarda ileriye yönelik yanıtları ön görebilmek adına geliştirilen matematiksel bir model ortaya çıkarmaktır.

Nanoteknoloji; 100 nanometrenin(nm) altındaki boyutlarda maddelerin kullanılması ve birtakım yöntemlerle işlevselleştirilmesi olarak açıklanabilir. Nanobilimin en yaygın tanım; atomik ve moleküler boyutta ölçme, izleme, üretim yapabilme ve bu boyutlarda yeni fonksiyonları kullanabilme olarak açıklanabilir [2]. Nanoteknoloji; nano boyuttaki

materyalleri kontrol etme bilimini ve teknolojisini tanımlayan kapsamlı ifadedir [3]. Nanoteknoloji yaşamın her alanında önümüze çıkan ve giderek yaygınlaşan uygulamaları kapsamaktadır. Örneğin, enerji alanı, otomotiv alanı, yapı sektörü, tekstil alanı, elektronik ve biyomedikal sektöründe nanoteknolojinin görüldüğü alanlardır [4]. Nanoteknoloji, organizmalarla etkileşime girebilen boyutlarda araçlar üretilmesi, yeni teşhis ve tedavi metotları geliştirmesinin yanı sıra hastalığın olduğu bölgelere etki ederek ilaç sağlayan makineler, insan vücudunda dolaşımına izin veren teşhis araçları nanoteknolojinin sağlık alanında yapılan çalışmaları olarak gösterilebilir.

Nanoteknolojinin oluşumu nanokristal, nanopartikül, nanotüp gibi nano boyutlu malzemelerin üretimine olanak vermektedir. Nanometre boyutundaki ölçeklerde karbon atomlarından oluşan yapılar bulunmaktadır. Karbon atomlarının oluşturduğu yapılar bağ yapan karbon atomu sayısına göre çeşitlilik göstermektedir. Karbon nanoyapılar sağlamlık, elektrik iletkenliği, ısı iletkenliği gibi özelliklere sahiptir. Biyomedikal, tıp alanında vücut içerisinde belirli yapıları takip edebilmesi sebebiyle kanser hücrelerinin tanımlanabilmesi ve ilacın doğrudan kanserli hücreye ulaştırılması, protez gibi uygulama alanları mevcuttur.

Açıklanan alanlar için uygun görülen teknik yöntemler, özel üretim, kontrol ve ölçümler geliştirilmektedir. Karbon nanoyapılar günlük yaşamda uygulanabilir şekilde yüksek homojenlikte uygun maliyetle üretilmelidir. Karbon nanoyapıların kullanım alanlarını araştıran çalışmalarının yanında üretim metotları konusundaki araştırma ve çalışmalar da önem taşımaktadır.

Tez kapsamında istatistiksel analizi yapılacak olan SFYP teknolojisi, atmosfer basıncında birlikte var olan sıvı/buhar ortamında arkaların başlatılmasını ve sürdürülmesini sağlayan, diğer mevcut plazma teknolojilerine kıyasla sıvı fazlı malzemelerin işlenmesinde önemli ölçüde daha yüksek kontrol sağlayan, diğer yöntemlere göre kolay uygulanabilir ve maliyeti düşük bir teknolojidir. Atmosferik basınç koşulları nedeniyle, büyük ölçekli uygulamalar, ekonomik faydalar ve güvenli üretkenlik ortamları özellikleri gelecekteki teknolojileri daha çekici hale getirecektir [5]. Karbon temelli nanopartikül sentezi için kullanılan SFYP teknolojisi ile benzenin plazma arkaları ile karbon nanopartikül formlarına dönüştürüldüğü üretimler yapılmıştır.

Bu tez kapsamında Türkiye’de ve dünyada oldukça sınırlı sayıda araştırmacının çalıştığı sıvı fazda yoğun ortam plazma teknolojisi (SFYP) ile karbon nanopartikül üretimlerinin yapılması ve devamında bu üretim prosesine etki eden faktörlerin, kalite karakteristiği olan nanopartikül boyutuna etkisi araştırılmıştır. Nanopartiküllerin morfoloji ve yüzey analizinin gerçekleştirilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM), elementsel

analizinin yapılması için enerji dağılımlı (x-ray) spektroskopi (EDX) kullanılmıştır. Üretilen karbon nanopartiküllerin fiziksel (boyut) testleri yapılarak, SFYP parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Üretim yöntemi kesikli üretim olduğundan, deney tasarımı yöntemi ile nanopartikül üretim prosesinin optimizasyonunu sağlamak amaçlanmıştır.

Sıvı fazda yoğun ortam plazma teknolojisi kullanılarak oluşturulan üretim prosesine etki eden işlem faktörleri (yanıt değişkeni üzerinde etkili olabileceği düşünülen, belirlenen kontrol edilebilen değişkenler) belirlenmiş, yanıt değişkeni temel alınarak (ölçülmesi planlanan sonuç, çıktı) tam faktöriyel deney tasarım modeli uygulanmış olup modelleme yapılmıştır.

Bu çalışmada seçilen süre, elektrotlar arası mesafe, argon gazı akış hızı, amin bu deneysel çalışmanın faktörleri olarak belirlenmiş olup, faktörlerin seviyelerin etkileri 2^4 tam faktöriyel deney tasarımı yöntemi ile incelenmiştir. Literatürde SFYP teknolojisi kullanılarak azot içerikli karbon nanopartikül üretimi bulunmamakta, süre, elektrotlar arası mesafe ve akış hızı parametrelerini istatistiksel deney tasarımı ile inceleyen bir çalışmaya rastlanmamaktadır, bu yönüyle çalışma bir yenilik içermektedir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1. Deney Tasarımı ve Kalite Kavramı

Kalite, istenilen sonuca ya da gerçekleştirilmesi arzulanan hedeflere uygunluk derecesidir. Amaçlar göreceli kavramlar olduğundan tek ve standart bir kalite tanımı yapabilmek zordur. Günümüzde kalite, ürünü veya hizmeti kullanacak kişilerin ihtiyacını gidermeye yönelik amaçlara ulaşmak için uygulanmakta olan teknikler ve faaliyetler olarak görülebilir.

Deney, kontrol altında olan çeşitli durumların deney birimlerinin bilinmeyen karakteristik fonksiyonları üzerinde etkisini test etmek için uygulanmakta olan bir süreç olarak tanımlanmaktadır. Bir sistemin girdi değişkenlerinde yapılan bilinçli değişikliklerin çıktıda oluşturduğu değişim şeklinin nedenini belirtmek amacıyla yapılan işlemlerdir.

Deney tasarımı, bir prosesteki ya da süreçteki deney birimlerinin maruz kalacağı kontrol altında olan durumların düzenlenmesi, çıktı üstündeki değişkenliğin gözlenmesi, elde edilmesi ve yorumlanması olarak tanımlanır [6].

Deney tasarımında kullanılan bazı temel kavramları tanımlayacak olursak;

Faktör; Deneyde yer alan her bir yanıt değişkeni üzerinde etkili olacağı varsayılan, deneyi yapan kişiler ya da araştırmacılar vasıtasıyla belirlenen kontrol edilebilir değişkenlerin her birisi olarak tanımlanır. Temsili olarak büyük harfler kullanılmaktadır (A, B benzeri). Faktörler sıcaklık, basınç, hız gibi nicel ve sürekli büyüklükler veya malzeme türü, bir ekipman türü gibi nitel ve kesikli kavramlar olabilir.

Düzy (seviye); Faktörlerin deneyde kullanılması planlanan değerler olarak tanımlanabilir. Deneyler 2, 3 veya 4 düzeyli olabilir. 2 düzeyli deneylerde genellikle nicel olarak küçük değer alt düzey, büyük değer ise üst düzey olarak kabul edilir. Düzeyler 1, 2, 3, 4 gibi sayılarla gösterilebilmesinin yanında 2 düzeyli deneylerde (-) ve (+) veya (-1) ve (+1) şeklinde de gösterilebilir. Her bir faktörün düzey sayısı ise o faktörü ifade eden küçük harf ile gösterilir (a, b benzeri) [7].

Kalite değişkeni (yanıt değişkeni); Ölçümler, gözlemler olarak tanımlanabilir. Deneyde, ölçülmesi hedeflenen sonuç veya çıktıdır. Y veya y şeklinde gösterilir.

Bağımlı değişken; Deney birimlerinin hakkında bilgi elde edilmek istenen karakteristik özelliklerine bağımlı değişken denir. Araştırmacının etkisini test etmek istediği değişkendir. Bağımlı değişken yanıt (cevap) değişkenidir.

Bağımsız değişken; Bağımlı değişkenin alacağı değerleri etkileyen kontrol edilebilir deneysel değişkenlerdir.

Deneysel hata (experimental error): Deney birimleri arasındaki kontrol edilemeyen farklılıklardır. Aynı faktör kombinasyonlarının denenmesi ile kalite değişkeninde gözlemlenen sapmadır [8].

Deneme; Bir faktör kombinasyonunun test edildiği tek bir deney olarak ifade edilebilir.

Gürültü; Bir deneyde kontrol edilebilmesi zor olan ancak kalite değişkenine etkisi olduğu varsayılan değişkenlere gürültü denir. Mühendislik uygulamalarında çevre şartları faktörleri sık karşılaşılan gürültü faktörleridir.

Etki; Bir faktörün kalite değişkenini değiştirme kabiliyetinin boyutudur.

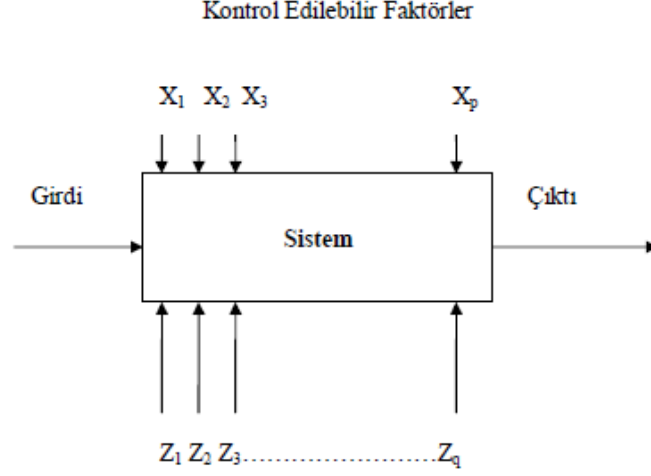
Etkileşim; Bir faktörün kalite değişkenine olan etkisi başka bir faktör, faktör düzeylerine bağlı olduğu durumda ortak faktör etkilerinin ortaya çıkışıdır.

Rastgeleleştirme; Deney birimleri arasında çevresel koşullardan kaynaklanan farklılıklar her zaman mevcut olup bunlar rastgeledir. Burada rastgelelik ile kastedilen hem deneysel materyallerin hem de sıralamanın rasgele atanmasıdır. Denemeler deney birimlerine rasgele olarak atanmaz ise deneme etkileri arasındaki farklar ile hatanın varyansının tahmin değeri yanlış olur. Rastgeleleştirme, deney birimlerinin denemelere atanma olasılıklarının eşit olmasını sağlar. Araştırmacı tarafından deneyde ortaya konulacak olan sistematikliğe engel olur, dışsal faktörlerin deney sonuçlarına etkilerini yok etmiş olur. Gözlemlerin bağımsızlığı için önemlidir [8].

Tekrarlama; Tekrarlamanın iki önemli özelliği vardır. İlki deney hatasının bir tahminini sağlaması, diğeri ise örnek ortalamasının faktörün etkisini tahmin etmek için kullanılması halinde tekrarlama deneyi yapan kişinin bu etkiyi eksiksiz ve doğru olarak elde etmesine izin vermesidir. Tekrarlanma arttıkça deneyin doğruluğu artmaktadır [8].

Bloklama; Bir deneyde elde edilen verileri homojen olarak sınıflandıran her parçaya blok denir. Bloklama yöntemi, deneyin doğruluğunu ve hassasiyetini artırmak için kullanılır. Bu nedenle ilgilenilen faktör haricinde süreci etkileyen diğer faktörlerin etkisi azaltılarak sadece ilgili faktörlerin süreç veya proses üzerindeki etkisi belirlenir [8].

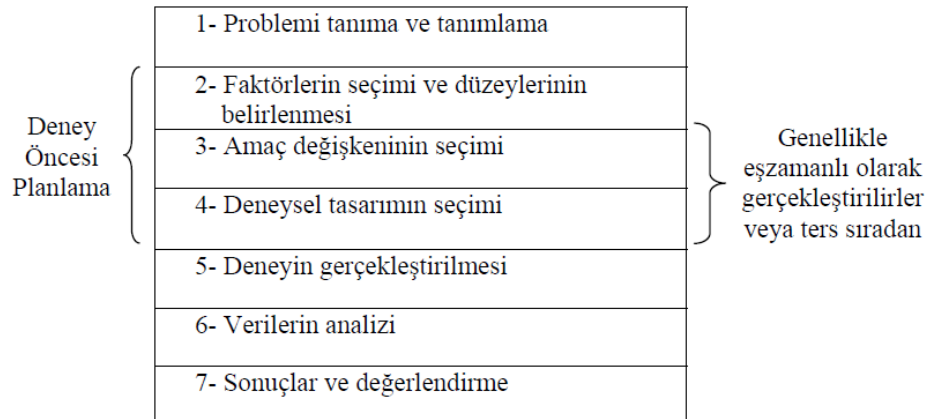
Deney tasarımı, süreç veya proses optimizasyonunda, süreç veya proses değişkenlerinin tanımlanmasında ve süreçteki veya prosesdeki değişkenliğin azaltılması için kullanılan önemli metottur. Sistemin veya sürecin genel şeması Şekil 2.1’ de verilmiştir. Süreç değişkenlerinden $X_1, X_2, \dots, X_p$ kontrol edilebilir değişkenler olarak adlandırılırken, $Z_1, Z_2, \dots, Z_q$ kontrol edilemeyen değişkenler olarak adlandırılır [9].



Kontrol Edilemeyen Faktörler
Şekil 2. 1. Sistem veya sürecin genel gösterimi [9]

Deney tasarımı yöntemleri, yeni süreçler geliştirmek ve performansı arttırmak için mevcut süreçleri iyileştirmede rol oynamaktadır. Bu kapsamda hedef, sağlam (robust) bir süreç geliştirmektir. Asıl istenilen değişkenliğin kaynağı olan, kontrol edilemeyen değişkenlerin ($Z_1, Z_2, \dots, Z_q$) etkisinin en az olduğu prosesi geliştirmektir [10].

Deneysel tasarım süreç geliştirme için önemli bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımı kullanabilmek için bu deney ile ilgili kişilerin bu deneyin gerçekleştirilmesindeki amaç hakkında bir fikre sahip olmaları gerekmektedir. Hangi faktörlerin inceleneceği, deneyin nasıl gerçekleştirileceği ve verilerin nasıl inceleneceğine dair adımlar Şekil 2.2’de gösterilmiştir [11].



Şekil 2. 2. Deneysel tasarım prosedürü [12]

Şekil 2.2’de verilen adımlar incelenip, açıklanacak olursa;

1) Problemi tanıma ve tanımlama

Problemi açık ve kabul edilebilir bir şekilde tanımlamak zordur. Buna rağmen, problem ile ilgili fikirler ve deneyin spesifik amacının saptanması gerekmektedir. Problem ile ilgili deney amaçlarıyla problemin açık bir şekilde ifade edilmesi sürecin daha iyi anlaşılmasına ve çözümün daha gerçekçi bir şekilde elde edilmesine, verilerin analizinde deneye başlamadan önce neyin araştırılacağı konusuna açıklık getirmektedir [12].

2) Faktörlerin seçimi ve düzeylerinin belirlenmesi

Deneyi gerçekleştiren kişi deneydeki değişken faktörleri, bu faktörlerin değişim göstereceği aralıkları ve deneyin gerçekleştirileceği düzeyleri seçmek zorundadır. Bu faktörler ile ilgili verileri saptayabilmek için sürecin iyi bilinmesi gereklidir. Bu süreç bilgileri genellikle pratik tecrübelerle teorik bilgilerin kombinasyonundan elde edilir. Deneyin ilk aşamalarında faktörlerin geçmiş deneylerden elde edilen bilgiler ışığında incelenmesi çok önemlidir. Amaç, faktörlerin gözlenmesi veya süreç karakterinin belirlenmesi ise faktör düzeylerinin düşük tutulması (çoğunlukla iki düzey kullanılmaktadır) genellikle tercih edilmektedir. Tasarım parametreleri belirlenirken dikkat edilmesi gereken nokta amacın ilgili isteği karşılayacak doğrudan çözümü bulmak değil, bu isteği etkileyecek veya çözüme götürebilecek boyutlar, malzeme, şekil gibi bir takım teknik parametrelerinin belirlenmesi olduğudur. Sonraki aşamada hedeflerin oluşturabilmesi için, bu parametrelerin mümkün olduğunca ölçülebilir olması gerekmektedir. Genellikle Şekil 2.2' de de görüldüğü üzere, b ve c adımları eşzamanlı olarak gerçekleştirilmekte veya c adımı daha önce uygulanmaktadır [13].

3) Amaç değişkeninin seçimi

Amaç değişkenlerinin seçiminde deneyi gerçekleştiren kişi bu değişkenlerin gerçekte çalışma yapılan süreç ile ilgili yararlı bilgi verdiğinden emin olmalıdır. Genellikle yapılan deneylerde standart sapması veya ortalaması (veya her ikisi birlikte) ölçülen değişkenler amaç değişkenleri olmaktadır.

4) DeneySEL tasarımın seçimi

İlk üç adım doğru bir şekilde gerçekleştirildiğinde bu adım diğer adımlara göre daha kolaydır. Tasarım seçiminde, örneklem büyüklüğü, deneyler için uygun deneme sırasının seçimi veya rassal sınırlamalar içerip içermediğine dikkat edilir.

5) Deneyin gerçekleştirilmesi

Deney gerçekleştirilirken sürecin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi önemli olmaktadır. Bu adımda oluşacak deney hataları deneyin genel geçerliliğine zarar

vermektedir. En ince ayrıntıya kadar izlenecek planın belirlenmesi deneyin başarıya ulaşması için çok önemlidir.

6) Verilerin analizi

Verilerin analiz edilmesinde istatistiksel metotların kullanılması ile tahmini sonuçlar yerine objektif sonuçlar elde edilmiş olunur. Eğer deney doğru bir şekilde tasarlanırsa ve bu tasarıma uygun bir şekilde gerçekleştirilirse kompleks istatistiksel metotların uygulanmasına gerek kalmadan bir sonuca ulaşılabilir. Veri analizinde kullanılabilecek birçok bilgisayar yazılımını bulmak mümkündür. Veri analizinde varyans analizi metodu kullanılarak model doğruluğunun kontrol edilmesi de önemlidir.

7) Sonuçlar ve değerlendirme

Veriler analiz edildiğinde deney, pratik çözüm önerileri ile sonuçlar çıkarmamızda bize yardımcı olmalıdır. Bu aşamada genellikle grafiksel metotlar faydalı olmaktadır, özellikle sonuçların sunum aşamasında pratiklik sağlamaktadır.

Adımların düzgün bir şekilde gerçekleştirilmesi deneyin iyi bir şekilde sonuçlanması için önemlidir. Şekil 2.2' deki adımların uygulanması süresince gerçekleştirilen deneyler süreçte önemli rol oynamaktadır. Başarılı bir deneyi gerçekleştirmek için;

- Süreci etkileyen önemli faktörler hakkında gerekli bilgi,
- Bu faktörlerin değişim gösterdiği alan,
- Ortogonal dizilerde kullanılacak uygun test düzeyleri,
- Değişkenleri ölçmede kullanılacak düzgün bir ölçü birimi, gibi verilere ihtiyaç vardır.

Genellikle bu verilere ilişkin doğru cevapları deneyin başlangıç aşamalarında bilinmemektedir ancak süreci inceledikçe bu veriler elde edilmektedir [13].

Deney sonuçları aşağıdaki verileri elde etmek için analiz edilmektedir;

Ana Etki: Analiz edilen sonuçlara bağlı olarak ölçülen performans değerlerini etkileyen faktörlerin etki trendlerini vermektedir. Burada, ortalama faktör etkileri hesaplanarak her bir faktörün performans değerini ne şekilde etkilediği belirlenir.

Varyans Analizi (ANOVA): Bu analiz ile sonuçlardaki değişimi etkileyen faktörler ile faktör etkileşimleri hakkında bilgi sağlanmaktadır. Ayrıca varyans analizi ile faktör ve bu faktörlerin etkileşimlerinin göreceli anlamlılık dereceleri ile optimum koşullarda beklenen performans değerlerinin güven aralıklarının belirlenmesinde yardımcı olmaktadır.

Optimum Koşullar: Ana etki analizinin bir bölümünde hesaplanan faktör ortalamalarından yararlanarak ve kalite karakteristikleri dikkate alınarak optimum tasarım koşulları belirlenebilir. Genellikle optimum koşullarda elde edilecek performans değerini hesaplamak için lineer bir grafik modeli kullanılmaktadır.

Sonuçlar: Özellikle sonuç kısmında;

- Önemli faktörler neler? (Önem derecesine göre sıralı)
- Bu faktörlerin performans üzerindeki etkileri nasıl olmakta?
- En iyi tasarım koşulu ne ve bu tasarım ile ne kadarlık bir iyileştirme söz konusudur?
- Hangi faktörlerin etkileşimleri performansı etkilemektedir?
- Hangi faktörler performansı etkilememektedir?
- Hedef değerden sapma ne kadar azaltılabildi?

Sorularına cevap aranmaktadır. Fakat her deney düzeninin bu soruların tümüne cevap vermesi beklenmemelidir. İlgilenilen amaca uygun soruların cevaplarının bulunması yeterli olmaktadır [12].

2.2. Deney Tasarımı Türleri

Farklı bilim dallarında yapılacak olan deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin, veri güvenilirliğini ve geçerliliğini sağlayacak biçimde hazırlanmış çok sayıda deney tasarımları bulunmaktadır. Bu yöntemler yıllar boyunca geliştirilip, farklı yaklaşımlarla şekillendirilmişlerdir. Bu farklı yaklaşımlar klasik ve istatistiksel yöntemler olarak ayrılırken, istatistiksel yöntemler kendi içinde de tam faktöriyel deney tasarımları, kesirli faktöriyel deney tasarımları, varyans analizine dayalı Taguchi deney tasarımı metodu ve regresyon analizine dayalı cevap yüzeyi analizi bulunmaktadır.

2.2.1. Klasik deney tasarım yöntemleri

Klasik yöntemler, deneme-yanılma olarak da tarif edilebilecek bir yöntem olup, en kolay ve en sık uygulanan yöntemdir. Bu yöntemler, her bir deneyde bir faktörün seviyelerinde değişiklik yaparak ve diğer faktörler sabit tutularak ürün veya proses performansında ortaya çıkan değişkenliği izlemektir. Ancak bu yöntem sistematik bir yaklaşım olmayıp, en zor olanı ise birçok faktörün ürünün performansını etkilediği durumlarda bu faktörlerin etkilerini ve birbiriyle olan etkileşimlerini kontrol etmeye çalışmaktır [7].

2.2.2. İstatistiksel deney tasarım yöntemleri

Klasik deney tasarım metodlarının kullanımı endüstriyel koşullarda verimlilik sağlamaz. Sistemi etkileyen faktör sayısındaki artış gerekli olan deney sayısını da

arttırmakta, maliyetler yükseltmekte ve uygulamaları zorlaştırmaktadır. Bu durumlarda istatistiksel deney tasarımlar kullanılmaktadır. Taguchi deney tasarımı, tam faktöriyel deney tasarımı, kesirli faktöriyel deney tasarımı ve diğer yöntemler bulunmaktadır. Taguchi yöntemi uygulanması daha verimli ve basit olmaktadır [14], [15].

Kesirli faktöriyel deney tasarımında mümkün olan kombinasyonların sadece bilinçli şekilde seçilmiş olan belli kısmı denenir ve değerlendirilir. Bu deneylerin yapılmasında tüm kaynaklardan, tasarruf edilmiş olur. Ancak buna karşılık bir de dezavantaj oluşmaktadır. Seçilen kısmi faktöriyel seviyesine ve dolayısıyla deney sayısındaki azalmaya göre bir veya daha fazla ana etki veya etkileşimler birbirleri ile karıştırılmış olur ve etkileri birbirinden ayrı olarak tahmin edilemez [16].

Bu tez kapsamında verilerin analizinde kullanılacak olan tam faktöriyel deney tasarımı alt başlık halinde açıklanmaktadır.

2.2.2.1. Tam faktöriyel deney tasarımları

Tam faktöriyel deney tasarımları, faktörlerin etkisini etkin bir şekilde değerlendiren ve yorumlayan bir deney tasarımı modelidir. Böyle bir tasarımda her faktörün her seviyesinden yani düzeyinden belirlenmiş sayıda deney sonucu alınmakta ve ortalamaları birbirleri ile karşılaştırılmaktadır. N faktöre ait iki seviyeli bir faktöriyel tasarımda gerekli test sayısı 2^N kadardır. Tam faktöriyel deneyde her bir faktörün, her seviyesi için gözlem yapılmaktadır. Alınan gözlemlere dayanarak her bir faktörün her seviyesi üzerinde, bir faktörün etkilerinin tahmin edilebilmesini sağlar. Ayrıca, yanıltıcı sonuçlardan kaçınmak için etkileşimler mevcut olduğunda faktöriyel tasarım bir avantaj sunmaktadır [17].

Ürün/süreç/proses performansına etki eden faktörlerin düzey sayılarının fazlalaşması yapılacak deneyi maliyetli, zaman alıcı ve karmaşık hale getirmektedir. Her ne kadar bütün düzeylerin dikkate alınması gerekiyorsa da faktörlere ilişkin düzey sayılarının belirlenmesinde birkaç yaklaşım söz konusu olmaktadır. İlk yaklaşım, ürün/süreç hakkında bilinen bilgi ve tecrübeye bağlı olarak performansa etkisi olması düşünülen düzeyler seçilerek deneyler yapılır. Endüstri uygulamalarında sık sık kullanılan benzer tasarımda, seçilen düzeylerden kaynaklanan sabit etkiler (fixed effects) oluşur ve elde edilecek sonuçlar seçilen düzeyler için geçerlidir [13].

Bir başka yaklaşıma göre, faktörler için geçerli olan düzeyler, düzeylerin oluşturduğu bir veri kümesinden rassal olarak seçilir ve deneyler yapılır. Rassal etkilerin (random effects) söz konusu olduğu bu tasarımda rassal olarak seçilen düzeyler temelinde elde edilen

sonuçların diğer düzeyler için de genelleştirilebileceği beklenmektedir. Sabit ve rassal etkilerin birlikte (mixed effects) göz önüne alındığı yaklaşım da söz konusu olmaktadır.

Tam faktöriyel tasarımda birçok faktör ve onların bazı ürün karakteristiklerine olan etkileri iki veya daha fazla düzeyde kontrol edilir. Deney planı, farklı faktörlerden oluşturulabilecek düzeylerin olası tüm kombinasyonlarında gözlem yapmayı kapsamaktadır. Faktör düzeylerinin her bir farklı kombinasyonu işlem kombinasyonu olarak adlandırılır. Faktörler mümkün olduğunca sabit tutulur ve her defasında bir faktörün değeri değiştirilerek deneyler hazırlanır.

2.3. Nanoteknoloji ve Önemi

Nanoteknoloji, hızla gelişen araştırma alanlarından biridir. Nanoteknoloji günümüzde çok ilgi görmekte olup, mühendisliğin biyoloji, kimya ve fizik gibi bilimsel disiplinler ile birleştirildiği mevcutta bulunan teknolojilerin ölçeği küçültülerek son derece hassas sistemler oluşturabilmesi nedeniyle son yıllarda önemli gelişmelerinden biri olarak görülmektedir [18].

Nanoteknoloji, nano boyutlardaki malzemelerin tasarımı, üretimi, montajı, karakterizasyonu ve hızlı bir şekilde gelişen disiplinlerarası arge faaliyetlerinin tamamını kapsar. Latince cüce anlamına gelmekte olan ‘nano’ sözcük anlamı ile herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri (1×10^{-9} metre(m)) anlamını ifade etmektedir [19].

Nano-ölçek düzeyinde malzemelerin fonksiyonları makro düzeylerden farklı olup, nano-düzelere yaklaştıkça farklı özel, yararlı ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Bu fonksiyonları kendilerine özgü davranışları ile bağlantılı olarak fiziksel, kimyasal, elektriksel, biyosentezleme, mekanik ve işlevsel fonksiyonlarını büyük oranda etkilemektedir.

2.4. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları

Nanoteknoloji, insanların karşılaşacağı birden fazla problemi çözmek için bir potansiyel sunmaktadır. Nanoteknolojiden yararlanarak kaliteli, maliyeti düşük, hafif, sağlam ve daha küçük cihazların geliştirilebilmesiyle birlikte ürünler daha az malzeme, az enerji, daha hesaplı, daha fazla fonksiyon ve kullanımda kolaylık olarak üretimde kendisini göstermektedir [20]. İklim değişikliği, çevre kirliliğinin kontrolünün sağlanması ve önlenmesi, kanser hastalıklarının tanısının ve tedavisinin yapılması canlılar için oluşan problemler başta olarak birçok konuda yeni çözümler sunmaktadır [19], [21].

Tıp ve sağlık alanlarında, biyomedikal uygulamalarda nanoteknolojik yaklaşımlar birçok hastalığın teşhis ve tedavisine önemli katkılar sağlamaktadır. Çoğu hastalıkların erken tanı ve tedavisinde önemli üstünlükler ve avantajlar sağlanabilecektir. Üzerinde en çok durulan nanoteknolojinin biyomedikal uygulamaları olan yeni nesil görüntüleme sistemleri, kanser hastalıkları, kardiyolojik, ortopedik ve enfeksiyon rahatsızlıklarının tanı ve tedavileridir.

Biyomedikal araştırmaları nanoteknoloji alanında en çok beklenti içerisinde olunan araştırmalar olup nanorobotik sistemler olarak adlandırılan ve noninvazif yani vücut dışından (herhangi bir şekilde vücutun içerisine girişim yapmayı gerektirmeyen) müdahalelerden oluşan teşhis-tanı ve tedavi stratejileridir. Araştırmalarda, bu sistemler sayesinde son derece hızlı teşhis-tanı sistemleri ve hastalığın teşhis-tanısından sonra hızla tedavisi mümkün hale gelebileceği belirtilmektedir [4].

2.5. Nanopartiküller

Nanoteknoloji alanındaki nanoboyutlu malzemeler olarak belirtilen yapılar, nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar gibi farklı sınıflara ayrılabilir. Nanopartikül terimi nano boyuttaki kristaller, çubuklar, yıldızlar ve pek çok şekil için de kullanılmakla beraber, temelde küresel yapıda içi boş olmayan nanoyapıları ifade etmek için tercih edilir [22].

Nanoboyutlu malzeme, bir ya da birden çok dış ölçüsü nano boyuta sahip olan malzemedir [23]. Malzemenin sahip olduğu üç boyutta 100 nm' den küçükse, bu malzemeler nanopartikül, quantum dots, nanoshell, nanoring ve mikro kapsül olarak tanımlanır. Yalnızca iki boyutu 100 nm' den küçük ise nanotüp, nanotel ve fiber olarak; yalnızca bir boyutu 100 nm' nin altında ise ince film, katman ve kaplama tanımları ile adlandırılır [24].

Araştırmacıların nano boyuttaki malzemeleri tercih etme nedeni; nano boyutta ve makro boyutta sahip olunan özellikler arasındaki farklardan kaynaklanır [25]. Malzemenin boyutu eğer 100 nm' nin altına düşerse maddenin sahip olduğu fonksiyonlarda farklılaşma oluşarak büyük ölçüde değişiklikler görülebilmektedir [26]. Manyetik, mekanik, elektronik, optik, termodinamik ve termal özellikler, malzemenin boyutuna bağlı şekilde değişen özelliklerden veya fonksiyonlardan bazılarıdır [27]. Bu fonksiyon veya özelliklerin değişmesi ile alakalı olarak; momentum, enerji ve kütle gibi iletim özelliklerinin sürekli yerine kesikli olarak tanımlanması, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışların klasik yerine kuantum olarak tanımlanması örnek gösterilebilir [28], [29].

Nanopartiküllerin sürekli öne çıkan ve diğer malzemelerden ayıran en önemli bu özellikleri; kuantum boyut etkileri, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey/hacim oranlarıdır [30]. Örneğin, 30 nm boyutuna sahip partikül için atom oranı yüzeyinde %5'e sahipken, 10 nm için sahip olduğu bu oran %20'ye yükselmektedir [30]. Bu nedenle nanoyapılar, makro boyuttaki veya daha büyük boyuttaki yapılarla karşılaştırıldığında yüksek yüzey/ hacim oranına sahip olduğu ve reaktiflik, direnç, sertlik, elektriksel özellik yönüyle daha duyarlı olduğu gözlemlenmektedir [30].

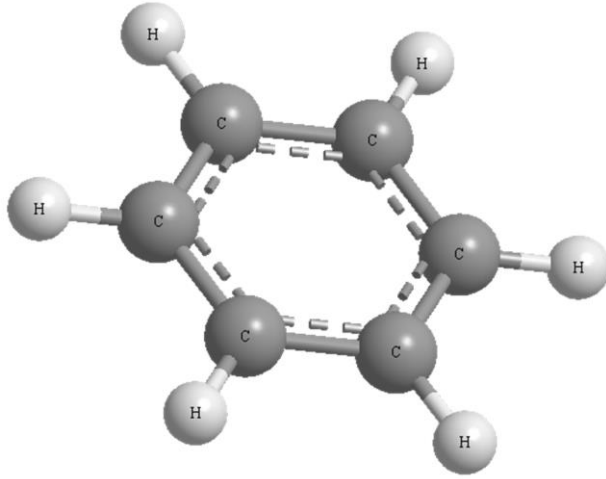
Birbirinden farklı üretim yöntemleriyle elde edilen nanoyapılar, gösterdikleri olağanüstü özellikler sayesinde optik uygulamalar için geliştirilen teknolojik malzemeler ile beraber süper iletkenler, aşınmaya karşı olabilecek, esnek ve dayanımı yüksek malzemeler, yüzey aktif maddeler, tekstil kaplamaları, kozmetik, ilaç taşıyıcılar ve günümüzde büyük öneme sahip özel teşhis cihazları gibi pek çok teknolojik ve farmakolojik ürünlerin üretilibilmelerinin yolunu açmıştır [22], [29], [31], [32]. Nanoteknoloji materyallerinin başlangıç noktasını oluşturan nanopartiküller geniş bir kimyasal aralık ve morfolojilerde üretilirler. Günümüzde çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç, boşluklu, küresel, çubuk benzeri ve çok yüzlü gibi farklı morfolojilere sahip metal, metal alaşımı, seramik ve polimer esaslı veya bunların karışımından istenilen özelliklere sahip nanopartiküller üretilmektedir [22], [29], [31], [32].

2.5.1. Karbon nanopartiküller

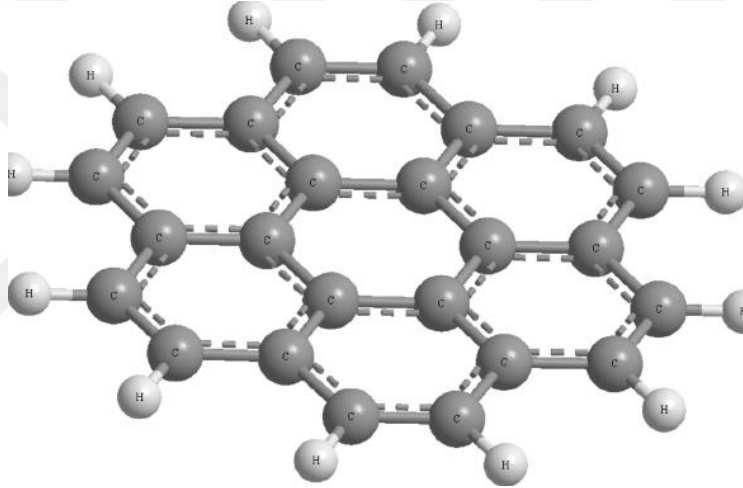
Karbon tüm organik yapılarda bulunan bir elementtir. Karbon doğada hem doğal halde hem de başka elementlerle bileşik halinde bulunabilmesinin yanı sıra atmosferde karbon dioksit halinde bulunabilir. Saf halde grafit, elmas, fulleren ve grafen yapılarında bulunabilir [33].

Karbonun elektron konfigürasyonu şekli $1s^2 2s^2 2p^2$ 'dir ve karbonun 3 tip (sp^3 , sp^2 , sp) hibridizasyonu vardır. Karbon bu değişik bağ yapılarına sahiptir ve bu yapılar ona özgü özellikler kazandırmaktadır [34].

Benzen halkasında karbonlar sp^2 hibridizasyonu yapısında bulunmaktadır. Bağ mesafeleri arasındaki bir uzunlukta atomları bir arada tutmaktadırlar [34]. Bu yapıda normalde tetrahedral yapıda olan karbon yapıları da düzlemsel hale geçmektedir. Bu nedenle sp^3 hibridizasyonunda üç boyutlu olan karbon yapıları sp^2 ve sp^3 hibridizasyonlarında iki boyutlu hale gelmektedir. Şekil 2.3 tek bir benzen halkasının yapısını gösterir ve Şekil 2.4 ise birden çok benzen halkasının birleşmesiyle oluşturduğu temsili bir grafit tabakasının üç boyutlu görünümü verilmektedir [34].

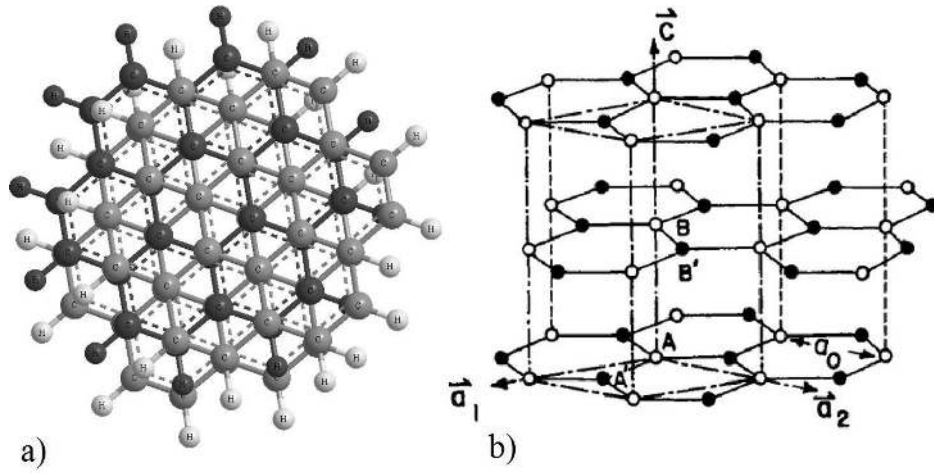


Şekil 2. 3. Benzenin üç boyutlu yapısı [34]



Şekil 2. 4. Grafit tabakasının yapısı [34]

Karbonun atmosferik ortamda bulunan (1 atmosfer, 25°C) kararlı yapısı grafit olarak belirtilmektedir. Bu sebeple bir karbon malzemenin bağ yapısının bozulmasına yetecek bir enerji sağlandığında karbon malzemeler grafitte dönüşme eğilimindedir [35]. Grafit, son zamanlarda oldukça popüler bir malzeme olup, iki boyutlu olarak belirtilen grafenin tabakalar halinde düzenlenmiş hali olarak belirtilmektedir. Grafit, birden fazla grafen tabakasının üst üste birleşmesiyle oluşan yapıya verilen isimdir. Şekil 2.5’ te grafitin tabakalı yapısı temsili olarak görülmektedir. Bir benzen halkasında elektronlar delokalize halde bulunurlar ve aslında elektronik olarak çift bağ şeklinde gösterilen bağlar sürekli yer değiştirir. Bu da altıgen şeklindeki benzen molekülünün ortasında elektron açısından yoğun bir bölge oluşturmaktadır [35]. Alt alta yerleştirilen birden çok grafit tabakası proton açısından daha zengin olan karbon atomlarının üst ve alt tabakalardaki elektron bakımından zengin halkalarla hizalanmasıyla grafit yapısını oluştururlar [36].



Şekil 2. 5. Grafitin tabakalı yapısı a) üstten görünüm b) şematik görünümü [36]

Karbon doğada kendiliğinden oluşup bulunabilen grafit ve elmas dışındaki allotroplarıyla birçok araştırmanın içinde yer almaktadır. Özellikle karbonun kolay bulunmasından kaynaklı bir element olmasından çeşitli mühendislik uygulamalarında farklı malzemeler elde etmek için çalışmalar sürdürülmektedir. Grafit dışında en yaygın kullanılan karbon malzeme karbon fiberdir. Fullerenlerin keşfi karbon yapıların potansiyeli ile ilgili yeni ufuklar açmış ve karbon nanotüpler ve grafen gibi yeni karbon malzemelerle ilgili çalışmalar hızlanmıştır. Karbon nanopartiküller, boyutları fullerenler ile grafit arasında bir boyuta sahip nano ölçekli cisimlerdir [37].

2.5.1.1. Karbon nanopartikül kullanım alanları ve uygulama çalışmaları

Karbon nanoyapılar; sağlık, elektriksel özellik ve mekaniksel özellikleri sayesinde fizik, kimya, biyoloji, mühendislik alanlarından sağlık uygulamalarında kullanılmaktadır [38], [39], [40], [41].

Karbon nanoyapıların uzunluk ve çap değerindeki değişime göre fiziksel veya kimyasal özellikleri çok rahat değişebilmektedir, kendilerine özgü elektriksel özelliklere sahip olup, ısıyı iyi iletmektedirler. Günümüzde bulunan ve tasarlanan bazı karbon nano yapılar yaygın uygulama alanına sahiptir. Bunlar, veri depolama cihazları, yassı panel ekranlar, ısı eşanjörleri, çok güçlü kompozitler, filtre membranları, uzay giysileri, biyosensörler, yakıt pilleri ve çok daha fazlasını içermektedir [42].

Klinik uygulamalarda, farklı organik veya anorganik fonksiyonlu gruplarla modifiye edilerek çeşitlendirilen karbon nanoyapılar, birçok araştırmanın yapıldığı ileri teknoloji malzemelerin başında gelmektedir. Bu malzemeler; doku mühendisliğinde yararlanılan biyonanosensörler, yapay doku iskeleleri ve ilaç dağıtım araçları gibi uygulamaları

kapsamaktadır. Örnek olarak, kontrollü ve hedefli ilaç dağıtımında karbon nanoyapıların kullanımı ve enzimlerin karbon nanoyapılara tutturulması, biyoanalitik uygulamalar için elektrokimyasal sensörler olarak karbon nanoyapıların geliştirilmesi, biyoyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilir fonksiyonlandırılmış karbon nanoyapıların tasarımına yönelik geliştirilen malzemeler ve bu ileri teknoloji ürünlerinin in vitro ve in vivo uygulamaları, biyomedikal görüntüleme sistemleri için tek duvar yapısına sahip karbon nanoyapıların kullanımı verilebilir [43]. Literatür araştırmasında, Kumar ve ark., karbon nanopartikül tabanlı floresan biyogörüntüleme problemleri çalışmasında, biyolojik boyama ve teşhis için uygun bir floresan karbon nanopartikül bazlı alternatif bir görüntüleme probu üzerinde çalışılmıştır. 5-15 nm boyutuna sahip bu karbon nanopartiküller işlevselleştirilmiş nanoproblara dönüştürülüp, hücre görüntüleme problemleri olarak kullanılmıştır [44].

Dış yüzeyinin fonksiyonlaştırılmasından kaynaklı, karbon nanoyapıların tıbbi uygulamalarda kullanılması düşünülmektedir. Bu yapılarla en önemli uygulamalardan biri ilaç salımıdır. Nanoteknoloji canlı sistemlere moleküler düzeylerde müdahale etme olanağı yaratabilmektedir. Günümüzde vücutta hastalığın bulunduğu ya da sadece yaygınlaştığı bölgelere ilaç salımı olması, bununla birlikte vücudun içerisinde girişimsel olarak hareket edilmesine imkan sağlayan teşhis araçlarının geliştirilmesi nano teknolojinin insan hayatı için büyük öneme sahip olduğu tıp ve sağlık sektörü içindeki potansiyel uygulamaları olarak gösterilebilir [42]. Nanoyapılardaki gelişmelerin, kanser tedavisinde de yeni, umut verici yaklaşımlar oluşturduğu belirtilmektedir [42]. Literatürde uygulama örnekleri incelendiğinde Ma ve ark., karbon/ demir manyetik nanopartiküllerin plazma senteziyle hedefli ilaç salımı için doksorubisin immobilizasyonu çalışmasında, karbon/demir bazlı manyetik nanopartiküllerinin (CMNP), karbon bazlı bir yapı içinde dağılmış demir/demir oksit kümelerinden oluştuğu belirtilmiştir. Taramalı elektron mikroskopundan yararlanarak nanopartiküllerin 40-50 nm çapında olduğu gözlemlenmiştir. Kanser tedavisinde kullanılan ve serbest halde bulunan doksorubisin molekülleri, aktive edilen CMNP yüzeyleri üzerinde sabitlenmiştir. Çalışmada, CMNP' nin hedeflenen ilaç verme uygulamaları için manyetik bir taşıyıcı olarak kullanılabileceği öngörülmüştür [45]. Manyetik karbon nanopartiküllerin farklı boyutlarda çalışılan ilaç salımı ile ilgili başka bir çalışmada ise 55, 76 ve 99 nm boyutlarında çalışılmıştır [46], [47], [48], [49].

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, karbon temelli nanopartiküllere kazandırılan özellikler ile uygulamalar yapılmaktadır. Bu uygulamalar, partiküllerin boyutları değiştikçe kazandıkları özelliklere göre farklılık göstermektedir.

2.6. Nanopartikül Üretim Yöntemleri

Literatürdeki araştırmalar incelendiğinde farklı şekil ve boyutlardaki nanoyapıların üretimleri için birçok tekniğin uygulaması bulunmaktadır. Nanoyapılı malzemelerin üretiminde yukarıdan aşağı ‘Top Down’ ve aşağıdan Yukarı ‘Bottom Up’ olarak adlandırılan iki temel yaklaşım vardır.

2.6.1. Yukarıdan aşağı üretim yöntemi

Yukarıdan aşağı üretim metodunda, hacimsel malzemeye dışarıdan fiziksel veya kimyasal uygulamalar ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano ölçekte küçük parçalara ayrışması temel alınmaktadır. Yukarıdan aşağı yaklaşımına mekanik enerjili, yüksek enerjili ve termal yöntemler gösterilebilir. Buna örnek olarak; mekanik öğütme ve aşındırma verilebilir [50]. Öğütmenin temel amacı, genellikle partikül boyutunu düşürmektir [51].

2.6.2. Aşağıdan yukarı üretim yöntemi

Aşağıdan yukarı üretim metodu atomik ya da moleküler boyuta sahip olan yapıları kimyasal tepkimeler ile büyütürken partiküllerin meydana gelmesi olarak tanımlanmaktadır. Atomlar ve moleküllerin işlenerek bir nanoyapı oluşmaktadır [50], [52].

Aşağıdan yukarı üretim tekniklerinde maddenin sahip olduğu faz hali önemlidir, reaksiyon fazına bağlı olarak üç temel sınıfa ayrılır (katı faz metotları, sıvı faz metotları, gaz faz metotları). Aşağıdan yukarı yönteminin içerdiği genel metotlar alt başlıklar şeklinde gösterilebilir; kimyasal buhar biriktirme (CVD), asal gaz yoğunlaştırma, alev sentezi, sol-jel yöntemi [50], [52].

CVD yöntemi, asıl gaz fazındaki malzemenin yüksek sıcaklık altında parçalanma ile bir plaka veya katalizör üzerinde partiküle dönüşmesi esasına dayanmaktadır. Yöntem kısaca açıklanacak olursa, başlangıç malzemesi olarak belirlenen malzemenin gaz fazına geçtiği noktaya gaz akışı verilerek buharın reaktör olarak da isimlendirilen fırın içerisine taşınıp burada ısı parçalanması sağlanmasıdır [53].

Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi, başlangıçta kullanılacak olan malzemenin helyum gazı atmosferinde buharlaştırılıp yine helyum atmosferinde oluşan buharın soğutulması olarak tanımlanmaktadır. İşlem sonrasında atomlar yoğunlaşarak nano parçacıklara dönüşür ve oluşan nano parçacıklar toplayıcıda birikir [29].

Alev sentezi yöntemi, buhar fazından sentez yöntemleri arasında bulunur. 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 oluşmaktadır [54] [55].

Sol-jel yöntemi, sıvı bir “sol” halden katı bir “jel” hale sol bileşiminin geçişini kapsar.

2.6.2.1. Sıvı fazda yoğun ortam plazma yöntemi

Yüksek enerji girişi halinde madde hal değişirir. Maddenin gaz haline daha fazla enerji girişi olduğunda, madde iyonize olur ve plazma haline geçer. Sıvı fazda yoğun ortam plazma yöntemi, kimyasal bir çözelti içerisine koyulan iki elektrot arasına yani anot ve katot arasında ark sağlanması sayesinde, ayarlanan basınç ve akış hızında sisteme argon gazının verilmesi ve yüksek voltaj üretiminin sağlanıp elektrotlara gönderilmesi ile nanopartikül üretimi esasına dayanır.

Ark, moleküler boyutta meydana gelen bir patlama olayıdır ve temas noktasında yüksek akım yoğunluğu nedeniyle katottan elektron yayılır. Bu esnada moleküller parçalanarak iyon haline gelir. Elektrotlar arasında iyonlaşma sonucu akan akıma ark denir. Sistem, argon gazının plazma ısımasını, oluşan gaz kabarcıkları içerisinde oluşturmaktadır, bu plazma çözelti içerisinde oluşup, çözeltinin kimyasını değiştirerek nanopartikül oluşumu gerçekleştirir. Çözelti kimyasında karbon içerikli yapılar varsa ısımaya bağlı olarak çözeltinin karbon yapılara dönüşebildiğini gözlemledik.

Tez kapsamında, atmosfer basıncında birlikte var olan sıvı/buhar ortamında arkların başlatılmasını ve sürdürülmesini sağlayan, diğer mevcut plazma teknolojilerine kıyasla sıvı fazlı malzemelerin işlenmesinde önemli ölçüde daha yüksek kontrol sağlayan bir yoğun ortam plazma teknolojisi kullanılmıştır. Bu yöntem diğer yöntemlere göre kolay ve uygulanabilir bir yöntem olup, maliyeti düşüktür. Karbon temelli nanopartikül sentezi için kullanılan ve istatistiksel analiz çalışması yapılan SFYP teknolojisi ile benzenin plazma arkları ile karbon nanopartikül formlarına dönüştürüldüğü üretimler yapılmıştır.

Literatür incelendiğinde, SFYP yöntemi kullanılarak yapılan sınırlı sayıda çalışma vardır ve bu yöntem kullanılarak istatistiksel analiz çalışması yapılmamıştır. Yöntem kullanılarak yapılan çalışmalar incelendiğinde; Ma ve ark. CMNP sentezlemek için yeni bir yoğun ortam plazma teknolojisini kullanmışlardır. Taramalı elektron mikroskobu ile nanopartiküllerin küresel ve 40-50 nm çapında olduğunu ve x-ışını fotoelektron

spektroskopisinden yararlanarak karbon ana yapısının içerisinde dağılmış demir/demir oksit kümelerinin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. CMNP yüzeylerini kanser tedavisinde kullanılan bir ilaç ile yükleyip, tümör-hücre sitotoksosite deneyleri doğrularak CMNP' nin hedeflenen ilaç verme uygulamaları için manyetik bir taşıyıcı olarak kullanılabileceğini ön görmüşlerdir [45]. Horikoshi ve ark., sıvı plazmanın ana hatlarını tanımlayarak sıvılarda plazma oluşturmak için gereken optimum koşulları tanımlamış ve plazma bileşimi ile birlikte üretim mekanizmaları hakkında bilgiler sunmuşlardır. Nanomalzeme sentezi ve atık su arıtımı için uygulama örnekleri vermişlerdir [56]. Ferencz Denes ve ark., Yoğun ortam plazma üretimi için gerekli araçları tasarlamışlardır. Manyetik nanopartikül sistemleri verimli sentezi gösterilerek, daha verimli süreçlerinin geliştirilmesi için bileşenlerin yoğun ortam plazma kaynaklı modifikasyonunun önemini vurgulamışlardır. Güneş pili, mikroelektronik ve biyoteknoloji uygulamaları dahil olmak üzere ileri teknolojilerin geliştirilmesi öngörülmektedir [5].

2.6.3. Biyomedikal alanında, malzeme biliminde deney tasarımı önemi ve yeri

Deney tasarımı amacı, sürecin tutumu hakkında bilgi toplamak, sürecin kalitesini etkileyen faktörleri belirlemek ve sürecin kalitesini arttırmak için hangi faktörlerin hangi seviyede olması gerektiğini belirlemektir. Böylelikle süreçten ya da procesten istenilen performansı elde etmek için optimal faktörler belirlenir ve sürecin kalitesi iyileştirilir. Bu nedenle deney tasarımı teknikleri birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Mühendislik tasarım faaliyetlerinde, istatistiksel deney tasarımı uygulamalarının önemli bir yeri bulunmaktadır. Ürünlerin temel tasarım konfigürasyonlarının değerlendirilmesi ve karşılaştırılmasında, malzeme alternatiflerinin değerlendirilmesinde ve ürün performansını etkileyen temel tasarım parametrelerinin belirlenmesinde önemli bir rol almaktadır. Ürün performansını ve güvenilirliğini arttırmak, ürün maliyetini düşürmek ve ürün geliştirme süresini kısaltmak hedefleri arasındadır. Malzeme teknolojisinde deney tasarımları malzeme özelliklerinin belirlenmesinde örneğin yüzey pürüzlülüğü, deformasyon durumları, sertlik ve yumuşaklıkları gibi. Örneğin, malzemelere uygulanan işlemlerde malzemenin deformasyon durumunun hangi faktörlere bağlı olduğunun belirlenmesi istendiğinde kullanılmaktadır.

Literatürde nanoyapıların üretiminde kullanılan yöntemler ile birlikte deney tasarımı kullanımları bulunmaktadır. Karbon nanoyapıların kullanım alanlarını inceleyen çalışmaların yanı sıra üretim yöntemleri üzerine yapılan çalışmalar da çok önemlidir [37].

Karbon nanoyapılar çeşitli teknikler kullanılarak sentezlenmektedir. Karbon nanoyapıların üretimi için başlıca üç sentez yöntemi geliştirilmiştir; Gazda geleneksel ark boşaltımı [57], kimyasal buhar birikimi (CVD) [58], ve lazer buharlaştırma [57]. Geleneksel ark boşaltımı karmaşık bir vakum ve ısı değişim sistemi gerektirir. Lazer buharlaştırma, yüksek kaliteli karbon nanoyapılar üretir ancak yüksek bir güç gerektirir ve oldukça maliyetlidir [59]. Bununla birlikte, karbon nanoyapılar için geleneksel ark boşaltımı yöntemi, karmaşık gaz işleme ekipmanı, kapalı bir reaksiyon odası, sıvı soğutmalı bir sistem ve zaman alan temizleme döngüleri gerektirir.

Geleneksel ark boşalma yöntemi; başka yöntemlere göre daha düşük yapısal bozukluklara sahip karbon nanoyapılar üretilmektedir. Bu yöntem, kapalı bir beher içerisine aralarında 1mm boşluk kalacak şekilde uç uca iki karbon çubuk yerleştirilerek, kap içerisine alçak basınçta gaz (helyum-argon) doldurularak (50-700mbar) ark gerçekleşmesi ve karbon çubukların buharlaştırılarak nanotüp elde edilmesini sağlar. Ark boşaltımı ile ilgili literatür araştırmalarında, Ebbesen ve ark. iki elektrot arasında ark boşaltımı oluşturarak, sıvı nitrojen içerisinde nanotüp elde etmişlerdir [60]. Seresht ve ark. sıvıda ark deşarj yöntemi kullanılarak sistemde kullanılan ve üretime etki edebilecek çözelti türü, voltaj, katalizör ve katalizör oranı faktörleri seçilerek karbon nanotüplerin kontrollü üretimi için çoklu doğrusal regresyon ve Taguchi tasarım yöntemini uygulamışlardır [61]. Ishigami ve ark. sıvı nitrojeninde karbon nanotüplerin sürekli sentezine izin veren basit vakum bir ark yöntemi geliştirmiştir. Başlangıçta sıvı nitrojen kullanılmış ve elde edilen malzemeler ağırlıklı olarak karbon nanotüpler olduğu belirtilmiştir [62]. Sano ve ark., su içinde bulunan iki grafit elektrot arasında bir ark boşaltımı kullanarak karbon nanotüpleri üretmek için basit bir yöntem sunduğu görülmüştür. Ancak bu tekniğin henüz endüstriyel uygulama için yeterli olmadığı belirtilmiştir [63].

Lazer aşındırma yöntemi; genellikle tek duvarlı karbon nanoyapıların üretimi için kullanılır. Bu yöntem karmaşıklığı ve kullanılan cihazların pahalılığı sebebiyle yaygın değildir [64].

CVD yöntemi; en yaygın karbon nanoyapı üretim yöntemidir [64]. CVD yönteminde karbon nanoyapıların uzunluğu, çapı, saflık ve yoğunluğu daha etkin olarak kontrol edilebilmektedir. Fakat gaz fazında gerçekleşen reaksiyonlar hacimseldir ve yüksek miktarda kullanım gerektiren endüstriler için yüksek üretim kapasitesine sahip yöntemler geliştirilmediği sürece ekonomik değildir. Şimdiye kadarki çalışmalar temel olarak CVD, elektrik ark boşaltım yöntemi, lazer buharlaştırma yöntemleri üzerine yoğunlaşmıştır [37]. Bu kapsamda literatür araştırmaları incelendiğinde, Nourbakhsh ve ark. karbon

nanopartikülün morfolojik özelliklerinin optimizasyonu için CVD yöntemi kullanılarak sentez süresi, sentez sıcaklığı, katalizör miktarı, akış hızı faktörlerini kesirli deney tasarım kullanarak incelemişlerdir [65]. Dasgupta ve ark. CVD yöntemini kullanarak, karbon nanotüplerin saflığını kontrol etmek için seçilen faktörlerin (sıcaklık, katalizör türü, katalizör konsantrasyonu ve katalizör destek malzemesi türü) Taguchi yöntemi ile optimizasyonu çalışması yapmışlardır [66]. Şimşek ve ark., Taguchi deney tasarımı ortogonal dizinler kullanarak CVD yöntemi ile oluşturulan nanopartiküle etki eden faktörlerin etkileri analizi gerçekleştirmişlerdir [67]. Lee ve ark., CVD yöntemi ile karbon nanotüp üretimi için optimum sentez koşullarını kesirli faktör deney tasarımı kullanılarak araştırmışlardır ve seçilen metan akış hızı, kükürt akış hızı, sıcaklık faktörlerinin etkileri incelemişlerdir [68].

İstatistiksel optimizasyon çalışması yapılan SFYP teknolojisi literatürde incelendiğinde bu teknoloji ile ilgili yapılan çalışmaların karbon nanotüp üretimine yönelik sistemler sergiledikleri görülmektedir.

2.7. Nanoyapıların Yüzey Modifikasyonu

Nanopartiküller yüksek yüzey enerjisi ve geniş yüzey alanlarına sahip oldukları için çok kolay bir araya gelebilirler. Bu nedenle, nanopartiküller kendilerine göre düşük yüzey enerjili maddelere karşı zayıf davranırlar. Bu iki tür malzeme bir araya getirildiğinde, birbirlerine karşı uyumsuz olduklarından bu durum faz ayrımı olayına sebep olur. Nanopartiküllerin agregasyon olmaması için bir yöntem geliştirildiğinde nanopartiküller özel malzemelerde farklı ve önemli uygulamalar için kullanılabilir. Böylece, mekanik, optik, termal ve diğer özellikler için malzeme performansları büyük ölçüde yükseltilebilir. Bu nedenle, nanoteknoloji alanında malzemedeki nanopartiküllerin nano boyutunun korunması, yüzey modifikasyonu işleminin amaçlarından biridir. Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu terimi, ortamdaki nanopartiküllerin ara yüzey uyumluluğunu arttırmak ve onların çözünürlüğünü yükseltmek için yüzey ile yüzey düzenleyici arasında gerçekleştirilen tepkime olarak açıklanabilir. Böylece nanopartiküller organik bileşiklerde veya suda kolayca dağılabilir. Bir yüzey düzenleyicinin moleküler yapısı, nanopartiküllerin yüzeyi ile kolayca reaksiyona girebilen substrat grubunun niteliklerine sahip olmalıdır. Bu özel grup yüzey düzenleyicinin moleküler yapısından elde edilebilir. Yüzey düzenleyici ve nanopartiküller arasındaki reaksiyon şekline göre kaplama modifikasyonu ve birleştirme modifikasyonu olarak ikiye ayrılabilir. Kaplama işlemi; Nanopartiküllerin bir araya gelmesini engellemek veya azaltmak amacıyla organik veya

inorganik bileşiklerle nanopartiküllerin yüzeyinin kaplanarak iyileştirilmesi işlemidir. Kaplanmış malzemeler, modifikasyonun amacına ulaşması için parçacıkların bir araya gelmesini oldukça zorlaştıran bir sterik engelleme etkisi sağlamaktadır. Kaplamada meydana gelen mekanizma; adsorpsiyon, tutturma, basit kimyasal tepkime veya kaplamanın yüzeyde birikmesiyle oluşabilir. Birleştirme mekanizması; Nanopartiküllerin yüzeyinde meydana gelen kimyasal eşleşme reaksiyonuna denk gelir. İki bileşen arasında iyonik bağların veya kovalent bağların birleşimi de söz konusu olabilir. Birleştirme ajanları yardımıyla gerçekleştirilen işlemde nanopartiküllerin yüzeyi organik maddelerle uyum sağlar [69], [70], [71].

Nanopartiküllerin modifikasyonunda; mekanik dağıtım, ultrasonik dağıtım ve yüksek-enerjili işleme olmak üzere üç yöntem kullanılmaktadır. Mekanik kuvvetlerin olduğu uygulamalarda, genellikle dış kesme veya darbe kuvvetleri yoluyla üretilen mekanik etkiler kullanılır. Bu etki altında, nanopartiküllerin yüzeyi kimyasal reaksiyona girerek kimyasal değişikliklere uğrar. Yüksek enerjili yöntem, nanopartiküllerin yüzeyini değiştirmek için kullanılan plazma radyasyonu, elektrik boşalması kullanımını sağlar [69], [70], [71].

Nanoyapı işlemi, yüzeyi modifiye etmek ya da yeni bir özellik kazandırmak veya güçlendirmek, yani fonksiyonelleştirmek için uygulanan işlemler dizisidir. Elde edilmek istenen yüzey özelliklerine bağlı olarak biyomedikal gibi yüksek teknoloji alanlarda, endüstriyel olarak ulaşım, petrol, kimya, ilaç, inşaat, sulama ve makine alanları gibi insan hayatı için önemli olan tüm alanları kapsayan bir uygulama alanına sahiptir. Literatürde, Liu ve ark. tarafından uygun biçimde fonksiyonelleştirilmiş bir karbon nanoyapının herhangi bir yan etkiye neden olmadan, doğrudan damar yoluyla verilmesi şeklinde safra aracılığıyla vücuttan atılabildiği gösterilmiştir. Kovalent ve kovalent olmayan bağlarla karbon nanoyapılarla tedavi edici yapılar bir araya getirilebilir. Karbon nanotüplerin radyo frekansı ve lazer tedavisi ile bağlantılı olarak termik ablasyon ile kanser hücrelerini öldürmede de kullanıldığı gösterilmiştir [72].

Literatür incelendiğinde, biyomedikal amaçlı kullanımında yüzey modifikasyonunun gerçekleştirilmesi önemli bir adımdır. Bu modifikasyonu gerçekleştirmek için literatürde de bulunan çeşitli bileşikler kullanılmıştır. Modifikasyon ile nanopartiküllerdeki aglomerasyon, sitotoksitite gibi problemlerin önüne geçmenin yanında fonksiyonelleştirme yapabilmekte hedeflenir [73]. Örneğin, manyetik demir oksit nanopartiküllerde herhangi bir yüzey modifikasyonu olmadığında, partiküllerdeki hacme göre büyük yüzey alanı hidrofobikliğin ana nedenidir. Partiküller arasındaki hidrofobik etkileşim aglomerasyona yol açar, bu da partikül boyutunu artırarak büyük kümelerin oluşmasına yol açar [74]. İki büyük partikül

kümesi bir araya geldiğinde her biri bir diğerrinin manyetik alanını etkilemektedir. Bu etkileşim agregasyonda bir artışa yol açar [75]. Yüzey modifikasyonu için yüzey düzenleyici olarak amino grupları, silika, çeşitli polimerler, surfaktanlar ve organik bileşiklerden yararlanılır [76].

Bu tez kapsamında hem kalite karakteristiğı olan nanopartikül boyutuna etkisini hem de partiküllerin agregasyonunu üzerindeki etkisini gözlemlemek için amin modifikasyon için kullanılmıştır.

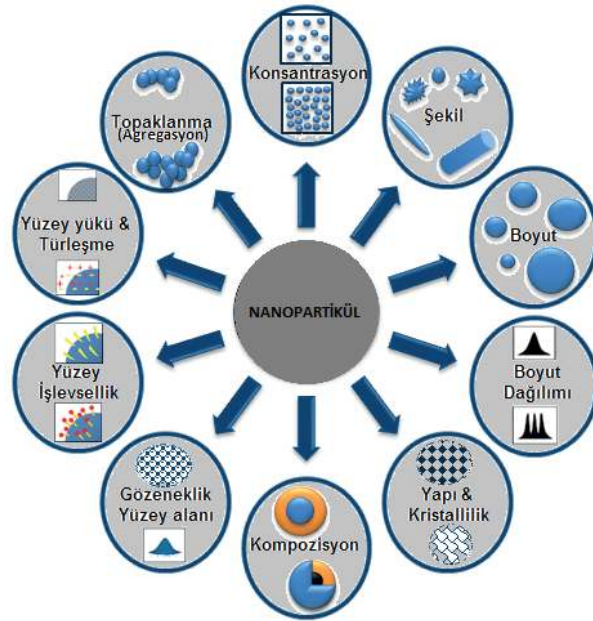
2.8. Nanopartikül Karakterizasyon Yöntemleri

Nano malzemeler için birçok farklı karakterizasyon yöntemleri vardır ve gelişmeye devam etmektedir. Bu yöntemler nanoyapıların özelliklerinin ortaya çıkmasına, oluşan yapıların atomik boyutlarına inilerek görüntülenmesine olanak sağlamaktadır. Yapısal, optik ve elektron geçiş özellikleri gibi nanoyapıların birçok özelliğı gözlemlenebilmektedir. [77], [78], [79].

Nanoyapılı malzemeleri incelemek veya gözlemlemek elektronlar, fotonlar, tarama uçları vb. malzemelerin kullanılması sayesinde gerçekleştirilebilir [80].

Nanopartikül karakterizasyonu hakkında bilgi vermek amacıyla mikroskopik yaklaşımlar, kromatografi, santrifüjleme ve filtrasyon, spektroskopik ve ilgili farklı yaklaşımlar ve çok sayıda analitik teknikler mevcuttur. Bu karakterizasyon yöntemleri özelliklerine göre tane boyut ve şekil, yüzey alanı ve por-çap hacim dağılımı, kimyasal saflık, kristal yapı hakkında bilgi vermektedir.

Mühendislik çalışmaları ile ortaya çıkan nanoyapılı ürünler sonucunda partikül boyutu, partikül şekli, yüzey alanı, yüzey reaktivitesi ve çözünürlüğünün belirlenmesi gibi önemli araştırma konuları karakterizasyon çalışmaları için başlıca yer alan başlıklardır.



Şekil 2. 6. Nanopartiküllerin karakterizasyon analiz şeması

Bu tez kapsamında üretilen karbon temelli nanopartikülün görselleştirilmesi, boyut analizinin yapılması ve kimyasal bilgilerin elde edilmesi için SEM, EDX, ESCA kullanılmış olup bu yöntemler açıklanmıştır.

2.8.1. Taramalı elektron mikroskobu- enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi

SEM, nanoyapıların yüzey analizinin yapılması adına yaygın olarak kullanılan bir yöntem olup numune hazırlanmasındaki basitliği, diğer yüzey analiz tekniklerinden daha dikkat çekici olmasını sağlamaktadır.

SEM çalışma prensibi, küçük alanda odaklandırılan yüksek enerjili elektronların yüzeyi taraması esasına dayanır. SEM’ de görüntüler alınırken, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numuneye odaklandırılır, bu elektronlar numunenin yüzeyinde taratılır. Elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimlerin etkileri sistemde bulunan algılayıcılarda toplanıp sinyal güçlendiricilerinden geçirilmesinin ardından bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılır. Günümüz sistemlerinde, algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere dönüştürülmekte ve bilgisayar monitörüne aktarılmaktadır [81].

Kimyasal analiz için SEM’ e kolaylıkla eklenebilen EDX, numuneden çıkan x-ışınları enerjilerinin toplanması ve bu enerjilerin değerlendirilmesiyle çalışan bir yöntemdir. SEM’ e eklenen bir detektör aracılığı ile malzeme içindeki atomlar yüksek enerjili elektronlar tarafından iyonize olduklarında, x-ışınları yayarlar. Bu x-ışınları, EDX dedektöründe bulunan bir kristal sayesinde elektronik sinyallere çevrilir, sonuçlar numune içinde bulunan atomların x-ışınları enerji spektrumlarına dönüştürülür [81].

2.8.2. Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi

ESCA numunelerin yüzey element bileşimi hakkında bilgi vermek amacıyla yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, yüzeyin altında bulunan 10 nm' lik kesimden bilgi toplama imkanı sağlamakta, yüzeydeki atomik bileşimlerin yüzde dağılımları hakkında bilgi vermektedir. Yöntem ile yüzey analizi, numuneyi vakum ortamında x-ışınımı ile karşı karşıya bırakarak belirlenen elektronların enerjilerinin analiz edilmesi ile gerçekleştirilir. Numunelerden salınan elektronlar, salındığı elementin ve kimyasal ortamın kinetik enerji özelliklerine sahip olmaktadır. Geniş bir enerji taraması yapılarak toplanan numunede bulunan tüm elementlerden gelen pikler gözlemlenebilmektedir. Analiz sonucunda ortaya çıkan spektrum, enerji aralığı başına belirlenen elektron sayısı ile kinetik enerjisinin bir grafiği olarak gözlemlenir [81].



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Üretim Prosesi ve Kullanılan Materyaller

Tez kapsamında, SFYP teknolojisi ile oluşturulan üretim prosesinin içerdiği işlem parametreleri, kullanılan kimyasal malzemeler alt başlıklar üzerinden açıklanmaya çalışılmıştır.

3.1.1. Sıvı fazda yoğun ortam plazma teknolojisi sistemi

Tez kapsamında istatistiksel analizi yapılacak olan SFYP teknolojisi, atmosfer basıncında birlikte var olan sıvı/buhar ortamında arkların başlatılmasını ve sürdürülmesini sağlayan, diğer mevcut plazma teknolojilerine kıyasla sıvı fazlı malzemelerin işlenmesinde önemli ölçüde daha yüksek kontrol sağlayan, diğer yöntemlere göre kolay uygulanabilir ve maliyeti düşük bir teknolojidir. Atmosferik basınç koşulları nedeniyle, büyük ölçekli uygulamalar, ekonomik faydalar ve güvenli üretkenlik ortamları özellikleri gelecekteki teknolojileri daha çekici hale getirecektir [5]. Karbon temelli nanopartikül sentezi için kullanılan SFYP teknolojisi ile benzenin plazma arkları ile karbon nanopartikül formlarına dönüştürüldüğü üretimler yapılmıştır.

Sistemde üretilen belirli bir voltajın, güç kaynağında yüksek voltaj üretimi sağlanıp elektrotlara gönderilir. Sistem, argon gazının plazmasını çözelti içerisinde oluşturup, çözeltinin kimyasını değiştirerek nanopartikül oluşumu gerçekleştirir. Elektrotlarda ark oluşumu gerçekleştirip karbon içerikli kimyasalla etkileşerek azot içerikli karbon bazlı nanopartikül üretimini yapmaktadır.

3.1.2. Kullanılan kimyasal malzemeler

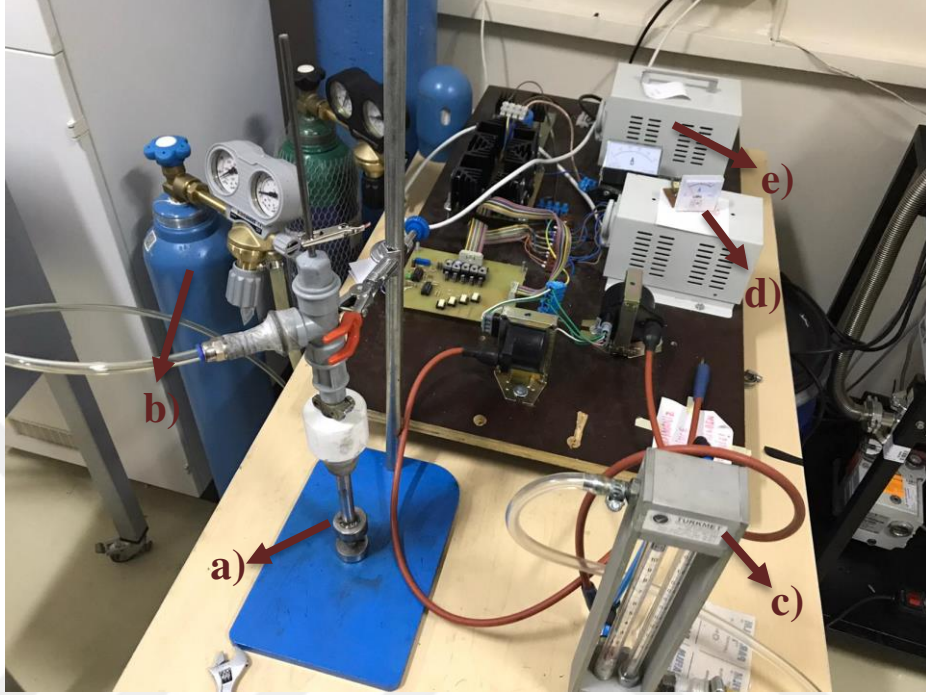
Sıvı benzen, tez kapsamında azot içerikli karbon bazlı nanopartikül üretimi gerçekleştirildiğinden dolayı çözelti seçimi karbon yapıda olmalıdır. Bu nedenle azot içerikli karbon bazlı nanopartikül üretimi için karbon kaynağı olarak benzen kullanılmıştır.

Etilendiamin, nanopartiküllerin toplanmasını, aglomerasyonu engellemek amacıyla yüzey modifikasyonu olarak kullanılmıştır. Deney tasarımı nanopartikül boyutuna olan etkisi incelenecek olan faktörlerden biri olarak seçilmiştir.

Etilalkol, yüksek saflıkta nanopartikül elde etmek ve safsızlıkları uzaklaştırmak için çöktürler birkaç defa saf alkol kullanılarak yıkama işlemine tabi tutulur. Bu üretim de etil alkol yıkama işlemi için kullanılmıştır.

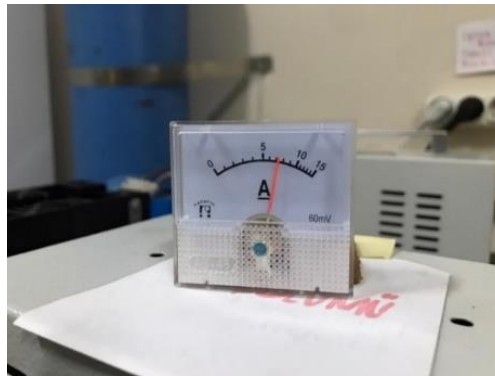
3.2. Nanopartikül Üretimi Deney Sistemi ve İşlemleri

Şekil 3.1’ de SFYP teknolojisi ile üretim yapılan cihazın genel görünümü ve işlem parametrelerinin gösterimi verilmektedir. Bu bölümde deney işlemlerinin gösterimi Şekil 3.1’ de üzerindeki harfler ile belirtilerek ve görsellerle desteklenerek açıklanmıştır.

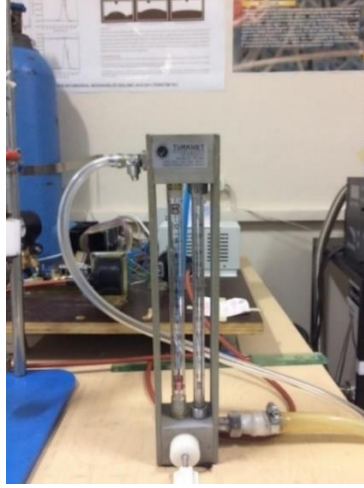


Şekil 3. 1. SFYP teknolojisi ile üretim sistemi genel görünümü ve başlıca kısımları:
a)elektrotlar, b)argon gazı tüpü c)rotametre d)ampermetre e)elektronik bölüm

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda deneysel işlemlerden önce sistemdeki proseslerin iyileştirilmesi ve deneylerin daha kararlı bir sistem ile yapılabilmesi için sisteme Şekil 3.1’ de (d) ile gösterilen aynı zamanda Şekil 3.2’ de verilen bir ampermetre bağlanıp kalibrasyonu yapılmıştır. Böylece sistemdeki güç 333 watt, akım 7 amperde her deney için sabit tutulmuştur. Deneysel işlemler yapılırken argon gazının akış hızının doğru bir ölçüm ile yapılabilmesi için Şekil 3.1’ de (c) ile gösterilen ve Şekil 3.3’ teki rotametre sisteme entegre edilmiştir.

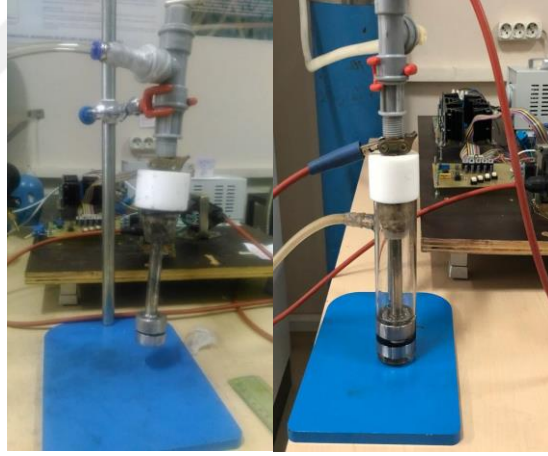


Şekil 3. 2. Ampermetre gösterimi



Şekil 3. 3. Rotametre gösterimi

Üretim işlemlerinde, ilk olarak 30 mililitrelik benzen çözeltisi cam reaktör içerisinde hazırlanmış ve belirlenen miktarda etilendiamin hazırlanan benzen içerisine eklenmiştir. Şekil 3.1 (a)'daki elektrotlar Şekil 3.4' te gösterildiği gibi elektrotlar arasındaki mesafe belirlenen değerde cetvel yardımıyla istenilen milimetre seviyesinde ayarlanmıştır. Elektrotlar benzen ve amin bulunan cam reaktör içerisine yerleştirilmiştir.

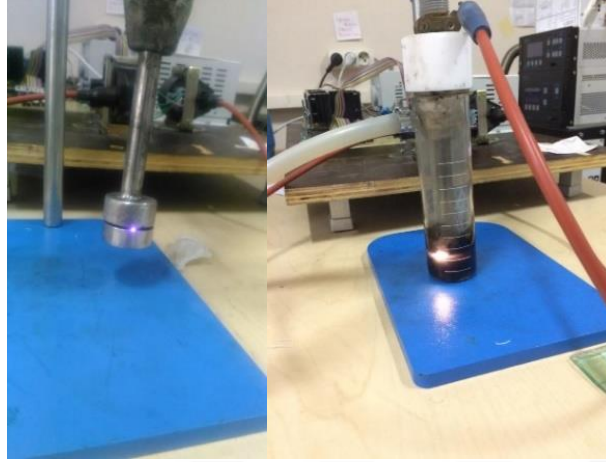


Şekil 3. 4. Elektrotlar ve cam reaktöre yerleşimi

Sisteme bağlı olan argon gazının basıncı ve akış hızı, argon tüpü valfi açılıp Şekil 3.1 (b), Şekil 3.3' te gösterilen sisteme entegre edilen rotametre (c) ile akış hızı belirlenen değerde ayarlanmıştır. Böylece, cam reaktör içerisinde benzen çözeltisinde hareketlenmeler meydana gelmiştir.

Sistemin voltaj ve güç kaynaklarını sağlayan elektronik kısım Şekil 3.1 (e) aktive edilmiştir. Benzen çözeltisinde, yüksek voltaj ve argon gazı etkisi ile Şekil 3.5' te plazma oluşumu gerçekleşmiş, ark oluşumu gözlemlenmiştir. Kronometre ile saniye seviyesinde

belirlenen süre boyunca gerçekleşen reaksiyon sonucunda benzen sıvısı içinde siyahlaşmalar meydana gelmiştir ve bunlar oluşan nanopartikül yapılarıdır.

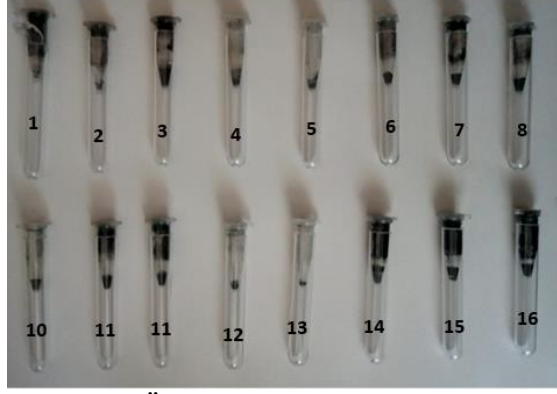


Şekil 3. 5. Reaksiyon sürecinde ark oluşumu ve renk değişimi

Oluşan nanopartiküller üzerinde karakterizasyon yapabilmek için, bu partikülleri çözeltiden ayırmak, nanopartikülleri elde etmek gerekmektedir. Bu işlem için cam reaktör içerisindeki oluşan çözeltiye fiziksel saflaştırma işlemi, Hettich mikro 220 r marka santrifüj cihazı ile uygulanmıştır.

Üretim sonucunda çözelti, santrifüj cihazına yerleştirilmek üzere 1,5 mL' lik ependorf tüplerinde toplanmış, 7000(devir/dk) rpm' de 1.5 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonucunda tüplerin üst kısmında kalan çözelti alınmış, üretim ile elde edilen kalan çözelti yeniden çöktürülen partikül üzerine eklenmiş, santrifüj işlemi yeniden uygulanmıştır. Bu işlem üretim sonucunda elde edilen çözelti bitene kadar tekrarlanmıştır. Böylece partiküller ependorf tüpünde biriktirilmiş, birleştirilmiş olmaktadır.

İşlemler sonucunda ependorf içerisinde kalan partikül tabakası üzerine etil alkol ilave edilmiş, 7000 devir/ dakika, 1.5 dakika boyunca 3 defa santrifüj işlemi uygulanarak yıkama işleminden geçirilmiştir. Bu işlem ile partiküller tamamen ependorf alt tabakasında yerleşmiş ve saflaştırılmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra karbon temelli nanopartiküller üzerine 1 mL etil alkol ilave edilmiş, ependorf üzeri parafillenerek karakterizasyon işlemine kadar muhafaza edilmiştir. Şekil 3.6' da yapılan 16 üretim verilmiştir.



Şekil 3. 6. Üretim sonucundaki numuneler

3.3. Karakterizasyon Analizi İşlemleri

3.3.1. Taramalı elektron mikroskobu- enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi analizleri için numune hazırlama

SEM numunesi HITACHI SU5000 marka cihaz ile analiz edilmiştir. SEM numunesinin hazırlanması ve analize girecek numunenin daha az topaklaşmasını sağlamak için seyreltilme işlemi uygulanmıştır. Kuruyan karbon nanopartikül ürünlerinden 40 miligram (mg) alınarak, 0.25 mL etilalkol eklenerek BANDELİN SONOREX marka ultrasonik karıştırıcı ile süspansiyon haline getirilmiştir.

Etilalkol içinde dağılmış şekilde bulunan nanopartikül içeren süspansiyondan bir damla kadar alınarak yüzeyi temiz olan alüminyum altlık üzerine damlatılmıştır. Etilalkolün buharlaşmasından sonra yüzey altın ile kaplanarak numune SEM çalışmalarına hazır hale getirilmiştir. Seyreltilme işlemi yapılan numuneler hazırlanırken Şekil 3.7’ de görüldüğü gibi yine de bir yoğunluk olduğu gözlemlenmiş, gelecek çalışmalar için bu işlem uygulanırken numunenin daha seyrek olabilmesi için etilalkol miktarının arttırılması ve ürün miktarının da azaltılması önerilmektedir.



Şekil 3. 7. SEM için hazır hale getirilen numuneler

3.4. Deney Tasarımı ve Metodolojisi

3.4.1. Problemin tanımlanması ve amacın belirlenmesi

Nanoteknoloji, hastalıkların tanısının konulup, tedavi etmede, çevreyi izleme ve korumada, tarımsal üretimi iyileştirme ve gıda kalitesini artırmada farklılık yaratan yeni uygulamalar sunmaktadır. Nanomalzemeler, günlük hayatta pek çok ürünün geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Aynı malzemenin makro/ mikro ve nano boyuttaki optik, mekanik, elektriksel ve renk gibi özellikleri farklı olabilir veya zıt özellik gösterebilir [24].

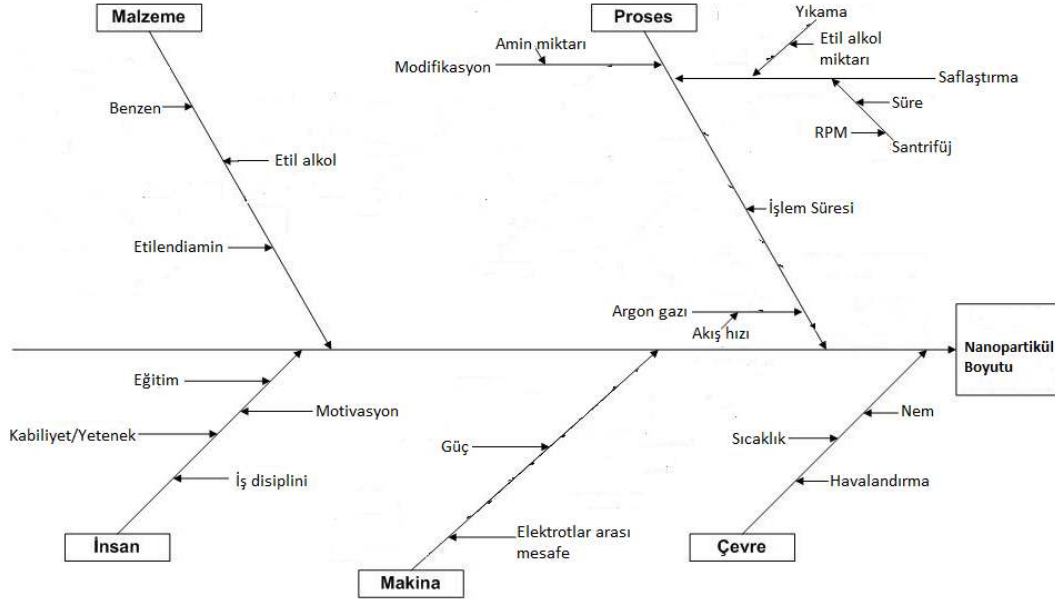
Birbirinden farklı üretim yöntemleri ile üretilen nanoyapılar ilaç salınımı, esnek ve yüksek mukavemetli malzemeler, nano ölçekte makine imalatı gibi birçok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Tüm bu alanlar için ve özellikle günümüzün başta gelen sektörlerinden biri olan biyomedikal sektörü için uygun olan teknikler, özel üretim, kontrol ve ölçümler geliştirilmektedir. Karbon nanoyapıların, uzunluk ve çap değerine göre fiziksel ve kimyasal özellikleri değişim gösterebilmektedir, günlük hayatta uygulamalarda kullanılabilmeleri için yüksek saflıkta ve homojenlikte uygun maliyetle üretilibilmeleri gerekmektedir. Bu sebepten dolayı, nanopartikül boyutunu etkileyen faktörlerin tespit edilmesi önem taşımaktadır. Çalışmada, sıvı fazda yoğun ortam plazma teknolojisi kullanılarak azot içerikli karbon bazlı nanopartikül üretimi için SFYP üretim prosesi ele alınmıştır.

3.4.2. Kalite karakteristiğini etkileyen faktörlerin ve düzeylerinin belirlenmesi

Problem ve çözümüne ilişkin amaç belirlendikten sonra, beyin fırtınası, süreç akış şeması ve sebep-sonuç diyagramı gibi yöntem ve teknikler kullanılarak, ilgilenilen kalite karakteristiğine etkisi olan ya da değerlemeye alınacak faktör veya etkileşimler seçilir.

SFYP teknolojisi ile üretim prosesinin kritik kalite karakteristiği olarak belirlenen nanopartikül boyutu üzerine etki edebilecek faktörleri, proses parametrelerini belirleyebilmek amacıyla Şekil 3.8’ de görülen Ishikawa diyagramı analizi oluşturulmuştur. Ishikawa diyagramından yararlanarak, deney tasarımında kullanılacak olan faktörler yapılan literatür araştırmaları, yapılan üretim deneyimleri uzman görüşler ile birleştirilerek seçilmiştir.

Üretim esnasında, deney yapan kişiden, çevreden etkenlerden kaynaklanan gürültü faktörleri bulunmaktadır. Fakat amaç nanopartikül boyutunu etkileyen faktörleri tespit etmek olduğundan gürültü faktörleri göz önünde bulundurulmamıştır.



Şekil 3. 8. Nanopartikül boyutunu etkileyebilecek proses değişkenlerini gösteren bir Ishikawa diyagramı

Ishikawa diyagramı, bir ürün veya bir prosesin kalitesini temsil eden çıktı olarak ölçülecek veriyi ve değerlendirilecek verileri etkileyecek tüm faktörleri ortaya çıkarmaya yardımcı olur. Ishikawa diyagramından yola çıkarak değişken olarak belirlenecek faktörler ve sabitlenecek faktörlere karar verilip ve deney tasarımı kullanılarak değerlendirmeye alınmıştır.

İki seviyeli deney tasarımlarında bağımsız değişkenlerin seviyesinin belirlenmesi çok önemli olup, eğer alt ve üst seviyeler arasındaki aralık çok dar ise aslında anlamlı yani önemli bir faktör anlamsız olarak kabul edilebilir veya iki seviye arasındaki aralık çok geniş olursa normal şartlar altında anlamsız bir faktör anlamlı olarak kabul edilebilir ve diğer faktörlerin etkilerini maskeleyebilir [82].

Bu kapsamda, yapılan deneylerde araştırmalar, uzman görüşleri ve gözlemler doğrultusunda dört faktör iki seviyeli olarak ele alınmış olup, süre, elektrotlar arası mesafe, argon gazı akış hızı ve amin olarak belirlenmiştir. Bu faktörlere ilişkin seviyeler, süre için 45 sn – 90 sn, elektrotlar arası mesafe için 2 mm - 5 mm, akış hızı için 3 L/dk - 6 L/dk ve amin 0.5mL- 2mL olarak seçilmiştir. Yapılacak deneylerde incelenen faktörler ve seviyeleri Tablo 3.1.'de gösterilmiştir. Faktörler A, B, C ve D ile tanımlanmıştır. Bunlar; A: Süre, B: Elektrotlar arası mesafe, C: Akış hızı, D: Amin ile ifade edilmiştir.

Tablo 3. 1. Deney faktör ve seviyeleri

		FAKTÖRLER			
		Süre (sn) A	Elektrotlar Arası Mesafe (mm) B	Akış Hızı (L/dk) C	Amin (mL) D
Seviyeler	Alt (-1)	45	2	3	0.5/30
	Üst(+1)	90	5	6	2/30

3.4.3. Deney tasarımının belirlenmesi ve uygulanması

Deneyde kontrol edilecek faktörleri, bu faktörlerin seviyeleri ve ölçülecek çıktı değişkeni belirlendikten sonra faktörlerin etkisini en iyi şekilde gözlemleyebilmek için deney tasarımının ne olması gerektiği belirlenmelidir.

Tam faktöriyel deney tasarımı, tüm faktörlerin kullanıldığı, faktörlerin etkilerinin değerlendirilmesi ve yorumlanması açısından etkili bir deney tasarımı metodudur. Tam faktöriyel deneyde her bir faktörün, her seviyesi için gözlem yapılmaktadır. Deney planı, farklı faktörlerden oluşturulabilecek düzeylerin olası tüm kombinasyonlarında gözlem yapmayı kapsamaktadır. Faktör düzeylerinin her bir farklı kombinasyonu işlem kombinasyonu olarak adlandırılır. Alınan gözlemlere dayanarak her bir faktörün her seviyesi üzerinde, bir faktörün etkilerinin tahmin edilebilmesini sağlar. Faktörler mümkün olduğunca sabit tutulur ve her defasında bir faktörün değeri değiştirilerek deneyler hazırlanır [83].

Bu tez kapsamında, tam faktöriyel tasarımı kullanılmış olup, tasarım gereğince 2 seviyeli, 4 faktörlü $2^4 = 16$ deney yapılmıştır. Her bir kombinasyon için 3 tekrar yapılmış ve 48 gözlem elde edilmiştir. Deneylerin birbirine olan etkisini önlemek amacıyla standart deney sırası uygulanması yerine rassallaştırılmış bir sırada deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney grupları numara verilerek kodlanmıştır. Faktörlerin kalite karakteristiği üzerine etkisini açıklayabilecek hedeflenen partikül büyüklüğü (<100 nm) değerine ulaşmak için gerekli faktör kombinasyonları, deneylerin sırası, faktör düzeyleri Tablo 3.2’de görülen matris de verilmektedir.

Tablo 3. 2. Yapılan deneysel tasarıma ait faktör seviyelerinin kombinasyonu deney matrisi

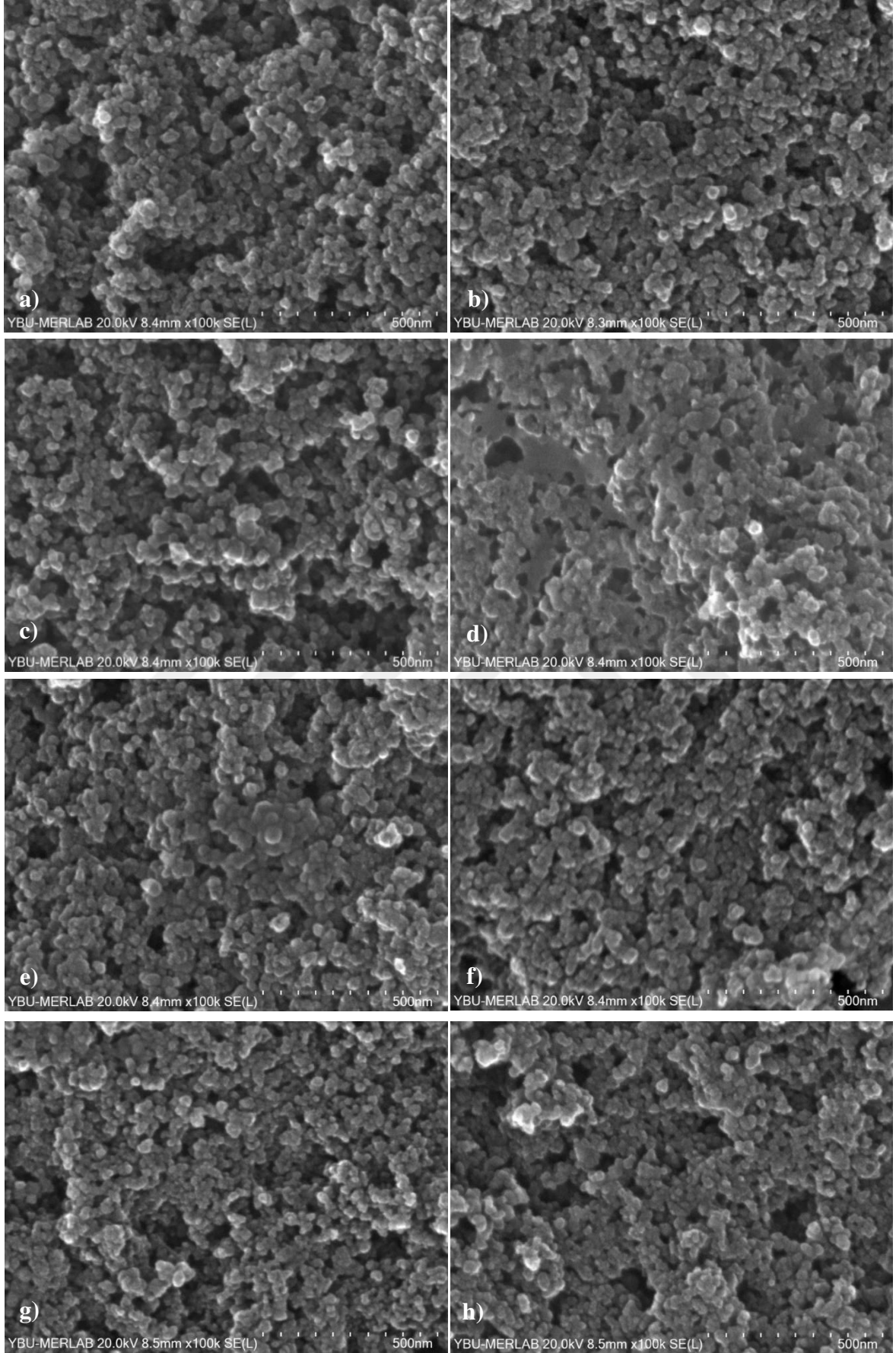
Deney Grubu Numarası	Deney Sırası	Süre-A (sn)	Elektrotlar Arası Mesafe-B (mm)	Akış Hızı-C (L/dk)	Amin Miktarı-D (mL)
Üretim 1	6	90	2	6	0,5
Üretim 2	9	45	2	3	2,0
Üretim 3	4	90	5	3	0,5
Üretim 4	11	45	5	3	2,0
Üretim 5	3	45	5	3	0,5
Üretim 6	13	45	2	6	2,0
Üretim 7	14	90	2	6	2,0
Üretim 8	16	90	5	6	2,0
Üretim 9	10	90	2	3	2,0
Üretim 10	7	45	5	6	0,5
Üretim 11	1	45	2	3	0,5
Üretim 12	5	45	2	6	0,5
Üretim 13	15	45	5	6	2,0
Üretim 14	12	90	5	3	2,0
Üretim 15	8	90	5	6	0,5
Üretim 16	2	90	2	3	0,5

Nanopartikül üretimi sırasında SFYP sisteminin ilk faktörü olan elektrotlar arası mesafe cetvel yardımıyla istenilen milimetre seviyesinde ayarlanmıştır. İkinci faktör olan akış hızı, argon tüpünden gelen gazın rotametreye bağlanması ile ayarlanmıştır. Sistem aktive edilirken üçüncü faktör olan süre parametresi için kronometre ile belirlenen (saniye seviyesinde) süre tutulmuştur. Dördüncü faktör olan etilendiamin benzen içerisinde mikrotüp ile ölçülerek mL seviyesinde eklenmiştir.

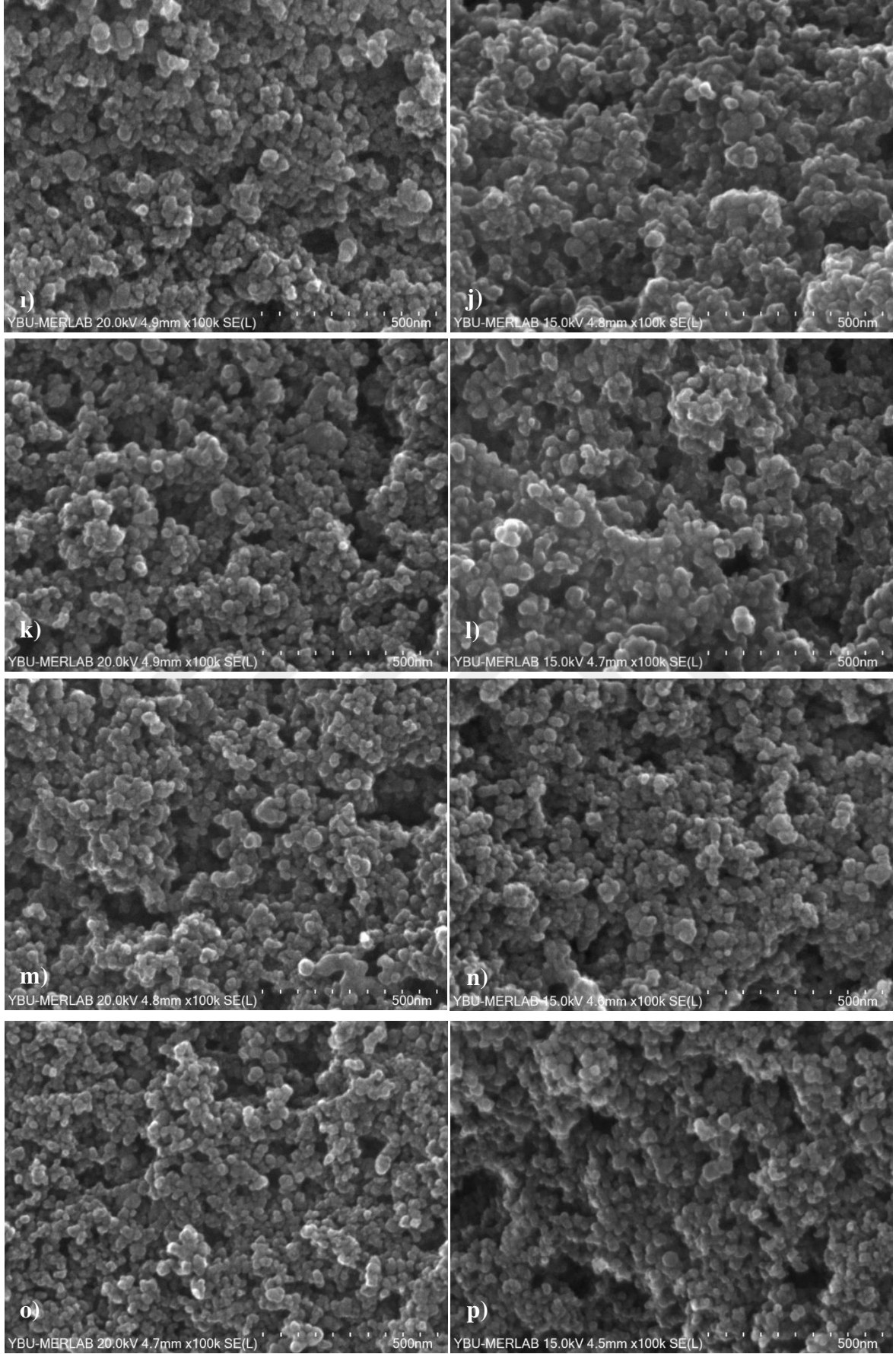
3.4.4. Verilerin toplanması, karakterizasyon sonuçları

3.4.4.1. Taramalı elektron mikroskobu analiz sonuçları

Tablo 3.2’de de görüldüğü üzere oluşturulan deney matrisinden, deney grubu numaraları 1 ile 16 arasında verilen üretim numuneleri, SEM cihazında 4.9 mm fokus mesafesi, 100.000 büyütme, 20 kV’ da analiz edilmiştir. Tablo 3.2’ de verilen süre, elektrotlar arası mesafe, akış hızı ve amin miktarı faktörlerinden oluşturulan deney gruplarına ait nanopartikül üretimlerinden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.9’ da gösterilmektedir.



Şekil 3. 9. Üretim gruplarına ait SEM görüntüleri



Şekil 3.9. devam ediyor

Üretim1 Şekil 3.9a' da, üretim2 Şekil 3.9b' de, üretim3 Şekil 3.9c' de, üretim4 Şekil 3.9d' de, üretim5 Şekil 3.9e' de, üretim6 Şekil 3.9f' de, üretim7 Şekil 3.9g' de, üretim8 Şekil 3.9h' de, üretim9 Şekil 3.9i' de, üretim10 Şekil 3.9j' de, üretim11 Şekil 3.9k' da, üretim12 Şekil 3.9l' de, üretim13 Şekil 3.9m' de, üretim14 Şekil 3.9n' de, üretim15 Şekil 3.9o' da, üretim16 Şekil 3.9p' de verilmiştir. Elde edilen partiküllerin küresel yapıda oldukları ancak agregasyonların olduğu gözlemlenmiştir.

SEM görüntüleri verilen nanopartiküllerin boyut dağılımı Image J programı kullanılarak incelenmiştir. Nanopartikül boyutları Image J ile piksel olarak ölçülmüş bu piksel ölçüm uzunluğu nano değerine çevrilmiş, boyut dağılımı bu değerlerden elde edilmiştir. Nanopartikül sayısı örnekleme (n) 100 parçacığın sayılması sonucu 16 üretimin parçacık boyutlarının ortalama $\pm$ standart sapma değerleri Tablo3.3' te ve dağılımları EK 1' de temsili histogram grafikleri ile verilmiştir [84].

Tablo 3. 3. İmage J programı ile hazırlanan partikül büyüklüğü dağılımı verileri (n=100)

Deney Grubu Numarası	Partikül Boyutu(nm) (Ortalama $\pm$ Standart Sapma)
Üretim 1	30 $\pm$ 7
Üretim 2	40 $\pm$ 7
Üretim 3	35 $\pm$ 8
Üretim 4	36 $\pm$ 9
Üretim 5	41 $\pm$ 10
Üretim 6	32 $\pm$ 7
Üretim 7	34 $\pm$ 6
Üretim 8	38 $\pm$ 8
Üretim 9	39 $\pm$ 9
Üretim 10	37 $\pm$ 7
Üretim 11	36 $\pm$ 7
Üretim 12	37 $\pm$ 8
Üretim 13	30 $\pm$ 8
Üretim 14	30 $\pm$ 6
Üretim 15	29 $\pm$ 7
Üretim 16	32 $\pm$ 10

3.4.4.2. Enerji dağılımlı (x-ray) spektroskopisi ve elektron spektroskopisi analizi sonuçları

EDX analizinde elektronlar numuneye gönderilerek numuneden saçılan x-ışınları tespit edilir. ESCA analizinde ise numuneye x-ışınları gönderilir ve numuneden saçılan elektronlar analiz edilir. EDX numunenin içerdiği elementlerin yığın konsantrasyonunu etkili bir şekilde analiz edebilmektedir ancak her elementin türlerinin durumu hakkında

bilgiye ulaşmak zordur. ESCA numunenin üstündeki 10 nm yüzey bölgesinin kimyasal analizini gerçekleştirir. EDX’ de bu derinlik mikrometre civarındadır [85].

EDX analizi spektrumlar 20.000 büyütmede alınmıştır. EDX analizleri ile ilgili elde edilen spektrumlar EK 2’ de, ESCA analizi sonucunda elde edilen grafikler EK 3’ te gösterilmiştir. EDX grafiklerinde element göstermeyen pik numunenin bulunduğu alüminyum altlıktan dolayı oluşmuştur.

Benzen ile etilendiaminden SFYP tekniği ile üretilen azot içerikli karbon bazlı nanopartiküllerin EDX analizi sonuçları Tablo 3.4’ te, ESCA analizi sonuçları ise Tablo 3.5’te verilmiştir. Numunelerden yapılan analizde karbon, oksijen ve azot elementlerinin yüzdesel sonuçları elde edilmiştir.

Tablo 3. 4. Üretimlerin EDX analizi sonuçları

Deney Grubu Numarası	Süre A (sn)	Elektrotlar Arası Mesafe B (mm)	Akış Hızı C(L/dk)	Amin Miktarı D(mL)	Karbon (%C)	Oksijen (%O)	Azot (%N)
Üretim 1	90	2	6	0,5	94	4	1
Üretim 2	45	2	3	2,0	94	3	2
Üretim 3	90	5	3	0,5	93	2	3
Üretim 4	45	5	3	2,0	60	12	27
Üretim 5	45	5	3	0,5	72	16	12
Üretim 6	45	2	6	2,0	93	3	3
Üretim 7	90	2	6	2,0	92	2	4
Üretim 8	90	5	6	2,0	94	2	3
Üretim 9	90	2	3	2,0	59	11	28
Üretim 10	45	5	6	0,5	95	2	1
Üretim 11	45	2	3	0,5	85	3	10
Üretim 12	45	2	6	0,5	94	3	2
Üretim 13	45	5	6	2,0	92	2	4
Üretim 14	90	5	3	2,0	92	2	4
Üretim 15	90	5	6	0,5	95	2	1
Üretim 16	90	2	3	0,5	96	2	1

Tablo 3. 5. Üretimlerin ESCA analizi sonuçları

Deney Grubu Numarası	Süre A (sn)	Elektrotlar Arası Mesafe B (mm)	Akış Hızı C(L/dk)	Amin Miktarı D(mL)	Karbon (%C)	Oksijen (%O)	Azot (%N)
Üretim 1	90	2	6	0,5	92	4	3
Üretim 2	45	2	3	2,0	90	4	5
Üretim 3	90	5	3	0,5	82	7	9
Üretim 4	45	5	3	2,0	57	18	23
Üretim 5	45	5	3	0,5	51	20	26
Üretim 6	45	2	6	2,0	82	10	7
Üretim 7	90	2	6	2,0	69	12	18

Tablo 3.5. devam ediyor

Üretim 8	90	5	6	2,0	65	14	20
Üretim 9	90	2	3	2,0	54	19	26
Üretim 10	45	5	6	0,5	65	15	18
Üretim 11	45	2	3	0,5	71	12	15
Üretim 12	45	2	6	0,5	52	20	25
Üretim 13	45	5	6	2,0	50	23	26
Üretim 14	90	5	3	2,0	66	13	19
Üretim 15	90	5	6	0,5	75	9	14
Üretim 16	90	2	3	0,5	79	8	12

Tablo 3.4’ de verilen EDX analizi sonuçları ve Tablo 3.5’ de verilen ESCA analizi sonuçlarına göre yapılan üretimlerin tamamında azot elementinin varlığının gözlemlenmesi bu tez kapsamında azot içerikli karbon nanopartikül üretildiğinin kanıtıdır.

3.4.5. Verilerin analizi ve yorumlanması

Ana kütlelerin oluşumundaki birimlerin aynı niteliği taşıması örnekleme sonuçlarını daha keskin olmasını sağlar. SEM görüntüleri alınan azot içerikli karbon bazlı nanopartiküllerin istatistiksel analizinin yapılması için Image J programı ile her deney grubundan 100 ölçüm alınmıştır ve her deney grubu için dört tekrarlı deney tasarımı uygulanmıştır [84], [86], [87]. Elde edilen nanopartikül boyutu (Y) gözlem değerleri, faktörlerin düzeyleri Tablo 3.6 ile verilmiştir.

Tablo 3. 6. Tam faktöriyel tasarım için yapılan deney grupları ve sonuçları

Deney Grubu Numarası	Nanopartikül Boyutu(nm) 1.Tekrar	Nanopartikül Boyutu(nm) 2.Tekrar	Nanopartikül Boyutu(nm) 3.Tekrar	Nanopartikül Boyutu(nm) 4.Tekrar
Üretim 1	30	27	26	33
Üretim 2	29	28	36	30
Üretim 3	34	33	36	40
Üretim 4	43	38	35	41
Üretim 5	47	46	50	44
Üretim 6	32	35	38	32
Üretim 7	24	30	34	28
Üretim 8	28	31	33	29
Üretim 9	35	33	36	39
Üretim 10	32	41	33	31
Üretim 11	27	29	32	29
Üretim 12	44	33	28	43
Üretim 13	34	31	25	30
Üretim 14	27	30	35	24
Üretim 15	29	31	36	34
Üretim 16	30	41	35	32

Bu çalışma kapsamında, kurulan modelde her biri iki seviyeye sahip dört faktörün etkisi incelenmiştir. Bu modele uygun olarak kurulan hipotezler, $\alpha=0.05$ (%5) anlamlılık seviyesinde test edilmiştir. Analizler için Minitab 19 programı kullanılmıştır.

Deney tasarımı modeli oluşturulduktan sonra kurulmuş olan modelin uygunluğu kontrol edilmelidir, varsayımların sınanması gerekmektedir. Analiz iki temel varsayıma dayanmaktadır. Modelin uygulanabilirliğini kontrol ederken bu iki temel varsayımın geçerli olup olmadığı kontrol edilmektedir.

İlk varsayım olan hata terimlerinin normal dağılıma uygun olarak dağılıp dağılmadığı varsayımını kontrol etmek için hataların normal olasılık dağılımına bakılmaktadır. Hata terimlerinin normal olasılığa uygunluğu Kolmogorov Smirnov testi kullanılarak sınanmıştır. Test edilen hipotezler;

H_0 : Veriler normal dağılmıştır.

H_1 : Veriler normal dağılmamıştır.

Hata terimlerinin normal dağılıma uygun olduğunu savunan H_0 hipotezi yapılan test sonucunda kabul edilmiştir ($p>0.05$).

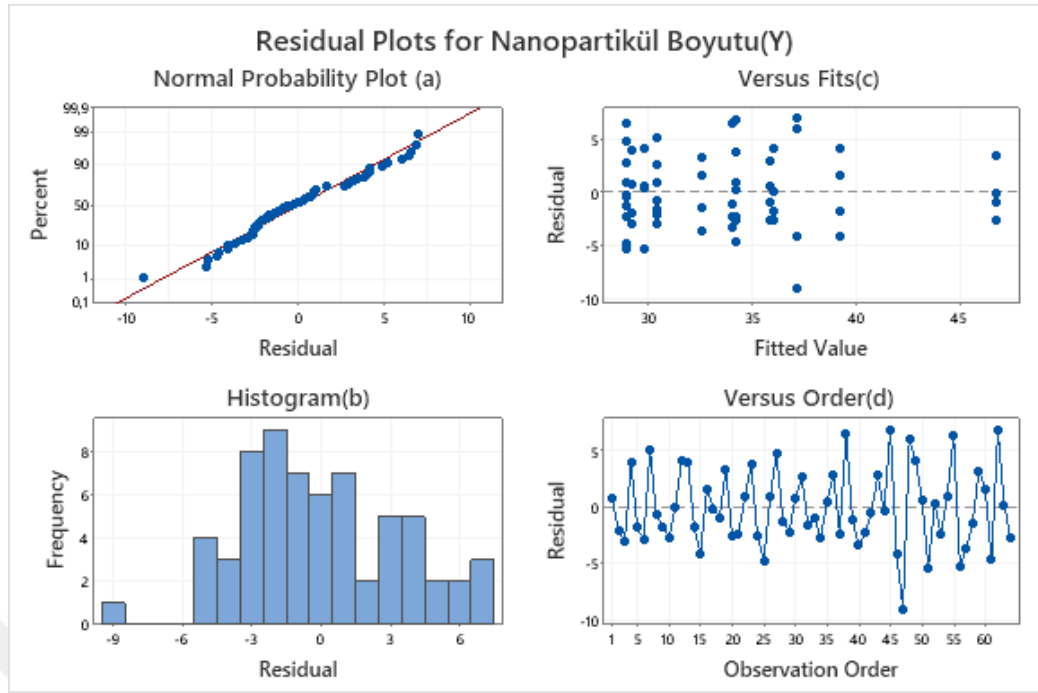
İkinci temel varsayımı ise deneyde incelenen faktörlerin seviyesine ait varyansların birbirine eşit olup olmadığı varsayımdır. Varyansların homojenliği Levene testi ile sınanmıştır. Test edilen hipotezler;

H_0 : Varyanslar homojen dağılmıştır.

H_1 : Varyanslar homojen dağılmamıştır.

Varyansların homojen olduğunu savunan H_0 hipotezi yapılan test sonucunda kabul edilmiştir ($p>0.05$).

Çıktı değişkinine ait hatalara ilişkin varsayım sınamalarına ait grafikler Şekil 3.13' de verilmiştir.



Şekil 3. 10. Hata analizi grafikleri

Şekil 3.13' te a ve b grafiklerine bakılarak hataların (residual) normal dağılıma uygunluk gösterdiği, c ve d grafikleri ise hataların rastgeleliği sağladığını göstermektedir.

Şekil 3.13 (a) grafiğinde görüldüğü üzere hataların düz bir çizgi üzerinde dağıldığı görülmektedir. Bu da hataların normal dağılıma uygun olarak dağılım gösterdiğini, böylece modelin birinci varsayımının desteklendiğini açıklamaktadır. Bazı bölgelerde istisna olarak düz çizgiden uzaklaşma olsa da genel anlamda deney hataları normal dağılıma yakın bir dağılım göstermektedir. Bu da varyans analizi için yapılmış olan normallik varsayımının sağlandığını göstermektedir. Şekil 3.13 (c)'de çizilmiş hata dağılım grafikleri görülmektedir. Bu grafiklerde hata değerleri belli bir yapı içinde bulunmamaktadır, yani tahmin değerlerine göre belirli bir yapı göstermemekte rastgele bir dağılım sergilemektedirler. Bu nedenle homojen varyans varsayımının geçerli olduğu sonucuna varılmaktadır.

Sonuç olarak iki temel varsayımın genel olarak sağlandığı ve kurulmuş olan istatistiksel modelin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Tüm faktörlerin ana etkileri, ikili, üçlü ve dördü etkileşimleri incelenmiştir. Tüm analizlerde anlamlılık düzeyi $\alpha=0.05$ olarak alınmıştır.

Analiz için öncelikle hipotezler kurulmuştur;

H_0 : Parametrelerin üretilen nanopartiküllerin boyutuna etkisi bulunmamaktadır.

H_1 : Parametrelerin üretilen nanopartiküllerin boyutuna etkisi bulunmaktadır.

Tam faktöriyel deney tasarımı sonucunda elde edilen ANOVA tablosu Tablo 3.7 ile verilmiştir.

Tablo 3.7. ANOVA analizi

Terim	Etki	Katsayı	Standart Hata Katsayısı	T	P
Sabit		33.545	0.490	68.49	0.000
Süre	-3.059	-1.530	0.490	-3.12	0.003
Elektrotlar arası mesafe	2.352	1.176	0.490	2.40	0.020
Akış hızı	-2.997	-1.499	0.490	-3.06	0.004
Amin	-2.629	-1.315	0.490	-2.68	0.010
Süre * Elektrotlar arası mesafe	-2.423	-1.211	0.490	-2.47	0.017
Süre*Akış hızı	-0.485	-0.242	0.490	-0.49	0.623
Süre*Amin	0.671	0.335	0.490	0.68	0.497
Elektrotlar arası mesafe *Akış hızı	-3.046	-1.523	0.490	-3.11	0.003
Elektrotlar arası mesafe *Amin	-2.615	-1.308	0.490	-2.67	0.010
Akış hızı*Amin	0.235	0.118	0.490	0.24	0.811
Süre* Elektrotlar arası mesafe *Akış hızı	5.492	2.746	0.490	5.61	0.000
Süre* Elektrotlar arası mesafe *Amin	-0.015	-0.008	0.490	-0.02	0.988
Süre*Akış hızı*Amin	0.523	0.261	0.490	0.53	0.596
Elektrotlar arası mesafe *Akış hızı*Amin	1.809	0.905	0.490	1.85	0.071
Süre* Elektrotlar arası mesafe *Akış hızı*Amin	-0.103	-0.052	0.490	-0.11	0.916
S = 3.91825 R ² = 65.44% R ² (adj) = 54.65%					

Tablo 3.7' de verilen ANOVA tablosu incelendiğinde tüm ana etkilerin P değerleri $\alpha=0,05$ 'ten küçük olması nedeni ile H_0 hipotezi reddedilerek süre (P=0.003), elektrotlar arası mesafe (P=0,020), akış hızı (P=0,004) ve amin faktörlerinin (P=0.010) 0.95 güven seviyesinde nanopartikül boyutu üzerine etkisi bulunduğu sonucuna varılmıştır (P<0.05). Süre*elektrotlar arası mesafe (P=0.017), elektrotlar arası mesafe* akış hızı (P=0,003), elektrotlar arası mesafe* amin (P=0.010) ikili etkileşimleri istatistiksel olarak anlamlı bulunmaktadır(P<0.5). Süre* akış hızı (P=0.623), süre*amin (P=0.497), akış hızı*amin (P=0.811) ikili etkileşimleri anlamlılık göstermemektedir (P>0.5). Süre* elektrotlar arası mesafe* amin (P=0.988), süre*akış hızı* amin (P=0.596), elektrotlar arası mesafe*akış hızı*amin (P=0.071) üçlü etkileşimleri istatistiksel olarak anlamsız bulunmuştur (P>0.05). Süre*elektrotlar arası mesafe*akış hızı(P=0.000) üçlü etkileşimi ise istatistiksel olarak anlamlıdır (P<0.05). Dörtlü etkileşim ise (P=0.916) istatistiksel olarak anlamsızdır (P<0.05). Bu noktada literatür araştırmasında, P değeri $0.05 \leq P < 0.10$ olan etkileşimler için sınırda

anlamlılık olduğu ve anlamlılık eğilimi olduğu belirtilebilir bu durum için tekrar sayısı değiştirebilir ya da faktör düzeyleri değiştirilebilir [88].

Tablo 3.8’ de elde edilen verilere ait varyans analizi sonuçları görülmektedir. Tüm ana etkiler istatistiksel olarak anlamlıdır ve üçlü etkileşimler istatistiksel olarak anlamlıdır ($P < 0.05$).

Tablo 3. 8. Varyans analizi tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Karelerinin Toplamı	Ortalama Kareler	F	P
Ana Etkiler	4	492.57	123.143	8.02	0.000
İkili Etkileşimler	6	363.65	60.608	3.95	0.007
Üçlü Etkileşimler	4	539.26	134.814	8.78	0.000
Dörtlü Etkileşimler	1	0.17	0.171	0.01	0.343

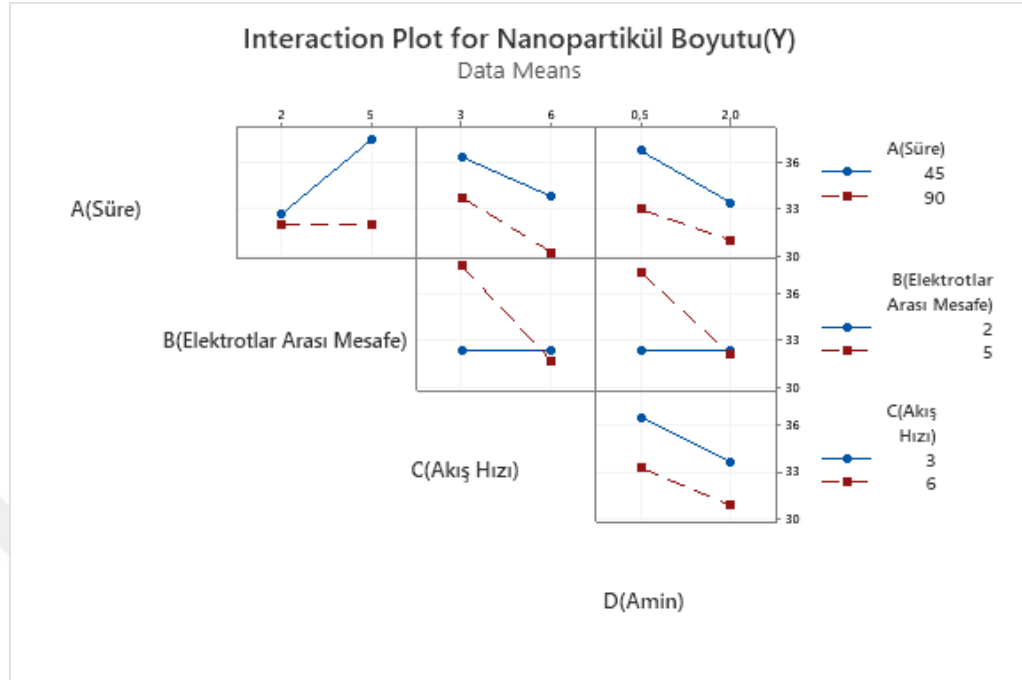
Şekil 3.11’ de faktör etkilerinin normal dağılım grafiği verilmiştir. Burada görüldüğü üzere mavi renkli faktörlerin istatistiksel olarak anlamsız, kırmızı renkli faktörlerin istatistiksel olarak olduğu görülmektedir. Şekil 3.11’de süre, akış hızı, amin faktörlerinde azalış olduğunda nanopartikül boyutunun azaldığı, elektrotlar arası mesafe arttığında nanopartikül boyutunun arttığı görülmektedir.



Şekil 3. 11. Standartlaştırılmış etkilerin normal etkileşim grafiği

Şekil 3.12’ de ikili etkileşim grafikleri verilmiştir. Etki grafiği incelendiğinde süre*elektrotlar arası mesafe, elektrotlar arası mesafe* akış hızı, elektrotlar arası mesafe*

amin ikili etkileşiminin anlamlı olduğu, süre*akış hızı, süre*amin ve akış hızı*amin ikili etkileşimlerinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı görülmektedir.



Şekil 3. 12. Standartlaştırılmış etkilerin normal dağılım grafikleri

Üretim sonucunda gözlemlenen çıktı olan nanopartikül boyutunun, 100 nm ve altında olması istenmektedir. Nanopartiküllerin özellikleri kullanılacağı uygulama alanına göre değişim göstermektedir ve kullanılmak istenen boyut uygulama alanına göre seçilebilir. Tablo 3.9 'da yer alan verilere bakılarak eğer araştırmacı tarafından küçük boyutlarda çalışılmak isteniyorsa süre faktörü için seçilen 90 değerinde, büyük boyutlarda çalışmak isteniyorsa süre faktörünün 45 değerinde çalışılabilir. Elektrotlar arası mesafe faktörü değerlendirildiğinde büyük nanopartikül boyutunda çalışılmak isteniyorsa 5 değeri, küçük nanopartikül boyutlarında çalışılmak isteniyorsa 2 değerinde çalışılabilir. Akış hızı parametresinde ise, 3 değerinde yüksek nanopartikül boyutları, 6 değerinde ise düşük nanopartikül boyutları elde edildiği yorumu yapılabilir. Amin faktörünün 2 seviyesinde daha küçük nanopartikül boyutlarında, 0,5 seviyesinde büyük nanopartikül boyutları elde edilebilir.

Tablo 3. 9. Ana etkiler, ikili ve üçlü etkileşimlerin mean ve SE mean tablosu

Faktörler ve seviyeleri		Mean	SE Mean
A:Süre(sn)	45	35	0.693
	90	32	0.693
B:Elektrotlar arası mesafe(mm)	2	32	0.693
	5	35	0.693
C:Akış hızı(mL/dk)	3	35	0.693
	6	32	0.693
D:Amin (mL)	0,5	35	0.693
	2,0	32	0.693
A(Süre)*B(Elektrotlar Arası Mesafe)	45 2	33	0.980
	45 5	37	0.980
	90 2	32	0.980
	90 5	33	0.980
A(Süre)*C(Akış hızı)	45 3	36	0.980
	45 6	34	0.980
	90 3	34	0.980
	90 6	30	0.980
A(Süre)*D(Amin)	45 0,5	37	0.980
	45 2,0	33	0.980
	90 0,5	33	0.980
	90 2,0	31	0.980
B(Elektrotlar Arası Mesafe)*C(Akış Hızı)	2 3	32	0.980
	2 6	32	0.980
	5 3	38	0.980
	5 6	32	0.980
B(Elektrotlar Arası Mesafe)*D(Amin)	2 0,5	32	0.980
	2 2,0	32	0.980
	5 0,5	37	0.980
	5 2,0	32	0.980
C(Akış Hızı)*D(Amin)	3 0,5	36	0.980
	3 2,0	34	0.980
	6 0,5	33	0.980
	6 2,0	31	0.980
A(Süre)*B(Elektrotlar Arası Mesafe)*D(Amin)	45 2 0,5	33	1.39
	45 2 2,0	32	1.39
	45 5 0,5	40	1.39
	45 5 2,0	35	1.39
	90 2 0,5	32	1.39
	90 2 2,0	32	1.39
	90 5 0,5	34	1.39
	90 5 2,0	30	1.39
A(Süre)*B(Elektrotlar Arası Mesafe)*C(Akış Hızı)	45 2 3	30	1.39
	45 2 6	36	1.39
	45 5 3	43	1.39
	45 5 6	32	1.39
	90 2 3	35	1.39
	90 2 6	29	1.39
	90 5 3	33	1.39
	90 5 6	31	1.39

Tablo3. 9. devam ediyor

A(Süre)*C(Akış Hızı)*D(Amin)	45 3 0,5	38	1.39
	45 3 2,0	35	1.39
	45 6 0,5	36	1.39
	45 6 2,0	32	1.39
	90 3 0,5	35	1.39
	90 3 2,0	32	1.39
	90 6 0,5	31	1.39
	90 6 2,0	29	1.39
B(Elektrotlar Arası Mesafe)*C(Akış Hızı)*D(Amin)	2 3 0,5	32	1.39
	2 3 2,0	33	1.39
	2 6 0,5	33	1.39
	2 6 2,0	32	1.39
	5 3 0,5	41	1.39
	5 3 2,0	34	1.39
	5 6 0,5	33	1.39
	5 6 2,0	30	1.39

4. SONUÇ

Bu tez kapsamında yoğun ortam plazma yöntemi ile azot içerikli karbon nanopartiküller sistematik olarak üretilmiş olup, bu yöntemin kullanıldığı üretim prosesinde bulunan ve seçilen faktörlerinin etkisi nanoteknoloji de önemli kalite karakteristiklerinden biri olan nanopartikül boyutu üzerine etkisi 2^4 tam faktöriyel deney tasarımı yöntemi kullanılarak incelenmiştir. SFYP yöntemi son derece basit ve uygun maliyetlidir. SFYP yöntemi kullanılarak yapılan üretimler diğer üretim tekniklerine göre de daha basit, çok aşamalı bir üretim tekniği olarak değerlendirilebilmektedir. Yaygınlaşması ve optimizasyon çalışması nanopartikül kullanım alanlarının seçiminde bir perspektif kazandırıp, fikir vermeye açıktır. Kontrollü şekilde nanopartikül üretimi sağlamak için dört farklı parametrede (süre, elektrotlar arası mesafe, akış hızı, amin) tam faktöriyel deney tasarımı oluşturulan deney gruplarına göre üretimler yapılmıştır ve SEM ile partikül boyutları incelenmiştir. EDX ve ESCA analizi ile numunenin içeriğindeki elementler incelenmiş olup, amin faktöründen oluşan azot yüzdeleri incelenmiştir. Verilen EDX ve ESCA analizi sonuçlarına göre yapılan üretimlerin tümünde azot elementinin varlığının gözlemlenmesi bu tez kapsamında azot içerikli karbon nanopartikül üretildiğinin kanıtıdır. Bu inceleme sonucunda EDX ve ESCA arasındaki çalışma prensibindeki analiz farklılığı nedeniyle farklı yüzdelere ulaşılmıştır.

Tasarlanan tam faktöriyel deney tasarımı sonucunda süre, elektrotlar arası mesafe, akış hızı ve amin faktörlerinin ana etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu; Süre*elektrotlar arası mesafe, elektrotlar arası mesafe*akış hızı, elektrotlar arası mesafe*amin ikili etkileşimlerinin istatistiksel olarak anlamlı ancak süre* akış hızı, akış hızı* amin, süre* amin ikili etkileşimlerinin istatistiksel olarak anlamlılık göstermediğine; Süre*elektrotlar arası mesafe*amin, süre*akış hızı*amin, elektrotlar arası mesafe*akış hızı*amin üçlü etkileşimlerinin istatistiksel olarak anlamsız, süre* elektrotlar arası mesafe *akış hızı üçlü etkileşiminin ise istatistiksel olarak anlamlı olduğu; dörtlü etkileşimin ise istatistiksel olarak anlamsız olduğu sonucuna varılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda; süre faktörü seviyesinin yüksek seviyesinde çalışıldığında nanopartikül boyutunun küçüldüğü, elektrotlar arası mesafe faktörünün yüksek seviyesinde çalışıldığında nanopartikül boyutunun büyüdüğü, akış hızı faktörünün yüksek seviyesinde çalışıldığında nanopartikül boyutunun küçüldüğü, amin faktörü seviyesinin yüksek seviyesinde çalışıldığında ise nanopartikül boyutunun küçüldüğü gözlemlenmiştir.

Süre ve elektrotlar arası mesafe faktörlerinde birlikte 90 sn- 5 mm çalışıldığında nanopartikül boyutunun azaldığı, 45sn- 5mm çalışıldığında nanopartikül boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. Elektrotlar arası mesafe ve akış hızı faktörleri birlikte incelendiğinde 5 mm- 6 L/dk çalışıldığında nanopartikül boyutunun azaldığı, 5mm- 3L/dk çalışıldığında nanopartikül boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. Elektrotlar arası mesafe ve akış hızı faktörlerinde birlikte çalışıldığında 2 mm- 2 mL seviyelerinde nanopartikül boyutunun azaldığı, 5mm- 0.5 mL seviyelerinde ise arttığı gözlemlenmiştir. Süre*elektrotlar arası mesafe*akış hızı üçlü etkileşimlerde birlikte 90 sn- 2 mm- 6 L/dk değerlerinde çalışıldığında nanopartikül boyutunun azaldığı, 45 sn- 5mm- 3 L/dk değerlerinde çalışıldığında arttığı gözlemlenmiştir.

Azot içerikli karbon bazlı nanopartiküllerin SEM ile yapılan analizinden elde edilen sonuçlara göre partiküllerin küresel yapıda olduğu, agregasyonların olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle bu çalışmanın devamı olarak gelecek çalışmalarda; Yoğun ortam plazma yönteminin kullanılarak yapılan üretim sisteminde mekaniksel bir uygulama olarak elektrotların döndürülmesinin partiküllerin topaklanmasına nasıl bir etki sağlayacağı araştırılmalıdır. Etanol, metanol, saf su, aseton gibi yıkama malzemeleri araştırılmalı nanopartikül agregasyon oluşumu üzerine etkisi tespit edilmelidir. Buna ek olarak saflaştırma prosesleri araştırılıp nanopartikül büyüklüğü ve agregasyon üzerine etkisi tespit edilmeli, saflaştırma işlemi için uygun optimizasyon belirlenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] A. Mitra, “Fundamentals of Quality Control and Improvement,” *Fundamentals of Quality Control and Improvement*, Toronto, Canada: Macmillan Publishing Company, 1993, pp. 147-273.
- [2] A. H. Arnall, “Nanotechnology, Artificial Intelligence and Robotics,” *Future Technologies*, London, UK: Greenpeace Environmental Trust, 2003, pp. 1-60.
- [3] L. Bergeson, “The Regulatory Implications of Nanotechnology,” *Environmental Quality Management*, W. Periodicals, vol. 14. pp. 71 - 82, 2004. Doi: 10.1002/tqem.20027.
- [4] E. B. Denkbař, “Nanobölten,” *Nanoteknoloji ve Nanotıp Bilim Dergisi*, no. mayıs 2011, pp. 5, 2011.
- [5] F. Denes, S. Manolache ve H. Jiang, “Dense medium plasma environments used for the synthesis of nanoparticle systems and structural modification of liquid media,” *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 26, no. 4, pp. 513-527, 2013.
- [6] D. H. Besterfield, C. Besterfield, G. H. Besterfield ve M. Besterfield, “Quality Function Deployment,” *Total quality management*, New Jersey, USA: Prentice Hall Inc., 1995, pp. 231-275.
- [7] M. Öztop, “Taguchi deney tasarımı yöntemi ile alüminyum ekstrüzyon prosesinin iyileştirilmesi,” Doktora Tezi, Biyomedikal Mühendisliğı Bölümü, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye, 2007, pp. 16-17.
- [8] S. Erbas ve H. Olmuş, *Deney Düzenleri ve istatistiksel Analizleri*, Ankara, Turkey: Gazi Kitabevi, 2006.
- [9] M. Lunani , V. N. Nair ve G. S. Wasserman, “Graphical Metods for Robust Design With Dynamic Characteristics,” *Journal of Quality Technology*, vol. 29, no. 3, pp. 327-338, 1997.

- [10] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 6th ed., New York, USA: Wiley-Interscience, 2004, pp. 125.
- [11] D. C. Montgomery, *Introduction to Statistical Quality Control*, Toronto, Canada: John Wiley&Sons Inc, 1997.
- [12] Ş. Kasap, “F-4 savaş uçaklarında yakıt tüketimini etkileyen faktörlerin 2k deneyleri ve Taguchi yöntemiyle belirlenmesi,” Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2005.
- [13] S. Koç, “Kritik ünitelerin performansını etkileyen faktörlerin deneysel tasarım yöntemi ile optimizasyonu,” Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, F.B.E., Adana, 2003.
- [14] D. Taylan, *"Taguchi denet tasarımı uygulaması"*, Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Isparta, 2009, pp. 39.
- [15] R. K. Roy, *A Primer on the Taguchi Method*, New York, USA: Van Nostrand Reinhold, 1990, pp. 79.
- [16] A. G. Aytekin, *"Kalite geliştirme sürecinde en iyileme problemlerine deney tasarımı yönteminin uygulanması"*, İzmir, 2010, pp. 39-49.
- [17] M. Savaşkan, *"Deney tasarımı yöntemlerinin karşılaştırılmalı kullanımı ile ince sert seramik kaplı matkap uçlarının performans değerlendirme ve optimizasyonu"*, Doktora tezi, Metalurji Mühendisliği, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye 2003, pp. 43-44.
- [18] Ö. Dikensoy, “NanoPartiküller ve Plevra”, *Plevra Bülteni*, cilt 4, pp. 7-9, 2010.
- [19] L. Theodore ve R. G. Kunz, *Nanotechnology: Environmental Implication and Solutions*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley&Sons, 2005.
- [20] M. Lines, “Nanomaterials for practical functional uses,” *Journal of Alloys and Compounds*, cilt 449, pp. 242-245, 2008.

- [21] Ş. Süzer, “Metrenin Bir Milyarda Birinde Bilim ve Teknoloji”, *Bilim ve Teknik Yeni Ufuklara*, TÜBİTAK, pp. 2-3, 2005.
- [22] D. Kavaz, “Nanopartikül,” *Nanobülten*, cilt Mayıs, pp. 12-19, 2011.
- [23] J. Ramsden, *Essentials of Nanotechnology*, Telluride, CO, USA: Ventus Publishing ApS, 2009.
- [24] L. Filippini ve D. Sutherland, "Nanotechnologies: Principles, Applications, Implications and Hand-on Activities", by the European Commission NMP Programme, Luxemburg, 2012. Accessed: Mar. 24, 2020. [Online] Available: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/39ee677e-4e6c-4c2c-97d1-6669057c09b3/language-en>
- [25] K. Ban ve S. Kocijancic, "Introducing topics on nanotechnologies to middle and high school curricula", *2nd World Conference on Technology and Engineering Education*, Slovenia, 2011.
- [26] B. Bhushan, "Introduction to nanotechnology,", *Springer Handbook of Nanotechnology*, London, UK: Springer, 2010.
- [27] H. Brune , H. Ernst, A. Grunwald, W. Grünwald ve H. Hofmann, *Nanotechnology: Assessment and Perspectives*, Heidelberg, Germany: Springer, 2006.
- [28] S. Çıracı, O. Gülseren, E. Akkaya ve S. Arıkan, TUBİTAK, Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri ,” 2004. [Çevrimiçi]. Available: http://www.emo.org.tr/ekler/118806694c9d9b1_ek.pdf?tipi=38&turu=X&sube. [Erişildi: 28 08 2014].
- [29] E. Yazıcı, “*Ultrasonik sprey piroliz tekniği ile küresel gümüş nanopartiküllerin üretimi*”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [30] M. Ersöz, A. Işıtan ve M. Balaban, Ed., *Nanoteknoloji 1*, Denizli, pp. 11-249, 2018.

- [31] B. Ebin ve S. Gürmen, "Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri - 1," *Metalurji Dergisi*, cilt 150, no. 48, pp. 32-38, 2008.
- [32] Sanchez, F. ve Sobolev, K., "Nanotechnology in concrete", *Construction and Building Materials*, vol.24, 2010, pp. 2060-2071.
- [33] M. M. Barsan , R. C. Carvalho, Y. Zhong , X. Sun ve C. M. Brett, "Carbon nanotube modified carbon cloth electrodes: characterisation and application as biosensors.," *Electrochim Acta*, cilt 85, pp. 203-209, 2012.
- [34] T. Solomons ve C. Fryhle, "Organic Chemistry," 10th Ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2011.
- [35] T. Odom, J. Huang, P. Kim ve C. Lieber, "Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. B.*, cilt 104, pp. 2794-2809, 2000.
- [36] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus ve P. Eklund, *Carbon Materials*, USA: Academic Press, 1996.
- [37] E. URAZ, "Mikrodalga sisteminde karbon nanomalzeme sentezi," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 2017, pp. 9-16.
- [38] M. Ahmadi, H. Elmongy, T. Madrakian, ve M. Abdel-Rehim,, "Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review," *Analytica Chimica Acta*, vol. 958, pp. 1-21, 2017.
- [39] M. Chen, X. Qin ve G. Zeng, "Biodegradation of carbon nanotubes, graphene and their derivatives," *Trends in Biotechnology*, vol. 35, pp. 836-846, 2017.
- [40] A. Dasgupta, L. Rajukumar, C. Rotella, Y. Lei ve M. Terrones, "Covalent three dimensional networks of graphene and carbon nanotubes: synthesis and environmental applications," *Nanotoday*, vol. 12, pp. 116-135, 2017.

- [41] S. Kumar, R. Rani, N. Dilbaghi ve K. Tankeshwar, "Carbon nanotubes:a novel material for multifaceted applications in human healthcare,"*Chemical Society Reviews*, vol. 46, pp. 158-196, 2017.
- [42] M. Yer, *Gümüş Nanopartiküllerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, F.B.E., Konya, Türkiye, 2012.
- [43] D. Paul ve L. Robeson, "Polymer nanotechnology: nanocomposites," *Polymer*, vol. 49, no. 15, pp. 3187-3204, 2008.
- [44] Susanta Kumar Bhunia, "Carbon nanoparticle-based fluorescent bioimaging probes," *Scientific Reports*, vol. 3, no. 1473, 2013, doi: 10.1038/srep01473.
- [45] Y. Ma, S. Manolache, F. Denes, D. Vail ve D. Thamm, "Plasma synthesis of carbon-iron magnetic nanoparticles and immobilization of doxorubicin for targeted drug delivery," *Journal of Materials Engineering and Performance*, cilt 15, pp. 376-382, 2006.
- [46] W. Oh, H. Yoon ve J. Jang, "Size control of magnetic carbon nanoparticles for drug delivery," *Biomaterials*, vol: 31, no. 6, pp. 1342-1348, 2010.
- [47] OECD, "Small Sizes That Matter: Opportunities and Risks of Nanotechnologies," Allianz Report, Paris.
- [48] S. Verbruggen, M. Van Hal, T. Bosserez, J. Rongé ve B. Hauchecorne, "Harvesting hydrogen gas from air pollutants with an unbiased gas phase photoelectrochemical cell," *ChemSusChem*, vol.10, no. 7, pp. 1640, Mar. 2017, doi: 10.1002/cssc.201601806
- [49] M. Bayındır, "Nanoteknoloji hayatımızda," *Bilim ve Ütopya*, cilt 152, pp. 12-18, 2007.
- [50] M. K. Ram, S. Andreescu ve H. Ding, "Nanomaterials as a means of decontamination of chemical and biological warfare agents and related toxins," *Nanotechnology for Environmental Decontamination*, McGraw-Hill, Ed., New York, 2011, pp. 347-374.
- [51] C. Castro ve B. Mitchell, " Nanoparticles from mechanical attrition," *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*, M. Baraton, Ed., New Orleans, American Scientific Publishers, pp. 1-3, 2002.

- [52] A.A Ansari, M.N. Khan, M. Alhoshan, A.S Aldwayyan ve M.S. Alsali, " Properties and Fabrication," *Nanostructured Materials Classification*, Junhui He, Ed., China, Nova Science Publishers, 2010.
- [53] H. Ateş, “ Nano Parçacıklar ve Nano Teller, “ *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, cilt 3, no. 1, pp. 437-442, 2015.
- [54] M. Swihart, "Vapor-phase synthesis of nanoparticles, " *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 8, pp. 127-133, 2003, doi: 10.1016/S1359-0294(03)00007-4
- [55] R. Roth, "Particle synthesis in flames, " *Proceedings of Combustion Institute*, vol. 31, pp. 1773-1788, 2007, doi: 10.1016/j.proci.2006.08.118
- [56] S. Horikoshi ve N. Serpone, “In-liquid plasma: a novel tool in the fabrication of nanomaterials and in the treatment of wastewaters,” *RSC Advances*, vol 7, no. 75, pp. 47177- 47866, 2017, doi: 10.1039/c7ra09600c
- [57] C. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev ve R. Smalley , "Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process, " *Appl. Phys. A*, vol. 72, pp. 573–580, 2001, doi: 10.1007/S003390100761
- [58] M. Jahanshahi, A. Rostami, F. Toubi ve S. Hajizadeh, "Carbon nanotubes based, nanobiosensors: Voltammetric test and Fe³⁺ detection in clinical usage, " *NanobioEurope Conference*, France, 2006.
- [59] H. Lange, M. Sioda, A. Huczko, Y. Zhu, H. Kroto ve D. Walton, "Nanocarbon production by arc discharge in water, " *Carbon*, vol. 41, pp. 1617–1623, 2003, doi:10.1016/S0008-6223(03)00111-8
- [60] T. Ebbesen ve P. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes, " *Nature*, vol. 358, pp. 220-222, 1992, [Online]. Access date: 15 August 2020 Available: <https://www.nature.com/articles/358220a0>

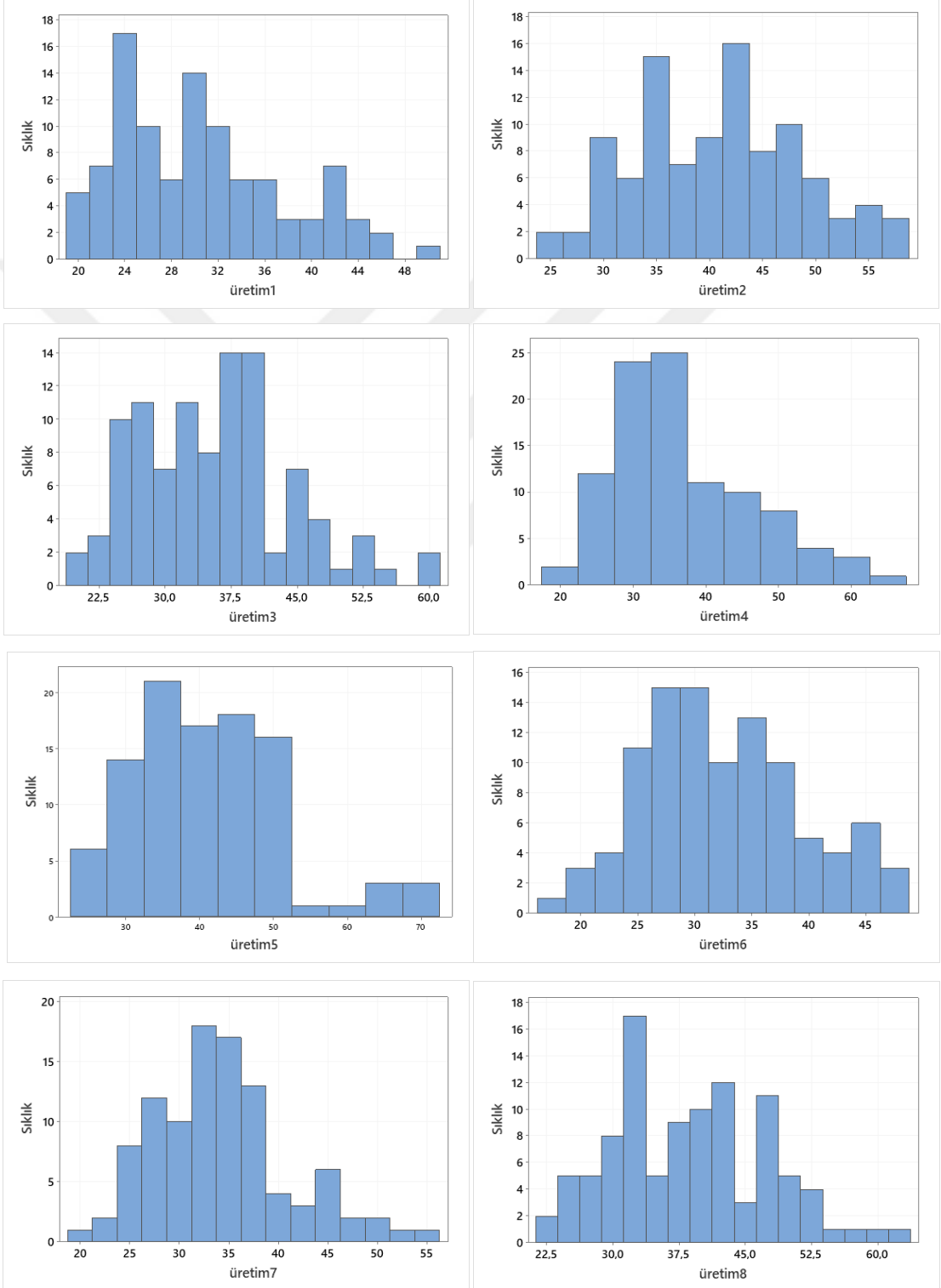
- [61] J. Seresht, M. Jahanshahi ve F. Toubi, "Applying the multiple linear regressions and taguchi design method for controlled fabrication of carbon nanotubes in solution", *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol.2, pp.148-159,2010, doi:10.1080/15363830903586492
- [62] M. Ishigami, J. Cumings, A. Zettl ve S. Chen, "A simple method for the continuous production of carbon nanotubes, " *Chemical Physics Letters*, vol. 319, pp. 457–459, 2000 , doi: 10.1016/S0009-2614(00)00151-2
- [63] N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou ve G. A. J. Amaratunga, "Synthesis of carbon 'onions' in water, " *Nature* , vol. 414, pp. 506-507, 2001, doi: 10.1038/35107141
- [64] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam ve R. Kizek, "Methods for carbon nanotubes synthesis," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 40,pp. 15872-15884 2011
- [65] A. Nourbakhsh, B. Ganjipour, M. Zahedifa ve E. Arzi, "Morphology optimization of CCVD-synthesized multiwall carbon nanotubes, using statistical design of experiments," *Nanotechnology*, vol 18, pp. 1-7, 2007.
- [66] K. Dasgupta, D. Sen, S. Mazumder, C. B. Basak, J. B. Joshi, S. Banerjee "Optimization of Parameters by Taguchi Method for Controlling Purity of Carbon Nanotubes in Chemical Vapour Deposition Technique, " *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol 10, pp. 4030-4037, 2010, doi: 10.1166/jnn.2010.2002.
- [67] B. Şimşek ve Ö. Dilmaç, "Ortogonal dizinler kullanarak kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile büyütülen grafenin ana etkiler analizi, " *Gazi Üniv.Müh.ve Mimarlık Dergisi*, cilt 33, pp. 649-663 , 2018.
- [68] D. Janas and K. K. Koziol, "Synthesis of carbon nanotube fibers using the direct spinning process, " no. 47, 2016.

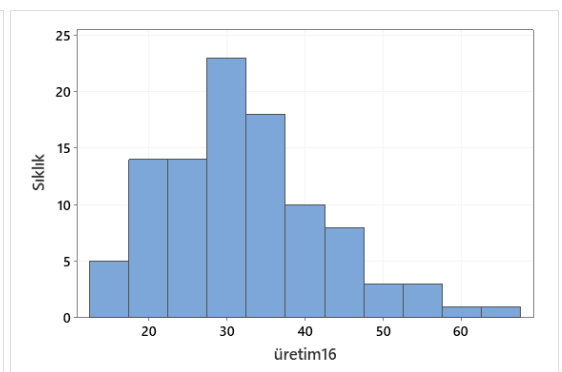
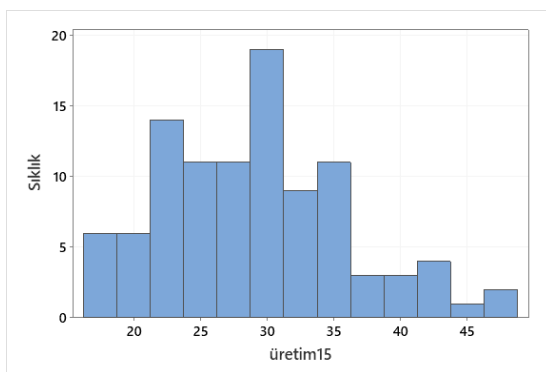
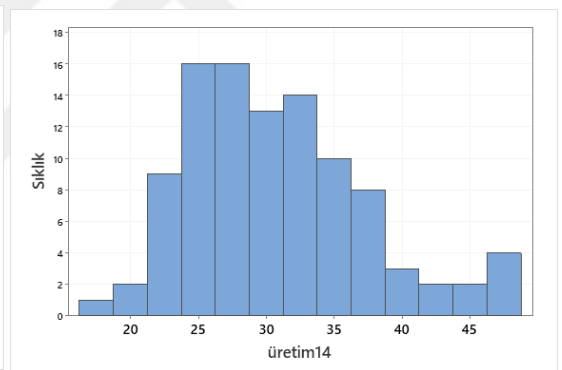
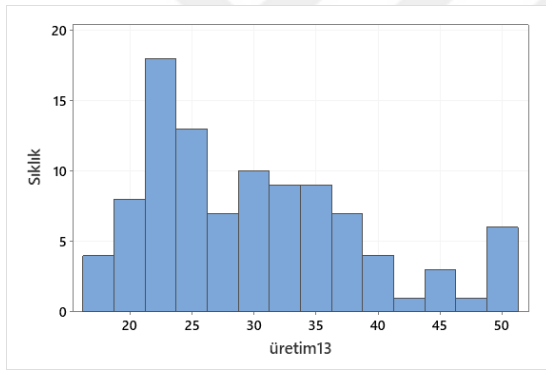
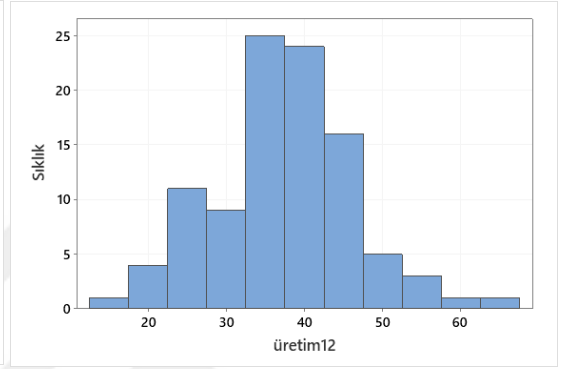
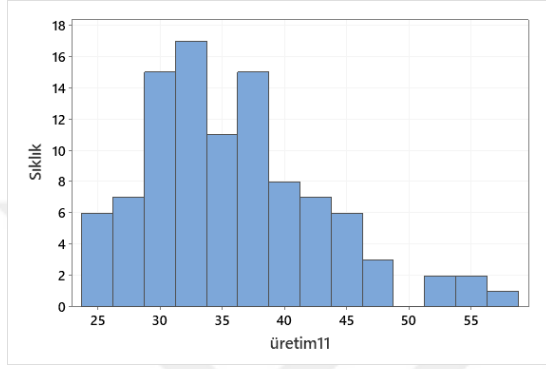
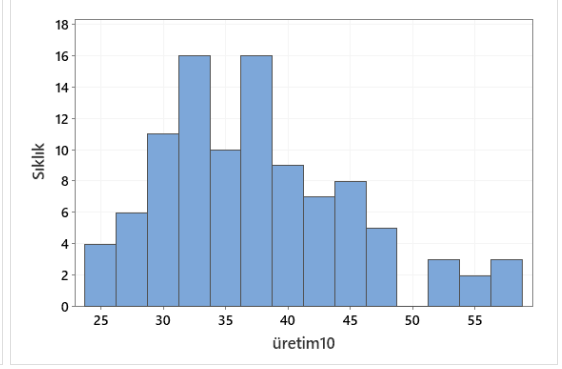
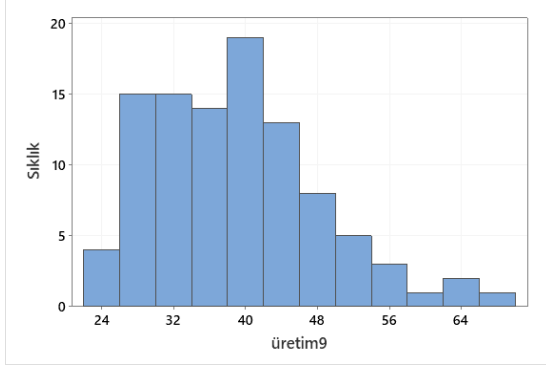
- [69] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi ve R. Kumar, "Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites, " *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 8, pp. 1232-1261, 2013.
- [70] M. Neouze ve U. Schubert, "Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands," *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, vol. 139, no. 3, pp. 183-195, 2008.
- [71] R. Sperling ve W. Parak, "Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles," *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, cilt 368, p. 1333–1383, 2010.
- [72] Z. Liu , A. Fan , K. Rakhra , S. Sherlock , A. Goodwin ve X. Chen, "Supramolecular stacking of doxorubicin on carbon nanotubes for in vivo cancer therapy," *GDCh*, cilt 48, no. 41, pp. 7668-7672, 2009.
- [73] D. Kami , S. Takeda, Y. Itakura , S. Gojo, M. Watanabe ve M. Toyoda, "Application of magnetic nanoparticles to gene delivery," *International journal of molecular sciences*, cilt 12, no. 6, p. 3705–3722, 2011.
- [74] I. Hamley, "Nanotechnology with Soft Materials," *GDCh*, cilt 42, no. 15, pp. 1692-1712, 2003.
- [75] T. Tepper, F. Ilievski , C. Ross , T. Zaman, R. Ram R ve S. Sung , "Magneto-optical properties of iron oxide films," *Journal of applied physics*, cilt 93, no. 10, pp. 6948-6950, 2003.
- [76] G. Mendenhall , Y. Geng ve J. Hwang , "Optimization of long-term stability of magnetic fluids from magnetite and synthetic polyelectrolytes," *Journal of colloid and interface science*, cilt 184, no. 2, pp. 519-526, 1996.
- [77] B. Hingant ve B. Albe, "Nanosciences and nanotechnologies learning and teaching in secondary education: A review of literature," *Studies in Science Education*, cilt 46, no. 2, pp. 121-152, 2010.
- [78] W. Ng, "Nanoscience and nanotechnology for the middle years," *Teaching Science*, cilt 55, no. 2, pp. 16-24, 2009.

- [79] G. Planinsic ve J. Kovac, “Nano goes to school: A teaching model of the atomic force microscope,” *Physics Education*, cilt 43, no. 1, pp. 37-45, 2008.
- [80] T. Pradeep, *Nano: The Essentials Understanding Nanoscience and Nanotechnology*, New Delhi, India: TataMcGraw-Hill Publishing Company Limited, 2007.
- [81] M. Ersöz, M. SULAK ve M. BERSANI, Ed., *Nanoteknoloji 2 karakterizasyon ve uygulamalar*, 2018.
- [82] Z. Rahman, A. Zidan, M. Habib ve M. Khan, “Understanding the quality of protein loaded PLGA nanoparticles variability by Plackett–Burman design”, *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 389, no. 1-2, pp. 186-194, 2010.
- [83] C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, vol. 8, pp. 183-187.
- [84] R. Genc ve M. Alaş , “Floresans Karbon Nanoparçacıkların Yeşil Sentezi ve Pasivasyon Ajanının Molekül Ağırlığının Nanoparçacık Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi”, *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, c. 1, sayı. 2, ss. 123-134, Ara. 2017.
- [85] “Anderson Materials Evaluation” [Online]. Available: <https://www.andersonmaterials.com/elemental-composition-analysis.html> [Accessed: Dec. 29, 2020].
- [86] F. Yerlikaya, “Paklitaksel nanopartiküllerinin kalite tasarımı ile geliştirilmesi ve değerlendirilmesi,” Doktora Tezi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2013.
- [87] T. P. Ryan, *Modern Regression Methods*, New York, USA: John Wiley and Sons, 1997, pp. 500-515.
- [88] K. Sevdâ, “İstatistik sonuçlarının yorumu : P değeri ve güven aralığı nedir?,” *Plevra Bülteni*, Gaziantep, 2014.

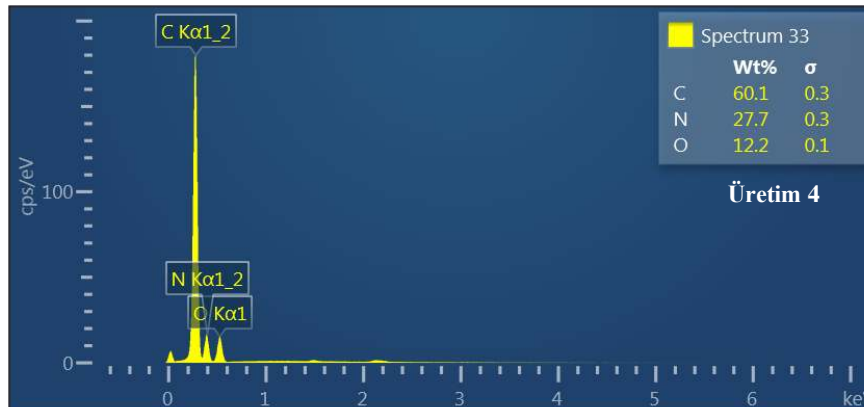
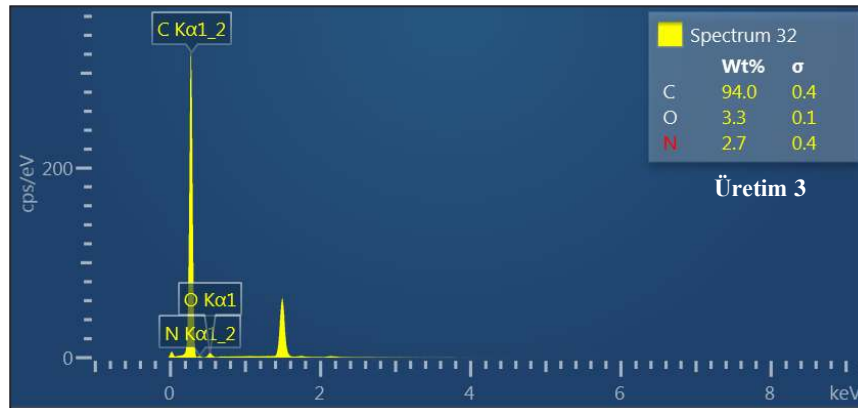
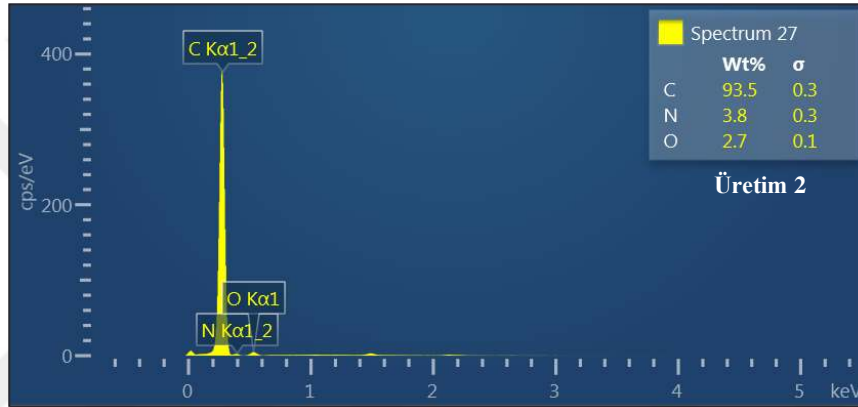
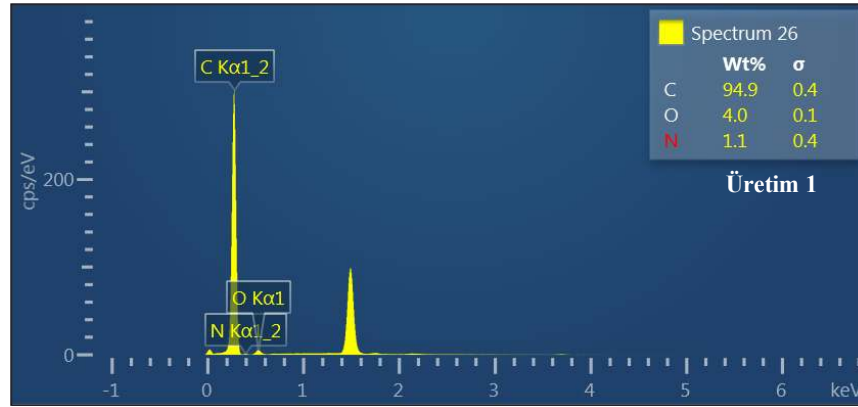
EKLER

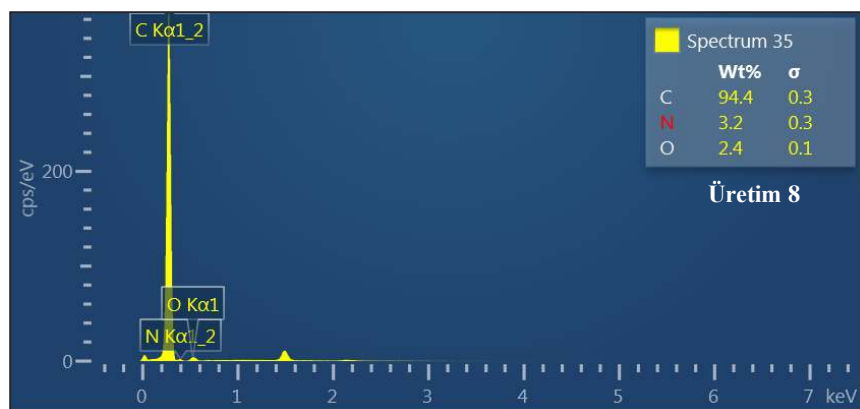
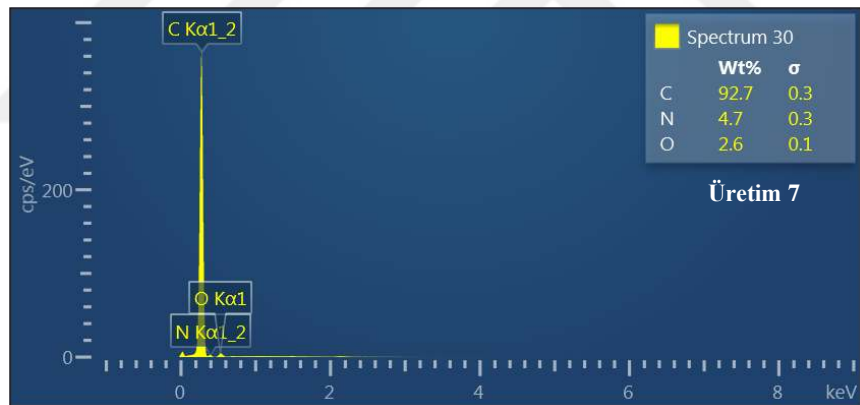
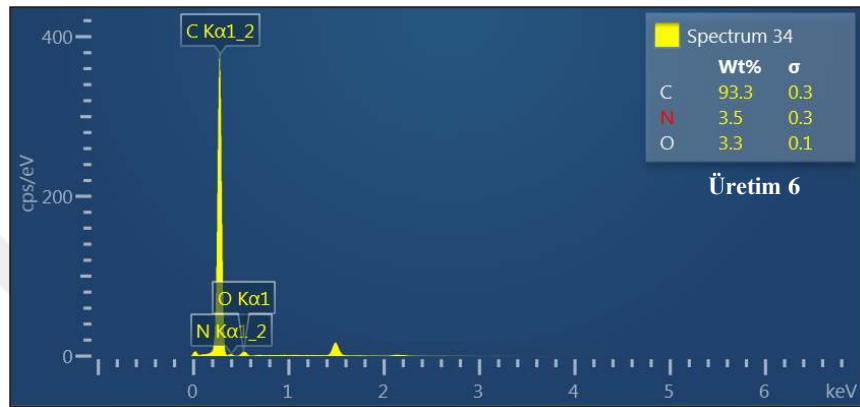
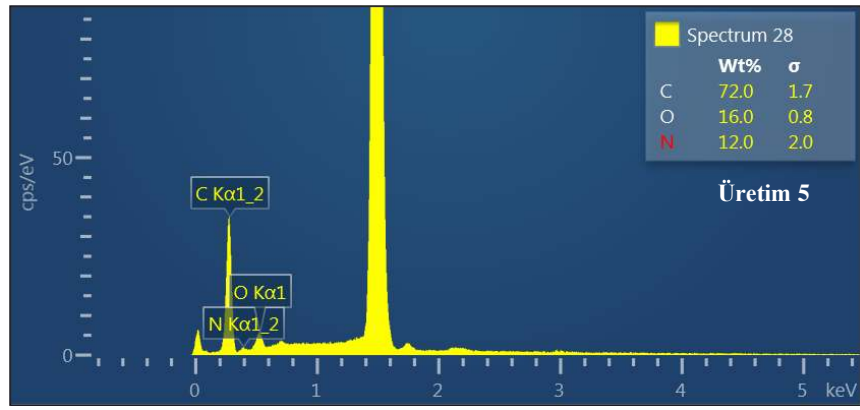
EK 1: Gerçekleştirilen Üretimlerden Elde Edilen (n=100) Partikül Büyüklüklerinin Histogram Grafikleri

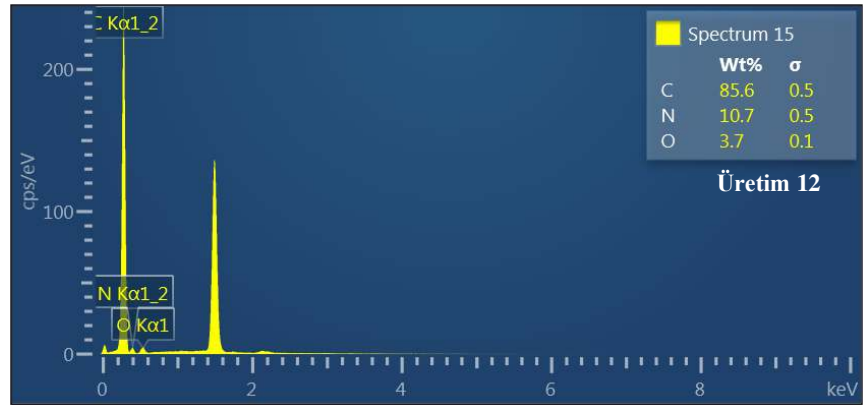
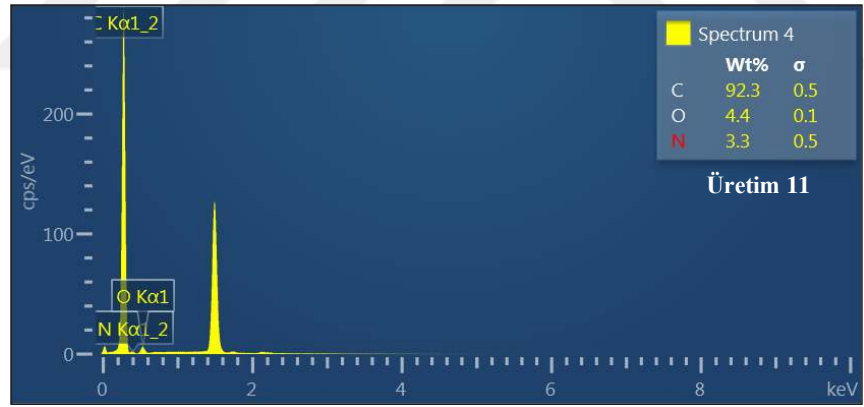
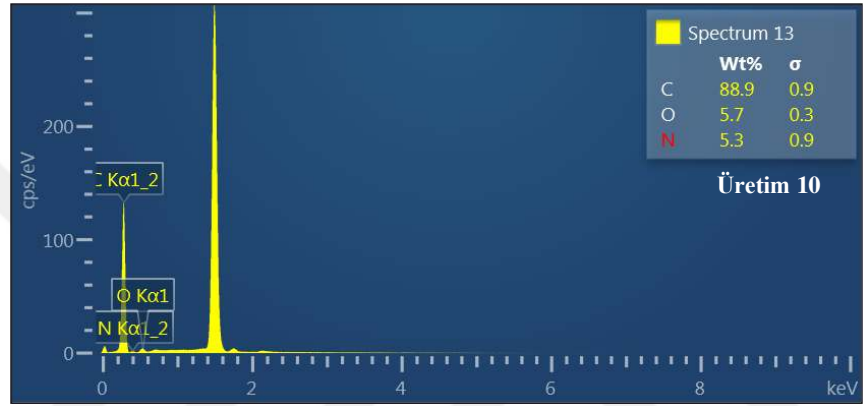


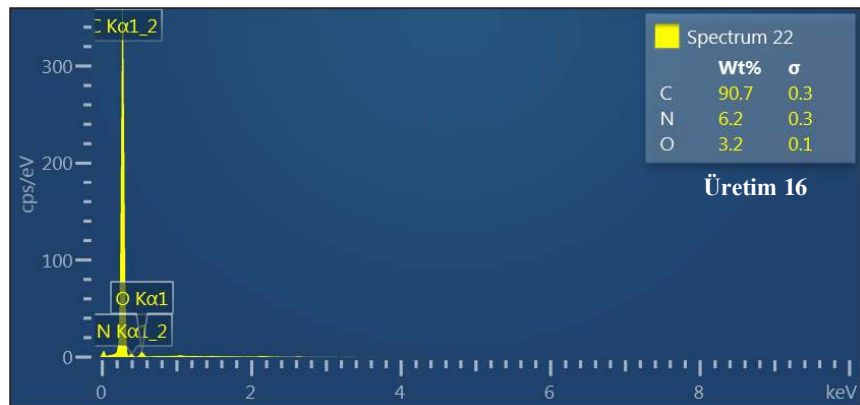
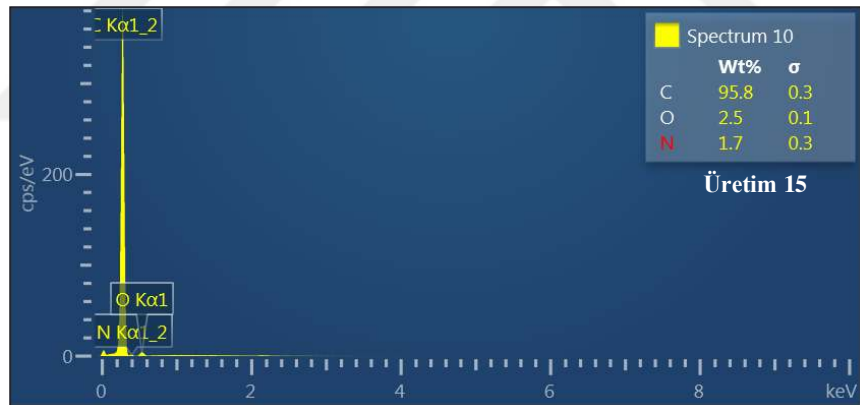
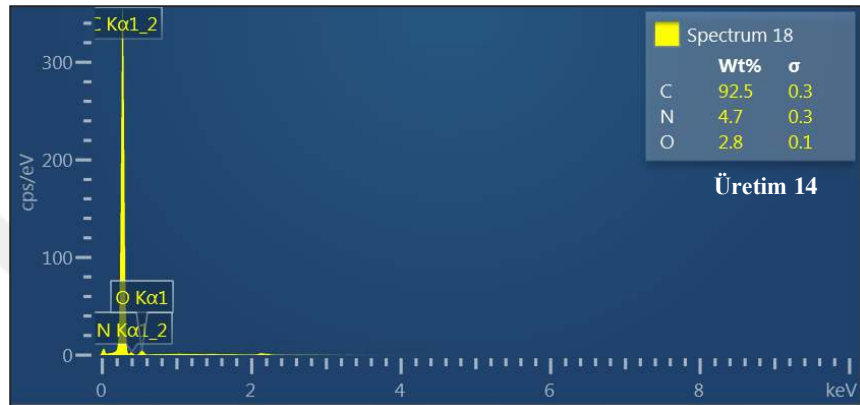
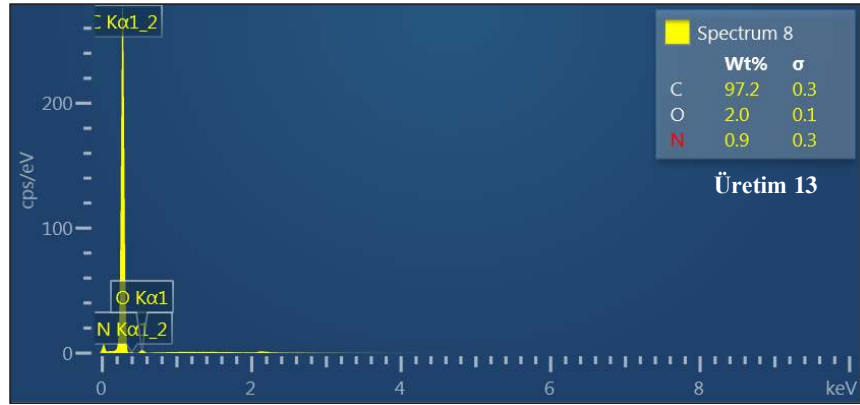


EK 2: Gerçekleştirilen Üretimlerin Enerji Dağılım Spektrometresi Analizi Sonuçlarının Grafikleri









EK 3: Gerçekleştirilen Kimyasal Analizi İçin Elektron Spektroskopisi Sonuçlarının Grafikleri

