

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**MANGAN OKSİT NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BİYOMEDİKAL GÖRÜNTÜLEME
TEKNİKLERİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Merve TUNÇ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS

EYLÜL 2020

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**MANGAN OKSİT NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BİYOMEDİKAL GÖRÜNTÜLEME
TEKNİKLERİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Merve TUNÇ

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS**

EYLÜL 2020

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MANGAN OKSİT NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BİYOMEDİKAL GÖRÜNTÜLEME
TEKNİKLERİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Merve TUNÇ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS

Bu tez TÜBİTAK tarafından 115E776 nolu proje ile desteklenmiştir.

EYLÜL 2020

ÖZET

MANGAN OKSİT NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BİYOMEDİKAL GÖRÜNTÜLEME TEKNİKLERİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Merve TUNÇ

Yüksek Lisans Tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK

İkinci Danışman: Doç. Dr. Nurcan Doğan BİNGÖLBALİ

Eylül 2020; 148 sayfa

Tez çalışmasında, manyetik rezonans görüntüleme (MRG) tekniğinde T1 gevşeme oranını arttırabilmek amacıyla paramanyetik ajan olarak kullanılan ve manyetik parçacık görüntüleme (MPG) tekniğinde uygulanabilirliğinin test edileceği üç farklı mangan oksit yapısı sentezlenmiştir. Kontrol edilebilir boyut ve şekil özelliğine sahip MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 nanoparçacıkları hidrotermal yöntem kullanılarak sırasıyla rod, küresel ve tetragonal geometride elde edilmiştir. Deney şartlarının optimizasyonu için farklı sıcaklık, süre, indirgeyici ajan ve çözgen miktarı incelenmiştir. Mn_3O_4 yapısı $180^\circ C$ 'de 3 saat, MnO_2 kristal yapısı ise $200^\circ C$ 'de 3 saat süren ısıtılma işlemi sonucunda saf halde üretilmiştir. Mn_2O_3 nanoparçacıkları ise $80^\circ C$ 'de elde edilen $MnCO_3$ 'ün yüksek sıcaklıkta kalsinasyonu sonucu elde edilmiştir. Elde edilen saf yapıların kolloidal kararlılığının artırılması, biyouyumlu hale getirilmesi ve böylece görüntüleme tekniklerinde kullanılabilirliğinin test edilmesi amacıyla yüzeyleri polietilenimin, dekstran ve poliakrilik asit organik bileşikleriyle modifiye edilmiştir. Yüzey modifikasyonu öncesi ve sonrası çeşitli tekniklerle yapı, morfoloji ve manyetik özellikleri belirlenmiştir. Dispersiyon kararlılığı en yüksek olan örnekler seçilip manyetik rezonans görüntüleme ve manyetik parçacık görüntüleme tekniklerinde kullanılabilirliğine yönelik analizler yapılmıştır.

Genel anlamda dekstran ve poliakrilik asit kaplı mangan oksit örneklerinin kolloidal kararlılıklarında saf hallerine göre belirgin bir artış gözlenmiştir. Yüzeyleri kaplanan nanoparçacıkların manyetizasyon özelliklerindeki değişimler rapor edilmiştir. Parçacıklar arasında en yüksek r_1 gevşeme oranı ($Mn_2O_3@PEI2K$) $0.17 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELEER: Medikal görüntüleme, manyetik nanoparçacıklar, nanoparçacık sentezi, mangan oksitler

JÜRİ: Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK

Doç. Dr. Yılmaz AKSU

Dr. Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL

ABSTRACT

SYNTHESIS OF MANGANESE OXIDE NANOPARTICLES, CHARACTERIZATIONS AND INVESTIGATION OF APPLICABILITY IN BIOMEDICAL IMAGING TECHNIQUES

Merve TUNÇ

MSc. Thesis in Department of Material Science Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK

The Second Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nurcan Doğan BİNGÖLBALİ

September 2020; 148 pages

In this thesis, three different manganese oxide structures were synthesized, which are used as a paramagnetic agent in order to increase the T1 relaxation rate in the magnetic resonance imaging (MRI) technique and in which applicability will be tested in the magnetic particle imaging (MPI) technique. MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ nanoparticles having controllable size and shape properties were obtained by using the hydrothermal method in rod, spherical and tetragonal geometry, respectively. Different temperature, time, amount of reducing agent and solvent were examined for the optimization of the experimental conditions. The Mn₃O₄ structure was produced and in pure form as a result of the heat treatment lasting at 180°C for 3 hours and MnO₂ crystal structure was at 200°C for 3 hours. Mn₂O₃ nanoparticles were obtained as a result of high-temperature calcination of MnCO₃ obtained at 80°C. The surfaces of the obtained pure structures were modified with polyethyleneimine, dextran and polyacrylic acid organic compounds in order to increase the colloidal stability, biocompatibility and test the usability in imaging techniques. Structure, morphology and magnetic properties were determined by various techniques before and after surface modification. The samples with the highest dispersion stability were selected and analyzes were made for their usability in magnetic resonance imaging and magnetic particle imaging techniques.

In general, a significant increase was observed in the colloidal stability of dextran and polyacrylic acid coated manganese oxide samples compared to their pure form. Changes in the magnetization properties of nanoparticles whose surfaces were coated were reported. The highest r1 relaxation rate (Mn₂O₃@PEI2K) among the particles was found to be 0.17 mM⁻¹s⁻¹.

KEYWORDS: Medical imaging, Magnetic nanoparticles, Nanoparticle synthesis, Mangan oxides

COMMITTEE: Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK

Assoc. Prof. Dr. Yılmaz AKSU

Assis. Prof. Dr. Seda DEMİREL TOPEL

ÖNSÖZ

Hayatımın her döneminde bana destek veren, daima güvenen ve benim için yaptıkları tüm fedarlıklar için babam Sefer Tunç'a, annem Sevgi Tunç'a, desteğiyle her zaman güçlü hissettiğim bana yol gösteren biricik abim Bilgin Kutsal Tunç'a, sevgisiyle her zaman yanımda olan canım ablam Nurşen Çelik'e sonsuz saygımı ve sevgimi sunarım.

Yüksek lisans deneyimim süresince benimle bilgi ve birikimini paylaşan, desteğini ve tecrübesini hiçbir zaman esirgemeyip önüme ışık tutan sevgili danışman hocam Prof. Dr. Meltem Asiltürk'e minnettarlık duyarım.

Proje kapsamında benim için sağlamış olduğu imkanlardan, mesleki tecrübesiyle yüksek lisans sürecimde desteğini esirgemeyen proje yürütücüsü değerli Doç. Dr. Nurcan Doğan Bingölbalı'ya herşey için teşekkür ederim.

Hayatım boyunca desteğini hep hissedeceğime, yüksek lisans süresince ve bundan sonra hedefime doğru atacağım basamaklarda deneyimi ve güzel kalbiyle hep yanımda olacağına inandığım Dr. Öğr. Üyesi Zerin Yeşil Acar'a bana kattığı herşey için teşekkür ederim.

Sabır ve anlayışla her zaman yardımlarını ve tecrübelerini benden esirgemeyen çok sevgili çalışma arkadaşlarım Dr. Tülin Gürkan Polat ve Dr. Ayşe Günay Gürer'e tüm içtenliğim ile sevgilerimi sunarım.

Yapılan çalışmaların analizleri için katkıda bulunan ve yardımını esirgemeyen değerli Doç. Dr. Emine Ülkü Sarıtaş'a teşekkürü borç bilirim.

Bu tezde işlenen konunun orijinal fikri ve hakları 115E776 no'lu TÜBİTAK projesine ait olup, 115E776 numaralı proje kapsamında sağlamış oldukları maddi destekten ötürü Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER	iv
AKADEMİK BEYAN	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Mangan Tarihçesi	3
2.2. Mangan Oksitlerin Kristal Yapısı ve Kimyasal Özellikleri	4
2.3. Manyetizma ve Türleri	7
2.3.1. Diyamanyetizma	8
2.3.2. Paramanyetizma.....	8
2.3.3. Ferrromanyetizma.....	9
2.3.4. Manyetik histerezis	11
2.3.5. Antiferromanyetizma.....	12
2.3.6. Ferrimanyetizma	12
2.3.7. Süperparamanyetizma.....	13
2.3.7. Nanoparçacıkların manyetizması.....	15
2.4. Mangan Oksitlerin Manyetik Davranışı	16
2.5. Mangan Oksitlerin Kullanım Alanları.....	17
2.6. Mangan Oksit Nanoparçacıklarının Biyomedikal Uygulamalarda Kullanımı İçin Gerekli Kriterler	18
2.7. Nanoparçacık sentez yöntemleri	21
2.7.1. Birlikte çöktürme Yöntemi	22
2.7.2. Termal bozunma yöntemi	22
2.7.3. Hidrotermal yöntem.....	22
2.7.4. Mikroemülsiyon yöntemi	23
2.8. Medikal Görüntüleme Sistemlerinde Mangan Oksit Nanoparçacıklarının Kullanımıyla İlgili Yapılan Çalışmalar	23
3. MATERYAL VE METOT	27
3.1. Materyal.....	27

3.2 Metot	31
3.2.1. Hausmanit Nanoparçacıklarının Sentezi ve Yüzey Modifikasyonu	31
3.2.2. Mangan Dioksit Nanoparçacıklarının Sentezi ve Yüzey Modifikasyonu	32
3.2.3. Biksihit Nanoparçacıklarının Sentezi ve Yüzey Modifikasyonu	33
3.3. Nanoparçacıkların Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Mn_3O_4 Örneklerine Ait Analiz Sonuçları	37
i. XRD Analiz Sonuçları	37
ii. SEM Analiz Sonuçları	39
iii. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları	40
4.1.1. PAA kaplı Mn_3O_4 Örneklerine Ait Karakterizasyon Sonuçları	42
4.1.1.1. FTIR Analiz Sonuçları	42
4.1.1.2. XRD Analiz Sonuçları	43
4.1.1.3. SEM Analiz Sonuçları	44
4.1.1.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları	45
4.1.1.5. TGA Analiz Sonuçları	47
4.1.1.6. ESR Analiz Sonuçları	48
4.1.1.7. PPMS Analiz Sonuçları	48
4.1.2. DEX kaplı Mn_3O_4 Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları	50
4.1.2.1. FTIR Analiz Sonuçları	50
4.1.2.2. XRD Analiz Sonuçları	51
4.1.2.3. SEM Analiz Sonuçları	52
4.1.2.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları	53
4.1.2.5. TGA Analiz Sonuçları	55
4.1.2.6. ESR Analiz Sonuçları	56
4.1.2.7. PPMS Analiz Sonuçları	57
4.1.3. Polietilenimin Kaplı Mn_3O_4 Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları	58
4.1.3.1. FTIR Analiz Sonuçları	58
4.1.3.2. XRD Analiz Sonuçları	59
4.1.3.3. SEM Analiz Sonuçları	60
4.1.3.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları	61
4.1.3.5. TGA Analiz Sonuçları	63
4.1.3.6. ESR Analiz Sonuçları	64

4.1.3.7. PPMS Analiz Sonuçları	65
4.2. Mangan Dioksit Örneklerine Ait Analiz Sonuçları	66
i. XRD Analiz Sonuçları	66
ii. SEM Analiz Sonuçları	67
iii. DLS Analiz Sonuçları	68
4.2.1. PAA kaplı MnO ₂ Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları	70
4.2.1.1. FTIR Analiz Sonuçları	70
4.2.1.2. XRD Analiz Sonuçları	70
4.2.1.3. SEM Analiz Sonuçları	72
4.2.1.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları	72
4.2.1.5. TGA Analiz Sonuçları	75
4.2.1.6. ESR Analiz Sonuçları	76
4.2.1.7. PPMS Analiz Sonuçları	77
4.2.2. DEX Kaplı MnO ₂ Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları	78
4.2.2.1. FTIR Analiz Sonuçları	78
4.2.2.2. XRD Analiz Sonuçları	79
4.2.2.3. SEM Analiz Sonuçları	80
4.2.2.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları	81
4.2.2.5. TGA Analiz Sonuçları	83
4.2.2.6. ESR Analiz Sonuçları	84
4.2.2.7. PPMS Analiz Sonuçları	85
4.2.3. PEI Kaplı MnO ₂ Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları	86
4.2.3.1. FTIR Analiz Sonuçları	86
4.2.3.2. XRD Analiz Sonuçları	87
4.2.3.3. SEM Analiz Sonuçları	88
4.2.3.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları	89
4.2.3.5. TGA Analiz Sonuçları	91
4.2.3.6. ESR Analiz Sonuçları	92
4.2.3.7. PPMS Analiz Sonuçları	93
4.3. Biksihit Örneklerine Ait Analiz Sonuçları	94
i. XRD Sonuçları	95
4.3.1. PAA Kaplı Mn ₂ O ₃ Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları	96

4.3.1.1. FTIR Analiz Sonuçları	96
4.3.1.2. XRD Analiz Sonuçları	97
4.3.1.3. SEM Analiz Sonuçları	98
4.3.1.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları	99
4.3.1.5. TGA Analiz Sonuçları	101
4.3.1.6. ESR Analiz Sonuçları	102
4.3.1.7 PPMS Analiz Sonuçları	103
4.3.2. DEX Kaplı Mn_2O_3 Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları	104
4.3.2.1. FTIR Analiz Sonuçları	104
4.3.2.2. XRD Analiz Sonuçları	105
4.3.2.3. SEM Analiz Sonuçları	106
4.3.2.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları	107
4.3.2.5. TGA Analiz Sonuçları	109
4.3.2.6. ESR Analiz Sonuçları	110
4.3.2.7. PPMS Analiz Sonuçları	111
4.3.3. PEI Kaplı Mn_2O_3 Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları	112
4.3.3.1. FTIR Analiz Sonuçları	112
4.3.3.2. XRD Analiz Sonuçları	113
4.3.3.3. SEM Analiz Sonuçları	114
4.3.3.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları	115
4.3.3.5. TGA Analiz Sonuçları	117
4.3.3.6. ESR Analiz Sonuçları	118
4.3.3.7. PPMS Analiz Sonuçları	119
4.4. Seçilen Parçacıkların Karakterizasyon Sonuçları.....	119
4.4.1. Örneklere ait TEM görüntüleri	120
4.4.3. Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRG) Analiz Sonuçları.....	123
4.4.4. Manyetik Parçacık Görüntüleme (MPG) Analiz Sonuçları.....	131
5. SONUÇLAR	136
6. KAYNAKLAR	139
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “ Mangan Oksit Nanoparçacıklarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyomedikal Görüntüleme Tekniklerinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

03/09/2020

Merve TUNÇ

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A°	: Angstrom
F	: Farad
G	: Gauss
K	: Kelvin
kG:	: kilogauss
kOe:	: kilo Oersted
mm	: milimetre
mV	: milivolt
nm	: nanometre
Oe	: Oersted
P	: basınç
Pa	: Paskal
s	: saniye
S	: Siemens

Kısaltmalar

DLS	: Dynamic Light Scattering
ESR	: Elektron Spin Rezonans
FTIR	: Fourier transform infrared spectroscopy
ICPP	: International Centre for Diffraction Data
ICP	: Inductively Coupled Plasma
JPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MPG	: Manyetik Parçacık Görüntüleme
MRG	: Manyetik Rezonans Görüntüleme
PPMS	: Physical Property Measurement System
SEM	: Scanning Electron Microscope
TEM	: Transmission Electron Microscope

TGA : Termal Gravimetrik Analiz

XRD : X-Ray Diffractometer



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. (a) Mn_3O_4 minerali ve (b) Mn_3O_4 'e ait kristal yapı (Mavi: Mn^{2+} , Kırmızı: Mn^{3+} , Yeşil: O^{2-}).....	5
Şekil 2. 2. (a) Mn_2O_3 minerali ve (b) Mn_2O_3 'e ait kristal yapı (Mn: yeşil, O: kırmızı).....	5
Şekil 2. 3. Bazı MnO_2 polimorf yapıların kristal yapıları.....	6
Şekil 2. 4. (a) Diyamanyetik malzemelerde manyetik duyarlılığın M ve H'a bağlı olarak değişimi (b) Manyetik duyarlılığın sıcaklığa bağlı olarak değişimi	8
Şekil 2. 5. (a) Paramanyetik malzemelerde manyetik duyarlılığın M ve H'a bağlı olarak değişimi (b) Manyetik duyarlılığın sıcaklığa bağlı olarak değişimi	9
Şekil 2. 6. (a) Ferromanyetik malzemelerde görülen M-H ilişkisi (b) Tc sıcaklığının bir fonksiyonu olarak manyetik ve manyetik olmayan bölgelerin doyum mıknatıslanmasına bağlı değişimi.....	10
Şekil 2. 7. Manyetik histerisis döngüsü	11
Şekil 2. 8. Antiferromanyetik davranış gösteren bir malzemenin M-H grafiği	12
Şekil 2. 9. Ferrimanyetik davranış gösteren bir malzemenin M-H grafiği	13
Şekil 2. 10. Ferromanyetik, paramanyetik ve süperparamanyetik malzemelerin bir arada bulunduğu M-H eğrileri.....	14
Şekil 2. 11. Parçacık büyüklüğünün koersiviteye etkisi	15
Şekil 2. 12. Nanoparçacıkların yüzeyini kaplamada kullanılan biyouyumlu özelliğe sahip bazı polimerlerin yapısı.....	19
Şekil 4. 1. Saf Mn_3O_4 oksit formunu oluşturmak için yapılan çalışmalara ait XRD spektrumu.....	38
Şekil 4. 2. Saf Mn_3O_4 oksit formuna ait SEM görüntüleri ve istatistiksel boyut dağılım grafikleri: (1) 1/1.15 (2) 1.68/1 (3) 1.73/1 (4) 3.44/1 (5) 4.40/1.....	39
Şekil 4. 3. Saf Mn_3O_4 oksit formunu oluşturmak için yapılan çalışmalara ait parçacık boyut dağılım grafikleri	40
Şekil 4. 4. Saf Mn_3O_4 oksit formunu oluşturmak için yapılan çalışmalara ait zeta potansiyeli grafiği.....	41
Şekil 4. 5. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerine ait FTIR spektrumu	42
Şekil 4. 6. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerine ait XRD spektrumu	43
Şekil 4. 7. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerine ait SEM görüntüleri ve parçacık boyut dağılım grafikleri	44
Şekil 4. 8. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerine ait boyut dağılımları.....	45
Şekil 4. 9. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerine ait zeta potansiyelleri	46

Şekil 4. 10. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerine ait termogram eğrileri	47
Şekil 4. 11. $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerine ait ESR grafikleri.....	48
Şekil 4. 12. $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri	49
Şekil 4. 13. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerine ait FTIR spektrumu	50
Şekil 4. 14. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerine ait XRD spektrumu.....	51
Şekil 4. 15. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerine ait SEM görüntüleri ve parçacık boyut dağılım grafikleri.....	52
Şekil 4. 16. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerine ait boyut dağılımları	53
Şekil 4. 17. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerine ait zeta potansiyelleri	54
Şekil 4. 18. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerine ait termogram eğrileri.....	55
Şekil 4. 19. $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerine ait ESR grafikleri	56
Şekil 4. 20. $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri	57
Şekil 4. 21. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine FTIR spektrumu	58
Şekil 4. 22. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine ait XRD spektrumu	59
Şekil 4. 23. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine ait SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4. 24. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine ait parçacık boyut dağılımları	61
Şekil 4. 25. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine ait zeta potansiyelleri	62
Şekil 4. 26. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine ait termogram eğrileri	63
Şekil 4. 27. $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine ait ESR grafikleri.....	64

Şekil 4. 28. $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri	65
Şekil 4. 29. MnO_2 parçacıklarına ait XRD spektrumları	67
Şekil 4. 30. MnO_2 parçacıklarına ait SEM görüntüleri: (1) $140^\circ C/12$ saat (2) $180^\circ C/6$ saat (3) $200^\circ C/3$ saat (4) $250^\circ C/3$ saat (5) $200^\circ C/3$ saat (seyreltik ortam).....	68
Şekil 4. 31. MnO_2 örneklerine ait boyut dağılım grafikleri	69
Şekil 4. 32. MnO_2 , $MnO_2@PAA2K$, $MnO_2@PAA4K$ ve $MnO_2@PAA6K$ örneklerine ait FTIR spektrumu	70
Şekil 4. 33. MnO_2 , $MnO_2@PAA2K$, $MnO_2@PAA4K$ ve $MnO_2@PAA6K$ örneklerine ait XRD spektrumu	71
Şekil 4. 34. MnO_2 , $MnO_2@PAA2K$, $MnO_2@PAA4K$ ve $MnO_2@PAA6K$ örneklerine ait SEM görüntüleri.....	72
Şekil 4. 35. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $MnO_2@PAA2K$, $MnO_2@PAA4K$ ve $MnO_2@PAA6K$ örneklerine ait boyut dağılımları	73
Şekil 4. 36. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $MnO_2@PAA2K$, $MnO_2@PAA4K$ ve $MnO_2@PAA6K$ örneklerine ait zeta potansiyelleri.....	74
Şekil 4. 37. MnO_2 , $MnO_2@PAA2K$, $MnO_2@PAA4K$ ve $MnO_2@PAA6K$ örneklerine ait termogram eğrileri	75
Şekil 4. 38. $MnO_2@PAA2K$, $MnO_2@PAA4K$ ve $MnO_2@PAA6K$ örneklerine ait ESR grafikleri.....	76
Şekil 4. 39. $MnO_2@PAA2K$, $MnO_2@PAA4K$ ve $MnO_2@PAA6K$ örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri	77
Şekil 4. 40. MnO_2 , $MnO_2@DEX2K$, $MnO_2@DEX4K$ ve $MnO_2@DEX6K$ örneklerine ait FTIR spektrumu	78
Şekil 4. 41. MnO_2 , $MnO_2@DEX2K$, $MnO_2@DEX4K$ ve $MnO_2@DEX6K$ örneklerine ait XRD spektrumu	79
Şekil 4. 42. MnO_2 , $MnO_2@DEX2K$, $MnO_2@DEX4K$ ve $MnO_2@DEX6K$ örneklerine ait SEM görüntüleri.....	80
Şekil 4. 43. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $MnO_2@DEX2K$, $MnO_2@DEX4K$ ve $MnO_2@DEX6K$ örneklerine ait boyut dağılımları.....	81
Şekil 4. 44. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $MnO_2@DEX2K$, $MnO_2@DEX4K$ ve $MnO_2@DEX6K$ örneklerine ait zeta potansiyelleri	82
Şekil 4. 45. MnO_2 , $MnO_2@DEX2K$, $MnO_2@DEX4K$ ve $MnO_2@DEX6K$ örneklerine ait termogram eğrileri	83
Şekil 4. 46. MnO_2 , $MnO_2@DEX2K$, $MnO_2@DEX4K$ ve $MnO_2@DEX6K$ örneklerine ait ESR grafikleri	84
Şekil 4. 47. $MnO_2@DEX2K$, $MnO_2@DEX4K$ ve $MnO_2@DEX6K$ örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri	85

Şekil 4. 48. MnO_2 , $\text{MnO}_2@\text{PEI2K}$, $\text{MnO}_2@\text{PEI4K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{PEI6K}$ örneklerine ait FTIR spektrumu	86
Şekil 4. 49. MnO_2 , $\text{MnO}_2@\text{PEI2K}$, $\text{MnO}_2@\text{PEI4K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{PEI6K}$ örneklerine ait XRD spektrumu	87
Şekil 4. 50. MnO_2 , $\text{MnO}_2@\text{PEI2K}$, $\text{MnO}_2@\text{PEI4K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{PEI6K}$ örneklerine ait SEM görüntüleri.....	88
Şekil 4. 51. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $\text{MnO}_2@\text{PEI2K}$, $\text{MnO}_2@\text{PEI4K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{PEI6K}$ örneklerine ait boyut dağılımları.....	89
Şekil 4. 52. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $\text{MnO}_2@\text{PEI2K}$, $\text{MnO}_2@\text{PEI4K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{PEI6K}$ örneklerine ait zeta potansiyelleri	90
Şekil 4. 53. MnO_2 , $\text{MnO}_2@\text{PEI2K}$, $\text{MnO}_2@\text{PEI4K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{PEI6K}$ örneklerine ait termogram eğrileri.....	91
Şekil 4. 54. $\text{MnO}_2@\text{PEI2K}$, $\text{MnO}_2@\text{PEI4K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{PEI6K}$ örneklerine ait ESR grafikleri.....	92
Şekil 4. 55. $\text{MnO}_2@\text{PEI2K}$, $\text{MnO}_2@\text{PEI4K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{PEI6K}$ örneklerine ait PPMS grafikleri.....	93
Şekil 4. 56. Saf Mn_2O_3 oksit formunu oluşturmak için yapılan çalışmalara ait XRD spektrumu	95
Şekil 4. 57. Saf Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA2K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA4K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA6K}$ örneklerine ait FTIR spektrumu	96
Şekil 4. 58. Saf Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA2K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA4K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA6K}$ örneklerine ait XRD spektrumu	97
Şekil 4. 59. Saf Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA2K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA4K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA6K}$ örneklerine ait SEM görüntüleri.....	98
Şekil 4. 60. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA2K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA4K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA6K}$ örneklerine ait boyut dağılımları.....	99
Şekil 4. 61. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA2K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA4K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA6K}$ örneklerine ait zeta potansiyelleri	100
Şekil 4. 62. Saf Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA2K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA4K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA6K}$ örneklerine ait termogram eğrileri	101
Şekil 4. 63. $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA2K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA4K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA6K}$ örneklerine ait ESR grafikleri.....	102
Şekil 4. 64. $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA2K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA4K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA6K}$ örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri	103
Şekil 4. 65. Saf Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX2K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX4K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX6K}$ örneklerine ait FTIR spektrumu	104
Şekil 4. 66. Saf Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX2K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX4K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX6K}$ örneklerine ait XRD spektrumu	105
Şekil 4. 67. Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX2K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX4K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX6K}$ örneklerine ait SEM görüntüleri.....	106

Şekil 4. 68. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $Mn_2O_3@DEX2K$, $Mn_2O_3@DEX4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait boyut dağılımları	107
Şekil 4. 69. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $Mn_2O_3@DEX2K$, $Mn_2O_3@DEX4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait zeta potansiyelleri.....	108
Şekil 4. 70. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@DEX2K$, $Mn_2O_3@DEX4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait termogram eğrileri	109
Şekil 4. 71. $Mn_2O_3@DEX2K$, $Mn_2O_3@DEX4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait ESR grafikleri.....	110
Şekil 4. 72. $Mn_2O_3@DEX2K$, $Mn_2O_3@DEX4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri	111
Şekil 4. 73. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$ ve $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait FTIR spektrumu	112
Şekil 4. 74. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$ ve $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait XRD spektrumu	113
Şekil 4. 75. Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$, $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait SEM görüntüleri.....	114
Şekil 4. 76. Suda dispersiye edilerek hazırlanan $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$, $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait boyut dağılımları	115
Şekil 4. 77. Suda dispersiye edilerek hazırlanan $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$, $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait zeta potansiyelleri.....	116
Şekil 4. 78. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$ ve $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait termogram eğrileri	117
Şekil 4. 79. $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$ ve $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait ESR grafikleri.....	118
Şekil 4. 80. $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$ ve $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri	119
Şekil 4. 81. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@DEX1.5K$ örneklerine ait TEM görüntüleri.....	120
Şekil 4. 82. Saf MnO_2 , $MnO_2@PAA4K$, $MnO_2@DEX2K$ ve $MnO_2@PEI6K$ örneklerine ait TEM görüntüleri	121
Şekil 4. 83. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PAA4K$, $Mn_2O_3@DEX6K$ ve $Mn_2O_3@PEI2K$ örneklerine ait TEM görüntüleri	122
Şekil 4. 84. $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$, $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait T1 ve T2 görüntüleri	131
Şekil 4. 85. $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$, $Mn_2O_3@DEX6K$ örnekleri ve ticari ürünlere ait MPS spektrumları	135

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Mangan elementine ait fiziksel özellikler.....	4
Çizelge 2.2. Manyetizasyon tiplerine bağlı olarak değişen manyetik moment dizilimleri.....	7
Çizelge 2.3. Yaygın olarak kullanılan nanoparçacık sentez yöntemlerinin avantajı ve dezavantajları.....	21
Çizelge 3.1. Sentez sırasında kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	27
Çizelge 3.2. Sentez ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar, kullanım amaçları.....	28
Çizelge 3.3. Hausmanit nanoparçacıklarının farklı polimer grupları ile modifikasyonu ve kaplama kalınlıkları.....	31
Çizelge 3.4. Mangan dioksit nanoparçacıklarının farklı polimer grupları ile modifikasyonu ve kaplama kalınlıkları.....	32
Çizelge 3.5. Biksibit nanoparçacıklarının farklı polimer grupları ile modifikasyonu ve kaplama kalınlıkları.....	33
Çizelge 4.1. Mn_3O_4 parçacıklarının sentezinde farklı miktarlarda kullanılan çözügen ve oleyilaminin kristal yapı, hidrodinamik çap üzerindeki etkisi.....	37
Çizelge 4.2. Saf Mn_3O_4 çalışmalarına ait XRD verileriyle hesaplanan kristalit boyutları.....	38
Çizelge 4.3. Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerine ait kristalit boyutları.....	43
Çizelge 4.4. Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerine ait kristalit boyutları.....	51
Çizelge 4.5. Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine ait kristalit boyutları.....	59
Çizelge 4.6. MnO_2 parçacıklarının sentez çalışmalarında uygulanan farklı miktarda çözügen, sıcaklık ve sürelerin kristal yapı, hidrodinamik çap ve zeta potansiyeline olan etkisi.....	66
Çizelge 4.7. Saf MnO_2 çalışmalarına ait kristalit boyutları.....	67
Çizelge 4.8. MnO_2 , $MnO_2@PAA2K$, $MnO_2@PAA4K$ ve $MnO_2@PAA6K$ örneklerine ait kristalit boyutları.....	71
Çizelge 4.9. MnO_2 , $MnO_2@DEX2K$, $MnO_2@DEX4K$ ve $MnO_2@DEX6K$ örneklerine ait kristalit boyutları.....	80
Çizelge 4.10. MnO_2 , $MnO_2@PEI2K$, $MnO_2@PEI4K$ ve $MnO_2@PEI6K$ örneklerine ait kristalit boyutları.....	87
Çizelge 4.11. Mn_2O_3 nanoparçacıklarının sentezi için yapılan deneysel çalışmaların özeti.....	94
Çizelge 4.12. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PAA2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@PAA6K$ örneklerine ait kristalit boyutları.....	98

Çizelge 4.13. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@DEX2K$, $Mn_2O_3@DEX4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait kristalit boyutları.....	105
Çizelge 4.14. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$ ve $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait kristalit boyutları.....	113
Çizelge 4.15. Mangan oksit ve mangan türevli bileşiklere ait literatürden derlenen MRG sonuçları.....	126
Çizelge 4.16. Belirlenen örneklere ait ICP/MS sonuçları.....	129
Çizelge 4.17. $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait parçacık boyutu, r_1 , r_2 ve r_2/r_1 değerleri.....	130
Çizelge 4.18. $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait MPS sonuçları	134



1. GİRİŞ

Manyetik nanoparçacıklar (MNP'ler) yüksek manyetik özellikleri yanısıra hücrel ve moleküler seviyede biyolojik etkileşim gösterebilme kabiliyetine sahip olması nedeniyle Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRG) uygulamalarında kontrast ajan ve ilaç iletimi için taşıyıcı platform olarak kullanılmaktadır. Malign tümörlerin, kardiyovasküler ve nörolojik hastalıkların teşhis ve tedavisindeki uygulamalar için özel ihtiyaçları daha iyi ele alan, daha yüksek manyetik momentlere sahip, yüzeyleri ligandlarla fonksiyonelleştirilerek işlevselliği arttırılabilen MNP'ler geliştirilmektedir (Sun vd. 2008). En basit haliyle, biyomedikal uygulamalar için üretilen MNP'ler inorganik bir nanoparçacık çekirdeğinden ve fizyolojik koşullar altında dengede olmasını sağlayan biyolojik olarak uyumlu bir yüzey kaplamasından oluşur. Çekirdek olan nanoparçacığa uygun yüzey kimyasının uygulanması, biyolojik önemi olan fonksiyonel ligandların bağlanmasına olanak sağlar. Bu modüler tasarım MNP'lerin çoklu model görüntüleme, hedef dokuya ilaç salınımı ve gerçek zamanlı izlemenin yanı sıra birleşik terapötik yaklaşımlar gibi birçok işlevi aynı anda yapmasını mümkün kılar (Abu Dief vd. 2018).

Teknolojik ilerlemeler; MRG tekniğine rakip olabilecek, çok daha duyarlı ve daha az zararlı manyetik parçacık görüntüleme tekniği geliştirilmesine imkân sağlamaktadır. MPG'yi MRG tekniğinden farklı kılan özellikler, manyetik nanoparçacığı direkt olarak izleyebilmesi ve bu sayede gerçek zamanlı görüntü elde edilebilmesidir. Radyasyonun yarattığı zararlı etkiyi ortadan kaldırması MPG tekniğinin büyük avantajlarından biridir. Manyetik uyarma, algılama ve gevşeme süreleri MRG ve MPG teknikleri için benzerlik gösterir. Hala geliştirilmesine devam edilmekte olan MPG tekniğinin birçok özelliği tanımlanmış ve ticari SPION (süper paramanyetik demir oksit) manyetik nanoparçacıkları halizırda MRG'de kullanılmaktadır (Saritaş vd. 2013).

MRG'de sinyal yoğunluğu, protonlarının gevşeme süreleriyle (T1, spin-kafes gevşemesi ve T2, spin-spin gevşemesi) ilgilidir. Kontrastı arttırmak için taramadan önce çeşitli inorganik nanoparçacıklar ve kompleksler (kontrast ajan olarak) kullanılır. Kontrast maddelerin MRG üzerindeki arttırıcı etkisi gevşeme oranları (r_1 gevşeme oranı ve r_2 gevşeme oranı) ile ifade edilir. Dokular arasındaki gevşeme oranlarındaki farklılıklar MR görüntülemesinde sinyal kontrastlığı için kaynak sağlar. Kan ve beyin omurilik sıvısı gibi biyolojik sıvılar, su moleküllerinin sınırsız denilebilecek hareketi nedeniyle, uzun T1 ve T2 süreleri sağlayarak daha parlak kontrastlık sağlarken kas ve karaciğer gibi katı dokularda daha kısa gevşeme sürelerine sahiptir. Elde edilecek görüntü, gevşeme oranları ile doğrudan ilişkilidir. r_1 ve r_2 gevşeme oranlarının T1 ve T2 gevşeme süreleri ile aralarındaki ilişki $r_1=1/T_1$ ve $r_2=1/T_2$ şeklinde ifade edilir. T2 ağırlıklı görüntülerin elde edilmesinde genellikle negatif kontrast sağlayan demir oksit nanoparçacıkları ya da ferritler kullanılırken; T1-ağırlıklı görüntülerin elde edilmesinde pozitif kontrast sağlayan gadolinyum başta olmak üzere lantanit gurubundaki metallerin (Eu, Gd, Dy, Ho ve Er) kompleksleri ve mangan oksit nanoparçacıkları kullanılmaktadır (Estelrich vd. 2015) (Storey, 2006). Mangan oksit NP'leri oda sıcaklığında paramanyetik özellik göstermesine karşın lantanit oksit NP'leri paramanyetik özellik göstermemektedir. Ayrıca, mangan ve bileşiklerinin biyomedikal uygulamalarda yoğun olarak kullanılan gadolinyum bileşiklerine göre çok daha az toksik özellik gösterdiği de bilinmektedir (Xu vd. 2012).

Tez kapsamında, manyetik rezonans görüntüleme, manyetik parçacık görüntüleme ve hipertermi gibi uygulamalar için aday olabilecek mangan oksit nanoparçacıklarının sentezi, karakterizasyonu ve yüzeylerinin biyouyumlu moleküller kullanılarak kaplanması hedeflenmiştir. Mangan oksit nanoparçacıklarının kontrol edilebilir boyut ve şekil özelliklerine sahip olması, malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesi açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bu yapıların farklı stokiometrik bileşimleri ve anizotropi özellikleri, nanoparçacıklarının manyetik davranışını belirlemeye ve geliştirmeye olanak sağlar. Parçacık boyutunun küçültülmesi ile kullanılacağı sistemlerde etkinliği artırılabilir. Bu kapsamda, görüntüleme tekniklerinde sıkça kullanılan toksik ve maliyetli gadolinyum ve altın gibi yapılara alternatif olabilecek daha ekonomik ve düşük toksik özelliği olan mangan oksit nanoparçacıkları üretilmiştir. Yapılan literatür araştırmasında, manyetik parçacık görüntüleme alanında mangan oksit nanoparçacıklarının kullanımına dair herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Mangan oksit nanoparçacıkları hala gelişim aşamasında olan MPG tekniğinde kullanım için önemli aday oksitlerdir. Tezde, düşük manyetik alanda yüksek manyetizasyona sahip, kolloidal olarak kararlı ve yüksek biyouyumluluğa sahip farklı mangan oksit formlarının üretilmesi amaçlanmıştır. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda üretilen parçacıkların bazıları MPG ve MRG tekniğinde kullanılabilirliği test edilmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Mangan Tarihçesi

Mangan mineralinin ilk keşfinin Asya Magnesyum'da ortaya çıktığı düşünülmektedir. Manganın ilk kullanımı Taş devri olarak bilinmektedir. 17.000 yıl önce paelotik dönem mağara resimlerinde pigment olarak mangan dioksit cevherinin kullanıldığı tespit edilmiştir. XVI. yüzyılda ise Mısırlı ve Romalı cam üreticileri mangan mineralini cam yapımı ve renklendirmesinde kullanmışlardır. Çok az miktarda eklenmesiyle demir elementinin varlığından kaynaklanan yeşilimsi rengin giderilmesini sağladığı, oran arttırıldıkça ise pembe, mor ve sonrasında siyah renk elde edildiği bildirilmiştir (Sayre and Smith. 1981). XVII. yüzyılın ortalarında Alman kimyager Johann Glauber ilk kullanılabilir mangan tuzu olan permanganatı elde etmiştir. 18. yüzyılın ortalarına gelindiğinde İsveçli kimyager Carl Wilhelm Scheele, mangan dioksit (pirolusit) cevherini bulmuş ve bu cevheri kullanarak klor üretmeyi başarmıştır. 1771 yılına kadar Scheele ve diğer kimyagerler, mangan dioksitin yeni bir element içerdiğini bilmesine rağmen mangani izole edememişlerdir. 1774 senesinde Johan Gottlieb Gahn, karbondioksiti azaltarak saf olmayan bir mangan metal numunesini izole eden ilk kişi olarak bilinmektedir (Kılıçaslan, 2013).

XIX. yüzyılın başlarında İngiliz ve Fransız bilim insanları çelik üretiminde mangan mineralinin kullanımını düşünmüşlerdir. 1816'da ise araştırmacı Prieger, manganın demir sertliğini arttırdığını fark etmiş ve bir potada %80 mangan içeren ferromangan üretimini gerçekleştirmiştir. Devam eden yıllarda Sir William Siemens, çelik üretiminde kullanılan ferromanganı fosfor ve kükürt seviyelerini kontrol etmek için kullanmıştır. Leclanché hücresinin icadı ile birlikte mangan dioksit, birincil katod bileşeni olarak bataryaların geliştirilmesinde rol oynamıştır (Cardarelli, 2008).

XX. yüzyıldaki mangan kullanımı metalurjik ve kimyasal uygulamalar için büyük ilgi görmüştür. Günümüzde her yıl üretilen manganın yaklaşık %90'ı çelik üretiminde değerlendirilmektedir. Diğer uygulama alanlarında ise etkileyici bir büyüme hızı göstermektedir. Özellikle batarya ve kimyasal üretim proseslerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Sevim, 2013).

Mangan minerali ve cevheri en fazla Güney Afrika, Avustralya, Hindistan, Brezilya ve Çin gibi bölgelerde üretilmekte olup, artan pazar ihtiyaçları buradan karşılanmaktadır. En yaygın şekilde okyanus dibinde nodüller, mikro-betonlar, kaplamalar ve kabuklar gibi çeşitli formlarda meydana gelmektedir (Crerar ve Barnes, 1974).

Türkiye'de de mangan cevher yatakları yaygın olarak bulunmaktadır. Özellikle Denizli Tivas bölgesinde çıkarılan 4 milyon tonluk mangan rezervi en önemlilerinden birtanesidir. Ancak tenör ve cevher olarak çıkarılması diğer dünya ülkeleri ile kıyaslandığında küçük bir oranda kalmaktadır (Efe, 2014).

2.2. Mangan Oksitlerin Kristal Yapısı ve Kimyasal Özellikleri

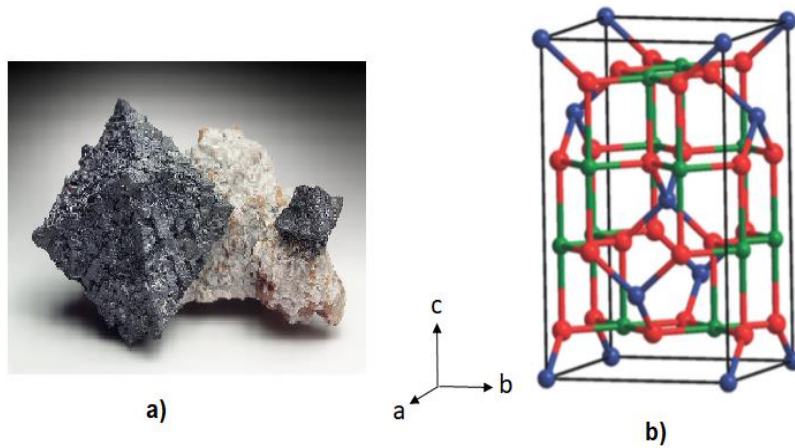
Mangan yer kabuğunda en bol bulunan elementler arasında 12. sırada yer almakta olup (Johnson, 2007) genellikle doğal sediment olarak topraklarda ve cevherlerde bulunur. Çöl kayaları üzerinde ince bir tabaka halinde veya deniz nodülleri gibi oluşumlarda da öne çıkarlar. Öte yandan geçiş metalleri arasında ise demirden sonra en çok bulunan ikinci elementtir. Gümüş renginde demire benzeyen bir metal olup sert ve kırılgan bir yapıya sahiptir. Hava ortamında kolayca kararırken, çözünmüş oksijen içereni suda demir gibi kolayca oksitlenir. Periyodik tablonun 7B grubunda yer almakta olup atom numarası 25, atom ağırlığı 54.94 gram/mol'dur. Hacim merkezli kübik formda kristallenen bu element, elektrik ve ısıyı iyi iletebilen bir özelliğe sahiptir. Çizelge 2.1'de manganın fiziksel özelliklerine ait bilgiler verilmiştir.

Çizelge 2.1. Mangan elementine ait fiziksel özellikler

Erime noktası	1519 K (1246°C, 2275°F)						
Kaynama noktası	2334 K (2061°C, 3742°F)						
Entalpisi	12.91 kJ/mol						
Buharlaştırma ısısı	221 kJ/mol						
Molar ısı kapasitesi	26.32 J/(mol.K)						
Buhar basıncı	P (Pa)	1	10	100	1k	10k	100k
	T (K)	1228	1347	1493	1691	1955	2333

Manganın elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ şeklindedir. Doğada demir başta olmak üzere birçok elemente bağlı olarak bulunan mangan, sahip olduğu +2,+3,+4,+5,+6 ve +7 oksidasyon basamakları sayesinde farklı mineral formlarında görülebilir. Doğada 300'den fazla mangan minerali (oksit formu) olduğu bilinmektedir. Bu minerallerden -tez çalışmasında da incelenmek üzere seçilen- en bilinen olanları aşağıda ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

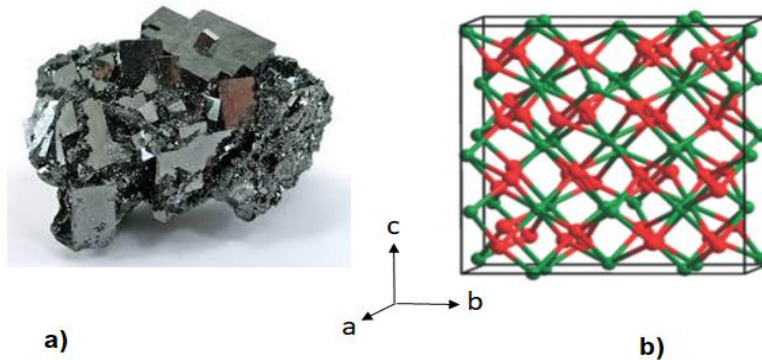
Mn₃O₄ (hausmanit) : Mangan oksitlerin en kararlı fazı olarak bilinmektedir. Doğada siyah renkli mineral olarak bulunmaktadır. Mn³⁺ üzerindeki Jahn-Teller etkisine bağlı olarak dörtgen distorsiyonlu spinel yapıdadır. Mn²⁺(Mn³⁺)₂O₄ yapısındaki Mn²⁺ ve Mn³⁺ iyonları sırasıyla tetrahedral ve oktahedral bölgeleri işgal eder. X-ışını kırınım difraktometrisi ile incelendiğinde kafes parametreleri a: 5.76Å° (0.576 nm) ve c: 9.44 Å° (0.944 nm) olarak bulunmuştur (Gonçalves vd. 2018).



Şekil 2. 1. (a) Mn_3O_4 minerali ve **(b)** Mn_3O_4 'e ait kristal yapı (Mavi: Mn^{2+} , Kırmızı: Mn^{3+} , Yeşil: O^{2-}) (Anonymous, 3) (Ristig vd. 2015)

Katı fazdaki +3 değerlikli mangan yapıları arasında termal olarakta hausmanit en kararlı faz olarak görülmektedir. Uygun koşullarda gerçekleştirilen oksidasyonu veya yüksek sıcaklıklarda oksitlenmiş bileşiklerinin indirgenmesiyle üretilebilir. Ayrıca herhangi bir mangan oksitin $1000^{\circ}C$ 'de ısıtılması yoluyla Mn_3O_4 elde edilebilmektedir (Efe, 2014).

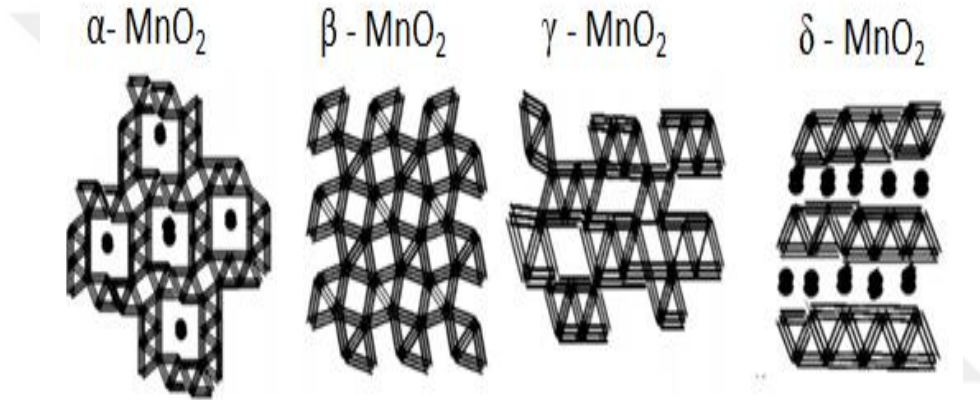
Mn_2O_3 (biksibit): Saf Mn_2O_3 ortorombik kristal geometrisine sahiptir. α - Mn_2O_3 ve γ - Mn_2O_3 olmak üzere dimorfik formlarda bulunur. Biksibit adı ile bilinen α - Mn_2O_3 siyah bir mineraldir ve kübik yapıda kristalleşir. İçerisinde çok az miktarda Fe^{3+} görülür. γ - Mn_2O_3 ise Mn_3O_4 'ün spinel yapısına benzer şekilde görülür (Greenwood ve Ernschaw, 1997). Mn^{3+} iyonları oktahedral olarak koordine edilirken, O^{2-} iyonları 4 adet Mn^{3+} komşu atomuna sahiptir. Kararlı bir yapıda olmayan bu form doğada bulunmaz. Yaklaşık 300 K'nın altında α - Mn_2O_3 kübik kristal geometriye sahipken 300 K'nın üzerinde ortorombik geometride bir yapıya dönüşür. Deneysel olarak, kafes parametreleri (a, b, c) düşük sıcaklıklarda yaklaşık olarak $a = 9.41 \text{ \AA}$, $b = 9.45 \text{ \AA}$ ve $c = 9.37 \text{ \AA}$ 'dir. Kübik biksibit fazında 32 Mn atomunun 24'ü çapraz kordine olurken, kalan 8 Mn atomu simetri pozisyonunda düzenli olarak dizilmiştir (Cockayne, 2012).



Şekil 2. 2. (a) Mn_2O_3 minerali ve **(b)** Mn_2O_3 'e ait kristal yapı (Mn: yeşil, O: kırmızı) (Anonymous, 3) (Ristig vd. 2015)

Mangan oksit yapılarından biksibit, +3 değerlikli mangan bileşiklerindendir. Mn^{3+} iyonu sulu çözeltilerinde oldukça kararsızdır ve kuvvetli bir yükseltgenme aracıdır. Çözeltilerde denge hali oluşturma eğilimleri Mn^{2+} ve Mn^{4+} iyonları lehinedir ve bundan dolayı reaktif olarak kullanımı sınırlı olsa da oluşturulacak kompleks yapılar ile kararlı hale gelir. +3 değerlikli mangan, uygun bileşiklerin oksidasyonu ve yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işlemi sonucunda istenilen biksibit yapısını oluşturabilir (Sevim, 2013).

MnO₂ (mangan dioksit): Mangan nodüllerinin bir bileşeni olarak doğada bulunan, tetragonal kristal yapıya sahip inorganik bir bileşiktir. Çeşitli polimorfalarının yanı sıra diğer dioksit yapıları gibi rutil formunda kristallenir (Yahia, 2013). Mangan dioksit pek çok polimorf yapıya sahiptir. Polimorf bir özelliğe sahip olmasının sebebi MnO₆ oktahedral bölgelerdeki farklı koordinasyonlardan kaynaklanmaktadır. Tünel yapılarının kenar ve köşelerde farklı şekilde birleşmesi ile oluşur (Julien ve Mauger, 2017). Bunlardan en önemli olanları Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 3. Bazı MnO₂ polimorf yapıların kristal yapıları (Nawaz vd. 2017)

Holandit (α -MnO₂) 2x2 tünel yapısı ile rutil formda kristallenir. Pirolusit olarak bilinen β -MnO₂ doğada en çok bulunan mangan dioksit mineralidir. 1x1 tünel yapısı sebebiyle spinel kristal yapılıdır ve en kararlı mangan dioksit fazıdır. Ramsdelit (γ -MnO₂), Mn(IV)O₆ oktahedral bölgelerin vasıtasıyla köşelerden birleşerek çift zincire bağlanması ile oluşur. Çift zincir, sırayla, bir tarafta 1x2 oktahedral olan dikdörtgen biçimli enine kesitli tünellere bir çerçeve oluşturmak için köşeleri birbirine bağlar (Post 1999). Birnesit (δ - MnO₂) ise iki boyutlu katmanlı bir yapıya sahiptir. H⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ vb. gibi birkaç farklı iyon türü ara tabakada yer almaktadır (Zhu, 2019).

Mangan dioksit kararlı bir yapıya sahip olmasından dolayı suda çözünürlüğü düşüktür. Ortamın pH'ına göre bazik ya da asidik özellikte davranabilir. Yüzeyinde barındırdıkları suyu 25-125°C aralığında adsorbe ederken, kristal içerisinde hapsolmuş suyun uzaklaştırılması için 150–200°C aralığında ısıtılma işlemi gerekir (Efe, 2014).

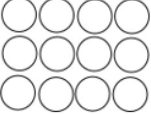
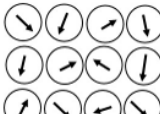
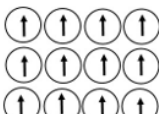
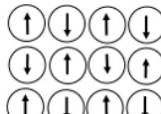
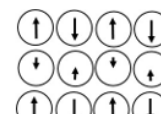
2.3. Manyetizma ve Türleri

Manyetizma, elektrik yüklerinin hareketi sonucu oluşan bir olgu olup yaratmış olduğu manyetik alanla ilişkilidir. Bu hareket birçok şekilde gerçekleşebilir: bir iletken içerisindeki elektrik akımı, uzayda hareket eden yüklü parçacıklar veya herhangi bir atomun yörüngesindeki elektronların hareketi ile olabilir. Manyetizma, elektron gibi temel parçacıkların “spin” adı verilen bir özelliğinden kaynaklanmaktadır (Gubin, 2009). Maddelerin manyetik özelliği ise atomik yapının üçüncü kabuğundaki elektronların dönme hareketi ile ilişkilidir. Bu iki şekilde gerçekleşmektedir. İlk olarak, elektron spinlerinin yüklü küreciklere benzer durumda hareket etmelerinden dolayı görülmektedir. İkinci olarak ise elektronun atom çekirdeği etrafında dönmesinden dolayı ortaya çıkmaktadır. Maddelerin sahip oldukları dipollerin büyüklüğü, manyetizasyonun türünü belirleyen en önemli parametredir (Arslan, 2012). Bir malzemenin manyetik özelliğini belirlemede sahip oldukları manyetik duyarlılıkları (χ) ve manyetik geçirgenliklerinin (μ) önemi vardır. Bazıları manyetik alana oldukça duyarlı iken bazıları değildir. Yüksek manyetik geçirgenliğe sahip malzemeler manyetik bir alana yerleştirildiğinde yüksek mıknatıslanma gösterirken, manyetik geçirgenliği düşük olan malzemeler mıknatıslanma göstermez. Bu farklılıklara göre malzemelerin manyetik türleri de değişim gösterir. En bilinen beş farklı manyetizasyon türü aşağıdaki gibidir:

- Diyamanyetizma
- Paramanyetizma
- Ferromanyetizma
- Antiferromanyetizma
- Ferrimanyetizma

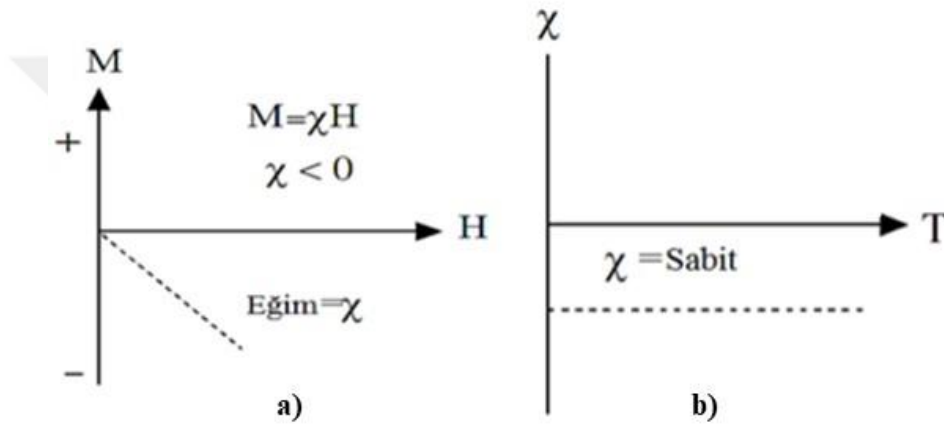
Dışarıdan herhangi bir manyetik alan uygulanmaksızın görülen 5 farklı manyetik grubun manyetik momentlerinin değişimi Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Manyetizasyon tiplerine bağlı olarak değişen manyetik moment dizilimleri

Diyamanyetizma	Paramanyetizma	Ferromanyetizma	Antiferromanyetizma	Ferrimanyetizma
				

2.3.1. Diyamanyetizma

Diyamanyetizma, tüm maddelerin temel bir özelliğidir. Diyamanyetik maddelerin net bir manyetik momentleri yoktur (tüm yörünge kabukları doludur ve eşleşmemiş elektronu yoktur). Bununla birlikte, dışarıdan uygulanan bir manyetik alana maruz kaldığında negatif bir mıknatıslanma oluşur ve bu nedenle duyarlılıkları (suseptibilite) negatif olur. Diyamanyetik bir katıya uygulanan dış manyetik alana (H) karşı mıknatıslanma (M) değerleri grafiğe dönüştürüldüğünde Şekil 2.4.(a)'da verilen görünüm elde edilir. Manyetik alan atomlardaki elektronların yörünge hareketini değiştirir ve çok zayıf bir şekilde manyetik momentler indüklenir. Komşu dipoller arasında etkileşim ve kalıcı manyetik momentler yoktur. Ayrıca bu malzemelerin manyetik duyarlılığı sıcaklıktan etkilenmez (Şekil 2.4.(b)). Altın, silikon, elmas, iyonik katılar ve moleküler katılar diyamanyetik malzemelerdir (Gupta and Gupta, 2015).

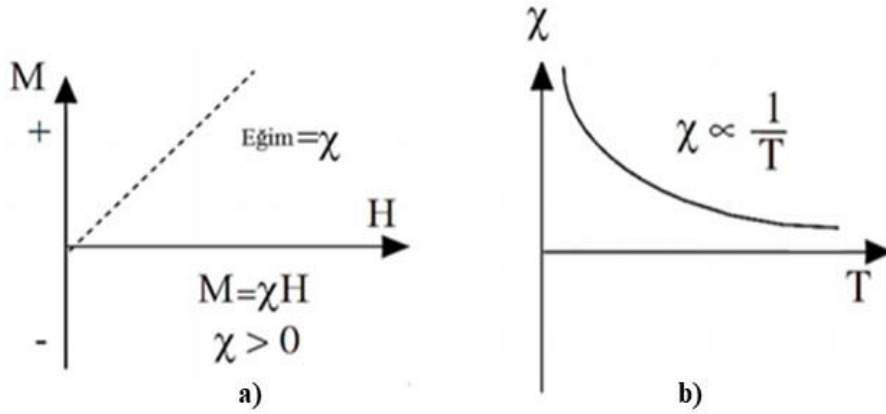


Şekil 2. 4. (a) Diyamanyetik malzemelerde manyetik duyarlılığın M ve H 'a bağlı olarak değişimi **(b)** Manyetik duyarlılığın sıcaklığa bağlı olarak değişimi (Bayrak, 2012)

2.3.2. Paramanyetizma

Paramanyetik maddeler diyamanyetik özellik gösteren maddelerden farklıdır. Çiftleşmemiş elektronlara sahip olmasından dolayı net manyetik momentleri vardır. Manyetik momentler belirli sıcaklıklarda rastgele yönelmiş halde bulunur ve bu eğilimlerinden dolayı malzemede oldukça küçük mıknatıslanmaya neden olurlar. Dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında, rastgele yönlenmiş manyetik momentler manyetik alan yönünde hizalanır. Bu durum net pozitif mıknatıslanma ve pozitif duyarlılığa neden olur. Uygulanan manyetik alan kaldırıldığında ise diyamanyetizmada olduğu gibi mıknatıslanma sıfırdır.

Normal sıcaklıklarda ve orta kuvvetteki dış manyetik alanlarda paramanyetik duyarlılık küçüktür (hala diyamanyetik davranıştan daha büyük). Sıcaklık çok düşük ($\ll 100$ K) veya manyetik alan çok yüksek olmadıkça paramanyetik duyarlılık uygulanan alandan bağımsızdır. Birçok demir içeren mineral oda sıcaklığında paramanyetiktir. Paramanyetik malzemeler, manyetik geçirgenliğin (μ) 1'den biraz büyük olduğu malzemelerdir (Creech, 2015).



Şekil 2. 5. (a) Paramanyetik malzemelerde manyetik duyarlılığın M ve H 'a bağlı olarak değişimi **(b)** Manyetik duyarlılığın sıcaklığa bağlı olarak değişimi (Bayrak, 2012)

2.3.3. Ferrromanyetizma

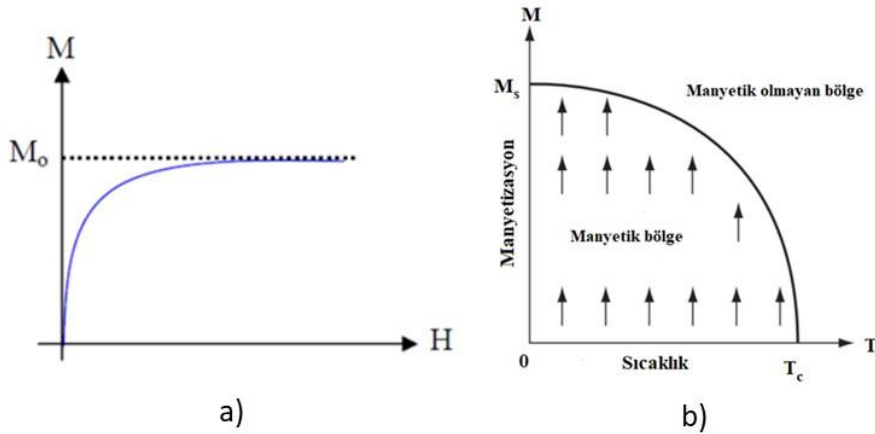
Ferromanyetizma; demir, kobalt, nikel, bazı alaşımlar veya bu elementlerden bir veya daha fazlasını içeren bileşiklerle ilişkili bir tür manyetizmadır. Ayrıca gadolinyum ve diğer birkaç nadir toprak elementinde de ortaya çıkar. Ferromanyetik malzemelerde atomik momentler çok güçlü etkileşimler gösterir. Bu etkileşimler elektronik değişim kuvvetleri tarafından üretilir ve atomik momentlerin paralel veya karşıt paralel hizalanması ile sonuçlanır. Değişim kuvveti, iki elektronlu spinlerin yönüne bağlı olup kuantum mekaniksel bir olaydır (Getzlaff, 2008).

Ferromanyetik malzemeler uygulanan manyetik alana güçlü bir şekilde tepki verirler. Manyetik alan kaldırıldığında dahi net bir mıknatıslanma gösterirler. Eşleşmemiş elektronları sayesinde net bir manyetik momente sahiptir. Sadece manyetik momentlerin etkisiyle mıknatıslanma özelliği göstermez. Bu malzemeler “domain” adı verilen bölgelere ayrılmıştır ve her bir bölge çok sayıda atomik momenti (10^{12} - 10^{18}) bir arada içerir (Creech, 2015).

Ferromanyetik malzemelerde atomik momentler net bir manyetik moment oluşturacak şekilde yönelirler. Dışarıdan uygulanan manyetik alanla birlikte manyetik momentler kademeli bir şekilde manyetik alan yönünde dönmeye başlar ve manyetik alanla aynı yönde bir mıknatıslanma oluşturur. Hizalanmış bölge sayısı ne kadar fazla olursa mıknatıslanmanın şiddeti de o kadar yüksek bir değer alır. Tüm bölgeler aynı şekilde manyetik alanla aynı yönde hizalandıklarında ise malzeme doyum değerine ulaşır. Manyetik momentlerin aynı şekilde hizalandığı ve maksimum mıknatıslanmaya ulaştığı bu noktaya **doyum mıknatıslanması (M_s)** adı verilir. Bu noktadan sonra mıknatıslanma şiddeti dış manyetik alanın değerinden etkilenmez.

Ferromanyetik maddelerin bir diğer özelliği dış manyetik alan kaldırıldığında bile malzeme mıknatıslanma özelliğine devam eder. Manyetik alan tamamen kaldırıldığında malzemedeki kalan bu mıknatıslanmaya **kalıcı mıknatıslanma (M_r)** adı verilir.

Doyum manyetizasyonu sıcaklığa bağlı olan bir özelliktir. Ferromanyetik malzemelerin kalıcı mıknatıslanma özelliğini kaybedip paramanyetik duruma geçtiği, **Curie sıcaklığı (T_c)** adı verilen kritik bir sıcaklık vardır. Bu kritik sıcaklık üzerinde termal enerji manyetik momentlerin rastgele yönelmelerine sebebiyet verdiği için ferromanyetik malzemeler yüksek sıcaklıklarda paramanyetik katılar gibi davranır. Ferromanyetik özelliğe sahip her madde için bu sıcaklık değişkenlik gösterir (Arslan, 2012).

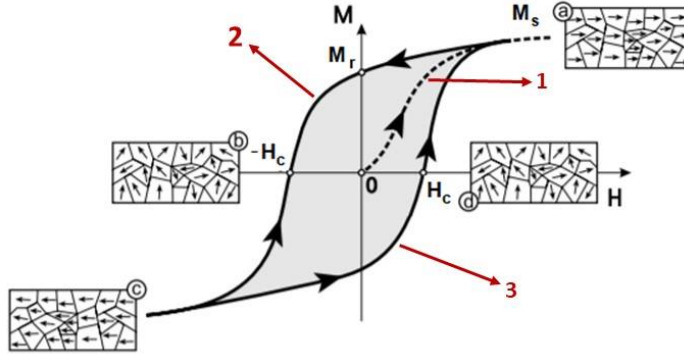


Şekil 2. 6. (a) Ferromanyetik malzemelerde görülen M-H ilişkisi **(b)** T_c sıcaklığının bir fonksiyonu olarak manyetik ve manyetik olmayan bölgelerin doyum mıknatıslanmasına bağlı değişimi (Gupta and Gupta, 2015) (Bayrak, 2012)

Doyum mıknatıslanması T_c 'de sıfır olur ve malzeme pratik olarak manyetik olmayan hale gelir. Paramanyetik ve ferromanyetik duyarlılık arasında büyük bir fark vardır. Ferromanyetik malzemelerin duyarlılıkları 1'den çok büyüktür ($\chi \gg 1$). T_c 'nin altındaki sıcaklıklarda malzeme ferromanyetikken T_c 'nin üzerinde paramanyetik davranış sergiler. Demir, nikel ve kobalt çok iyi ferromanyetik malzemelerdir. Gadolinyum bu özelliğe düşük sıcaklıklarda (290 K'ın altında) sahiptir. Ferromanyetizma bazı oksitlerde ve karbürlerde de belirgindir. Eropiyum oksit (EuO) buna bir örnektir (Gupta ve Gupta, 2015).

2.3.4. Manyetik histerezis

Bir malzemenin histerezis döngüsünü inceleyerek manyetik özelliklerini, manyetik malzemenin sert ya da yumuşak mıknatıslanmaya sahip olup olmadığını ve bu özellikler ile değerlendirildiğinde hangi alanlarda kullanılabileceğine dair birçok bilgi öğrenilebilir. Bir histerezis döngüsü, mıknatıslanma değeri ile mıknatıslanma kuvveti (uygulanan alan) arasındaki ilişkiyi gösterir. Genellikle M-H döngüsü olarak adlandırılır. Örnek bir histerezis döngüsü Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



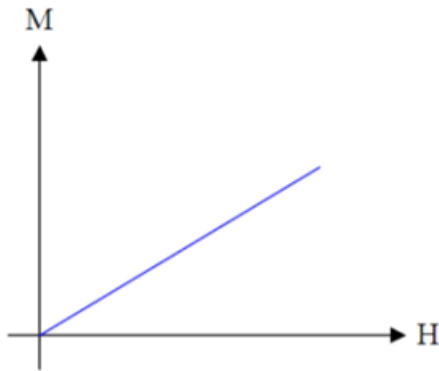
Şekil 2. 7. Manyetik histerisis döngüsü (Olabi ve Grunwald, 2008)

Döngü, bir ferromanyetik malzemenin mıknatıslanma kuvveti değiştirilirken manyetik akısının ölçülmesiyle üretilir. Ferromanyetik malzeme üzerine uygulanan dış manyetik alan 1 numaralı yönde uygulandığında maddeye ait manyetik momentlerin neredeyse tamamı hizalanır (a resmi) ve burada doyum manyetizasyonuna ulaşır. Dış manyetik alan 2 numaralı eğri yönünde sıfıra doğru yaklaştığında mıknatıslama kuvveti sıfır olmasına rağmen bazı manyetik momentlerin hizalı kaldığı ve bazılarının ise uygulanan alandan bağımsız olarak yönlendiği görülmektedir. Bundan dolayı malzemede bir miktar manyetik akının kaldığı görülebilir. Bu noktada kalıcı mıknatıslanma olarak ifade edilen değeri oluşturur. Dış manyetik alan 2 numaralı eğri yönünde uygulanmaya devam edilip gelindiğinde dışarıdan uygulanan manyetik alan sayesinde net mıknatıslanma değeri 0 olarak elde edilir ve hiçbir mıknatıs özelliği gözlenmez (b resmi). Buna eğri üzerindeki “zorlayıcı alan (koersivite, H_c)” denir. Koersivite, bir maddenin kalıcı mıknatıslanma değerini sıfır yapmak için gerekli olan manyetik kuvvettir. Mıknatıslanma kuvveti negatif yönde arttıkça malzeme tekrar manyetik olarak doymuş hale gelir ancak manyetik momentler zıt yönde hizalanmaya başlar. Mıknatıslanmayı sıfıra düşürmek için 3 numaralı eğri yönünde bir dış manyetik alan uygulanır (d resmi). Dış manyetik alan 3 numaralı eğri boyunca arttırılmaya devam ettirildiğinde, ilk başta gösterdiği yolu tekrar ederek doyum noktasına ulaşır. Böylelikle bir çevrimi tamamlayarak histerezis döngüsünü oluşturur (Olabi ve Grunwald, 2008).

2.3.5. Antiferromanyetizma

Elektron spinlerinin paralel hizalanma eğilimi kuantum mekaniksel değişim kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Etkileşen atomlar arasındaki mesafe az olduğunda, değişim kuvvetleri komşu atomların elektron spinlerinin antiparalel hizalanması için bir eğilim oluşturur. Sonuç olarak malzemede net manyetik moment yoktur. Katı haldeki bakır ve çinko gibi birinci geçiş metallerindeki atomların antiferromanyetik olarak bağlandığı söylenir. Mangan, demir ve kobalt oksitleri ile nikel ve mangan bileşikleri bu manyetik malzeme sınıfının örnekleridir.

Antiferromanyetik katılar, sıcaklığa bağlı olarak uygulanan manyetik alanda özel davranış sergiler. Katı, çok düşük sıcaklıklarda dış manyetik alana tepki göstermez, çünkü atomik mıknatısların karşıt sıralaması etkili bir şekilde korunur. Daha yüksek sıcaklıklarda ise bazı atomlar düzenli hallerinden kurtulur ve dış alanla hizalanır. Katıda üretilen bu hizalanma ve zayıf manyetizma Néel sıcaklığında zirveye ulaşır. “Neel sıcaklığı (T_N)” antiferromanyetik bir katının paramanyetik hale dönüştüğü kritik sıcaklıktır. Bu sıcaklığın üzerinde termal uyarım atomların manyetik alanla hizalanmasını aşamalı olarak önler. Böylece sıcaklık arttıkça katı içinde atomlarının hizalanmasıyla üretilen zayıf manyetizma sürekli olarak azalır (Getzlaff, 2008).



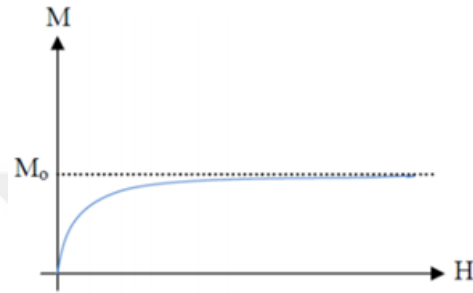
Şekil 2. 8. Antiferromanyetik davranış gösteren bir malzemenin M-H grafiği (Bayrak, 2012)

2.3.6. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetizma; tek tek atomlarla ilişkili olup manyetik alanların kendiliğinden, bazıları paralel veya aynı yönde (ferromanyetizmada olduğu gibi) ve bazılarının da genellikle karşıt yönlerde (veya ters yönde) eşleşmesiyle oluşan kalıcı manyetizma türüdür. Ferrimanyetik malzemelerin tekli kristallerinin manyetik davranışı paralel hizalamaya bağlanabilir. Mıknatıslanma değeri atomların antiparalel düzenlenmesinden dolayı demir gibi ferromanyetik malzemelere göre daha düşüktür. Manyetik momentlerinin farklı büyüklüklere sahip olması ve birbirlerine antiparalel şekilde dizilim göstermesi toplam net manyetik moment değerini azaltacağından ferromanyetik malzemelere göre daha düşük bir mıknatıslanma gösterir. Ferrimanyetizma esas olarak ferrit olarak bilinen manyetik oksitlerde görülür. MÖ 6. yüzyıla kadar erken kaydedilen lodestones tarafından sergilenen doğal manyetizma, ferrit, mineral manyetit, negatif oksijen iyonları O^{2-} 'nın pozitif demir iyonları olan

(Fe^{2+}) ve (Fe^{3+})'e bağlanması ile sağlanır. Kimyasal olarak Fe_3O_4 olarak formüle edilmiş manyetit kristallerinde her dört oksijen iyonu için iki demir (III) iyonu ve bir demir (II) iyonu vardır. Demir (III) iyonları, dış manyetik alan oluşturmadan zıt yönlerde eşleştirilirken, demir (II) iyonlarının hepsi aynı yönde hizalanır ve dış manyetizmayı oluşturur (Getzlaff, 2008).

Ferrimanyetik davranıştaki kendiliğinden hizalanma, her ferrimanyetik malzemenin özelliği olan Curie noktası adı verilen bir sıcaklığın üzerinde tamamen bozulur. Malzemenin sıcaklığı Curie noktasının altına getirildiğinde, ferrimanyetizma yeniden canlanır.

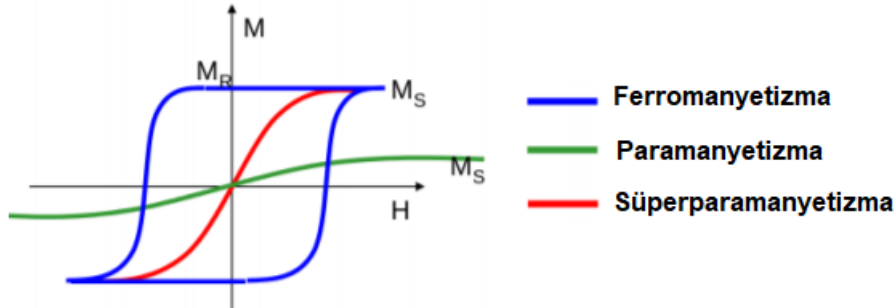


Şekil 2. 9. Ferrimanyetik davranış gösteren bir malzemenin M-H grafiği (Bayrak, 2012)

2.3.7. Süperparamanyetizma

Süperparamanyetizma, ferromanyetik veya ferrimanyetik nanoparçacıklar tarafından sergilenen bir tür manyetizmadır. Yüz nanometreden daha küçük boyutlardaki nanoparçacıklar tek alanlı parçacıklardır, bu da nanoparçacıkların mıknatıslanmasının her bir bileşen atomunun manyetik momentlerini toplayarak dev bir manyetik moment olarak düşünmemizi sağlar. Bu yaklaşıma “makro-spin yaklaşımı” denir. Nanoparçacıklar yeterince küçük olduğunda, tane hacmiyle orantılı olan mıknatıslanmanın tersine çevrilmesi için gerekli enerji termal enerjiye kıyasla nispeten düşüktür. Yeterli termal enerji ile mıknatıslanmaları kısa sürede rastgele yönde dönebilir ve bu dönüş arasındaki süreye “Neel gevşeme süresi (τ_N)” denir. Süperparamanyetik durum, harici manyetik alan uygulanmadığında ve nanoparçacıkların mıknatıslanması için ölçüm süresinin Neel gevşeme süresinden daha büyük olduğu anda nanoparçacıkların ortalama mıknatıslanmasının nasıl sıfıra eşitlendiğini ifade eder. Harici bir manyetik alan uygulandığında, nanoparçacıklar paramanyetikler gibi manyetize edilir ancak çok daha büyük bir hassasiyete sahiptir. Süperparamanyetizmayı gözlemlemede bir diğer faktör ölçüm süresi τ_m 'dir. Ölçüm süresi Neel gevşeme süresinden ($\tau_m \ll \tau_N$) çok daha az olduğunda ölçülen mıknatıslanmanın ölçümün başlangıcında sadece anlık mıknatıslanma olduğu engellenmiş bir durum oluşur, çünkü yön değişimi yoktur. Bu durumda, nanomalzemeler normal bir paramanyetik gibi davranır ancak çok daha yüksek bir duyarlılığa sahiptir. Ölçüm süresi Neel gevşeme süresinden çok daha büyük olduğunda ($\tau_m \gg \tau_N$) mıknatıslanmadaki dalgalanmalar nedeniyle net momentin sıfır olduğu süperparamanyetik duruma yol açar (Anonymous, 2) (Benz, 2012).

Şekil 2.10'da Ferromanyetik, paramanyetik ve süperparamanyetik malzemelerin uygulanan dış manyetik alana karşı göstermiş oldukları farklı histerisis eğrileri görülmektedir.



Şekil 2. 10. Ferromanyetik, paramanyetik ve süperparamanyetik malzemelerin bir arada bulunduğu M-H eğrileri (Arslan, 2012)

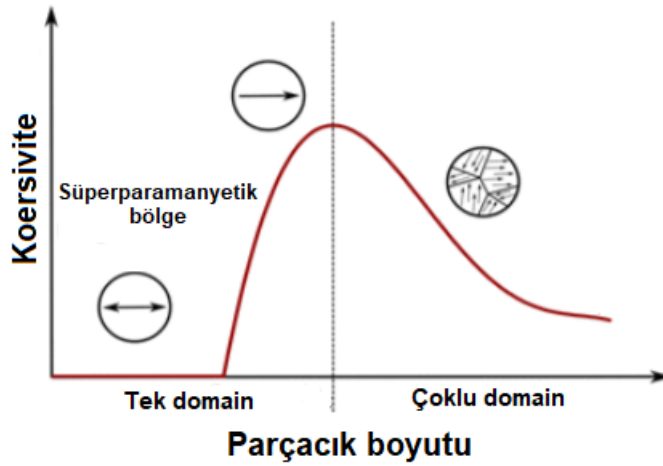
Ferromanyetik parçacıkların boyutu arttığında manyetik moment artar bu da mıknatıslanmayı artırır ve mıknatıslanmanın doygunluğuna veya maksimum değerine daha hızlı ulaşmasını sağlar. Ferrimanyetik ve ferromanyetik malzemelerde dış manyetik alan kaldırılrsa da malzeme mıknatıslanma gösterir. Bu yüzden doyum manyetizasyon değerleri yüksektir. Süperparamanyetik malzemelerde ise spinlerin aynı yönde hizalanıp doyum manyetizasyonuna ulaşabilmesi için uygulanan dış manyetik alanın çok yüksek olması gerekir.

Süperparamanyetik malzemelerinin bir diğer özelliği ise koersivite değerinin sıfır (Şekil 2.12) olmasıdır. Yani mıknatıslanmayı sıfır yapmak için dışarıdan uygulanan herhangi bir demanyetizasyon işlemine gerek yoktur. Malzeme üzerine uygulanan manyetik alan kaldırıldığında paramanyetik malzemelerde olduğu gibi spinler serbest haldeki düzenlenmelerine geri dönerler. Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerde ise dış manyetik alan kaldırılrsa dahi malzeme üzerinde kalıcı net bir manyetizma görülür ve spinlerin bazıları eski hallerine dönmeden kalır. Nanoparçacıklar süperparamanyetizma için gereken kritik boyutlara ulaştığında eğri ferromanyetik davranışındaki gibi sigmoidal şeklini korur, ancak histerisiz döngüsünde bahsedilen çevrimi kaybeder.

Süperparamanyetik malzemeleri paramanyetik malzemelerden farklı kılan bir diğer özellik ise doyum manyetizasyon değerinin olmasıdır. Herhangi bir ferrimanyetik veya ferromanyetik malzemenin manyetizasyonu mutlak sıcaklık (0 K)'ta en yüksek değerindeyken T_c 'nin üzerinde manyetik alınganlıklarında azalma meydana gelir. T_c sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda termal enerji manyetik momentlerin sahip olduğu enerjiden daha yüksek olmasından dolayı manyetik momentler düzensizleşir ve kalıcı mıknatıslanmanın 0 olduğu paramanyetik duruma geçer. Süperparamanyetik malzemeler ise Curie sıcaklığının altında paramanyetik davranış sergilemektedir (Hasırcı, 2019)

2.3.7. Nanoparçacıkların manyetizması

Manyetik nanoparçacıklar uygulanan manyetik alana tepki gösterirler. Parçacığın boyutu azaldıkça, yüzey alanının parçacığın hacmine oranı artar. Nanoparçacıklar için bu oran önemli ölçüde büyür ve atomların büyük bir kısmının parçacığın çekirdeğindeki kısımlara kıyasla yüzeyde kalmasına neden olur. Örneğin, 1 μm çapında bir parçacık için atomlarının yaklaşık %0.15'i yüzeyde bulunurken, 6 nm çapında bir parçacık için atomlarının yaklaşık %20'si yüzeydedir. NP'lerin boyutu azaldıkça yüzey atomlarının yığın olanlara göre fraksiyonu artar. Geniş yüzey/hacim oranına sahip nanoparçacıklar yığın (bulk) halindeki haline kıyasla yeni fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler gösterir (Issa vd. 2013).



Şekil 2. 11. Parçacık büyüklüğünün koersiviteye etkisi (Anonymous, 1)

Ferro ve ferrimanyetik malzemelerin diğerlerinden daha kolay mıknatıslanması belirli kristalografik yönlerle ilişkilidir. Bu yönler, mıknatıslanmanın kolay eksenleri olarak adlandırılır ve manyetik anizotropi olarak tanımlanır. Nanoyapılı manyetik malzemeler, sonlu boyut ve yüzey etkilerinden güçlü bir şekilde etkilenen çok çeşitli olağandışı manyetik özellikler gösterir. Bu etkilerin çoğu malzemenin anizotropisinden etkilenir. Boyutun azalması nedeniyle, şekil ve yüzey anizotropisinin etkisi artar ve malzemenin fiziksel özellikleri etkilenir. Parçacık boyutu küçüldükçe, malzeme iç enerjisini minimum seviyede tutabilmek için sahip olduğu manyetik bölgelerde bir büyümeye sebep olur ve birim hacimdeki bölge sayısı azalır. Manyetik bölgelerin büyümesine bağlı olarak belirli bir kritik boyuta geldikten sonra aradaki bölge duvarının oluşmasını sağlayamaz ve malzeme yeni düzenlenmiş hali ile tek bir bölgeden oluşur. Bu kritik boyut da malzemenin anizotropisine güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu boyutta, mıknatısın manyetik bölge oluşturması enerjisel anlamda elverişsizdir. Parçacık boyutunun daha da küçülmesi ile zorlayıcı alan büyük ölçüde azalır ve süperparamanyetik durumda sıfıra ulaşır. Tek bölgeden oluşan nanoparçacıklar, tek eksenli anizotropi sergiledikleri varsayılarak tanımlanır, çünkü parçacıklar çok küçüktür ve tüm spinler paralel hizalanır (Anonymous, 1).

2.4. Mangan Oksitlerin Manyetik Davranışı

Mn_3O_4 'ün manyetik yapısı ilk olarak Jensen ve Niel tarafından nötron kırınımı ile algılanmıştır. Hausmanit bileşiğinin manyetik yapısı farklı sıcaklıklarda değişen kristal yapısı ile ilişkilendirilir. 1443K'nin altında, Mn_3O_4 tetragonal olarak bozulmuş spinel yapısına sahipken 1443K'nin üzerinde kübik spinel bir yapıdadır. İyonik yapısı $Mn^{2+}[Mn^{3+}] O_4$ 'tür, Mn^{2+} iyonları tetrahedral, Mn^{3+} ise oktahedral bölgelerde bulunur. Hausmanit, oda sıcaklığında paramanyetik davranış göstermektedir. Sıcaklık ~ 42 K'e düşürüldüğünde, manyetik yapı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişir. 41-43 K Neel sıcaklığının altında ise ferrimanyetik özellik gösterir (Srinivasan ve Seehra, 1983)(Gopalakrishnan, 2005).

Bir diğer mangan oksit formu olan bixsibit iki yapısal izomer vardır. Biri, mineral bixsibit olarak bilinen α - Mn_2O_3 'tür, diğeri ise α - Mn_2O_3 'ten termal olarak daha az kararlı olan γ - Mn_2O_3 'tür. γ - Mn_2O_3 , doğal olarak oluşmaz, bu yüzden ~ 90 K'de antiferromanyetik bir malzeme olarak bilinen α - Mn_2O_3 'ten daha farklı bir yapısı vardır. γ - Mn_2O_3 , havada 600-800°C'ye kadar ısıtıldığında α - Mn_2O_3 olarak değişir. γ - Mn_2O_3 kristal yapısı Mn_3O_4 'ün spinel yapısına benzer şekilde görülür. Kim vd. yaptığı çalışmada, ilk kez, γ - Mn_2O_3 nanoparçacıklarının manyetik özellikleri 39 K'nin altında ferrimanyetik olduğunu göstermişlerdir (Kim, 2005).

MnO nanoparçacıkları yığın (bulk) halinde antiferromanyetik olmasına rağmen, bloke edici sıcaklığın (T_B : sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) eğrilerinin birleşim noktasına karşılık gelen sıcaklık) altında ferrimanyetik olduğu saptanmıştır. Bu davranışın, hem boyut hem de yüzey etkilerinden kaynaklanabileceği ifade edilmektedir (Kim, 2005).

5-10 nm çapına sahip MnO nanoparçacıklarının düşük sıcaklıklarda zayıf ferromanyetik davranış sergilerken, yığın (bulk) durumundaki MnO'nun T_N : 125 K 'de antiferromanyetik davranış gösterdiği bulunmuştur. 11 nm, 17 nm ve 22 nm boyutuna sahip üç farklı MnO örneğinin 100 Oe'deki ZFC ölçümleri alındığında, bloke etme sıcaklıkları sırasıyla T_B : 25K, 18K ve 10K olarak kaydedilmiştir. Bu sonuç, bloke edici sıcaklığın parçacık boyutuyla ters orantılı olduğunun göstergesidir. Sonuç olarak, daha büyük boyuta sahip nanoparçacıklardan daha yüksek T_B ve mıknatıslanma değerleri ortaya çıkarmasının muhtemel olduğu anlaşılmaktadır (Seo vd. 2004).

Pirolusit, mangan nodüllerinin bir bileşeni olarak doğada bulunan tetragonal kristal yapıya sahip çeşitli polifomlarının yanı sıra diğer dioksit yapıları gibi rutil formunda kristallenen mangan (IV) oksittir (Yahia, 2013).

Parida ve ark. çeşitli mangan dioksit formlarını tanımlayıp karakterize etmiş ve paramanyetik duyarlılıklarını 27 °C'de sırasıyla $\delta > \alpha > \gamma > \beta$ - MnO_2 olarak literatüre kazandırmışlardır.

α - MnO_2 'nin manyetik davranışı, Mn-O-Mn bağlarının simetrik doğası nedeniyle antiferromanyetiktir. Ancak, hidrotermal yöntemle sentezlenen α - MnO_2 nanotellerinin çok düşük sıcaklıkta, ferromanyetik benzeri davranış gösterdiği keşfedilmiştir (Zhao vd. 2012). Burada, Mn^{3+} ve Mn^{4+} iyonlarının karışık etkisinin ferromanyetizmaya katkıda bulunduğu yaklaşımı geliştirilmiştir. β - MnO_2 nanotellerinin manyetik özellikleri ise

Kumar ve ark. tarafından oda sıcaklığında çalışılmış olup, nano ölçekli malzemelerdeki manyetik bölgelerin yığın hallerine göre daha az olabileceği gösterilmiştir. Wang ve ark., çeşitli MnO_2 nanoyapılarının (α , β , δ ve ϵ - MnO_2) farklı Curie sıcaklıklarında ferromanyetik benzeri bir geçiş gösterebileceğini bulmuştur. Bu sonuçlara dayanarak, mangan dioksitlerin manyetik özelliklerinin parçacık büyüklüğü ve malzeme morfolojisinden büyük ölçüde etkilendiği ifade edilmektedir (Zhou vd. 2018).

2.5. Mangan Oksitlerin Kullanım Alanları

Mangan oksit nanomalzemeleri (MON) ve türevleri, değiştirilebilir yapı ve morfolojileri ile benzersiz fiziksel/kimyasal özellikleri nedeniyle birçok alanda ilgi çekmektedir. MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 dahil olmak üzere farklı oksidasyon basamağına sahip mangan oksitler atık su arıtma, kataliz, sensörler, süper kapasitörler, alkalın ve şarj edilebilir piller için kullanımı yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Özellikle MnO ve MnO_2 nanomalzemeleri; yüksek teorik kapasiteleri, düşük maliyetleri, düşük akım yoğunlukları ve çok iyi elektrokimyasal aktiviteye sahip olmaları nedeniyle lityum-iyon pillerinde anot malzeme olarak kullanılmaktadır. MnO_2 bileşiği 1250 F.g^{-1} teorik kapasiteye ve 10^{-7} – $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ değerinde düşük bir iletkenliğe sahiptir (Liu vd. 2013). Birkaç kararlı mangan oksit arasında olan MnO_2 , farklı polimorf yapılara sahip olması ve katalitik aktivitesi sebebiyle genellikle biyosensörleri oluşturmak için kullanılmaktadır. Bu biyosensörler dört tipte sınıflandırılır: floresans biyosensörleri, kolorimetrik biyosensörler, elektrokimyasal biyosensörler ve diğerleri. En yaygın biyosensör olan floresan biyosensörü, floresan ışımaya temeline dayanmaktadır. MnO_2 nanomalzemeleri, tüm görünür ışık aralığında güçlü optik absorpsiyonları nedeniyle floresan biyosensörlerinde floresan söndürücüler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu nedenle, MnO_2 veya MnO_2 bazlı nanomalzemeler Mn^{2+} iyonlarına indirgendiğinde, indirgeyici maddelerin konsantrasyonuna bağlı olarak bu alanda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu prensibe dayanarak, floresan biyosensörleri için çeşitli MnO_2 veya MnO_2 bazlı nanomalzemeler tasarlanmıştır (Ding vd. 2020).

Nanomalzemelerin fazları, boyutları ve morfolojik özelliklerinin uygulamalar üzerinde büyük etkisi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle birçok araştırmacı tarafından nanomalzemelerin faz, şekil ve boyut kontrolleri farklı sentez yöntemleri ile geliştirilmesi için pek çok çalışma yapılmıştır. Örneğin, Liu ve arkadaşları deniz kestanesi şekilli α - MnO_2 'yi sentezlemek için hidrotermal yöntem kullanılmış ve Poli (3,4 etilen dioksitiyofen) ile zenginleştirilmiş yüksek şarj-deşarj ve yüksek özgül kapasitans özelliğini koruyabilen MnO_2 nanotellerini geliştirmişlerdir (Liu vd. 2010) (Liu vd. 2013).

1999'un başlarında Alivisatos ve arkadaşları, ilk kez termal parçalama yöntemini kullanarak monodispers ve kolloidal olarak kararlı Mn_3O_4 nanoparçacıklarını sentezlemişlerdir. Böylelikle biyomedikal sistemler için farklı bir yöntemle sentezlenen yeni nesil mangan oksit NP'nin literatüre kazandırılmıştır. Termal parçalama yönteminin MON'lar üzerinde yaygın olarak kullanımına başlanması ile birlikte 2007 yılında Hyeon vd, canlı organizmalardaki MR görüntülemesi için termal parçalama yöntemi ile MnO NP'lerini tasarlamışlardır. Nanoteknoloji ve onkolojinin hızla gelişmesiyle, mangan oksitler tümör hücrelerini belirlemede biyomalzeme olarak kullanılmış ve biyolojik sistemler için tercih edilen nanomalzemeler arasına girmiştir.

Bunun dışında, fototermal (FT) görüntüleme, fotoakustik (PA) görüntüleme ve ultrasonik görüntüleme gibi teknikler içinde mangan oksit bileşiklerine olan ilgi artmıştır. MON'ların biyobozunur özelliği sayesinde ise kemoterapi, gen terapisi ve benzeri alanlarda kullanımının önü açılmıştır. Bunun yanı sıra bu oksit yapıların mükemmel FT reaktifi olduğuda görülmüştür. Bazı araştırmalar sonucunda ise MnO_2 'nin glikoz oksidaz (GOx) benzeri aktiviteyi sağladığını ve doğrudan açlık tedavisi için umut verici olduğunu belirtmişlerdir (Ding vd. 2020).

Görüntüleme tekniklerinde birbirlerinin avantajlarını tamamlamak adına iki veya daha fazla görüntüleme yönteminin bir araya getirilmesi son zamanlarda önemli hale gelmiştir. Örneğin, MRG mükemmel uzaysal çözünürlüğe sahip olmasına rağmen manyetik alana karşı duyarlılıkları düşüktür. Floresans Görüntüleme (FG) çok hassastır ancak penetrasyon derinliği yeterli değildir. MRG ve FG'nin bir nanoplatform içinde entegrasyonu ile bu sistemlerin daha verimli hale getirilebileceği görülmüştür (Ding vd. 2020). Buna örnek olarak bir floresan boya ve folik asit (FA) ile konjuge edilmiş $Mn_3O_4@SiO_2$ NP'leri kanser hücrelerini hedeflemek adına MR ve Floresans görüntülemesi için tasarlanmıştır. MON'lerin tümör hücrelerine yanıt veren özelliklerine dayanarak, MRG dışında, bu hücrelerle aktive edilen multimodal görüntüleme yöntemlerinin de dahil olduğu bir sistem geliştirilebilmektedir (Yang vd. 2010).

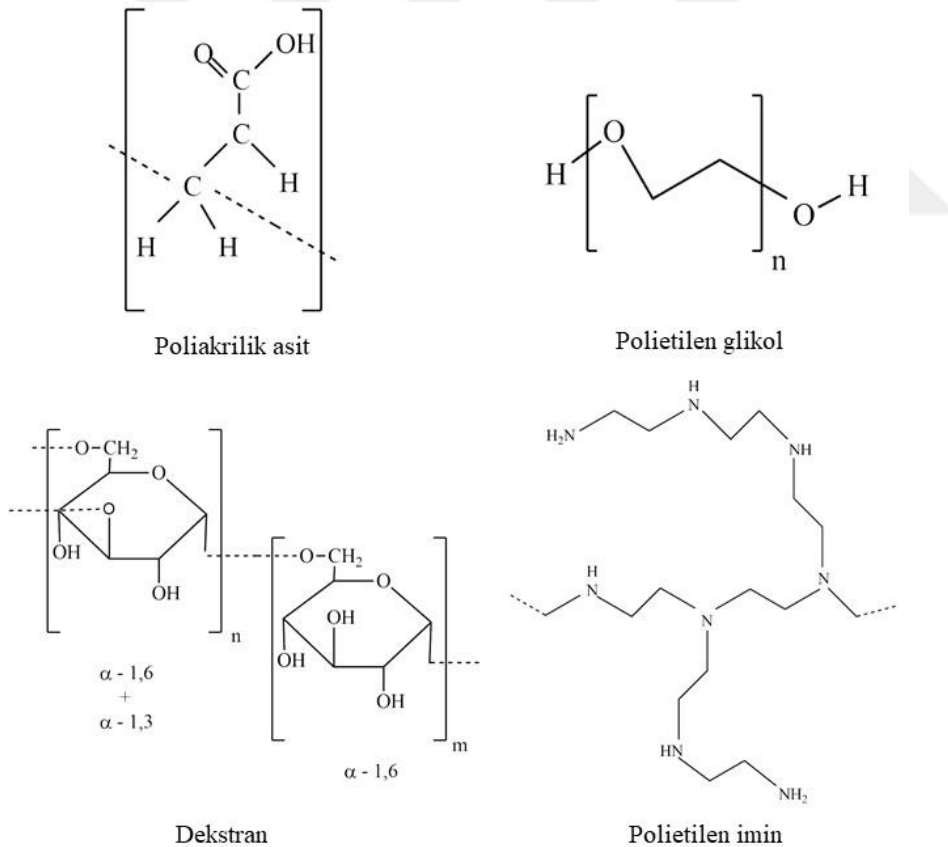
MON bazlı nanomalzemeler sadece çeşitli teşhis uygulamaları için değil aynı zamanda dikkate değer terapötik ajanlar olarakta kullanılmaktadır ve bu nedenle fotodinamik tedavi (PDT), fototermal tedavi (PTT), sonodinamik tedavi (SDT), kemodinamik tedavi (CDT), radyoterapi (RT), manyetik hipertermi, kemoterapi, gen terapisi, açlık tedavisi, immünoterapi ve çeşitli alanlarda da üstün özelliklerini göstermektedir. MON'ler, paramanyetik özellikleri sayesinde önemli MR ajanları olarak gittikçe daha fazla ilgi görmektedir. Son yıllarda, MON'ler hakkında PT gibi daha fazla görüntüleme alanında kullanılabileceğide görülmüştür. Buna ek olarak, MON bazlı kompozit nanomalzemeler tek foton emisyonlu bilgisayarlı tomografi (SPECT) görüntüleme, floresan gibi multimodal görüntüleme tekniklerinde de çeşitli algılama ve tespitler için sensör olarak işlev görebildiği kanıtlanmıştır (Ding vd. 2020).

Biyomedikal alandaki kapsamlı uygulamaları olmasına rağmen MON'lara (MnO_2 , MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_x) dayalı nanoplatformlar ve bu formların sentezi, özellikleri, yüzey modifikasyonu ve teranostik özellikleri dahil olmak üzere halen geliştirilmeye devam edilmektedir (Ding vd. 2020).

2.6. Mangan Oksit Nanoparçacıklarının Biyomedikal Uygulamalarda Kullanımı İçin Gerekli Kriterler

Manyetik NP'lerin biyomedikal uygulamalar için uygun şekilde işlevselleştirilmesi sadece manyetik özellikleriyle (manyetik doyumluk ve Curie sıcaklığı) değil aynı zamanda kolloidal kararlılık, toksisite, biyoyumluluk gibi biyofiziksel özellikleriyle de yönetilir. Manyetik nanoparçacıklar büyük yüzey/hacim oranına sahip olmalarından dolayı yüksek yüzey enerjisine sahiptirler. Sahip oldukları yüksek yüzey enerjisini en aza indirmek için agregasyon eğilimi gösterirler. Herhangi bir malzeme ile yüzeyi kaplanmamış metal oksit nanoparçacıkları yüksek kimyasal aktiviteye sahip olmaları ve havada kolaylıkla oksitlenmeleri sebebiyle genellikle iyi manyetik özellik ve dispersiyon gösteremezler. Bu nedenle, manyetik nanoparçacıkların

stabilitesini korumak için yüzeylerinin uygun bileşikler ile kaplanması oldukça önemlidir (Wu vd. 2008). MNP'lerin üzerindeki yüzey kaplamaları sadece kolloidal stabilite sağlamakla kalmaz, aynı zamanda biyouyumluluğu artırır, parçacıkları oksidasyona karşı korur, hidrofilikliğı artırır, ligand bağlanmasını kolaylaştırdığı gibi spesifik olmayan etkileşimleri en aza indigeme özelliği gösterir (Linh vd. 2018). Ayrıca, biyolojik olarak aktif moleküller ile daha fazla etkileşim gösterebilmesi için amin, tiol ve benzeri gruplarla yüzeyde bazı fonksiyonelleştirmeler kolay hale getirilebilir (Ding vd. 2020). Hem in-vitro hem in-vivo uygulamalar için bu grupların kullanımı büyük ölçüde önemlidir. İn-vitro uygulamalardaki sınırlamalar in-vivo durumda olduğu gibi sınırlı değildir. İn-vivo uygulamalar için, manyetik yapıların toksisiteyi önlemek, kanın pıhtılaşma riskini azaltmak ve nanoparçacık birikmesini önlemek için sentez sırasında veya sonrasında biyouyumlu bir polimerle kaplanması gerekir (Cardoso vd. 2018). Ek olarak, pH-7'de suya dayanıklı ve fizyolojik yapıya yakın tuzluluk değerlerine sahip manyetik NP'ler gerekir. MNP'lerin yüzeylerini modifiye etmek için çeşitli polisakkaritler (agaroz, aljinat, karragenan, kitosan, dekstran, heparin, pullulan, hiyalüronik asit, nişasta vb.), polimerler (polietilen glikol, poliakrilik asit, polietilenimin, polivinil alkol, polietilen oksit vb.), yağ asitleri (amino asit, sitrik asit, oleik asit, laurik asit, stearik asit vb.) kullanılmaktadır (Gupta ve Gupta, 2005; Mamani vd. 2013; Canfarotta ve Piletsky, 2014).



Şekil 2. 12. Nanoparçacıkların yüzeyini kaplamada kullanılan biyouyumlu özelliğe sahip bazı polimerlerin yapısı

Dekstran, laktik asit bakterileri tarafından sükrozdan sentezlenen doğal bir biyopolimerdir (Dias vd. 2011). Yüksek biyoyumluğa ve biyobozunurluğa sahip olmasının yanı sıra sitotoksik etki göstermemesi ve immünojenik olmaması nedeniyle eczacılıktan zirai teknolojiye kadar çok çeşitli uygulamalarda kullanım alanı bulmuştur (Kothari vd. 2015; Belanova vd. 2018). Yapısında yer alan hidroksil grupları sayesinde hidrofilik özellik gösteren dekstran, esas olarak yapıya sağlamlık veren α -1,6-glikopiranosidik bağlarından ve dallanmadan sorumlu α -1,2, α -1,3 ve α -1,4 bağlarından oluşmaktadır (Das vd. 2014; Ghimici ve Nichifor, 2018; Hauser vd. 2015).

Poli-etilen glikol (PEG), hidrofilik bir molekül olduğu gibi düşük bir toksisiteye sahiptir. Su, metanol, etanol, asetonitril, benzen ve diklorometan içinde çözünür ve hidrofobik moleküllere bağlanır. PEG polimerleri farklı moleküler ağırlıklarına bağlı olarak farklı erime noktasına sahiptir. Farklı uygulamalardaki kullanımında zincir uzunluğu etkisi önemli bir parametredir. Zincir uzunluğuna bağlı olarak farklı fiziksel özelliklere (viskozite gibi) sahip olsa da kimyasal özellikleri neredeyse aynıdır. Düşük moleküler ağırlıklı PEG'ler monodispers yapılı moleküller elde etmeye olanak sağlar (French vd. 2009), (Wingera vd. 2009).

Poliakrilik asit (PAA), zayıf bir anyonik polielektrolit olarak bilinir. Suda çözünür bir polimerdir. Sahip olduğu serbest karboksil grupları sayesinde demir oksitlerle etkileşime girerek koordinasyon bileşikleri oluşturabilir. Bu açıdan bakıldığında, PAA biyomedikal uygulamalar için oldukça ilgi çekicidir (Xu vd. 2013; Sanchez vd. 2018).

Polietilenimin (PEI) sentetik ve suda çözünür bir polimerdir. Dallanmış zincirlerinde amin grupları yer alır. Polikasyonik yapıda olan PEI toksik değildir. Mükemmel transfeksiyon etkinliğinin yanı sıra kendiliğinden DNA ve RNA ile kararlı kompleksler oluşturma kabiliyeti nedeniyle gen tedavisi alanında araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedir (Xie vd. 2013; Wu vd. 2017).

Biyomedikal uygulamalardan önce nanomalzemelerin toksisite analizinin yapılması çok önemlidir. İlk olarak, hücrelerin çeşitli konsantrasyonlarda çeşitli örneklerle inkübe edildiği ve daha sonra hücrelerin yaşayabilirliğinin ölçüldüğü sitotoksikite testleri yapılmalıdır (Dong vd. 2019). Mangan oksitlerin potansiyel toksisitesini daha fazla analiz etmek için vücut ağırlığı, serum biyokimyasal analizleri ve doku biyodistrüksiyonu gibi uzun süreli bir güvenlik değerlendirmesi ve patolojik analiz yapılmalıdır.

Farklı değerlik durumlarına sahip mangan oksitler; kararlılık, manyetizma, toksisite ve benzeri gibi farklı özellikler gösterir. Mangan oksitlerin içindeki üç yaygın mangan iyonu arasında Mn^{2+} iyonları Mn^{3+} ve Mn^{4+} iyonlarına kıyasla 3d kabuğundaki yarı dolu elektronları nedeniyle en iyi stabiliteyi gösterir. Yani, Mn^{3+} iyonları ve Mn^{4+} iyonları GSH (glutatyon) gibi hücre içi indirgeyici maddelerle reaksiyona girebilen özelliğe sahiptir. Ek olarak, farklı değerlikteki mangan oksitler farklı manyetizma gösterir ve mangan oksitlerin değerlik durumları MRG için çok önemlidir. Mangan iyonlarının düşük değerliliği yani daha fazla eşleştirilmemiş elektronları nedeniyle MRG'de daha iyi "r1 gevşeme" gösterir. Böylece, Mn^{2+} iyonları (beş eşleştirilmemiş elektron) en güçlü r1 gevşemesini, ardından Mn^{3+} ve Mn^{4+} iyonlarını (üç eşleşmemiş elektron) iyi sonuç vermektedir. Ayrıca, mangan iyonlarının farklı değerlerinin tutarsız

toksosite sergilediğini belirtmek gerekir. Örneğin, Mn^{2+} iyonlarıyla karşılaştırıldığında, aynı mangan oksit grubunda olan MnO_2 'nin (Mn^{4+} iyonları) GSH tükenmesine bağlı olarak daha yüksek kanser hücrelerini tespit ettiği kanıtlanmıştır. Kısacası, biyomedikal uygulamalar için, manganın değerlik durumları çok önemlidir (Ding vd. 2020).

Polimer ve silika kaplamanın yanı sıra bazı biyomolekül kaplamasının uygulanabilir ve verimli olduğu kanıtlanmıştır. Çünkü bu endojen maddeler yüksek biyoyumluluğa sahiptir. Zhang ve arkadaşları, MnO_2 yüzeyine kaplamış oldukları (Sığır serum albümin) BSA ile sterik etkiyi ortadan kaldırdıklarını ve elektrostatik kuvvet yoluyla aglomerasyonu etkili bir şekilde önleyebildiklerini göstermişlerdir. Wei ve diğerleri, suda çözünür zwitteriyonik dopamin sülfonat (ZDS) ligandının NP'lere güçlü bağlanma afinitesi sayesinde hidrofobik MnO 'nun başarılı bir şekilde suda dağılabilir olduğunu göstermiştir (Ding vd. 2020).

2.7. Nanoparçacık sentez yöntemleri

Manyetik nanoparçacıkların sentezinde kullanılan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. MNP'lerin kullanılacak sisteme uyumlu olması için pek çok parametrenin dikkate alınması gerekir. Genellikle boyut dağılımı, kolloidal kararlılık, monodispers parçacık eldesi ve morfolojik değişimler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu kısımda ıslak kimya metodlarından olan ve yaygın olarak kullanılan hidrotermal, birlikte çöktürme, mikroemülsiyon ve termal bozunma yöntemleri ele alınacaktır.

Çizelge 2.3. Yaygın olarak kullanılan nanoparçacık sentez yöntemlerinin avantajı ve dezavantajları

YÖNTEM	PARAMETRELER	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Hidrotermal	• Basınç • Sıcaklık • Reaksiyon süresi • Öncül malzemenin konsantrasyonu ve türü	• İstenilen morfolojide ürün eldesi • Çevre dostu • Çok iyi kristalit eldesi	• Pahalı bir sistem • Polidispers parçacık eldesi • Güvenlik sorunları
Birlikte çöktürme	• Katyonların konsantrasyonu • pH • İyonik güç • Sıcaklık	• Basit • Ucuz • Çevre dostu • Polar çözeltilerde iyi dağılmış parçacıklar	• Yüksek polidispersite • Düşük kristalite • Suyun kaynama noktası ile sınırlı
Mikroemülsiyon	• pH • Su ve yüzey aktif madde oranı • Sıcaklık • Organik çözücü	• İyi dağılım gösterme • Dar boyut dağılımı • Üniorm özellikte nanoparçacıklar	• Yüzey aktif maddenin ortamdan uzaklaştırılması zor
Termal Bozunma	• Yüksek sıcaklık • Organik çözücü • Zaman • İnert atmosfer	• Çok küçük boyutlarda parçacık eldesi • Monodispers parçacıklar	• Organik çözücünün uzaklaştırılması zor

2.7.1. Birlikte çöktürme Yöntemi

Nanoparçacık sentez yöntemlerinden en eskisi ve yaygın olarak kullanılan birlikte çöktürme yöntemidir (Sandeep Kumar, 2013). Birlikte çöktürme yöntemi, istenilen yapının sentezi için gerekli çıkış maddesinin (metal tuzlarının) inert atmosfer altında, oda sıcaklığı veya yüksek sıcaklıklarda baz ilavesiyle çöktürülmesine dayanan bir metottur. Nanoparçacığın boyutu, şekli ve bileşimi kullanılan çıkış maddesinin türü ve oranına, reaksiyon sıcaklığına, hidroliz hızına, ortam pH'ına ve karıştırma hızına bağlı olarak değişir. Yöntemin uygulanabilirliğinin kolay olması, zararlı madde ve prosedürlere daha az ihtiyaç duyulması nedeniyle biyomedikal uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir (Indira ve Lakshmi, 2010). Birlikte çöktürme yönteminde nanoparçacıkların çabuk polidispers olma eğiliminde olmaları bu yöntemin dezavantajıdır. Bu nedenle, kontrollü ve titiz bir şekilde çalışılması gerekmektedir. Olası oksidasyonu ve birikmeyi önlemek için çökeltme işlemi sırasında genellikle organik veya inorganik moleküller ile kaplanır. Deney koşulları sabitlendiğinde tekrarlanabilir ve aynı kararlılıkta nanoparçacık elde etmek mümkündür (Ali vd. 2016).

2.7.2. Termal bozunma yöntemi

Termal bozunma yöntemi, oksijensiz ortamda organik faz temeline dayanan bir işlem olup organik öncülerin yüksek kaynama noktalı yüzey öncüler içinde çözülmesini ve bu öncülerin yüksek sıcaklıkta ayrıştırılmasını içerir. Bu işlem sayesinde saf yapıda ve küçük parçacık boyutuna sahip yüksek kaliteli monodispers nanokristaller elde edilebilmektedir. Farklı mangan öncüleri kullanarak reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, kullanılan çözücü dahil olmak üzere reaksiyon parametrelerini kontrol ederek, farklı boyut ve morfolojilere sahip çeşitli mangan oksitler elde edilebilmektedir. Monodispers mangan oksit nanoparçacıklarının termal bozunma yoluyla ilk sentezi 1999 yıllarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada mangan cupferron (N-nitrozofenilhidroksilamin, $C_6H_5N(NO)O^-$) kompleksi reaktan olarak kullanılmıştır. Trioktilamin varlığında 360°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonucunda Mn_3O_4 nanokristalleri başarılı bir şekilde elde edilmiştir. 2003 yılında Yin ve arkadaşları, mangan (II) asetat öncüsü kullanarak kübik kaya tuzu yapısını benimseyen monodispers MnO nanokristalleri elde etmişlerdir ve yüksek kaynama noktasına sahip trioktilamin çözücüsü ile sürfektan olarak oleik asit (OA) kullanılmıştır. 320°C'deki nihai çözelti 100°C'ye dikkatlice soğutulduğunda, nanokristallerin bu düşük sıcaklıkta yavaş yavaş büyüdüğünü gözlenmiştir. 100°C'de büyüme süresini uzatarak, 7, 12, 14, 18 ve 20 nm farklı çaplara sahip MnO nanokristalleri elde edilmiştir (Ding vd. 2020).

2.7.3. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntem, yüksek sıcaklık (200°C'den yüksek) ve yüksek basınç (2000 psi'den yüksek) altında sulu ortamdaki MNP'leri sentezlemek için kullanılır. Bu yöntemle, MNP'lerin hızlı bir şekilde çekirdeklenme sürecine girmesi sağlanır. Hidroliz ve oksidasyon, hidrotermal sentez altında MNP'lerin oluşturulması için benimsenen temel reaksiyonlardır. Karışık metal hidroksitlerin üretilebilmesi için avantajlı bir yoldur. Reaktör içerisindeki reaksiyonun tamamlanmasından sonra, oda sıcaklığına kadar soğuması beklenir ve ortamda kalan safsızlıkları ortadan kaldırmak için nanoparçacıklar uygun bir çözücü ile yıkanır. MNP fazlarını ve morfolojilerini daha iyi

kontrol etmek için sıcaklık, reaksiyon süresi, reaktan konsantrasyonu, stokiometri ve çözücü gibi koşulların iyi bir şekilde incelenmesi ve optimize edilmesi gereklidir. Hidrotermal yöntemde reaksiyon basınçlı bir sistemde gerçekleştiği için müdahale edilmesi tehlikeli ve zordur (Cardoso vd. 2018).

Ji ve arkadaşları, hidrotermal yolla monodispers ve homojen Mn_3O_4 nanokristalleri hazırlamak için reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi parametreleri değiştirerek farklı şekil ve boyutlarda Mn_3O_4 nanokristalleri elde etmişlerdir. Wang vd., Mn öncü malzemesi olarak Mn (II) asetat ve çözücü olarak N-Ndimetilformamit kullanılarak hidrotermal yöntemle 10 nm altı Mn_3O_4 nanokristallerini üretmişlerdir (Ding vd. 2020).

2.7.4. Mikroemülsiyon yöntemi

Mikroemülsiyon yöntemi, birbirine karışmayan iki sıvının ve sürfaktanın termodinamik olarak kararlı bir izotropik karışımıdır. Mikroemülsiyonlar, dağılmış ve sürekli fazlara bağlı olarak yağ içinde su veya su içinde yağ emülsiyonu olarak sınıflandırılabilir. Her iki durumda da monodispers olarak dağılmış ve çapı 10 ila 100 nm arasında değişen damlacıklardan oluşur. Temel avantajı, yüksek yüzey alanına sahip sıvı yapıda damlacıklar oluşturmastır. Bu damlacıklar daha sonra istenilen boyutta elde edilen nanoparçacıklar için çok yönlü bir ortam görevi görür. Biyomedikal uygulamalar için, yağ içinde su yaklaşımı oldukça monodispers demir oksit nanoparçacıkların hazırlanmasında kullanılan daha yaygın bir tekniktir. Genel strateji, sulu metal tuzları ve onları çevreleyen organik bir yüzey aktif madde ile ters miseller oluşturmastır. Örneğin, demir ve demir tuzları, organik bir hidrokarbon fazında dioktil sülfosüksinat sodyum tuzu (AOT) ve lesitin (fosfatidilkolin) ile karıştırılır. Organik kısmı uzaklaştırmak için santrifüjlemeden sonra metal/AOT karışımına amonyum hidroksit/AOT çözeltisi ilave edilir. Nano boyuttaki misel içerisinde metal hidroksitler çöktürülür ve oksitlenir. Tam dönüşümü sağlamak için nanoparçacıklar su içinde yeniden dağıtılır çözücü uzaklaştırılır. Sentezlenen nanoparçacıklar kullanılan metal tuzu ya da sürfaktan konsantrasyonları ile değiştirilerek 3 ila 20 nm arasında elde edilebilir (Liu vd. 2009).

2.8. Medikal Görüntüleme Sistemlerinde Mangan Oksit Nanoparçacıklarının Kullanımıyla İlgili Yapılan Çalışmalar

MRG yüksek uzaysal çözünürlük, derin penetrasyon ve hızlı 3D tarama sayesinde noninvaziv ve gerçek zamanlı izlemede en güçlü görüntüleme tekniklerinden biridir. Daha özel ve yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek için ilgili dokular veya ilgili organlar arasındaki görüntüyü büyük ölçüde kaliteli hale getirecek uygun bir kontrast maddesinin kullanılması çok önemlidir. MR kontrast maddesi olarak mangan oksitler, MRG'de yaygın olarak uygulanılmaktadır (Ding vd. 2020).

Hyeon ve ekibi, önce farklı boyutlarda (7, 15, 20 ve 25 nm) suda dağılabilir ve muntazam MnO NP'leri elde ettikten sonra boyutların azalmasıyla alınan sinyallerin daha parlak olduğunu yani NP'lerin boyutu azaldıkça T1 durulma süresinin arttığı görmüşlerdir. Sonucu doğrulamak amacıyla MnO NP'lerin durulma oranları (r_1 ve r_2) ölçülmüştür. 7, 15, 20 ve 25 nm boyutundaki MnO NP'lerin r_1 değerleri, sırasıyla 0.37, 0.18, 0.13 ve 0.12 $mm^{-1}s^{-1}$ ve r_2 değerleri 1.74, 0.57, 0.52 ve 0.44 $mm^{-1}s^{-1}$ olarak

bulmuşlardır. Daha sonra in vivo çalışma ile 3D (koronal, laksiyal ve sagital düzlemler) olarak görüntülenen fare beyninin MR sinyalleri alınmış ve MnO kontrast ajanı ile fare beyninin anatomisi açıkça ortaya konarak başarılı bir şekilde görüntü işlenmesi sağlanmıştır (Hyeon vd. 2007). Bir başka çalışmada, farklı şekillere sahip Mn₃O₄'ün T1 süresine etkisi incelenmiştir. Parçacıklar, nanoküre (9.8 nm), nanoçubuk (10 nm) ve nanoküp (5 nm) gibi farklı geometri ve boyutlarda hazırlanmıştır. Mn₃O₄ nanoküreleri, nanoplakaları ve nanoküplerin r1 değerlerinin sırasıyla 1.31 mm⁻¹ s⁻¹, 2.06 mm⁻¹ s⁻¹ ve 1.08 mm⁻¹ s⁻¹ olarak kaydedilmiştir. Bu sonuçlar karşılaştırıldığında Mn³⁺ iyonlarına sahip (dört eşlenmemiş elektron) nanoplakalar, Mn⁴⁺ iyonları (üç eşleşmemiş elektron) baskın nanoküp ve nanoküreli yapılardan daha iyi bir relaksasyon oranına (r1) sahip olduğu gösterdiği görülmüştür (Huang vd. 2010). Yüzey yükünü kararlı hale getirmek için inert atmosferde çalışan Shi ve arkadaşları, Mn⁴⁺'den Mn²⁺'ye dönüşümü sağladıklarında, düşük değerlikli mangan oksitlerin daha iyi sonuç verdiğini görmüşlerdir (Ding vd. 2020).

Mangan oksitler doğada bolca bulunması, düşük maliyetli olması ve toksik olmaması sebebiyle son yıllarda biyoteknolojik uygulamalarda büyük ilgi görmektedir (Javed vd. 2012). Zhu vd. (2016), yeni nesil nano ajan olarak kullanılmak üzere ışığa duyarlı klorin e6 (Ce6) konjugasyonlu ve PEG kaplamalı MnO₂ nanoparçacıklarını üretmişlerdir. MnO₂ nanoparçacıklarının yavaş yavaş Mn²⁺ iyonlarına ayrıştığı sistem, güçlü bir T₁ kontrast ajan olarak kullanılmaktadır. MnO₂ nanoparçacıklarının kademeli olarak Mn²⁺ iyonlarına ayrışması göz önüne alındığında, Mn²⁺ iyonlarının böbrekten filtrasyon kesrinin iyi olmasının yanı sıra in-vivo çalışmalarında kısa süreli toksisite özelliği göstermemesi sebebiyle kanser tedavisinde umut vadettiği bildirilmiştir. Zhan vd. (2017) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada Mn₃O₄ konjuge NP'lerin hücre içi tümör damarlılıklarını hedefleyen, biyouyumlu bir T₁ MRI ve PET kontrast maddesi üretimi hedeflenmiştir. Kullanılan uygun ligandlarla NP'lerin yüksek çözünürlükte görüntü sağlamasından dolayı teşhis için kullanıma uygun olduğu görülmüştür. Yapılan toksisite çalışmaları Mn₃O₄ NP'lerinin uzun süreli hedeflenmiş tümör görüntüleme, tanı ve tedavi için güvenli bir nanoplatform olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, inorganik mangan bazlı parçacıkların dönüştürülebilir MRG ajanları olarak kullanımı açıklanmıştır. Mangan yapılarının T₁ kontrast ajanı olarak parlak sinyal verdiği görülmüştür. Ayrıca manganlı yapıların çevreye duyarlı yeni MRG kontrast ajanlar için yapı taşı niteliğinde olduğu belirtilmiştir (Shapiro ve Koretsky 2018). Neves vd. (2016) çalışmalarında, CMDex kaplı MnO nanoparçacıklarının, düşük toksisite ve yüksek kolloidal stabiliteleri sayesinde MRG teşhisi için T₁-ağırlıklı kontrast ajan olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Nanoparçacıkların sentez yönteminin basit olmasının ve MRG diagnostik kabiliyetinin yanı sıra eşzamanlı görüntüleme ve tedavi amaçlı olarak kullanıma uygun olduğu belirtilmiştir. Son yıllarda nanorodlar, nanotüpler, nanoteller ve hiyerarşik süper yapılar gibi farklı şekillerde manyetik nanoparçacıkların sentezi üzerine çeşitli yeni ve etkin yöntemler geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalara bakıldığında; birlikte çöktürme, mikroemülsiyon, termal bozunma, hidrotermal, reflaks, elektrokimyasal biriktirme yöntemlerinin yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir (Liu vd. 2013, Li vd. 2011, Gong vd. 2010).

Mangan oksitlerin manyetik davranışlarını optimize etmek için bir diğer önemli strateji ise Fe₃O₄@MnO, Fe₃O₄@Mn₃O₄ ve benzeri kompozit yapılarını oluşturmaktır. Süperparamanyetik Fe₃O₄ ve mangan oksitlerin sırasıyla T₂ ve T₁ kontrast maddeleri

olarak kullanıldıkları iyi bilinmektedir. Bu nedenle, Fe_3O_4 ve mangan oksitlerin entegrasyonu bir T1/T2 çift modlu görüntüleme probu oluşturmak için mükemmeldir. Buna dayanarak, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Mn}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnOx-GO}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnOx}$ gibi malzemeler T1/T2 çift modlu MRG için tasarlanmıştır (Im vd. 2013; Kim vd. 2016; Chen vd. 2014; Ren vd. 2018). Abbasi ve diğerleri, nanoparçacık yüzeyinin polimer ile kaplanması sonucu koloidal kararlılığının artırılmasıyla MnO'nun durulma süresinin 2.7 kat artırılabildiğini bulmuştur (Abbasi vd. 2015). MRG kontrast maddeleri tümör hücrelerini tespit etmek için kullanılan etkili ajanlardır. Geleneksel demir oksit NP'leri ile karşılaştırıldığında +2 değerlikli mangan oksitler, $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2$ veya (glutasyon) GSH ile reaksiyona girerek daha iyi r1 oranı ve tümör hücrelerini tespit etmede daha duyarlı MRI kontrast maddeleri olarak kullanılabilir. MONP kontrast ajanlarının avantajı tümör hücreleri için kendine özel ve mükemmel görüntüleme sağlamalarıdır. Örneğin, MnO_2 nanokürelerinin gevşeme oranı $0.007 \text{ mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ iken, pH 6.0 ve 4.6'da asidik tampon çözeltisine batırıldıktan sonra sırasıyla r1 değerleri sırasıyla 3.4 ve $4 \text{ mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Dikkat çekici bir şekilde, pH değeri 7'den farklı bir değerde çalışıldığında gevşeme oranında 571 katlık bir artış gözlenmiştir (Ding vd. 2020).

Mn_3O_4 nanoparçacıkları A549 akciğer kanser hücreleri üzerine uygulandığında tedavi edilen hücrelerin hastalıklı hücrelere göre T1 sinyalinin %139 oranında arttığı tespit edilmiştir (Gilad vd. 2008). Ticari bir ürün olan feridex (SPION) ile karşılaştırdıklarında MnO'nun in vivo olarak pozitif kontrastlı hücreleri tespit etmek için başarılı bir şekilde kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Ayrıca SPION kullanılan hücrelerin R2'deki artıştan dolayı güçlü bir “negatif kontrast” oluşturduğunu, MnO kullanılan hücrelerin ise artan r1 ile “pozitif kontrast” oluşturduğunu belirtmişlerdir. Zhang vd. (2017) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, kanser teranostikleri için MnO_2 esaslı doksorubin (DOX) yüklü albumin nanoparçacığı geliştirilmiştir. Geliştirdikleri bu nanoparçacık ile hem in vivo hem in vitro görüntülemelerde T1 ağırlıklı kontrastta mükemmel bir görüntü yakalamışlardır. Yaptıkları bu çalışma sonucunda, DOX yüklü MnO_2 nanoparçacıklarının tümör tedavisinde teranostik olarak tedavi için uygun olduğu kanıtlanmıştır.

Yapılan bir diğer çalışmada ortalama 5 nm parçacık çapına sahip koloidal MnO nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Kullanılan d-glukuronik asit ile nanoparçacıkların biyoyumlu ve hidrofilik olması sağlanmıştır. Hazırlanan nanoparçacıkların in vivo testinde MnO nanokolloidlerinin duyarlı bir T1 MRG kontrast ajanı olarak işlev gördüğünü kanıtlayan yüksek kontrastlı T1 MR görüntüleri elde edilmiştir (Baek vd. 2010).

Peng vd. (2011), öncelikle gözenekli MnO nanoparçacıklarını geliştirmiş ve sonrasında MnO NP'lerin yüzeyini SiO_2 ile kaplayarak çekirdek-kabuk yapılı nanokompozit geliştirmişlerdir. Biyolojik uyumluluğu optimize edebilmek için geliştirilen bu yapının PEG polimeri ile modifiye edilmiştir. Bu sayede, poroz yapı ile çekirdeğe su geçirimi arttırılmış ve silika ile ışığa duyarlı kromofor özelliğe sahip bir yapı oluşturularak PEG ile biyoyumluluğu sağlanmıştır. Optik görüntüleme ile fotodinamik etkiyi bir arada barındıran bu sistem ümit verici r1 süresi ile literatürde yerini almıştır.

2007 yılında yapılan bir çalışmada ise, biyoyumlu MnO nanoparçacıkları geliştirilmiş ve vücudun çeşitli organlarından farklı sürelerde görüntüler alınmıştır.

Geliştirilen bu parçacık tümöre özgü antikorlar ile 5 gün ila 3 hafta arasında analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda beyin, karaciğer, böbrek ve omuriliğin T1 ağırlıklı görüntüleri elde edilebilmiş, vucüt ve organlardan dışarıya atımı kolay, tolere edilebilir toksisite aralığına sahip geliştirilmesi gereken bir sistemi literatüre kazandırılmıştır (Na vd. 2007).

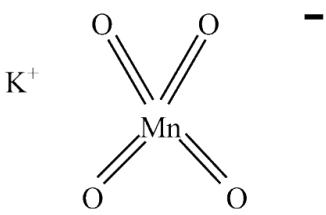
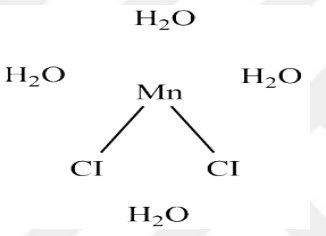
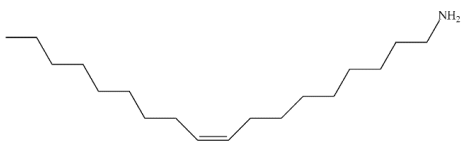
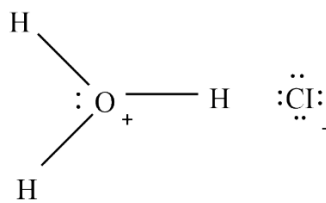
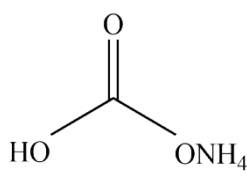


3. MATERYAL VE METOT

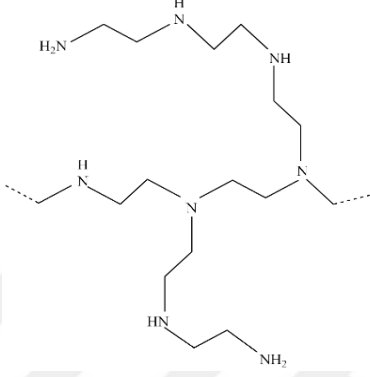
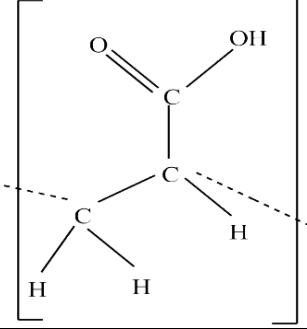
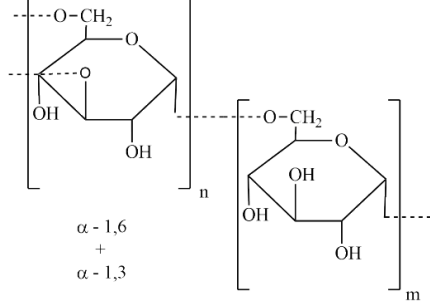
3.1. Materyal

Sentez sırasında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmiş olup kullanılan cihazlara ait bilgiler Çizelge 3.2’de yer almaktadır.

Çizelge 3. 1. Sentez sırasında kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasalın Adı	Molekül Yapısı	Kimyasal Formülü
Potasyum Permanganat		KMnO_4 MA:158.034 g/mol
Mangan (II) Klorür tetrahidrat		$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MA:197.91 g/mol
Oleyilamin		$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$ MA:267.49 g/mol
Hidroklorik Asit		HCl MA: 36.46 g/mol
Amonyum Hidrojen Bikarbonat		$(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ MA:79.06 g/mol

Çizelge 3.1'in devamı.

Etanol	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ MA: 46.068 g/mol
Polietlenimin		$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_n$ MA: ~ 25.000
Poliakrilik Asit		$(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n$ MA: ~ 2.100
Dekstran	 $\alpha - 1,6$ + $\alpha - 1,3$	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ MA: -

Çizelge 3. 2. Sentez ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar, kullanım amaçları

Cihazın Adı	Markası ve Modeli	Kullanım Amacı
Manyetik karıştırıcı	IKA	Çözeltilerin karıştırılmasında kullanılmıştır.
Santrifüj cihazı	Hermle Z 236 X	Sentezlenen nanoparçacıkların çöktürülmesinde kullanılmıştır.
Analitik terazi	Precisa XB	Sentez için kullanılan kimyasalları tartma işleminde kullanılmıştır.
Ultrasonik banyo	Elma Transsonic-660/H	Sentezlenen nanoparçacıkların dispersiye edilmesinde kullanılmıştır.
Etüv	Heratherm\ThermoScientific	Sentezlenen malzemenin kurutulması için kullanılmıştır.
Vakum etüvü	Binder VD 23	Sentezlenen malzemelerin kurutulmasında kullanılmıştır.
Kül fırını	ProthermFurnaces	Sentezlenen nanoparçacıkların kalsine edilmesi aşamasında kullanılmıştır.
Vorteks	Heidolph	Deney tüpündeki reaktiflerin homojen olarak dağılmasını sağlamak için kullanılmıştır.
Hidrotermal otoklav reaktörü	Berghof	Nanoparçacıkların hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanması aşamasında kullanılmıştır.
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Philips-XL 30S-FEG	Sentezlenen nanoparçacıkların yüzey morfolojisini incelemek için kullanılmıştır.
Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	ZEİSS-LEO 906E	Sentezlenen nanoparçacıkların boyut ve şekil dağılımları hakkında bilgi sahibi olabilmek için kullanılmıştır.
X-Işınları kırınım difraktometresi (XRD)	Rigaku-Smartlab (Cu ışın tüpüne sahip XRD cihazı ($\lambda=0,154059$ nm))	Sentezlenen nanoparçacıkların kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için kullanılmıştır.
Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)	Pyrisseries\STA-8000	Nanoparçacıkların termal davranışlarını incelemek için kullanılmıştır.

Çizelge 3.2'nin devamı.

Zetasizer	Malvern Instruments	Sentezlenen nanoparçacıkların boyut ve zeta potansiyeli ölçümlerinde kullanılmıştır.
Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi	Perkin Elmer	Sentezlenen maddelerin kimyasal etkileşimlerinin incelenmesinde kullanılmıştır.
Elektron Spin Rezonans (ESR)	Bruker EMX X-band Spektrometre ve Jeol Marka-JES-FA300 ESR Spektrometre	Sentezlenen maddelerin manyetik özellikleri hakkında bilgi elde etmek amacıyla kullanılmıştır.
Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS)	Quantum Design-EverCool Model6000	Sentezlenen maddelerin manyetik özellikleri hakkında bilgi elde etmek amacıyla kullanılmıştır.
İCP/MS	Perkin Elmer Elan-DRC-e Model	Sentezlenen nanoparçacıkların elementel kompozisyonunu belirlemek amacıyla kullanılmıştır.
MRG	Siemens Magnetom Tim Trio	Sentezlenen nanoparçacıkların manyetik rezonans görüntüleme sinyallerinin işlenmesinde ve ölçülmesinde kullanıldı.
MPG	-	Sentezlenen nanoparçacıkların manyetik parçacık görüntüleme sinyallerinin işlenmesinde ve ölçülmesinde kullanıldı.

3.2 Metot

3.2.1. Hausmanit Nanoparçacıklarının Sentezi ve Yüzey Modifikasyonu

Mn_3O_4 nanoparçacıklarının optimizasyon çalışmalarında reaksiyon sıcaklığı ve süresi sabit tutulup farklı oranlarda çözgen ve oleyilamin kullanılmıştır. Bu oranların (Çizelge 4.1) değişiminin nanoparçacıkların kristal yapı ve parçacık boyutuna etkisi incelenerek en düşük hidrodinamik çapa sahip saf Mn_3O_4 kristal yapısı seçilmiş ve modifikasyon işlemlerine Çizelge 4.1’de verilen 5 numaralı çalışma üzerinden devam edilmiştir. Optimizasyon çalışmaları için sentezlenen nanoparçacıklara ait sonuçlar Bölüm 4.1’de ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Hausmanit parçacıklarının sentezi için, hacmi bilinen deiyonize su içerisinde 3 mmol $KMnO_4$ çözünene kadar karıştırılmıştır. Üzerine belirli miktarda oleyilamin çözeltisi ilave edilerek oda sıcaklığında karıştırma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra hidrotermal üniteye alınan çözelti $180^\circ C$ ’de 3 saat ısıtılıp tabi tutulmuştur. Elde edilen parçacıklar santrifüj edilerek çöktürülmüş, saf su ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutulmuştur.

Çizelge 3. 3. Hausmanit nanoparçacıklarının farklı polimer grupları ile modifikasyonu ve kaplama kalınlıkları

Mn_3O_4		
Poliakrilik asit	Dekstran	Polietilenimin
2K	K	2K
4K	1.5K	4K
6K	2K	6K
-	4K	-

*(Modifikatör kütle (mg)/Nanoparçacık kütle (mg))K

Parçacıklar öğütüldükten sonra farklı oranlarda hazırlanan poliakrilik asit (2K,4K ve 6K) sulu çözeltilerine ilave edilmiş ve 1 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırma işlemine devam edilmiştir. Parçacıklar santrifüj edilerek karışımdan alındıktan sonra, su ve etanol ile yıkanmış, $60^\circ C$ ’de vakum etüvünde kurutulup, öğütülmüştür.

Üç farklı oranda hazırlanmış poliakrilik asit ile kaplı hausmanit örnekleri sırasıyla $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ şeklinde kodlanmıştır. Aynı proses ile dekstran kaplı Mn_3O_4 örnekleri $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ nanoparçacıkları sentezlenmiştir.

Polietilenimin kaplı Mn_3O_4 sentezinde diğer iki polimer grubunda olduğu gibi sentezlenmiş parçacık yüzeyinin sonradan kaplanması denenmiştir. Ancak, koloidal kararlılığının düşük olması ve yüzey kaplamasının gerçekleşmemesinden dolayı değişikliğe gidilmiş ve PEI sisteme sentez sırasında ilave edilmiştir. Öncelikle, hacmi bilinen belirli miktarda su içerisine 3 mmol $KMnO_4$ ilave edilmiştir. Üzerine derişimi bilinen oleyilamin çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek oda sıcaklığında karıştırma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra su ile çözelti haline getirilen polietilenimin (2K,4K ve 6K) sisteme yavaş yavaş ilave edilmiştir. Otoklav ünitesine alınan karışım

180°C’de 3 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Ardından hekzan ve etanol ile yıkandıktan sonra kurutulmuş ve öğütülmüştür. Farklı oranda hazırlanmış polietilenimin ile kaplı hausmanit örnekleri sırasıyla $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ şeklinde kodlanmıştır.

3.2.2. Mangan Dioksit Nanoparçacıklarının Sentezi ve Yüzey Modifikasyonu

Hidrotermal yöntemle sentezlenen MnO_2 nanoparçacıklarının optimizasyon çalışmalarında farklı ısıtılma sıcaklığı ve reaksiyon süresi (Çizelge 4.6) kullanılarak kristal yapıdaki değişimler incelenmiştir. Bu sayede sıcaklık ve sürenin parçacık boyutu üzerine etkisi gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.2’de ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır. MnO_2 yapısı 200°C sıcaklıkta 3 saat ısıtılma sonucunda saf bir şekilde elde edilmiştir. Aynı prosedür üzerinden yola çıkılarak parçacık boyutunu küçültmek amacıyla çözgen miktarı 2 kat olacak şekilde artırılmıştır. Böylelikle parçacık boyutu küçültülmüş olup yüzey modifikasyonu çalışmalarına monodispers yapıda saf MnO_2 nanoparçacıkların elde edildiği Çizelge 4.6’da verilen 5 numaralı deney üzerinden devam edilmiştir.

Mangan dioksit parçacıkların sentezinde, belirli miktarda deiyonize su içerisine 2 mmol $KMnO_4$ eklenerek çözünene kadar karıştırılmıştır. Üzerine indirgeyici ajan olarak hidroklorik asitten (HCl) belirli miktarda ilave edilmiştir. Ardından 200°C sıcaklıkta 3 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj edilerek çöktürülen parçacıklar su ve etanol ile yıkandıktan sonra 1 gece boyunca 60°C’de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Çizelge 3. 4. Mangan dioksit nanoparçacıklarının farklı polimer grupları ile modifikasyonu ve kaplama kalınlıkları

MnO_2		
Poliakrilik asit	Dekstran	Polietilenimin
2K	2K	2K
4K	4K	4K
6K	6K	6K

*(Modifikatör kütle (mg)/Nanoparçacık kütle (mg))K

Öğütülen MnO_2 nanoparçacıkları farklı oranlardaki yüzey modifikatörlerin (PAA, DEX ve PEI) çözeltilerine ilave edilerek 1 gün oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Su ve etanol ile tekrar yıkandıktan sonra kurutulmuş ve öğütülmüştür. Poliakrilik asit ile modifiye edilen MnO_2 nanoparçacıkları $MnO_2@PAA2K$, $MnO_2@PAA4K$ ve $MnO_2@PAA6K$ şeklinde kodlanmıştır. Farklı oranlardaki dekstran polimeri ile kaplı MnO_2 örnekleri $MnO_2@DEX2K$, $MnO_2@DEX4K$ ve $MnO_2@DEX6K$ olarak kodlanıp aynı prosesten yola çıkılarak polietilenimin ile kaplı MnO_2 ($MnO_2@PEI2K$, $MnO_2@PEI4K$ ve $MnO_2@PEI6K$) nanoparçacıkları sentezlenmiştir.

3.2.3. Biksibit Nanoparçacıklarının Sentezi ve Yüzey Modifikasyonu

Saf biksibit yapısının zorlu oksidasyon basamağına (+3) sahip olması nedeniyle hidrotermal yöntemle birbirinden tamamen farklı pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Mn_2O_3 saf yapısını elde edebilmek için genellikle çok yüksek reaksiyon sıcaklığına ihtiyaç duyulmaktadır. Oksidasyon basamağını +3'te tutabilmek için sulu sistemlerde 180°C - 360°C 'ye ihtiyaç duyulurken, katı hal sentezinde bu sıcaklık değeri daha da artış göstermektedir. Reaksiyon sıcaklığının önemli olduğu kadar kullanılan öncül malzemenin de önemi büyük olup genellikle mangana ait 2 değerlikli (Mn(II) oleat, Mn(II) asetat, Mn(asetilasilonat)₂, Mn(II) nitrat) tuzların kullanılması ile saf biksibit yapısının oluştuğu görülmektedir (Ding vd. 2020). Tez çalışmasında hidrotermal yöntemle birbirinden farklı sıcaklıklarda ve koşullarda yapılan çalışmalar Çizelge 4.11'de verilmiştir. Bu çalışmalar neticesinde saf Mn_2O_3 kristal yapısı sadece hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenememiş, öncelikle hidrotermal yöntem kullanılarak mangan karbonat elde edilip ardından nanoparçacıklar yüksek sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

Mn_2O_3 nanoparçacıklarının sentezi için, hacmi bilinen çözgen içerisinde $MnCl_2$ çözünene kadar karıştırılmıştır. Üzerine amonyum hidrojen bikarbonat $(NH_4)HCO_3$ çözeltisi ilave edilmiştir. Toplam karışım belirli bir süre karıştırılmıştır. Ardından hidrotermal üniteye alınan çözelti 80°C 'de 30 dk ısıtılma tabi tutulmuştur. Elde edilen parçacıklar saf su ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde 60°C 'de kurutulmuş ve öğütülmüştür. Son olarak 550°C 'de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Çizelge 3. 5. Biksibit nanoparçacıklarının farklı polimer grupları ile modifikasyonu ve kaplama kalınlıkları

Mn_2O_3		
Poliakrilik asit	Dekstran	Polietilenimin
2K	2K	2K
4K	4K	4K
6K	6K	6K

*(Modifikatör kütle (mg)/Nanoparçacık kütle (mg))K

Elde edilen parçacıklar farklı oranlarda hazırlanmış yüzey kaplama ajanı olarak kullanılan polimerlerin çözeltilerine ilave edilmiştir. 50°C sıcaklıkta 1 gün boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra su ve etanol ile yıkanmış, kurutulmuş ve öğütülmüştür. Üç farklı oranda poliakrilik asit kaplı Mn_2O_3 örnekleri ($Mn_2O_3@PAA2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@PAA6K$) olarak kodlanmıştır. Dekstran kaplı Mn_2O_3 ($Mn_2O_3@DEX2K$ ve $Mn_2O_3@DEX4K$ $Mn_2O_3@DEX6K$) ve polietilenimin kaplı Mn_2O_3 ($Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$ ve $Mn_2O_3@PEI6K$) örnekleri de aynı şekilde hazırlanmıştır. Sentezlenen tüm yapılar FTIR, XRD, SEM, DLS, zeta potansiyeli ölçümü, TGA, ESR ve PPMS metodları ile karakterize edilmiştir.

3.3. Nanoparçacıkların Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

Nanometrik boyuttaki malzemeler, yüksek yüzey/hacim oranı, moleküler düzeyde reaktivitenin çok daha yüksek olmasından dolayı yığın halinden farklı özellikler gösterir. Pek çok yöntemle sentezlenebilen nanoparçacıkların daha güvenilir ve etkili yöntemlerle karakterize edilmesi gerekir. Makro ölçekli malzemelere göre boyutsal farklılık göstermeleri, çok daha zor ve karmaşık yapılarının olması nedeniyle güvenilir ve net sonuçların elde edilebilmesi için kapsamlı analiz yöntemleri kullanılmaktadır. Küçük oranlarda elde edildikleri için tekrarlanabilir olmaları, aynı özellik ve davranışları sergilemeleri temel esastır. Sentezlenen nanoparçacıklar için öncelikle kristal yapı ve kimyasal bileşim analizlerini tespit etmek gereklidir. Daha sonraki ana parametreler ise boyut dağılımı ve parçacık geometrisidir. Boyut dağılımı sayesinde agregasyon derecesi ile yüzey yükü ve yüzey alanını da ölçebilir ve yüzey kimyası değerlendirilebilir. Parçacık yüzeyinde bulunan organik ligand ve parçacığın geometrisi kullanılacak alana göre farklı şekilde kullanılmasını sağlamaktadır (Mourdikoudis vd. 2018). Tez kapsamında üretilen saf ve yüzeyleri kaplanmış mangan oksitlerin karakterize edilmesinde kullanılan yöntemler aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

Sentezlenen nanoparçacıkların yapılarındaki kimyasal etkileşimleri inceleyebilmek için Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi'nden yararlanılmıştır. FTIR analizi, moleküler arası etkileşimleri kızıl ötesi ışınlarla tespit etmeye yarayan bir yöntemdir. Orta kızılötötesi olarak bilinen $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ (dalga boyu)'de elektromanyetik spektrumun frekansa bağlı olarak değişen ışıınımları tespit edilir ve bu dalga boyları ışını absorplayan molekülün titreşimsel ve dönme enerjilerini temsil eder. Bu hareketlere karşılık gelen referans frekanslar sayesinde bilinen dalga boyları aralığında malzemenin kimyasal olarak bağlanıp bağlanmadığı tespit edilir.

Kristal yapısı, fazı, kafes parametreleri ve kristalin tane boyutu hakkında bilgi edinmek için Cu ışın tüpüne sahip X-Işınları Kırınım Difraktometresi'nden (XRD, $\lambda=0,154059 \text{ nm}$) yararlanılmıştır. Kristalin boyutlarının hesaplanmasında Debye-Scherrer eşitliği kullanılır. Formül 3.1'de Debye-Scherrer eşitliği görülmektedir.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Burada; d, parçacık boyutu; λ , kullanılan x ışınının dalga boyu; β , Yarı yükseklikteki pik genişliği (Full-Width at Half Maxima (FWHM)); θ , Bragg açısı ve K, şekil faktörü değeridir. Parçacıkların kristal boyutları hesaplanırken şekil faktörleri sahip oldukları geometriye göre değişiklik göstermektedir. Küresel geometrili nanoparçacıklar için K: 0.90, tetragonal geometrili nanoparçacıklar için 0.8385 ve nanoçubuk geometrideki parçacıklar için ise 0.94 değeri kullanılmıştır.

Toz halindeki numunelerde yaygın olarak gerçekleştirilen XRD analiz tekniği ile istatistiksel olarak parçacıkların bileşimi, piklerin pozisyonu ve yoğunluğu, daha önce Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi (JCPDS) olarak bilinen Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (ICDD) tarafından kayıt altına alınan referans verilerle karşılaştırılarak numunenin hangi kristal yapıya ait olduğu belirlenir.

Yüzey morfolojisi ve boyut dağılımını gözlemleyebilmek amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) cihazları kullanılmıştır. SEM nanomalzeme yüzeylerinin yüksek çözünürlüklü görüntülenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Sentezlenen nanoparçacıkların boyut ve şekil dağılımları hakkında bilgi sahibi olabilmek ve birbirleriyle etkileşimleri sonucu kümelenme eğilimi gösterip göstermediklerinin anlaşılabilmesi için TEM görüntüleri alınmıştır. Örneklerin ölçüme hazır hale getirilmesi için nanoparçacıklar su içerisinde dağıtılarak süspansiyon haline getirilir. Hazırlanan bu karışımdan karbon kaplı bakır grid üzerine 3-5 µl kadar damlatılır ve 120 kV elektron hızlandırma gerilimi uygulanır. Işın numuneye ulaşır, elektronların bir kısmı iletilirken geri kalanı ise saçılır. Etkileşimin büyüklüğü, boyut, örnek yoğunluğu ve elementel kompozisyon gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Nihai görüntü, iletilen elektronlardan elde edilen bilgilerle oluşturulur. TEM, daha çok nanoparçacık boyutunu ve şeklini analiz etmek için kullanılsa da sadece numunenin görüntülerini değil aynı zamanda nanoparçacık homojenliğini görebilmenin en etkili yöntemidir. Tez kapsamında belirlenen örneklerin TEM görüntüleri alınmış ve bu görüntüler yardımıyla ortalama parçacık büyüklükleri ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

Nanoparçacıkların hidrodinamik çapları Dinamik Işık Saçılım Spektroskopisi (DLS) ve yüzey yükleri ise Zetasizer cihazı yardımıyla belirlenmiştir. DLS tekniği, kolloidal süspansiyonlardaki NP'lerin boyutunu bulmak için yaygın olarak kullanılan bir teknik olup ışığın saçılımını zamanın bir fonksiyonu olarak ölçer. Nanoparçacıklar su içerisinde kolloidal olarak dağıtıldıktan sonra hidrodinamik çapları ve boyutları belirlenir. Saçılma etkisinin önlenmesi için düşük derişimde hazırlanan süspansiyonlar tercih edilir. Süspansiyonun konsantrasyonu, parçacık boyutu, şekli, kolloidal kararlılığı ve yüzey kaplaması gibi parametreler sonucu önemli bir biçimde etkiler. DLS parçacığın hidrodinamik çapını belirlemede etkili bir yöntem olsa da her bir nanoparçacığın boyutunun ve geometrisinin anlaşılmasında en etkili sonuç TEM görüntülerinde elde edilir. İn vivo sistemlerde kullanılmak üzere geliştirilen nanoparçacıklar için en önemli analizlerden birisi zeta potansiyelidir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü, kolloidal sistemin kararlılığının bir göstergesidir. Pozitif veya negatif yüklü parçacıklar birbirlerini itme eğilimindedir. Bu tür yüksek yüklü parçacıklar, pH değerine bağlı olarak bir “izoelektrik noktası” oluşturur. Bu nokta zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH değerini ifade eder. Kolloidal NP dispersiyonunun zeta potansiyeli için düşük bir değer, kolloidlerin topaklaşmasına neden olur ve sistemin izoelektrik noktasına daha yakın değerlere karşılık geldiğini gösterir. Zeta potansiyelinin pozitif ya da negatif yöndeki artışı sonucu parçacıklar birbirini iter ve dispersiyonun kararlılığı artar. +30 mV'dan daha pozitif zeta potansiyeline sahip parçacıklar ile -30 mV'dan daha negatif zeta potansiyeline sahip parçacıklar kararlı olarak kabul edilir. Bu teknik, yüzey kimyasının modifikasyonu yoluyla ayarlanabilir. Zeta potansiyeli, çözücünün ve diğer katkı maddelerinin süspansiyonu ve bileşimin derişiminden etkilenir (Bhattacharjee, 2016).

NP'lerin termal özelliklerin incelenmesi için Termal Gravimetrik Analiz (TGA) tekniğinden faydalanılmıştır. Bu teknikte, çok az miktarda (3-10 mg) numune ısıtılır ve farklı bozunma sıcaklıklarına sahip bileşenler ayrışır ve buhar/gazlaşır. Gerçekleşen kütle değişikliği zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilir. Başlangıç numune kütlesi dikkate alınarak nanoparçacıkların, organik ligandların tipi ve miktarı belirlenir.

Termogravimetrik analizi, yüzeyi organik vb. ligandlarla kaplı olan malzemenin bozunma sıcaklıklarını görmeye ve nanoparçacığın belirli sıcaklık aralıklarındaki değişen faz dönüşümleri hakkında bilgi sahibi olmamız için gereklidir.

Sentezlenen ve yüzeyleri modifiye edilen nanoparçacıkların manyetik davranışları hakkında bilgi sahibi olabilmek için Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) ile analizleri yapılmıştır. PPMS uygulanan sıcaklık ve dış manyetik alan altında nanoparçacıkların manyetik davranışlarının belirlenmesinde kullanılan etkili bir yöntemdir. Öncelikle oda sıcaklığında uygulanan manyetik alana bağlı olarak mıknatıslanmanın değişimi mıknatıslanma-manyeti kalan (MH) grafiklerinden örneğin oda sıcaklığındaki manyetizma türü belirlenmiştir. Sonrasında ise sıfır manyetik alan altında mıknatıslanmanın düşen sıcaklıkla değişiminin (ZFC) ve çok küçük bir manyetik alan uygulanarak mıknatıslanmanın düşen sıcaklıkla birlikte değişiminin (FC) analizi yapılarak manyetik faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Geliştirilen nanoparçacıkların biyomedikal kullanımı ve tasarımı için en gerekli ve en önemli karakterizasyonlardan biri manyetik ölçümlerdir.

Son olarak nanoparçacıkların görüntüleme sistemlerinde kullanılabilirliğini analiz etmek amacıyla Manyetik Rezonans Görüntüleme cihazı ve yeni bir medikal görüntüleme sistemi olan Manyetik Parçacık Görüntüleme sistemleri kullanılmıştır. MRG'de kullanılan kontrast maddeler, normal ve hastalıklı doku arasındaki görüntü kontrastını arttıran ve maddenin biriktiği dokudaki su protonlarının gevşeme oranlarını artırarak daha net görüntüler elde edilmesini mümkün kılar. Kullanılan metal-organik yapıların uygulanan manyetik alan ile birlikte gevşeme oranında değişim göstermesi ile uygulanan doku üzerinde meydana gelen değişikliklerin net bir şekilde izlenilmesine olanak sağlar. Kullanılan manyetik alan genellikle 0.5T ile 3T arasında değişkenlik gösterir. Manyetik parçacık görüntüleme sisteminde ise in vivo sistemlerde gerçek zamanlı yüksek çözünürlüğe sahip aynı zamanda yüksek uzamsal ve yüksek zamansal çözünürlük sağlayan nicel bir 3D görüntü elde edilebilir. İzleyici olarak kullanılan süperparamanyetik özelliğe sahip nanoparçacıklar, kısa sürede daha etkili bir sonuç elde etmeyi sağladığı gibi daha net görüntüleri ve daha hızlı bir teşhisi mümkün hale getirir. Bu yöntemde nanoparçacıklar mT cinsinden çok düşük dış manyetik alanlarla uyarılarak normal ve hastalıklı doku arasındaki değişen kontrastlığı en iyi şekilde sunmaktadır. Her iki yöntemle de geliştirilen nanoparçacıkların görüntüleme sistemlerinde uygunluğu test edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Mn₃O₄ Örneklerine Ait Analiz Sonuçları

Hausmanit'in kristal yapısının saf bir şekilde elde edilebilmesi için birden fazla deneme gerçekleştirilmiş ve prosedürün optimizasyonunu sağlamak için literatür taraması sonucunda elde edilen bilgilerden faydalanılmıştır.

Literatürde Mn₃O₄ nanoparçacıklarının hidrotermal yöntem ile sentezinde genellikle 120-200°C aralığında ısıtılma işlemi uygulanmaktadır. 120°C'de başlayan ısıtılma işlemi genellikle reaksiyon süresi uzatılarak Mn₃O₄ kristal yapısı elde edilirken sıcaklık arttırıldığında bu sürenin kısaldığı görülmektedir. Sıcaklık etkisinin yanı sıra kristal yapının oluşmasında kullanılan öncül madde, çözgen miktarı ve indirgeyici ajanında büyük ölçüde etkisi olduğu bilinmektedir (Huang vd. 2010) (Ding vd. 2020). Mangan oksitlerin sentezlenmesinde genel olarak KMnO₄ öncül malzemesi kullanılmakta olup +7 yükseltgenme basamağına sahip bu maddenin istenilen oksidasyon basamağındaki mangan oksit parçacıklarına dönüşümü için farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi gereklidir. Bu kapsamda, KMnO₄ öncül malzeme olarak ve saf Mn₃O₄ oluşumu için reaksiyon sıcaklığı 180°C olarak belirlenmiştir.

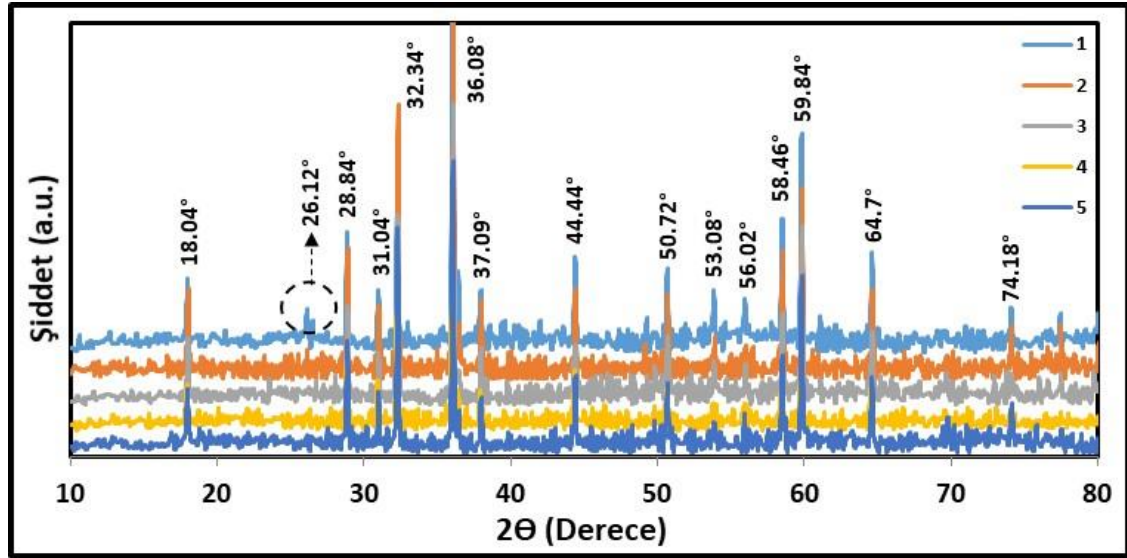
Çizelge 4.1'de saf Mn₃O₄ sentezinin optimizasyonunda tercih edilen çözgen ve oleyilamin oranları verilmiştir. Bu oranların değişimine bağlı olarak ele geçen parçacıkların kristal yapısı, parçacık boyutu ve zeta potansiyeli değişimleri incelenmiştir. Çizelgede verilen tüm deneylerde KMnO₄ öncül maddesi kullanılmış ve reaksiyon 180°C'de 3 saat sabit koşulunda gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4. 1. Mn₃O₄ parçacıklarının sentezinde kullanılan çözgen ve oleyilamin miktarlarının kristal yapı, hidrodinamik çap üzerindeki etkisi

Deney No	Çözgen/oleylamin (mmol/mmol)	Kristal yapı (XRD)	Hidrodinamik çap (nm)	Zeta potansiyeli (mV)
1	1/1.15	Mn ₃ O ₄ , MnO ₂	247.1	62.6
2	1.68/1	Mn ₃ O ₄	226.4	62.4
3	1.73/1	Mn ₃ O ₄	204.9	12.7
4	3.44/1	Mn ₃ O ₄	165.3	63.0
5	4.40/1	Mn ₃ O ₄	126.6	54.0

i. XRD Analiz Sonuçları

Mn₃O₄ kristal fazını saf bir şekilde elde edilebilmek için gerçekleştirilen çalışmalara ait XRD spektrumları Şekil 4.1'de yer almaktadır.



Şekil 4. 1. Saf Mn_3O_4 oksit formunu oluşturmak için yapılan çalışmalara ait XRD spektrumu

Spektrumdaki 2θ : $18^\circ(101)$, $29^\circ(112)$, $31^\circ(200)$, $32^\circ(103)$, $36^\circ(211)$, $38^\circ(004)$, $44^\circ(220)$, $51^\circ(204)$, $53^\circ(105)$, $56^\circ(312)$, $58^\circ(303)$, $59^\circ(312)$, $60^\circ(224)$, $65^\circ(314)$ açılarında gelen pikler ile hausmanite ait JCPDS standartlarına (JCPDS card No: 00-024-0734) uyduğu tespit edilmiştir. 2,3,4 ve 5 numaralı örnekler için çözgen ve oleyilamin değişen oranlarının kristal yapıda herhangi bir faz değişikliğine yol açmadığı ve Mn_3O_4 kristal fazının oluştuğu görülmüştür. 1 numaralı örnek için ise 26.12° 'de görülen safsızlığın α - MnO_2 fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu karışık faz yapısı daha yüksek boyutlarda parçacıkların oluşmasına sebep olmuştur (Dubal vd. 2010).

Farklı oranlarda çözgen ve oleyilamin kullanımına bağlı olarak oluşan Mn_3O_4 parçacıkların Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplanmış kristalit boyutları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4. 2. Saf Mn_3O_4 çalışmalarına ait XRD verileriyle hesaplanan kristalit boyutları

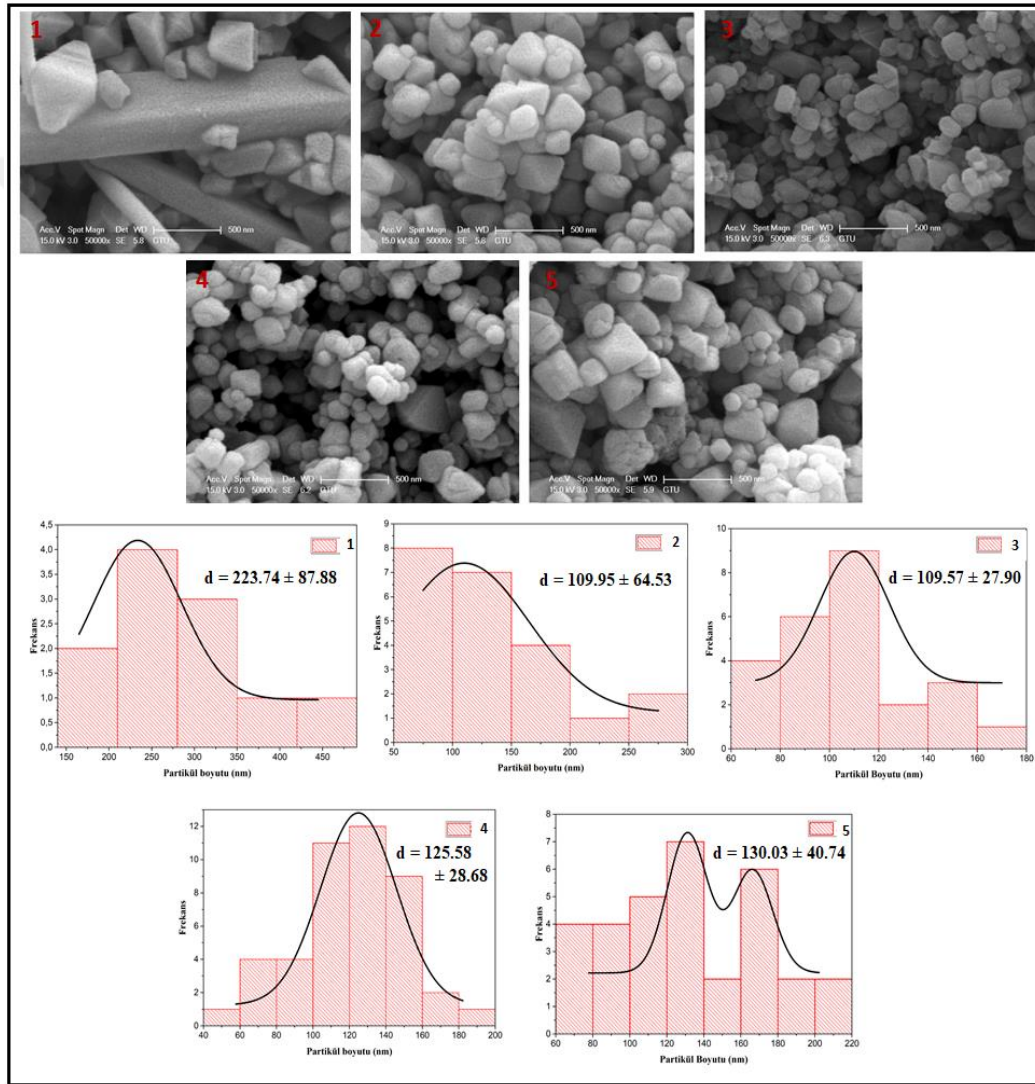
Deney Numarası	(hkl)	2θ (Derece)	Kristalit boyutu (nm)
1	(211)	36.07	68.83
2	(211)	36.11	76.44
3	(211)	36.09	66.19
4	(211)	36.04	57.26
5	(211)	36.08	60.31

Saf Mn_3O_4 sentez çalışmalarında çözgen ve indirgeyici ajan miktarı temel değişkenler olarak ele alınmıştır. Ele geçen parçacıkların -literatürde de esas alınan-

(211) düzlemine göre kristalit boyutları değerlendirilmiştir. Çizelge 4.2’de verilen sonuçlardan, Mn_3O_4 parçacıklarının boyutunu belirleyen temel değişkenin indirgeyici ajan oleyilamin olduğu anlaşılmıştır. Oleyilamin miktarının düşük, çözgen miktarının en yüksek olduğu 4 ve 5 numaralı deneylerde daha düşük kristalit boyutunda parçacıklar elde edilmiştir. Bu durum, indirgeyici ajanın Mn_3O_4 çekirdek oluşumu ve büyümesi reaksiyonlarının hızı üzerindeki etkisinden kaynaklanmaktadır.

ii. SEM Analiz Sonuçları

Şekil 4.2’de sentezlenen beş farklı Mn_3O_4 örneklerine ait 50000x büyütme oranındaki SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4. 2. Saf Mn_3O_4 oksit formuna ait SEM görüntüleri ve istatistiksel boyut dağılım grafikleri: (1) 1/1.15 (2) 1.68/1 (3) 1.73/1 (4) 3.44/1 (5) 4.40/1

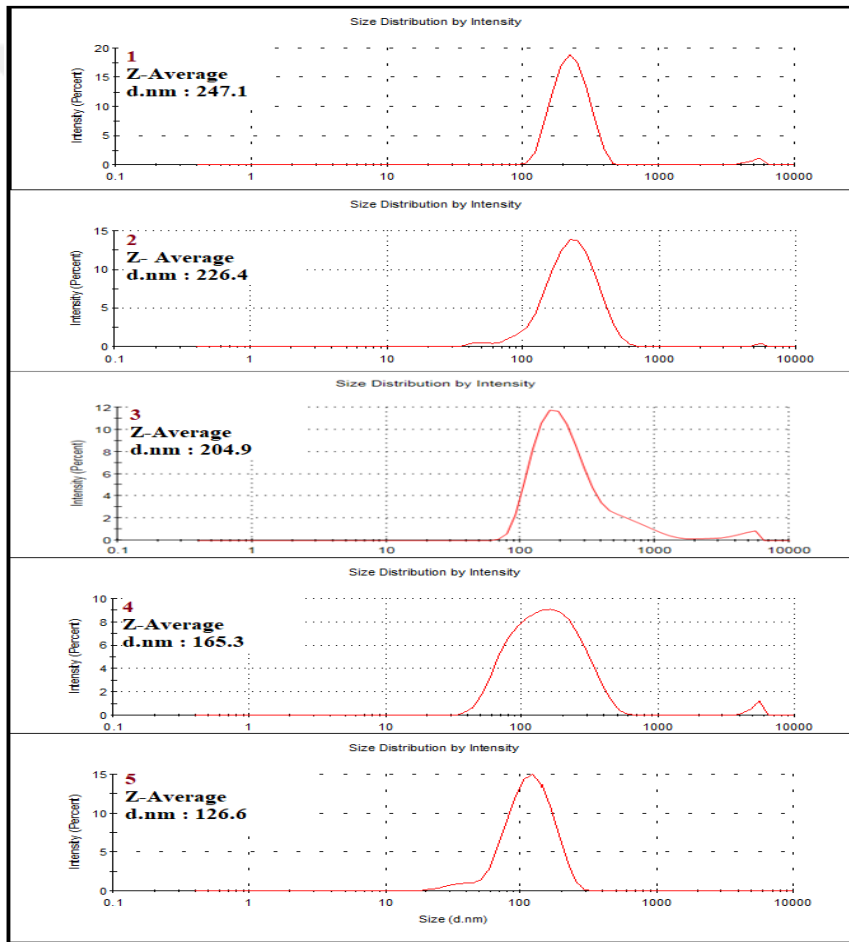
2,3,4 ve 5 numaralı örneklere ait görüntülere bakıldığında tetragonal geometride parçacıkların olduğu görülmektedir. 1 numaralı örneğe ait görüntüde ise tetragonal yanı sıra çubuk geometriye sahip parçacıklar da göze çarpmaktadır. Çubuk yapıların α - MnO_2 fazından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dubal vd. yaptığı çalışmada söz

konusu iki fazın birarada bulunduğu önerisi bu sonucu desteklemektedir (Dubal vd. 2010).

SEM görüntülerindeki parçacıklar dikkate alınarak hesaplanan boyut dağılım grafiklerine bakıldığında; 2,3,4,5 numaralı örneklerin ortalama parçacık boyutlarının sırasıyla 109.95, 109.57, 125.58 ve 130.03 nm olduğu görülmektedir. Parçacıklar monomodal bir dağılım göstermemektedir. Standart sapması da düşük olan en iyi dağılım 3 ve 4 numaralı deneylerde görülmüştür.

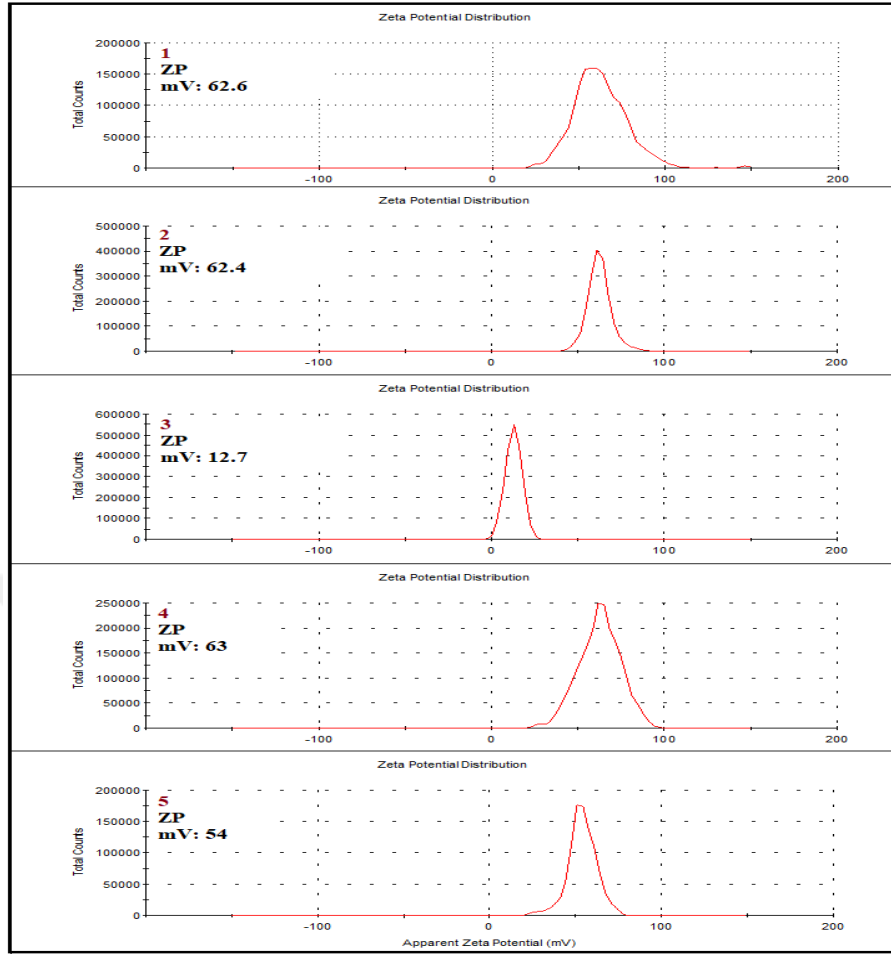
iii. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.3'te suda dispersiye edilen örneklerle ait parçacık boyut dağılım grafikleri verilmiştir. 1,2,3,4 ve 5 örneklerinin hidrodinamik çapları sırasıyla 247.1 nm, 226.4, 204.9 nm, 165.3 nm ve 126.6 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 3. Saf Mn_3O_4 oksit formunu oluşturmak için yapılan çalışmalara ait parçacık boyut dağılım grafikleri

5 numaralı deneyin sonucunda elde edilen parçacıkların hidrodinamik çapının diğer örneklerle kıyasla düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4. 4. Saf Mn_3O_4 oksit formunu oluşturmak için yapılan çalışmalara ait zeta potansiyeli grafiği

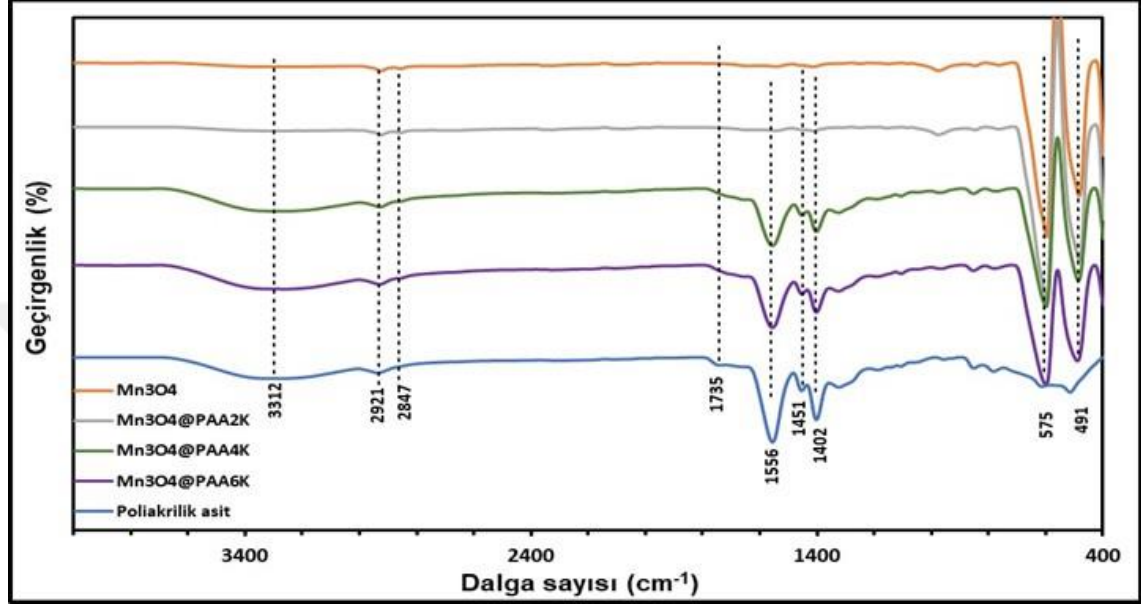
Örneklere ait zeta potansiyeli grafikleri Şekil 4.4'te verilmiştir. 1,2,4 ve 5 numaralı örneklerin potansiyellerinin çok yüksek olduğu görülmektedir. Manyetik nanoparçacıklar doğası gereği aglomere olma eğilimindedir ve yüzeyinde herhangi bir organik kaplama veya su içerisinde kolloidal kararlılığı arttıracak herhangi bir fonksiyonel grup olmayan parçacıkların bu şekilde yüksek yüzey yüküne sahip olması beklenmemektedir. Bu durum indirgeyici oleyilaminin parçacık yüzeyini çevrelemesinden kaynaklanmaktadır. Ortamdaki fazla oleyilamini uzaklaştırmak için parçacıklar hekzan ile yıkanmıştır. Bu işlem Mn_3O_4 kristal yapısının saf olarak elde edildiği ve hidrodinamik çapın en düşük olduğu 5 numaralı deney üzerinde gerçekleştirilmiştir. Nanoparçacıklar önce hekzan ile yıkanarak ortamdaki oleyilaminin çözünmesi sağlanmış ardından su ve etanol ile yıkanarak safsızlıklar giderilmiştir. Yapılan yıkama işleminden sonra zeta potansiyelinin 54 mV'tan 12.2 mV'a düştüğü görülmüştür.

Bu bilgiler ışığında Mn_3O_4 nanoparçacıklarının yüzey modifikasyonu işlemlerine hidrodinamik çapın en düşük olduğu 5 numaralı deney prosedürü üzerinden devam edilmiştir.

4.1.1. PAA kaplı Mn_3O_4 Örneklerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1.1. FTIR Analiz Sonuçları

Sentezlenen poliakrilik asit (PAA) kaplı Mn_3O_4 örneklerinde kaplamanın varlığını kanıtlamak amacıyla yapılan FTIR analizine ait spektrum Şekil 4.5'te görülmektedir. Analiz $4000-400\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

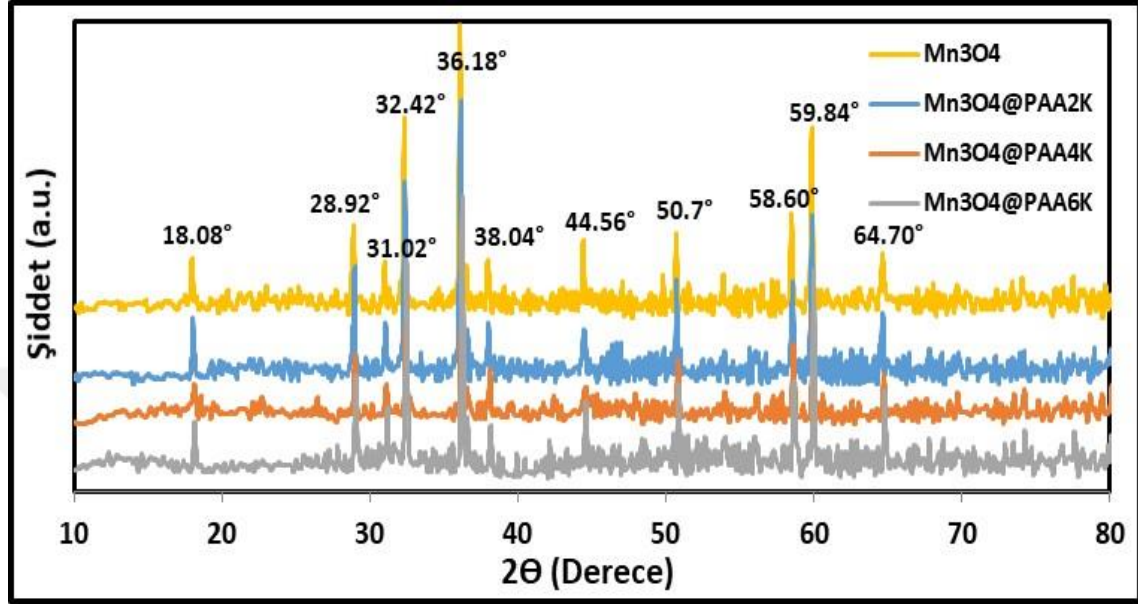


Şekil 4. 5. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerine ait FTIR spektrumu

Spektrumda 3312 cm^{-1} tepe noktasına sahip yayvan bir pik göze çarpmaktadır. Bu pik, yüzeyde adsorplanmış su moleküllerinden kaynaklanan $-OH$ gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 2921 cm^{-1} ve 2847 cm^{-1} dalga boylarında ise oleyilamin molekülüne ait $-CH_2$ gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. Poliakrilik asit yapısında bulunan karboksilik gruplarından gelen antisimetrik ve simetrik iki karakteristik titreşim piki ise 1556 cm^{-1} ve 1402 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1451 cm^{-1} 'de görülen pikin CH_2 'ye ait antisimetrik gerilme titreşiminden kaynaklı olduğu söylenebilir. Bunun yanı sıra 1735 cm^{-1} 'de kaplama oranının artmasıyla da belirginleşen bir pik yer almaktadır. Bu pik, poliakrilik asitin sahip olduğu karboksil gruplarının Mn katyonlarıyla etkileşim içerisinde olduğunu göstermektedir (Zhao vd. 2011). $1000-400\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında görülen keskin iki pik ise Mn-O gerilme titreşimine karşılık gelir.

4.1.1.2. XRD Analiz Sonuçları

Elde edilen nanoparçacıklarının kristal yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.6'da saf ve PAA kaplı Mn_3O_4 örneklerine ait XRD spektrumu verilmiştir.



Şekil 4. 6. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerine ait XRD spektrumu

Spektrum incelendiğinde, 2θ : $18^\circ(101)$, $29^\circ(112)$, $31^\circ(200)$, $32^\circ(103)$, $36^\circ(211)$, $38^\circ(004)$, $44^\circ(220)$, $51^\circ(204)$, $58^\circ(303)$, $59^\circ(312)$, $60^\circ(224)$, $65^\circ(314)$ 'de gözlenen piklerin hausmanite ait JCPDS standartları (JCPDS card No: 00-024-0734) ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde yüzeye PAA bağlanmasının Mn_3O_4 kristal fazında herhangi bir değişime sebep olmadığı ve kristal yapının korunduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3'te poliakrilik asit kaplı hausmanit örneklerinin Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplanmış kristalit boyutları yer almaktadır. Poliakrilik asit ile yüzey modifikasyonundan sonra kristalit boyutlarında bir düşüş görülmektedir.

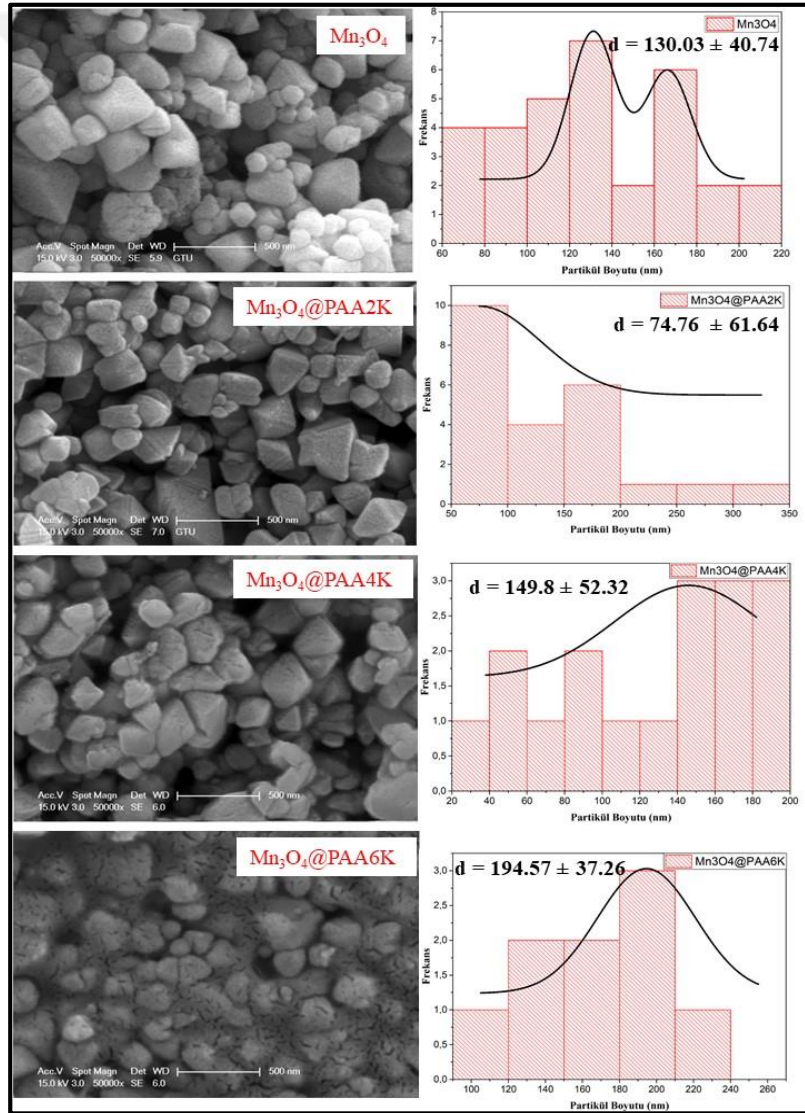
Çizelge 4. 3. Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerine ait kristalit boyutları

Deney Kodu	(hkl)	2θ (Derece)	Kristalit boyutu(nm)
Mn_3O_4	(211)	36.08	60.31
$Mn_3O_4@PAA2K$	(211)	36.14	57.59
$Mn_3O_4@PAA4K$	(211)	36.20	48.53
$Mn_3O_4@PAA6K$	(211)	36.23	52.93

Nanoparçacıkların manyetik yapısından kaynaklanan aglomerasyon saf hausmanit örneğinin kristalit boyutunda artışa neden olmuştur. 2K, 4K ve 6K kaplama oranları ile birlikte kristalit boyutlarındaki azalışın sebebi ise kaplama ajanı sayesinde aglomerasyonun önüne geçilmiş olunmasıdır. Nanoparçacıkların yüzey modifikasyonundan sonra kristalit boyutunun azalıyor olması bu sonucu desteklemektedir (Nalle vd. 2019). En düşük kristalit boyutu 48.53 nm ile $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA4K}$ örneğine aittir. Şekil 4.9'daki zeta potansiyeli değerlerine bakıldığında da en iyi kolloidal kararlılık sergileyen örneğin $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA4K}$ olduğunu göstermektedir.

4.1.1.3. SEM Analiz Sonuçları

Saf ve yüzeyi PAA kaplı Mn_3O_4 nanoparçacıkların yüzey morfolojisini belirlemek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. 500 nm ölçekli görüntüler Şekil 4.7'de yer almaktadır.

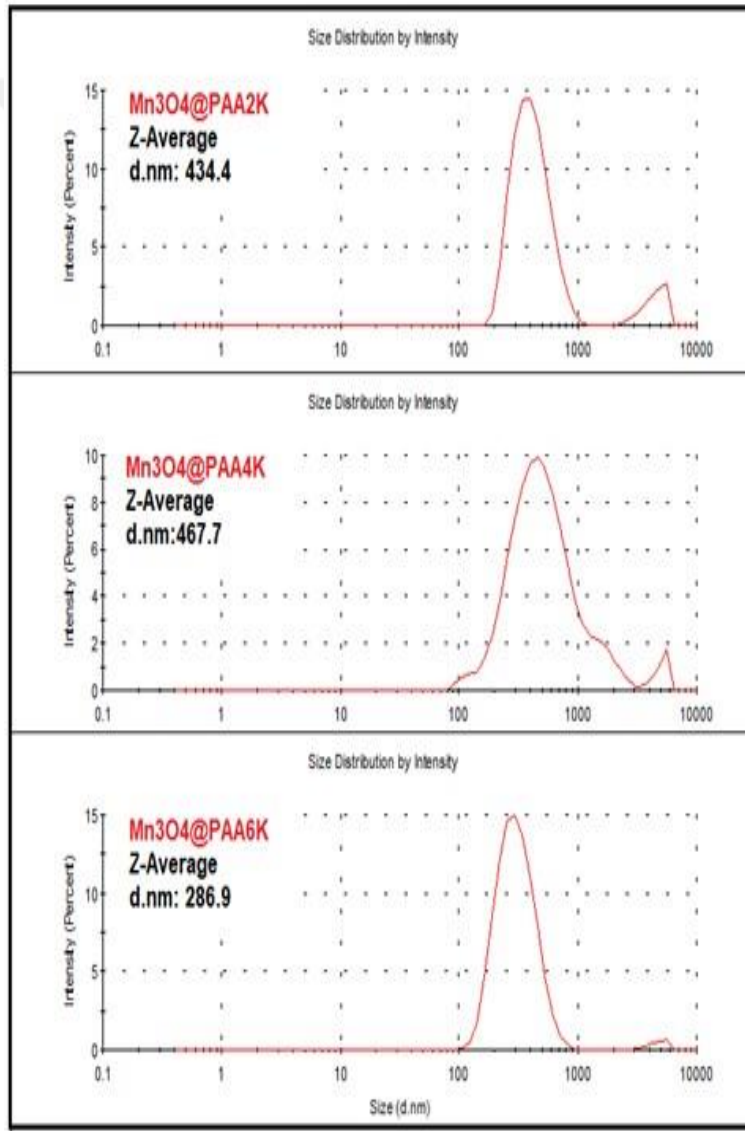


Şekil 4. 7. Saf Mn_3O_4 , $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA2K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA4K}$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA6K}$ örneklerine ait SEM görüntüleri ve parçacık boyut dağılım grafikleri

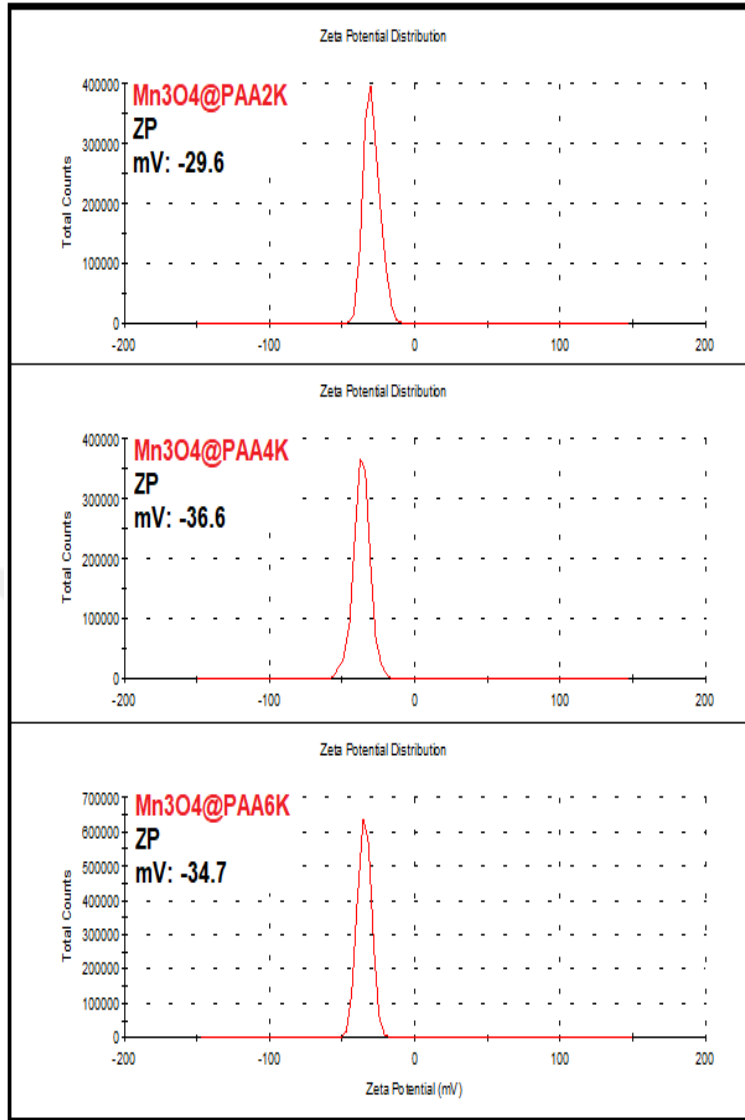
Kaplama oranının artmasına bağlı olarak parçacık boyutunda da artış olduğu gözlenmiştir. $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA6K}$ örneğinde ise kaplama miktarının yüksek olmasından kaynaklı birbiri içerisine geçmiş kompozit bir yapı göze çarpmaktadır.

4.1.1.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Nanoparçacıkların bir çözücü ortamındaki boyut ve boyut dağılımlarının değerlendirilmesi için dinamik ışık saçılması (DLS) tekniği kullanılmıştır. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış poliakrilik asit kaplı hausmanit örneklerine ait boyut dağılım grafikleri Şekil 4.8’de verilmektedir. $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA2K}$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA4K}$ örneklerinin parçacık boyutları 434.4 nm ve 467.7 nm olarak belirlenmiştir. $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA6K}$ parçacıklarında ise kaplama oranının artmasıyla hidrodinamik çapın düştüğü ve monodispers bir yapının oluştuğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 8. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA2K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA4K}$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA6K}$ örneklerine ait boyut dağılımları

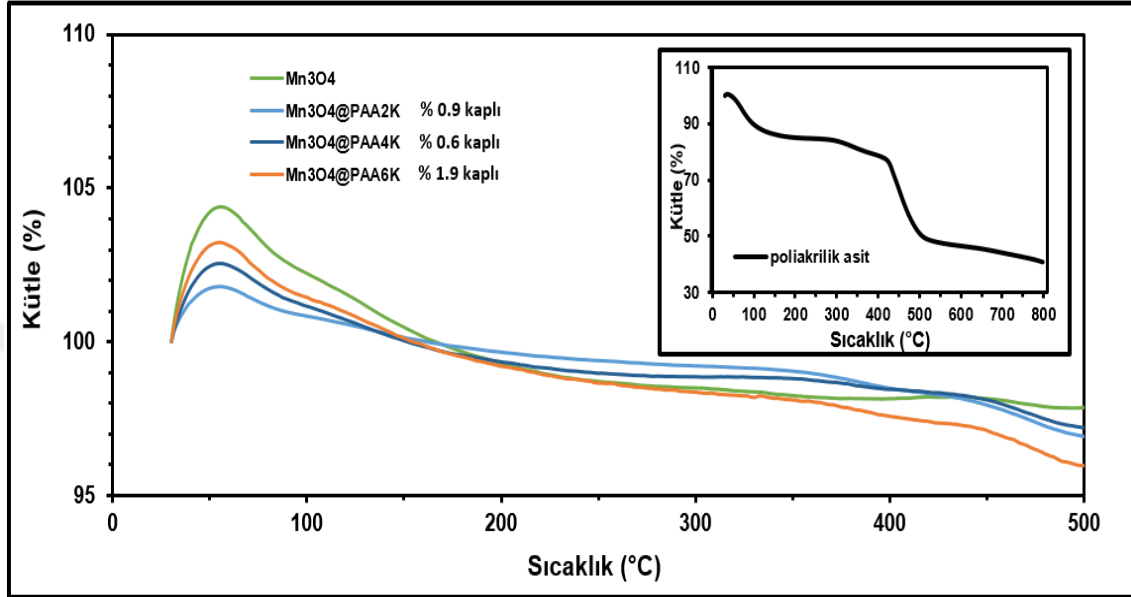


Şekil 4. 9. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA2K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA4K}$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA6K}$ örneklerine ait zeta potansiyelleri

Nanoparçacıkların +30 mV'dan daha pozitif veya -30 mV'dan daha negatif zeta potansiyeline sahip ise kararlı bir dağılım sergileyeceği bilinmektedir (Bhattacharjee, 2016). Şekil 4.9'da poliakrilik asit kaplı Mn_3O_4 nanoparçacıklarına ait zeta potansiyeli grafikleri yer almaktadır. Saf olarak elde edilen Mn_3O_4 nanoparçacıklarının zeta potansiyeli değeri 14.2 mV'tur. Poliakrilik asit kaplanması sonucunda parçacık yüzey yükü pozitif değerden negatif değere doğru değişmiştir. PAA oranı arttıkça zeta potansiyellerinin ve kolloidal kararlılığın yükseldiği görülmektedir. $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA4K}$ örneğinin ise en iyi kararlılığı gösterdiği sonuçlara yansımıştır.

4.1.1.5. TGA Analiz Sonuçları

Hausmanit yüzeyinde kabuk şeklinde kaplanmış olan poliakrilik asit miktarının belirlenmesi amacıyla termogravimetrik analizi yapılmıştır. Analiz 30-500°C aralığında ve 10 ml/dak akış hızında ortama verilen azot gazı varlığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10'da yüzeyi PAA ile kaplanan Mn_3O_4 örneklerine ait termogramlar yer almaktadır.

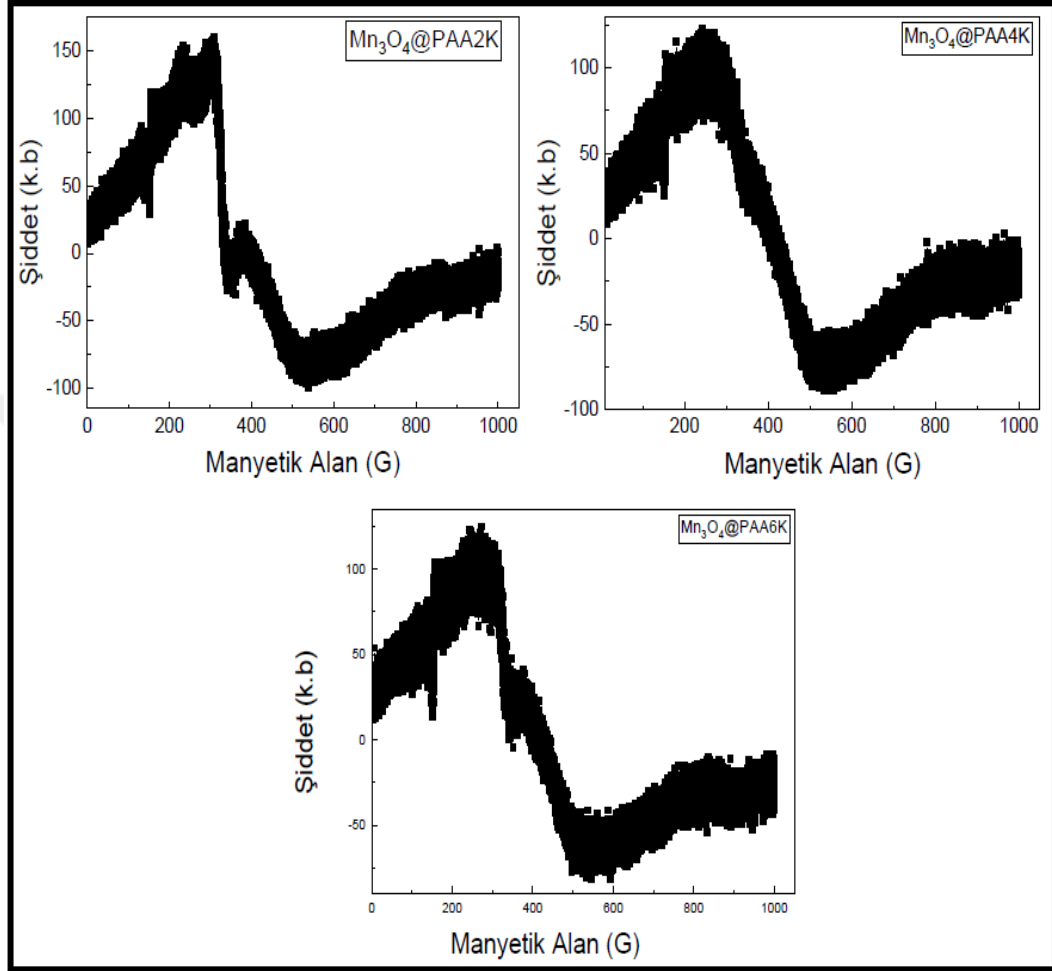


Şekil 4. 10. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerine ait termogram eğrileri

Saf poliakrilik asite ait termogramdan 3 basamaklı bir bozunmanın gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamak olan 0-110°C aralığında %4 oranında kütle kaybı görülmektedir. Bu durum PAA yapısında bulunan su moleküllerinin sıcaklığın etkisiyle ortamdan uzaklaşmasıyla ilişkilidir (Zhou vd. 2014). 400°C'ye kadar görülen ikinci bozunma PAA zincirlerinin desorpsiyonu ile ilişkilidir (Miao vd. 2017). 400-500°C aralığında ise labil oksijen içeren grupların pirolizinden kaynaklı %8'lik kütle kaybı görülmektedir (Tai vd. 2013). Son basamak olan 500-800°C aralığında ise CO_2 salımı gerçekleşmektedir. PAA kaplı örneklerin TGA eğrilerine bakıldığında, 400°C'ye kadar görülen kütle kayıpları yüzeye tutunmuş olan PAA gruplarının desorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Her üç örnekte de 500°C'ye kadar poliakrilik asit organik bileşiğinin Mn_3O_4 yapısından uzaklaştığı açıkça görülmektedir. $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerinin kaplama oranları sırasıyla %0.9, %0.6 ve %1.9 olarak bulunmuştur.

4.1.1.6. ESR Analiz Sonuçları

Şekil 4.11’de $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerine ait elektron spin rezonans ölçüm sonuçları verilmiştir.



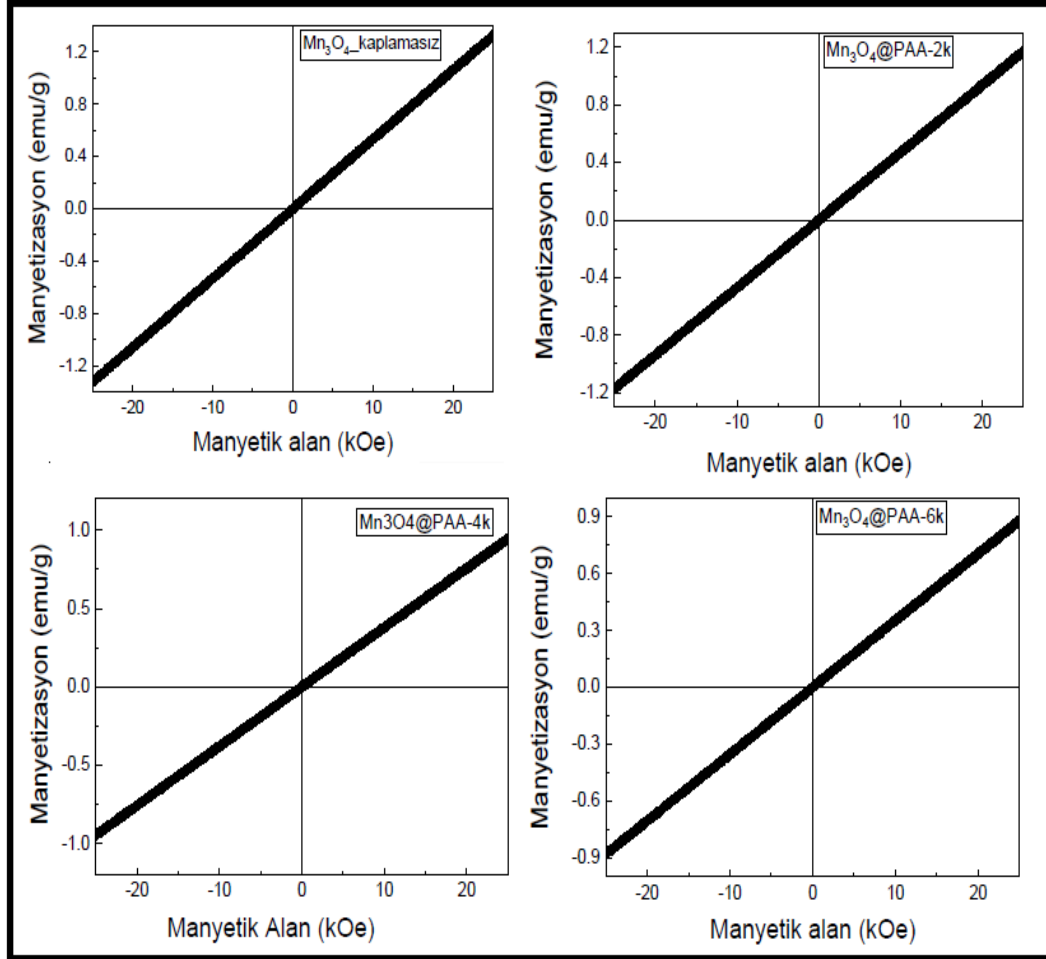
Şekil 4. 11. $Mn_3O_4@PAA2K$, $Mn_3O_4@PAA4K$ ve $Mn_3O_4@PAA6K$ örneklerine ait ESR grafikleri

Her üç örnekte manyetik bir davranış sergilemektedir. Kaplama oranlarına bağlı olarak sinyal şiddetinde ciddi bir değişim gözlenmemiştir ve pik şiddetleri sırasıyla 2K kaplama için 250 k.b., 4K kaplama için 200 k.b ve 6K kaplama için 200 k.b. şeklindedir. Pik şiddetleri esas alındığında 4K’dan sonra kaplama kalınlığının manyetizasyon üzerinde çok ciddi bir değişime sebep olmadığı söylenebilir. 2K ve 6K kaplamalarındaki yaklaşık 300 G civarındaki dalgalanmanın, yapılan ölçüm tekrarı (örnekli ve örneksiz) neticesinde, kullanılan cihazdaki teknik hatalardan kaynaklandığı tespit edilmiştir.

4.1.1.7. PPMS Analiz Sonuçları

Farklı kalınlıkta PAA kaplı Mn_3O_4 örneklerinin ESR sonuçlarına göre, kaplama kalınlığının 4K olduktan sonra manyetizasyonu değiştirmedığı görülmüştür. ESR

sonuçlarına göre tüm örnekler manyetik davranış sergilemiştir fakat geniş ESR sinyali örneklerin manyetizma türü hakkında bilgiyi tam olarak vermemiştir. Örneklerin oda sıcaklığındaki manyetizma türünü ve kaplamanın manyetik davranış üzerindeki etkisini tam olarak belirlemek üzere PPMS analizleri yapılmıştır.



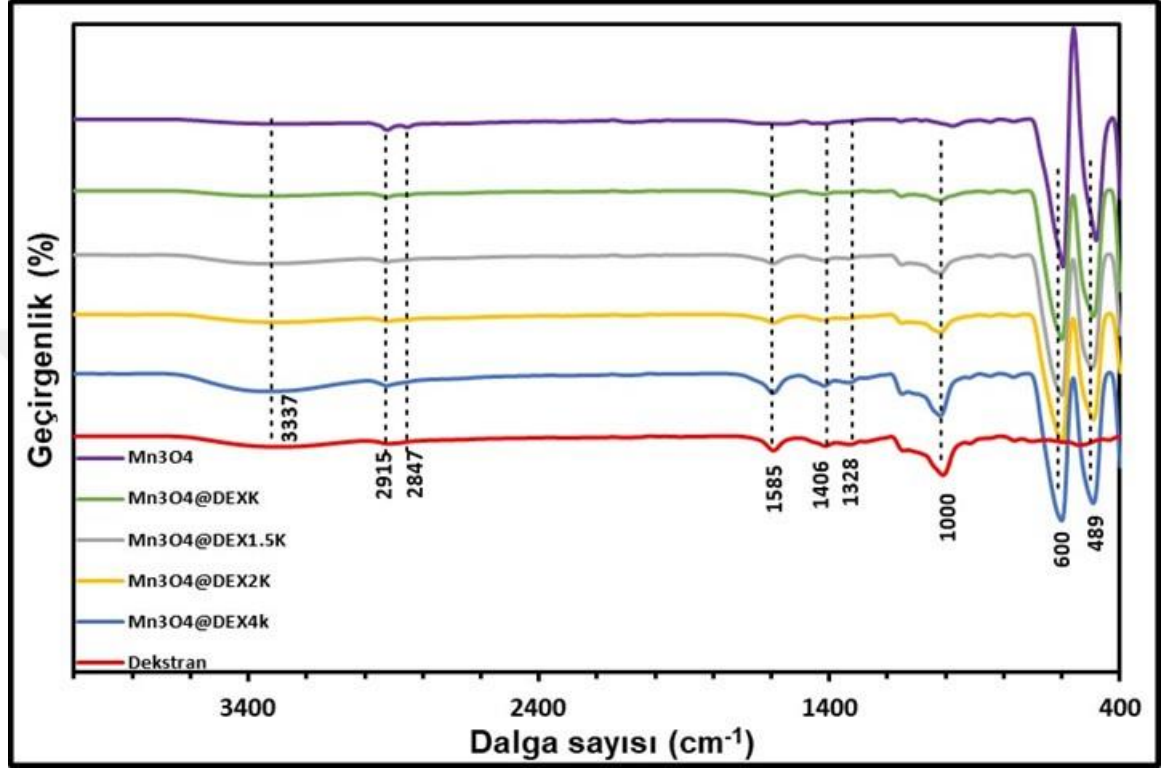
Şekil 4. 12. $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA}2\text{K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA}4\text{K}$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA}6\text{K}$ örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri

Oda sıcaklığında ölçümü alınan PPMS grafiklerine bakıldığında yüzeyi kaplanmamış örnek ve farklı kalınlıkta PAA kaplaması yapılmış Mn_3O_4 örneklerinin hepsinin paramanyetik davranış sergilediği görülmüştür. Kaplama kalınlığının manyetizasyon üzerindeki değişimini tam olarak belirlemek için yüksek manyetik alan altında (2T) manyetizasyon- manyetik alan değişimi incelenmiştir. Yüksek manyetik alanlar altında bile, kaplama kalınlığının 4K olduğu durumdan sonra manyetizasyonda ciddi bir değişim yaratmadığı gözlenmiştir. PAA kaplamasının manyetizasyon değerinde ciddi bir değişime sebep olmadığı açıkça görülmektedir.

4.1.2. DEX kaplı Mn_3O_4 Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları

4.1.2.1. FTIR Analiz Sonuçları

Dekstran kaplı Mn_3O_4 örneklerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.13'te yer almaktadır.

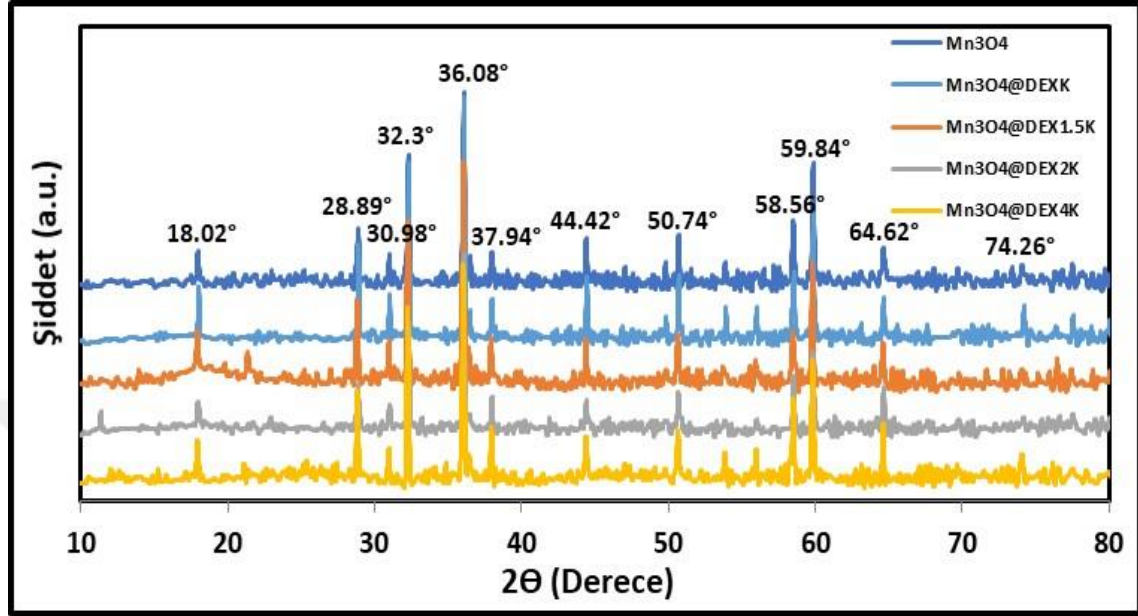


Şekil 4. 13. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerine ait FTIR spektrumu

Spektrumda görülen 3337 cm^{-1} dalga boyundaki yayvan bant hidroksil grubundan gelen $-OH$ gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1000 cm^{-1} 'de ise kaplama kalınlığının artmasıyla daha belirgin hale gelen $C-O$ bağına ait titreşim yer almaktadır. 1406 cm^{-1} 'de görülen titreşim bandı $C-H$ bağından ileri gelmektedir (Abouzaïd vd. 2017). Saf Mn_3O_4 'e ait spektrumda 2915 cm^{-1} ve 2847 cm^{-1} aralığında görülen alkil grubu $C-H$ gerilme titreşimleri sentez sırasında kullanılan oleyilamine aittir. Dekstranın kimyasal olarak Mn_3O_4 'e bağlandığı 1585 cm^{-1} karakteristik pikiyle anlaşılmaktadır. Kaplama kalınlığının artmasıyla bu pik belirgin hale gelmiştir. 600 cm^{-1} ve 489 cm^{-1} 'de görülen keskin iki pik ise tetrahedral ve oktohedral bölgelerdeki $Mn-O$ gerilme titreşimine aittir (Dubal vd. 2010).

4.1.2.2. XRD Analiz Sonuçları

Şekil 4.14'te yüzeyi dekstranla kaplanmış Mn_3O_4 örneklerine ait XRD spektrumları verilmiştir.



Şekil 4. 14. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerine ait XRD spektrumu

2θ : $18^\circ(101)$, $29^\circ(112)$, $31^\circ(200)$, $32^\circ(103)$, $36^\circ(211)$, $38^\circ(004)$, $44^\circ(220)$, $51^\circ(204)$, $58^\circ(303)$, $59^\circ(312)$, $60^\circ(224)$, $65^\circ(314)$ ve $74^\circ(413)$ gözlenen piklerin hausmanite ait JCPDS standartları (JCPDS card No: 00-024-0734) ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Mn_3O_4 yüzeyine farklı oranlarda dekstranın modifiye edilmesi sonucunda -beklenildiği gibi- herhangi bir faz değişikliği oluşmamıştır. Çizelge 4.4'te saf ve dekstran kaplı hausmanit örneklerine ait kristalit boyutları verilmiştir.

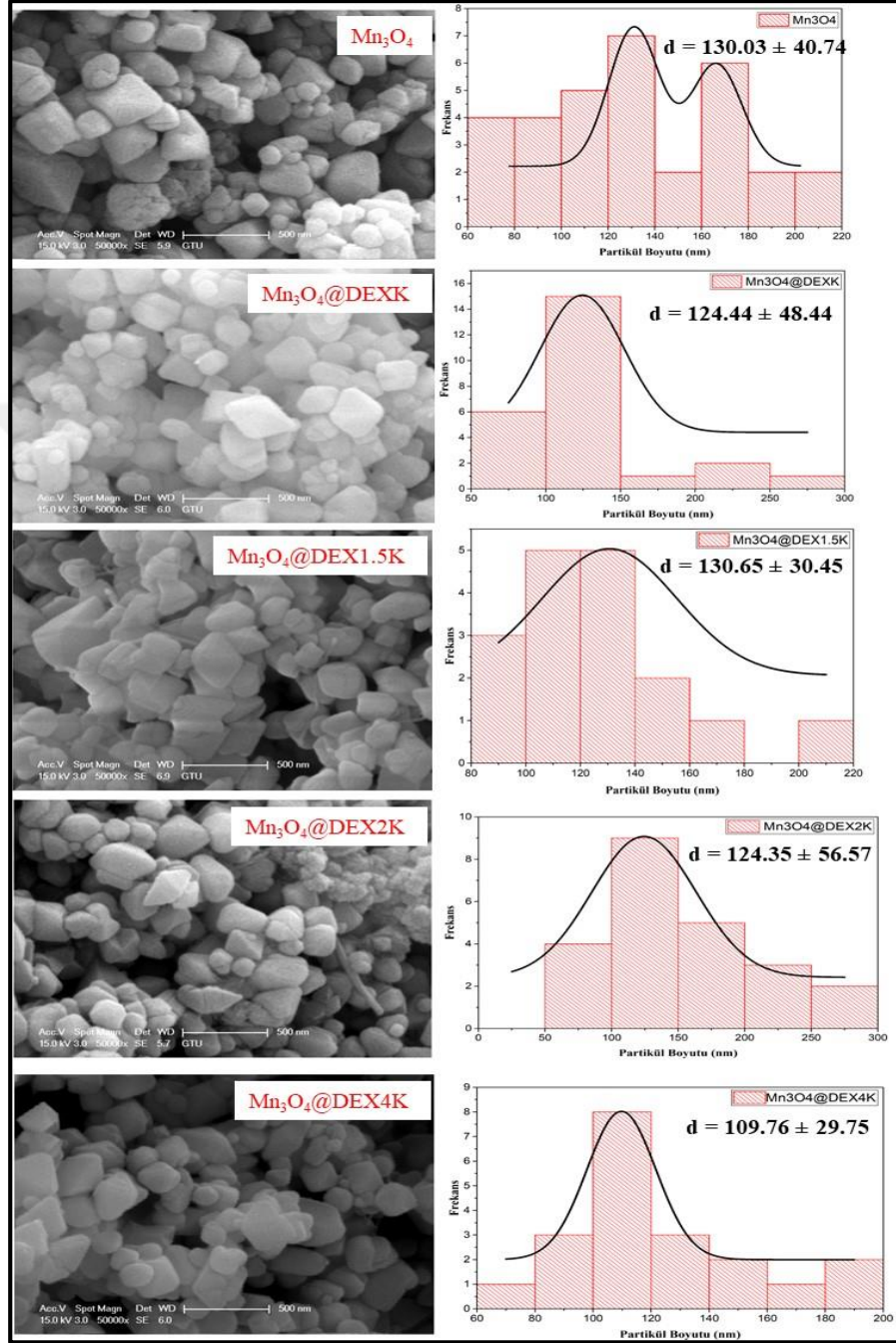
Çizelge 4. 4. Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerine ait kristalit boyutları

Deney Kodu	(hkl)	2θ (Derece)	Kristalit boyutu (nm)
Mn_3O_4	(211)	36.08	60.31
$Mn_3O_4@DEX1.0K$	(211)	36.10	67.74
$Mn_3O_4@DEX1.5K$	(211)	36.04	52.67
$Mn_3O_4@DEX2K$	(211)	36.08	67.49
$Mn_3O_4@DEX4K$	(211)	36.04	51.35

$Mn_3O_4@DEX1.0K$ ve $Mn_3O_4@DEX2K$ örneklerinin kaplamadan sonra kristalit boyutundaki değişim ile kaplama oranları arasında bir korelasyon görülmemektedir.

4.1.2.3. SEM Analiz Sonuçları

Şekil 4.15'te saf ve yüzeyi dektran kaplı Mn_3O_4 örneklerinin SEM görüntüleri yer almaktadır.

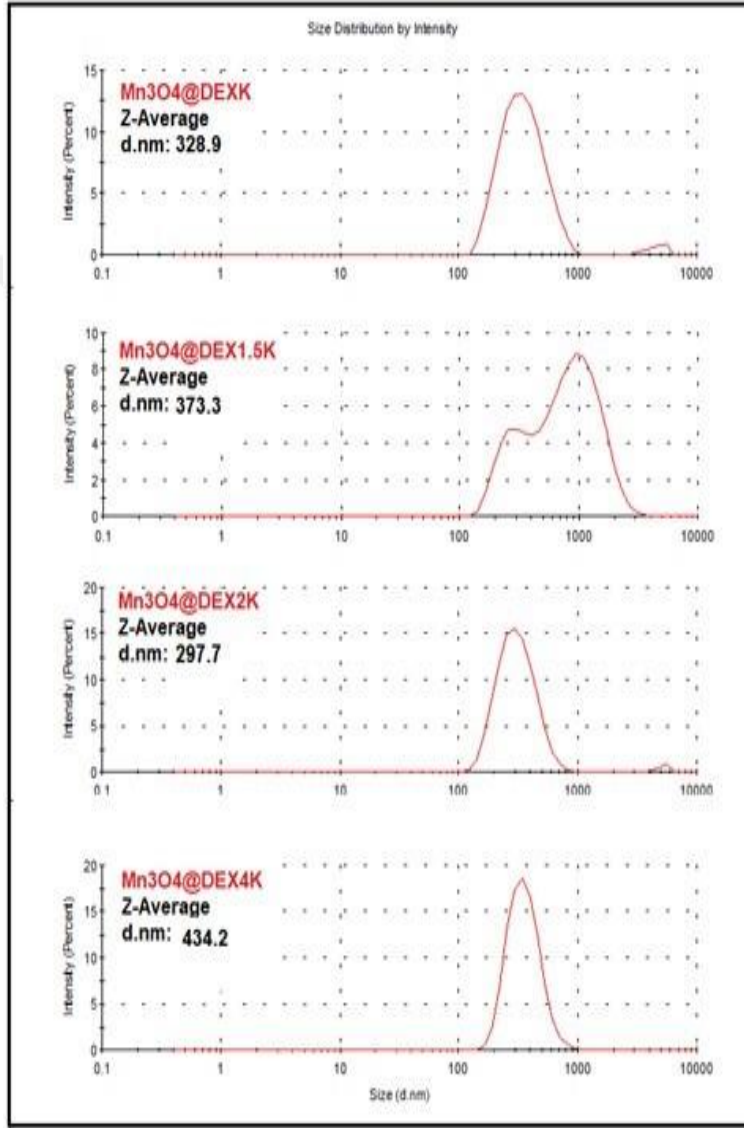


Şekil 4. 15. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerine ait SEM görüntüleri ve parçacık boyut dağılım grafikleri

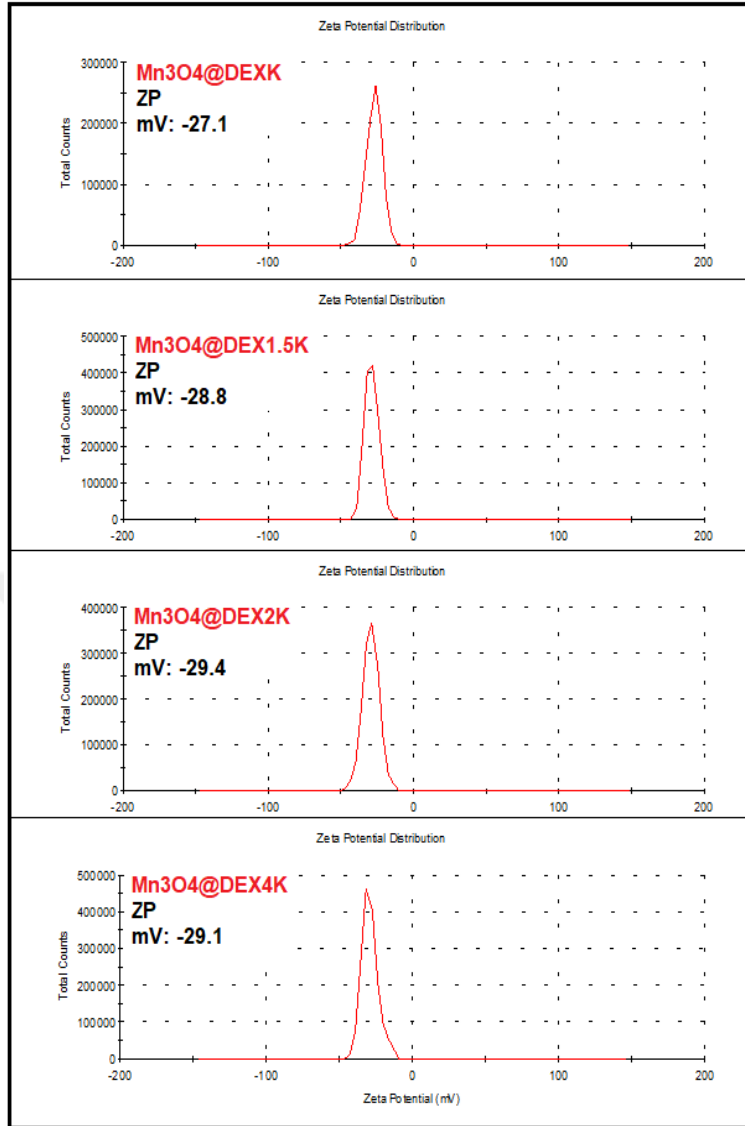
Yüzey kaplamasına bağlı olarak parçacık boyutlarında bir miktar düşüş gözlenmiştir. Gözlenen yoğun agregasyon parçacık boyut dağılımlarında yüksek standart sapmaların oluşmasına neden olmuştur.

4.1.2.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.16’da suda dispersiye edilen örneklere ait parçacık boyut dağılım grafikleri verilmiştir. $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX1.0K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX1.5K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX2K}$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX4K}$ örneklerinin hidrodinamik çapları sırasıyla 329.9 nm, 373.3 nm, 297.7 nm ve 437.2 nm olarak belirlenmiştir. Kaplama kalınlığının artmasıyla ($\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX1.5K}$ hariç) parçacık boyut dağılımlarının daha dar ve monomodal bir forma ulaştığı gözlenmektedir.



Şekil 4. 16. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX1.0K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX1.5K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX2K}$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX4K}$ örneklerine ait boyut dağılımları

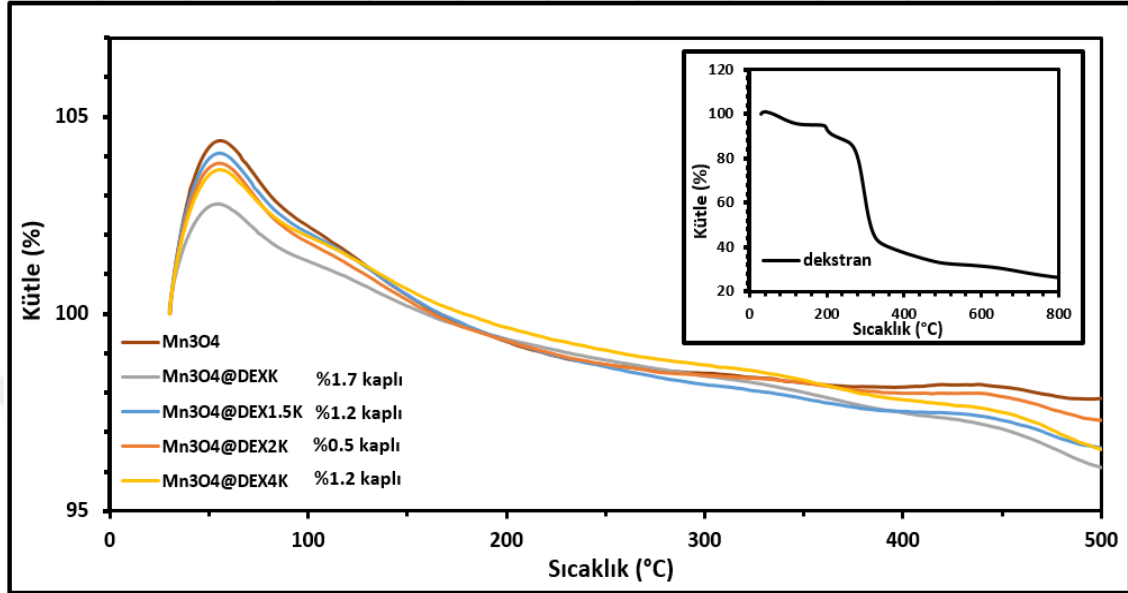


Şekil 4. 17. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış Mn₃O₄@DEX1.0K, Mn₃O₄@DEX1.5K Mn₃O₄@DEX2K ve Mn₃O₄@DEX4K örneklerine ait zeta potansiyelleri

Şekil 4.17’de verilen grafikler incelendiğinde ise kaplama miktarının artmasıyla parçacık yüzey yükünün de negatif yönde arttığı görülmektedir. Saf Mn₃O₄ nanoparçacıklarının zeta potansiyeli 14.2 mV iken modifikasyon oranı arttıkça -29.4 mV’a kadar yükselmiştir.

4.1.2.5. TGA Analiz Sonuçları

Şekil 4.18’de $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerine ait, 30°C ile 500°C sıcaklık aralığında alınmış termogramları yer almaktadır.

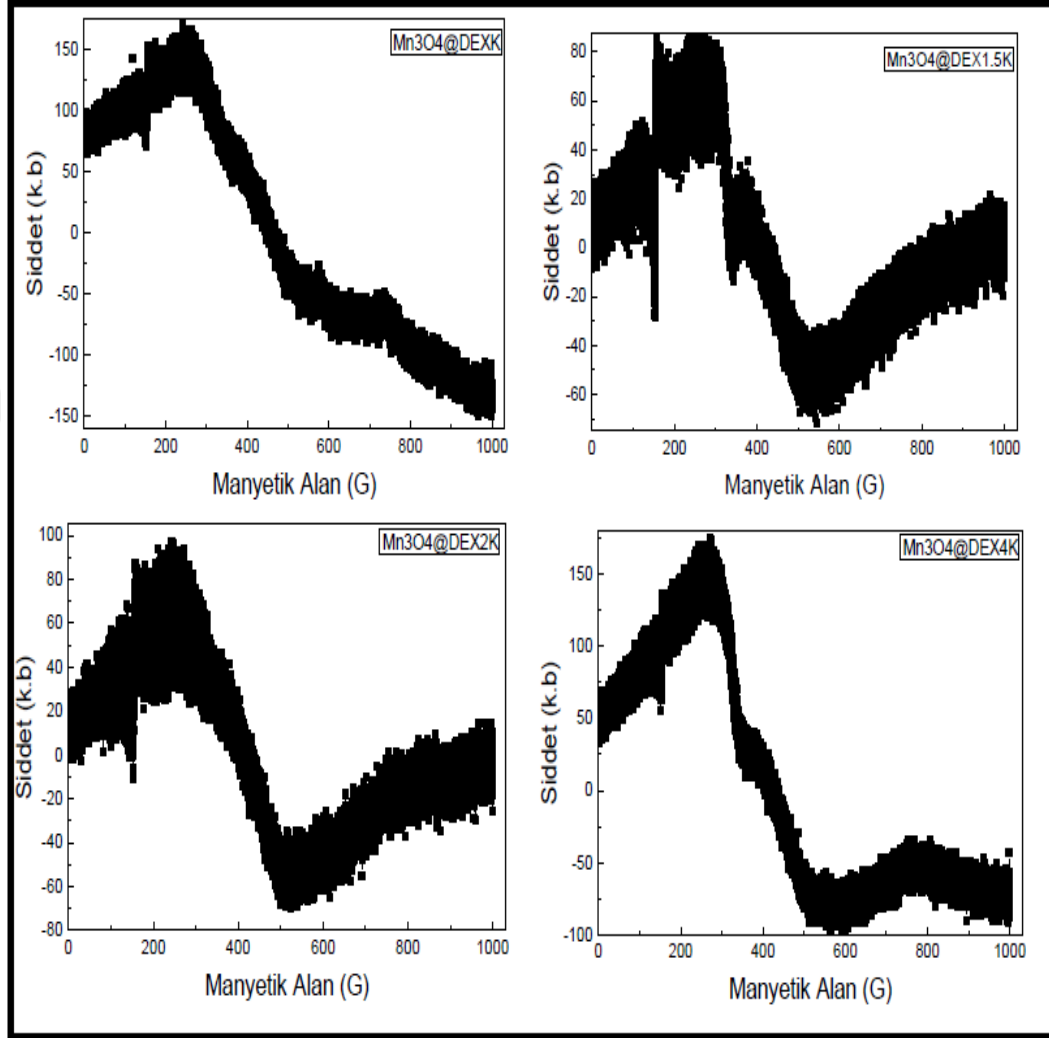


Şekil 4. 18. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerine ait termogram eğrileri

Saf dekstrana ait termogram incelendiğinde bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamak olan 0-100°C aralığında, yapı içerisinde hapsolmuş nemin desorpsiyonundan kaynaklanan %5 oranında bir kütle kaybı olmuştur. 150-250°C aralığında %7’lik bir kayıp olduğu görülmektedir. Bu kayıp, genellikle dekstranda yüksek oranda bulunan karboksil grupları tarafından fiziksel ve kimyasal bağlarla tutunmuş su moleküllerinin yapıdan uzaklaşması ile ilişkilidir. 250-350°C aralığına denk gelen üçüncü bozunma ise yapı içerisindeki polisakkarit gruplarının tamamen bozunmasını işaret etmektedir. Yüzeyleri dekstran ile kaplı hausmanit örneklerine bakıldığında 200°C’ye kadar %1 oranında kütle kaybı görülmektedir. Bu bölgede parçacığı çevreleyen dekstranın yapısında bulunan hidroksil grubunun uzaklaşmasından kaynaklı bir azalış görülmektedir. 250-350°C aralığındaki kütle kayıpları ise dekstranın tamamen parçacık yüzeyinden uzaklaşmasıyla ilgilidir. Kaplamanın en az olduğu $Mn_3O_4@DEX2K$ örneğinde 350°C’de dekstranın tamamen uzaklaştığı gözlenmiştir. Kaplama kalınlığının arttığı $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerinde ise dekstranın yapıdan uzaklaştığı sıcaklığın 500°C’ye doğru kaydığı görülmektedir. $Mn_3O_4@DEX1.0K$, $Mn_3O_4@DEX1.5K$, $Mn_3O_4@DEX2K$ ve $Mn_3O_4@DEX4K$ örneklerinin kaplama kalınlıkları sırasıyla %1.7, %1.2, %0.5 ve %1.2 olarak bulunmuştur.

4.1.2.6. ESR Analiz Sonuçları

Şekil 4.19’da $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX1.0K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX1.5K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX2K}$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX4K}$ örneklerine ait elektron spin rezonans eğrileri verilmiştir.

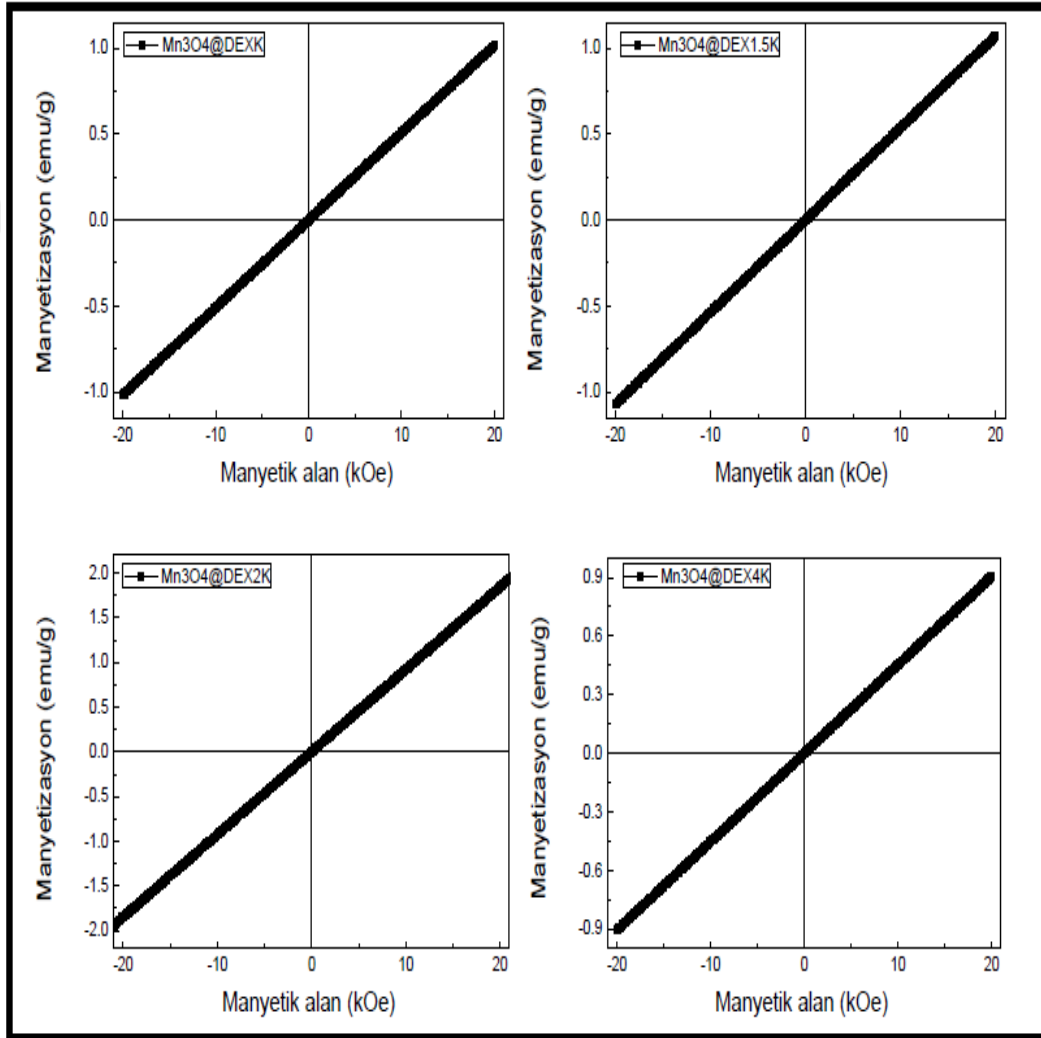


Şekil 4. 19. $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX1.0K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX1.5K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX2K}$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX4K}$ örneklerine ait ESR grafikleri

$\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX1.0K}$ kaplı örneğin ESR analizi çok belirgin olmamakla birlikte manyetik sinyalinin diğer örneklerle kıyasla daha şiddetli olduğu görülmüştür. Kaplama oranlarına bağlı olarak sinyal şiddetinde bir değişim gözlenmekle birlikte ESR verileri net bir şekilde manyetizasyon türünü göstermemektedir.

4.1.2.7. PPMS Analiz Sonuçları

Şekil 4.20’de verilen eğrilere göre dekstran kaplı Mn_3O_4 örnekleri için kaplama kalınlığının artmasının manyetizasyonu değiştirmedığı görülmüştür. Farklı oranlarda dekstran kaplı örneklerin hepsi paramanyetik davranış sergilemektedir. Sadece $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX}2\text{K}$ kaplı örneğin diğerler örneklerden daha fazla manyetizasyon göstermiştir. Parçacık boyutu manyetizasyonu ciddi bir biçimde etkileyen bir parametredir. $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX}2\text{K}$ kaplı örneğin parçacık boyutu en büyük olması bu sonucu desteklemektedir.

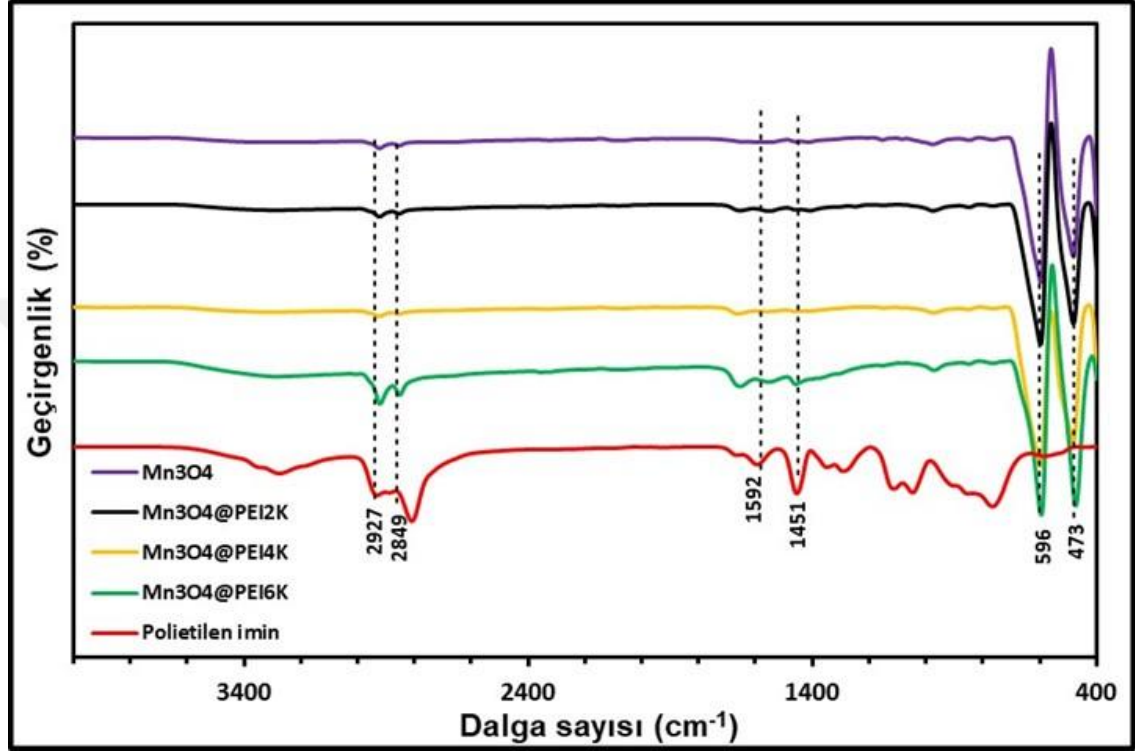


Şekil 4. 20. $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX}1.0\text{K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX}1.5\text{K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX}2\text{K}$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX}4\text{K}$ örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri

4.1.3. Polietilenimin Kaplı Mn_3O_4 Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları

4.1.3.1. FTIR Analiz Sonuçları

Şekil 4.21’de polietilenimin, kaplamasız Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerinin 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında alınmış FTIR spektrumu yer almaktadır.

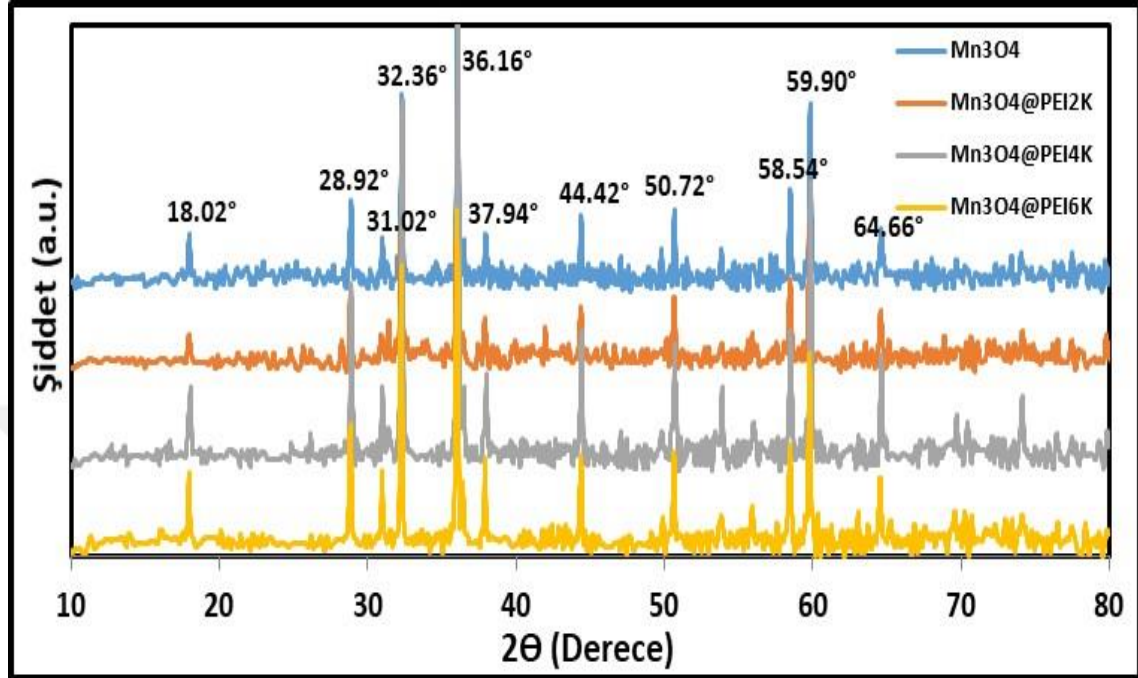


Şekil 4. 21. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine FTIR spektrumu

Spektrumda 596 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen karakteristik pik Mn_3O_4 spinel yapısındaki tetrahedral bölgelerdeki Mn-O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 473 cm^{-1} 'de görülen belirgin pik ise Mn-O bandının oktahedral bölgedeki Mn-O titreşimi ile ilişkilidir. 2927 cm^{-1} ve 2849 cm^{-1} dalga boylarında ise oleyilamin molekülüne ait $-CH_2$ gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. 1592 cm^{-1} 'de görülen pik ise nanoparçacık yüzeyleri ile etkileşime giren PEI'ye ait amin gruplarının varlığını temsil etmektedir. Polietilenimin'e ait C-H eğilme titreşimi ve C-N gerilme titreşimi sırasıyla, 1451 cm^{-1} ve 1304 cm^{-1} 'de görülmektedir. (Khoobi vd. 2015)

4.1.3.2. XRD Analiz Sonuçları

Şekil 4.22’de polietilenimin kaplı Mn_3O_4 örneklerine ait XRD spekturumu görülmektedir.



Şekil 4. 22. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine ait XRD spekturumu

Spektrumdaki 2θ : $18^\circ(101)$, $29^\circ(112)$, $31^\circ(200)$, $32^\circ(103)$, $36^\circ(211)$, $38^\circ(004)$, $44^\circ(220)$, $51^\circ(204)$, $58^\circ(303)$, $59^\circ(312)$, $60^\circ(224)$, $65^\circ(314)$ açılarında gelen pikler ile hausmanite ait JCPDS standartları (JCPDS card No: 00-024-0734) ile uyumlu olduğu görülmektedir. $Mn_3O_4@PEI2K$ örneğinin XRD pik şiddetlerinde küçülmeler olduğu görülmektedir. Bu durum, Mn_3O_4 parçacıklarının boyutunun yüzey modifikasyonundan sonra küçülmesi ile aglomerasyonun bir miktar önüne geçilmiş olması ile ilişkilidir. Şekil 4.23’deki SEM görüntüleri ile şekil 4.24’te verilen grafiklerden görüleceği üzere hidrodinamik çapın $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine göre daha küçük olması bu sonucu desteklemektedir.

Saf ve polietilenimin kaplı Mn_3O_4 örneklerine ait kristalit boyutları Çizelge 4.5’te verilmiştir.

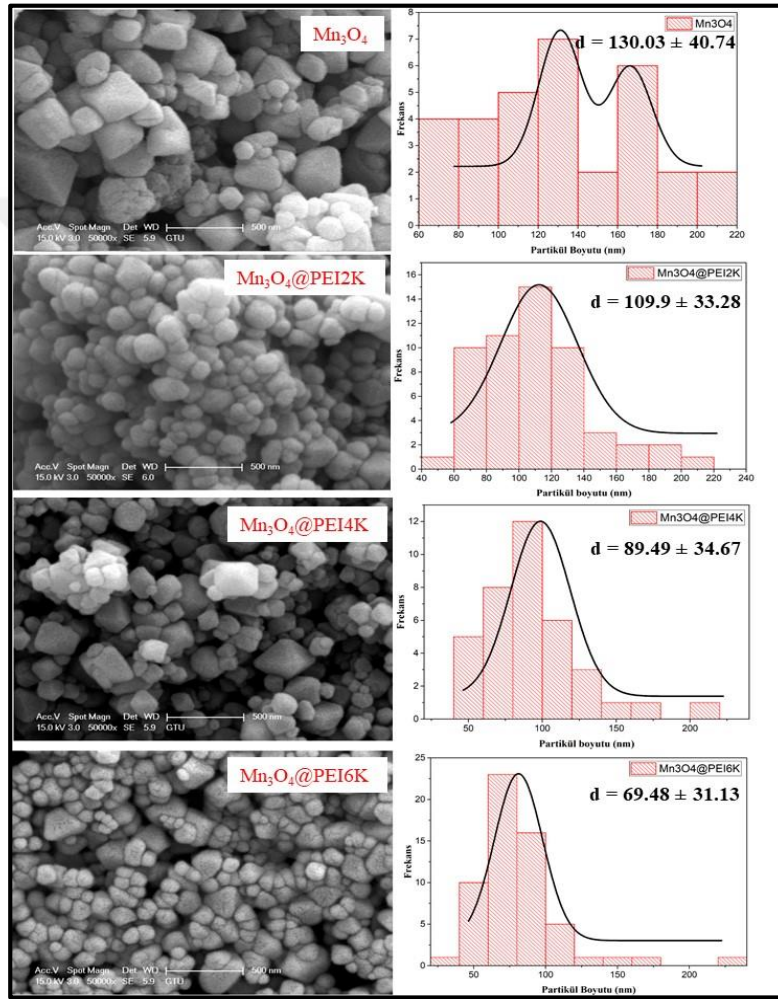
Çizelge 4. 5. Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine ait kristalit boyutları

Deney Kodu	(hkl)	2θ (Derece)	Kristalit boyutu (nm)
Mn_3O_4	(211)	36.08	60.31
$Mn_3O_4@PEI2K$	(211)	36.05	45.94
$Mn_3O_4@PEI4K$	(211)	36.10	58.25
$Mn_3O_4@PEI6K$	(211)	36.03	50.41

Yüzey modifikasyonundan sonra tüm örnekler için kristalit boyutlarında bir azalış olduğu görülmektedir. XRD spektrumunda da görüldüğü gibi, pik şiddetlerindeki keskinlik $\text{Mn}_3\text{O}_4@PEI2K$ örneğinde azalmıştır. Parçacık yüzeyine tutunmanın $\text{Mn}_3\text{O}_4@PEI4K$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@PEI6K$ örneklerine göre daha iyi olması nedeniyle 2K kaplı örneğin kristalit boyutunda önemli bir düşüş görülmüştür (Giri vd 2005).

4.1.3.3. SEM Analiz Sonuçları

Saf ve polietilenimin ile kaplı olan $\text{Mn}_3\text{O}_4@PEI2K$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@PEI4K$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@PEI6K$ örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.23'te yer almaktadır.

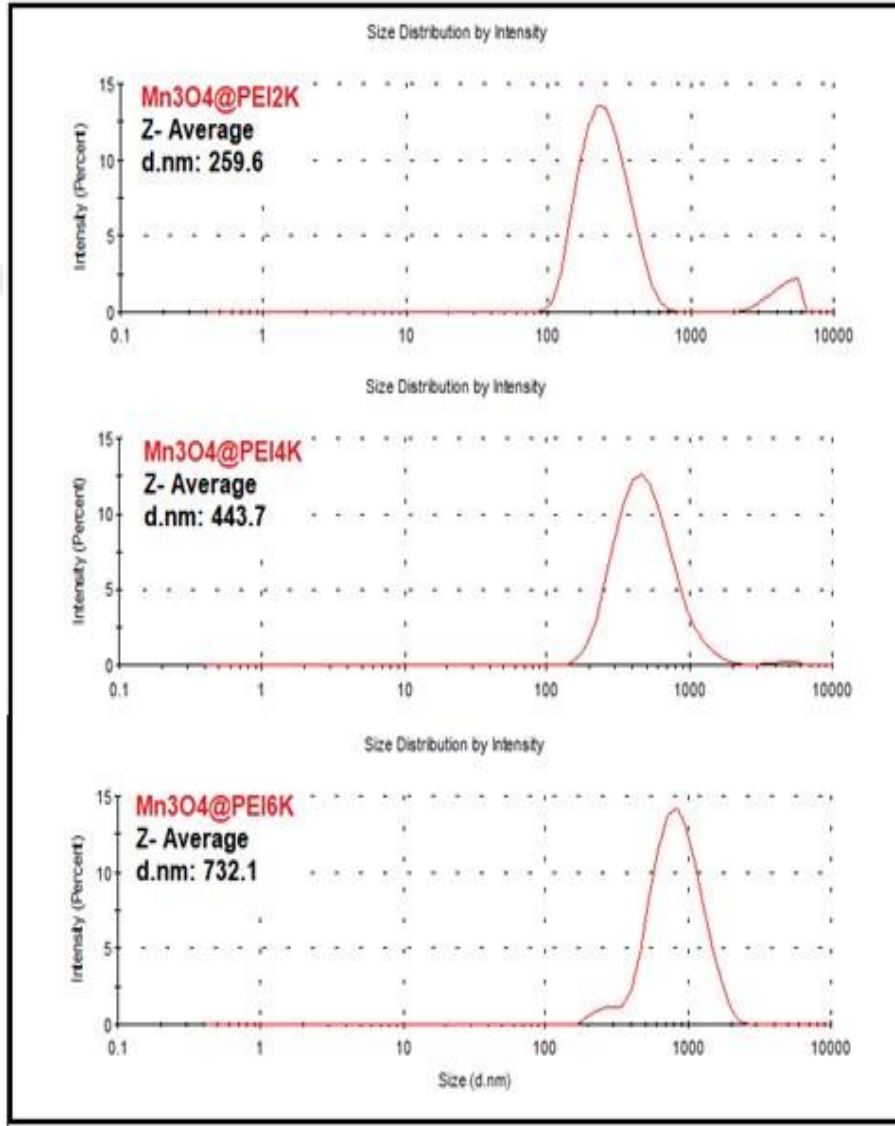


Şekil 4. 23. Saf Mn_3O_4 , $\text{Mn}_3\text{O}_4@PEI2K$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@PEI4K$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@PEI6K$ örneklerine ait SEM görüntüleri

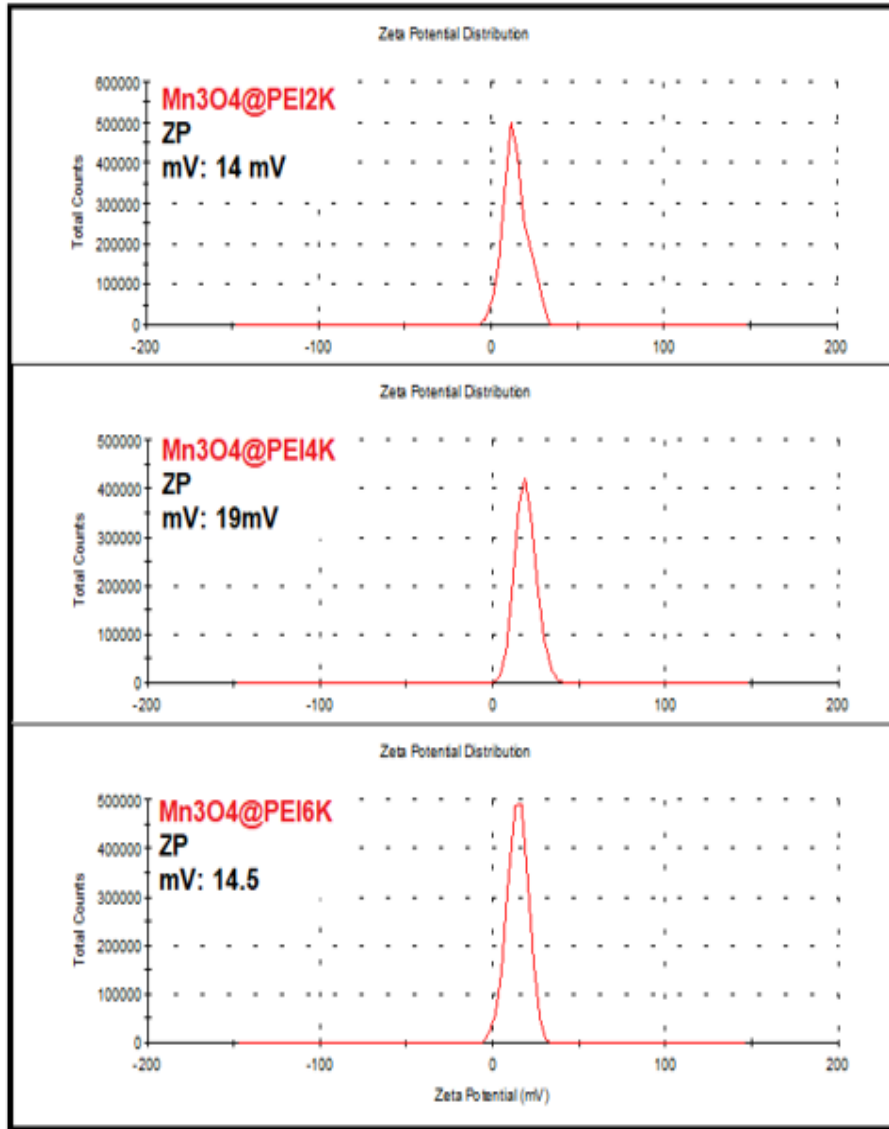
Saf Mn_3O_4 parçacıklarında aglomerasyonun yüksek olmasından kaynaklı küreselimsi geometri görülmektedir. Ancak, kaplama oranının artmasıyla birlikte parçacıkların gerçekte tetragonal geometriye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Saf Mn_3O_4 'ün boyutu ile kıyaslandığında kaplama miktarının artışı ile parçacık boyutlarında da azalış olmuştur. Diğer yüzey kaplanma türlerine kıyasla hem ortalama parçacık boyutunun hem de standart sapmaların daha iyi olduğu görülmektedir.

4.1.3.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.24'te yüzeyleri PEI kaplanmış Mn_3O_4 örneklerine ait parçacık boyut dağılım eğrileri verilmiştir. Kullanılan PEI oranının artmasıyla birlikte hidrodinamik çapların büyüdüğü gözlenmiştir. Gerçek parçacık boyutlarının küçülmesiyle birlikte sulu sistemdeki aglomerasyonlar artmakta ve hidrodinamik çaplar da buna bağlı olarak büyümektedir.



Şekil 4. 24. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine ait parçacık boyut dağılımları

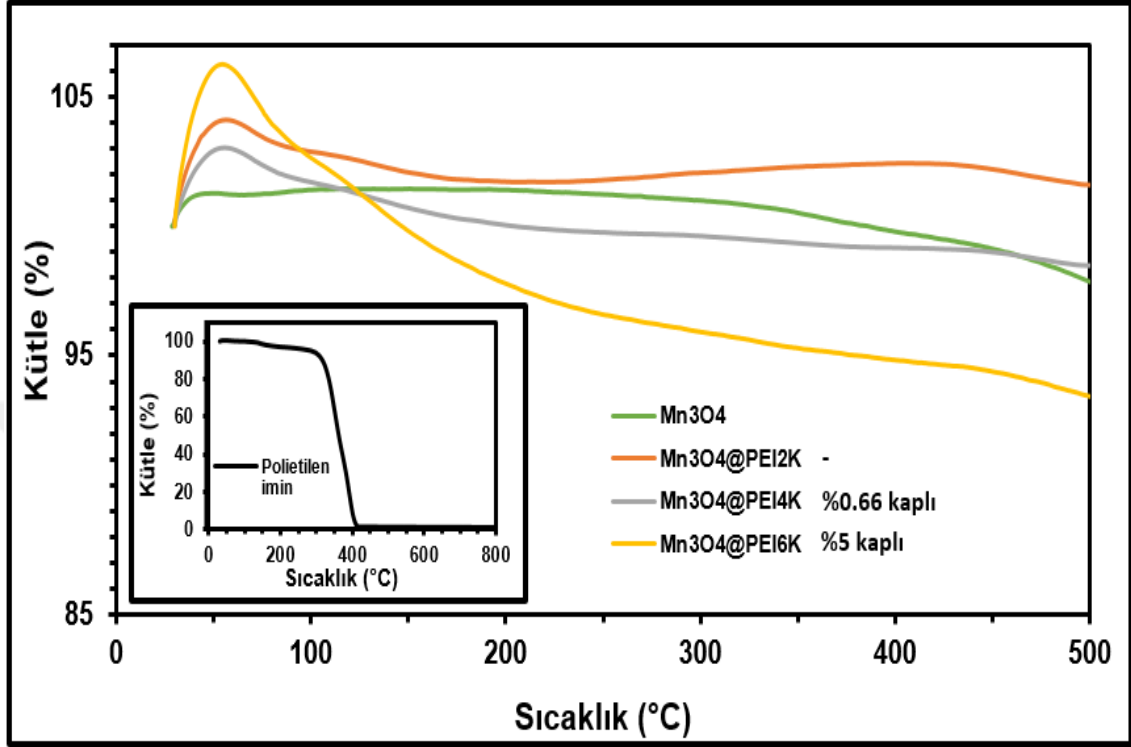


Şekil 4. 25. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PEI}2\text{K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PEI}4\text{K}$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PEI}6\text{K}$ örneklerine ait zeta potansiyelleri

Şekil 4.25'teki verilen zeta potansiyeli eğrilerinden de görüldüğü üzere, Mn_3O_4 parçacıklarının yüzeyindeki PEI miktarının az olması nedeniyle zeta potansiyelleri düşük, dispersiyon kararlılıkları zayıftır.

4.1.3.5. TGA Analiz Sonuçları

Şekil 4.26'da $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine ait, 30°C ile 500°C sıcaklık aralığında alınmış termogram eğrileri yer almaktadır.

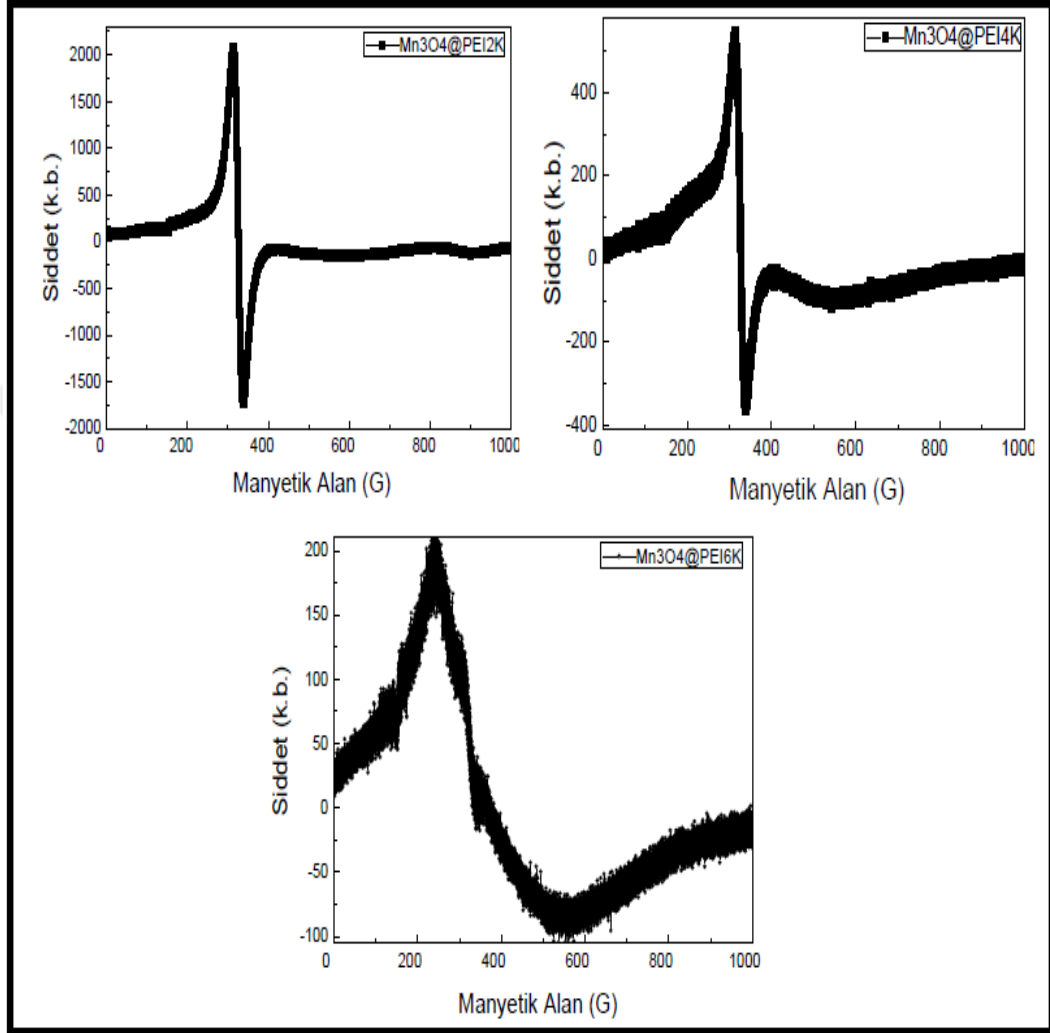


Şekil 4. 26. Saf Mn_3O_4 , $Mn_3O_4@PEI2K$, $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerine ait termogram eğrileri

Saf polietilenimine ait termograma bakıldığında, 0-100°C aralığında %1 oranında bir kütle kaybı görülmektedir. Bu kütle kaybı, yapıda bulunan nemin uzaklaşmasıyla ilgilidir. PEI 120°C'den sonra 300°C'ye kadar nispeten zayıf, 300-400°C aralığında ise keskin bir kütle düşüşü göstermiştir. Bu sıcaklık aralığında polietilenimin tamamen bozunmuştur.(Zhang vd. 2012). Polietilenimin kaplı hausmanit örneklerinde ise 0-200°C aralığında %1 oranına yakın nem kaybı sebebiyle bir kütle kaybı görülmüştür. Termogramın 500°C'ye kadar olan sıcaklık aralığında, her üç örnekte de belirgin kütle kayıpları görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı, PEI'nin parçacık yüzeyinden ayrılmasıyla ilişkilidir ve tamamen bozunduğunu işaret eder. $Mn_3O_4@PEI2K$ örneğinin yüzeyinde bir kaplama görülmezken $Mn_3O_4@PEI4K$ ve $Mn_3O_4@PEI6K$ örneklerinin kaplama kalınlıkları sırasıyla %0.66 ve %5 olarak bulunmuştur.

4.1.3.6. ESR Analiz Sonuçları

Şekil 4.27’de $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PEI}2\text{K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PEI}4\text{K}$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PEI}6\text{K}$ örneklerine ait elektron spin rezonans eğrileri verilmiştir.

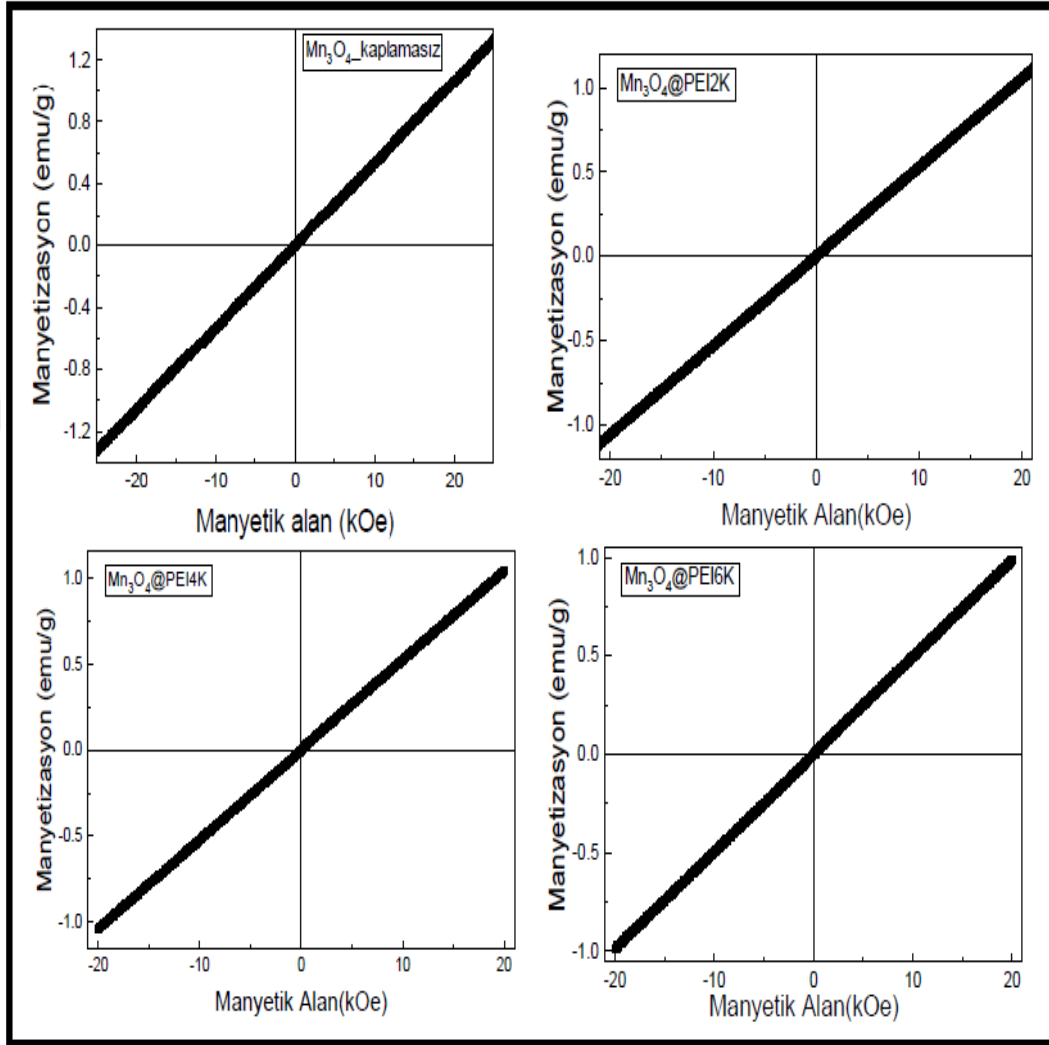


Şekil 4. 27. $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PEI}2\text{K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PEI}4\text{K}$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PEI}6\text{K}$ örneklerine ait ESR grafikleri

Kaplama kalınlığının artmasıyla birlikte ESR pik şiddetinde hızlı bir düşüş görülmüştür. ESR eğrileri, her üç örnek içinde yapıda çiftleşmemiş elektron olduğunu göstermektedir. Örneğin sahip olduğu manyetizma türü ve daha şiddetli manyetik alan altındaki manyetizasyon değişimlerinin incelenmesi için örneklere PPMS analizleri yapılmıştır.

4.1.3.7. PPMS Analiz Sonuçları

Şekil 4.28’de $\text{Mn}_3\text{O}_4@PEI2K$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@PEI4K$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@PEI6K$ örneklerinin manyetizasyon grafikleri görülmektedir.



Şekil 4. 28. $\text{Mn}_3\text{O}_4@PEI2K$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@PEI4K$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@PEI6K$ örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri

Üç farklı kalınlıktaki PEI kaplı Mn_3O_4 örnekleri paramanyetik davranış sergilemiştir. Kaplama kalınlığının manyetizasyon değişimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

4.2. Mangan Dioksit Örneklerine Ait Analiz Sonuçları

Tez kapsamında, bir diğer mangan oksit formu MnO_2 sentezi için farklı koşullar altında çalışmalar yapılmış ve +4 oksidasyon basamağında kalacak şekilde deney prosedürünün optimizasyonu sağlanmıştır. Nanoparçacıklar hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir ve MnO_2 fazının genellikle 120-200°C aralığında oluştuğu bilinmektedir (Ding vd. 2020).

Saf MnO_2 sentezi için 140, 180, 200 ve 250°C sıcaklıklar ile sırasıyla 12,6 ve 3 saatlik reaksiyon sürelerinde denemeler gerçekleştirilmiştir.

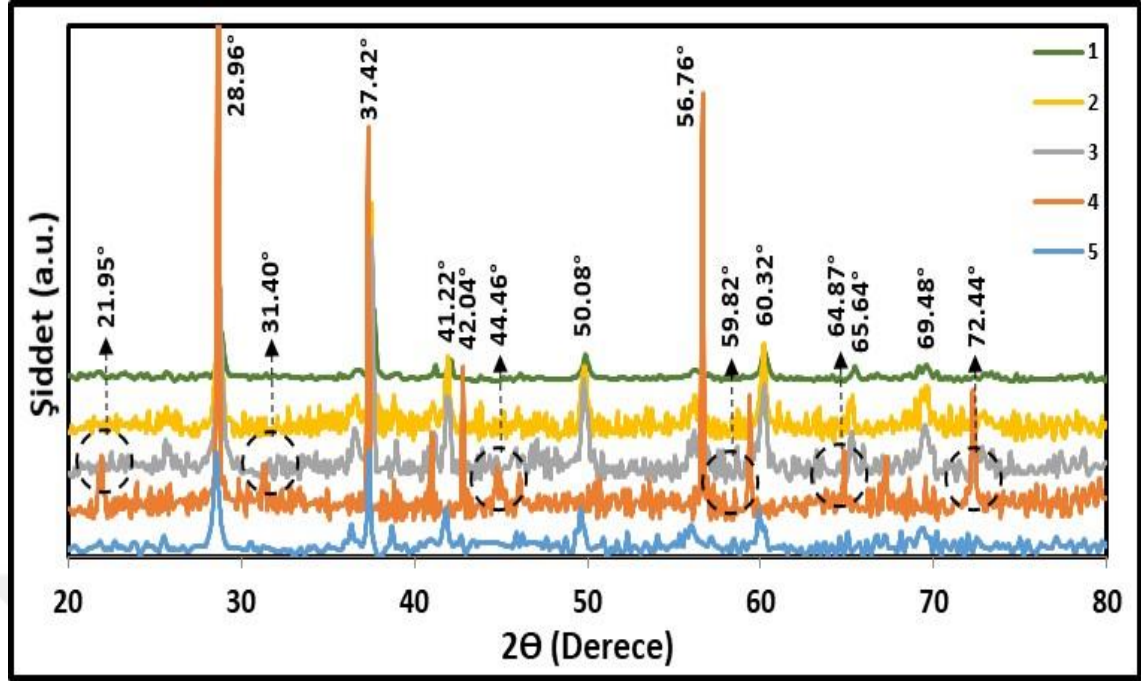
Çizelge 4.6'da MnO_2 sentezi için farklı koşullarda yapılan deneysel çalışmaların özeti yer almaktadır. Bahsedilen bu parametrelerle birlikte parçacıkların kristal yapılarındaki değişim incelenmiş, hidrodinamik çapı ve zeta potansiyeli sonuçları kıyaslanmıştır.

Çizelge 4. 6. MnO_2 parçacıklarının sentez çalışmalarında uygulanan farklı miktarda çözen, sıcaklık ve sürelerin kristal yapı, hidrodinamik çap ve zeta potansiyeline olan etkisi

Deney No	Uygulanan sıcaklık/süre	Çözen miktarı (mol)	Kristal yapı (XRD)	Hidrodinamik çap (nm)
1	140°C/12 saat	2.2	MnO_2	264.9
2	180°C/6 saat	2.2	MnO_2	374.4
3	200°C/3 saat	2.2	MnO_2	395.7
4	250°C/3 saat	2.2	MnO_2 , Mn	573.4
5	200°C/3 saat	4.4	MnO_2	6983

i. XRD Analiz Sonuçları

Şekil 4.29'da saf MnO_2 parçacıklarına ait XRD spektrumları yer almaktadır. 1,2,3 ve 5 numaralı örneklerin spektrumunda görülen 2θ : 29°(310), 37°(400), 41°(211), 42°(301), 50°(411), 56°(600), 60°(251), 65°(002), 69°(541)'de görülen pikler α - MnO_2 için var olan JCPDS standartları (JCPDS card No: 00-044-0141) ile örtüşmektedir. 4 numaralı örnekte 2θ : 29°(110), 38°(101), 57°(211), 59°(220), 65°(002), 73°(302) görülen pikler ile JCPDS standartları (JCPDS card No: 00-024-0735) örtüşmekte olup β - MnO_2 fazını temsil etmektedir. Ayrıca 21° ve 31°'de görülen piklerin JCPDS standartlarına (JCPDS card No: 00-021-0547) göre Mn atomuna ait olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artışıyla birlikte kristalit boyutunda bir artış olduğu gibi kristal yapıda da bir değişim görülmektedir. Sıcaklığın 250°C olduğu 4 numaralı örnekte β - MnO_2 ile Mn ana fazı bir arada görülmüştür.



Şekil 4. 29. MnO₂ parçacıklarına ait XRD spektrumları

Hidrotermal yöntemle sentezlenen ve sıcaklık/süre ilişkisinin kristal yapı üzerine etkisin çalışıldığı MnO₂ nanoparçacıklarına ait kristal boyut dağılımları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

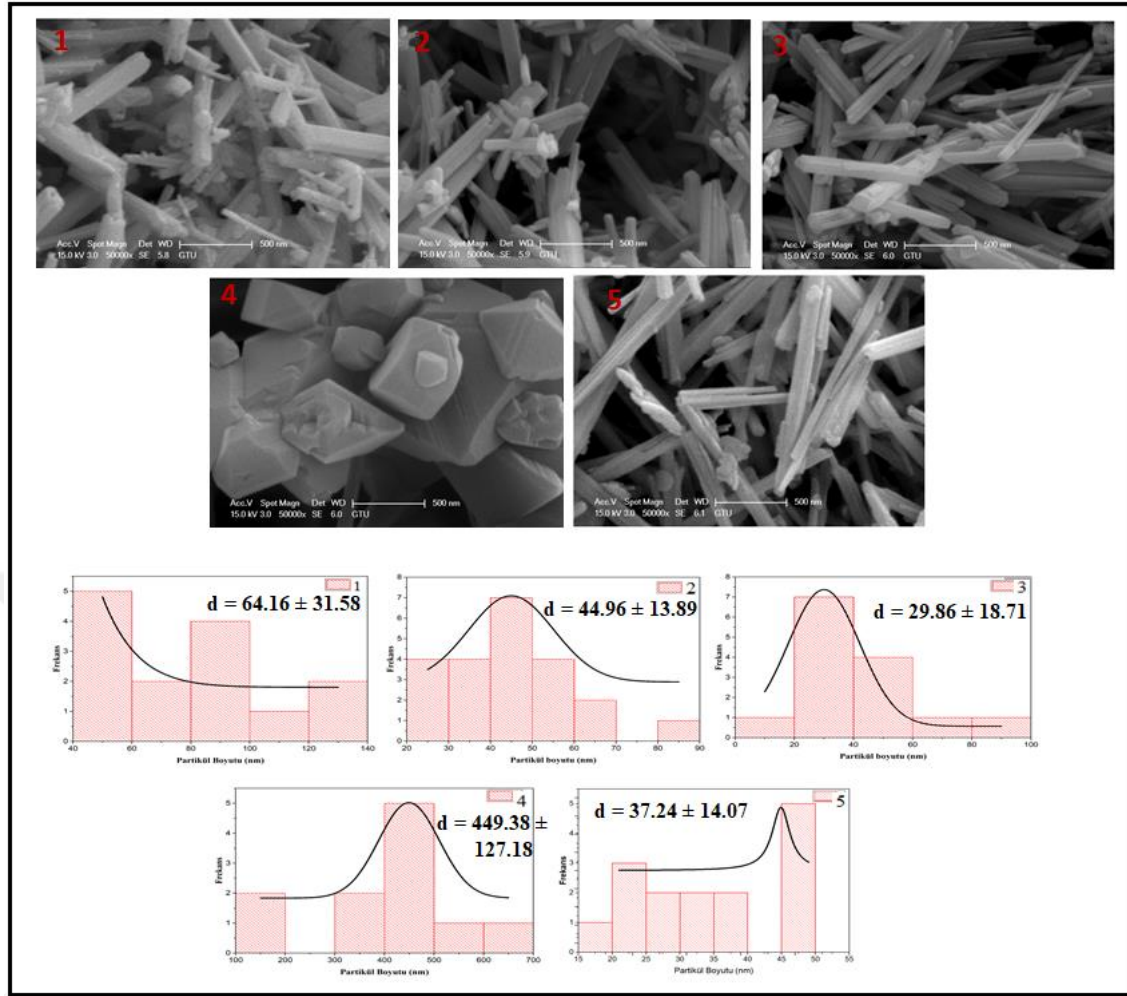
Çizelge 4. 7. Saf MnO₂ çalışmalarına ait kristalit boyutları

Deney Numarası	(hkl)	2θ (Derece)	Kristalit boyutu (nm)
1	(101)	37.65	40.36
2	(101)	37.50	5189
3	(101)	37.53	47.77
4	(101)	37.33	81.67
5	(101)	37.50	26.27

Sıcaklığın en yüksek olduğu 4 numaralı deneye göre sentezlenen örneğin diğerlerine (1,2,3,5) kıyasla kristalit boyutunda önemli bir artış görülmektedir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen NP’lerde uygulanan reaksiyon sıcaklığının artması parçacık boyutlarının da büyümesine sebep olmaktadır (Beyer vd.2020).

ii. SEM Analiz Sonuçları

Sentezlenen MnO₂ örneklerinin 500 nm ölçekli SEM görüntüleri Şekil 4.30’da yer almaktadır.

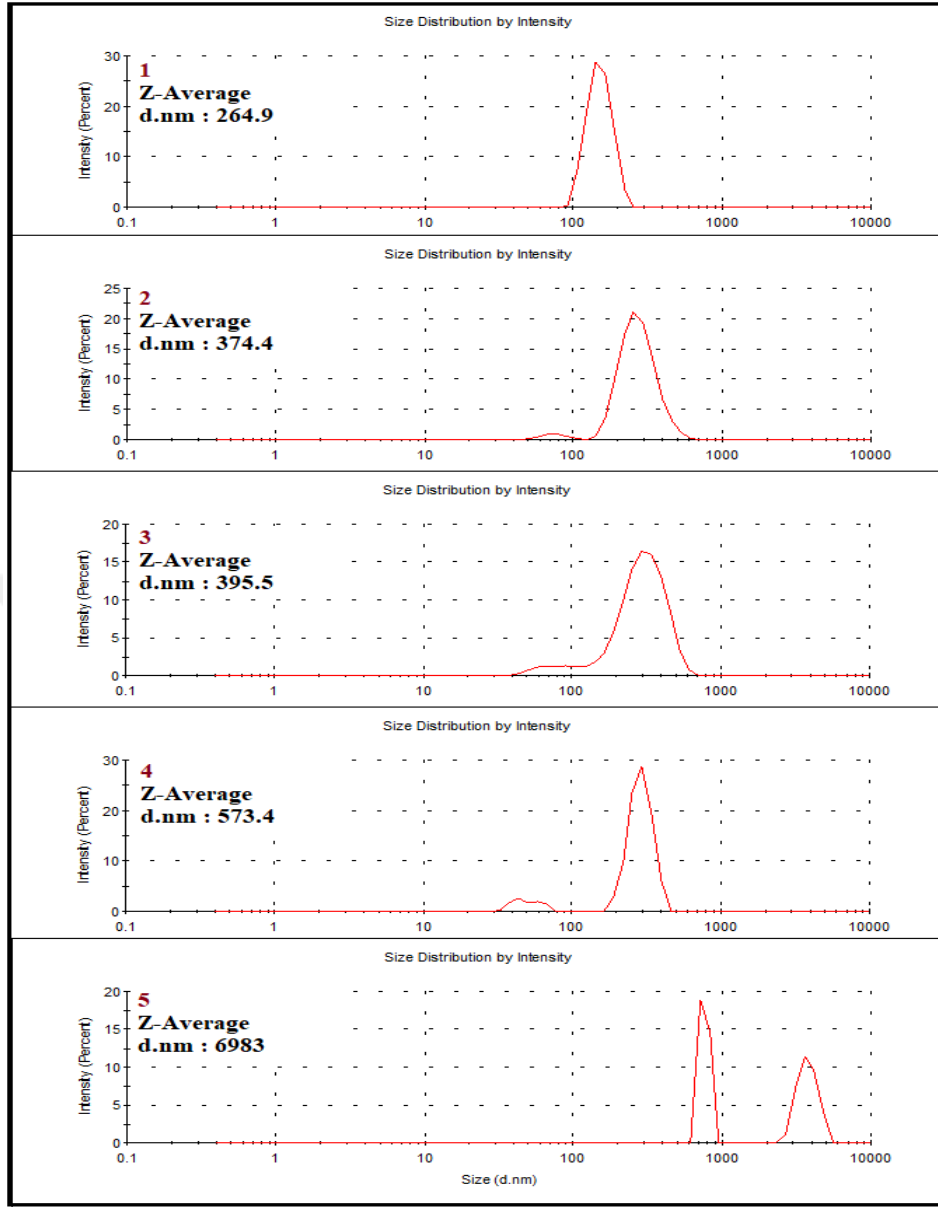


Şekil 4. 30. MnO₂ parçacıklarına ait SEM görüntüleri: **(1)** 140°C/12 saat **(2)** 180°C/6 saat **(3)** 200°C/3 saat **(4)** 250°C/3 saat **(5)** 200°C/3 saat (seyreltik ortam)

SEM görüntülerinden 1,2,3 ve 5 numaralı örneklerde görülen MnO₂ fazının çubuk geometride olduğu göze çarpmaktadır. 3 numaralı örneğin ortalama parçacık boyutu diğerlerine oranla daha düşüktür. 4 numaralı örnekte ise ortalama parçacık boyutunun diğer örneklerle kıyasla hem daha büyük olduğu hem de tetragonal geometride olduğu görülmektedir. XRD spektrumunda (Şekil 4.29)'da görüldüğü gibi, sıcaklığın 250°C'ye yükseltilmesi MnO₂ fazı ile birlikte saf Mn fazının da oluşumuna neden olmuştur. Yüksek reaksiyon sıcaklığının kristalit boyutları ve dolayısıyla parçacık boyutlarında bir artışa yol açtığı bilinmektedir (Torres-Gómez vd. 2019).

iii. DLS Analiz Sonuçları

1,2,3,4 ve 5 numaralı örnekler için boyut dağılım grafikleri Şekil 4.31'de yer almaktadır. Örnekler için hidrodinamik çaplar sırasıyla 264.9 nm, 374.4 nm, 395.5 nm, 573.4 nm ve 6983 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.30'daki SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, 5 numaralı örneğin çok büyük boyutlarda olması nanoparçacıkların boyutlarının küçülmesinden dolayı oluşan aglomerasyonundan kaynaklanmaktadır. 4 numaralı örneğin parçacık boyutunun yüksek olması ise farklı fazların oluşumuna bağlı olarak gerçekleşen parçacık geometrisinden kaynaklanmaktadır.



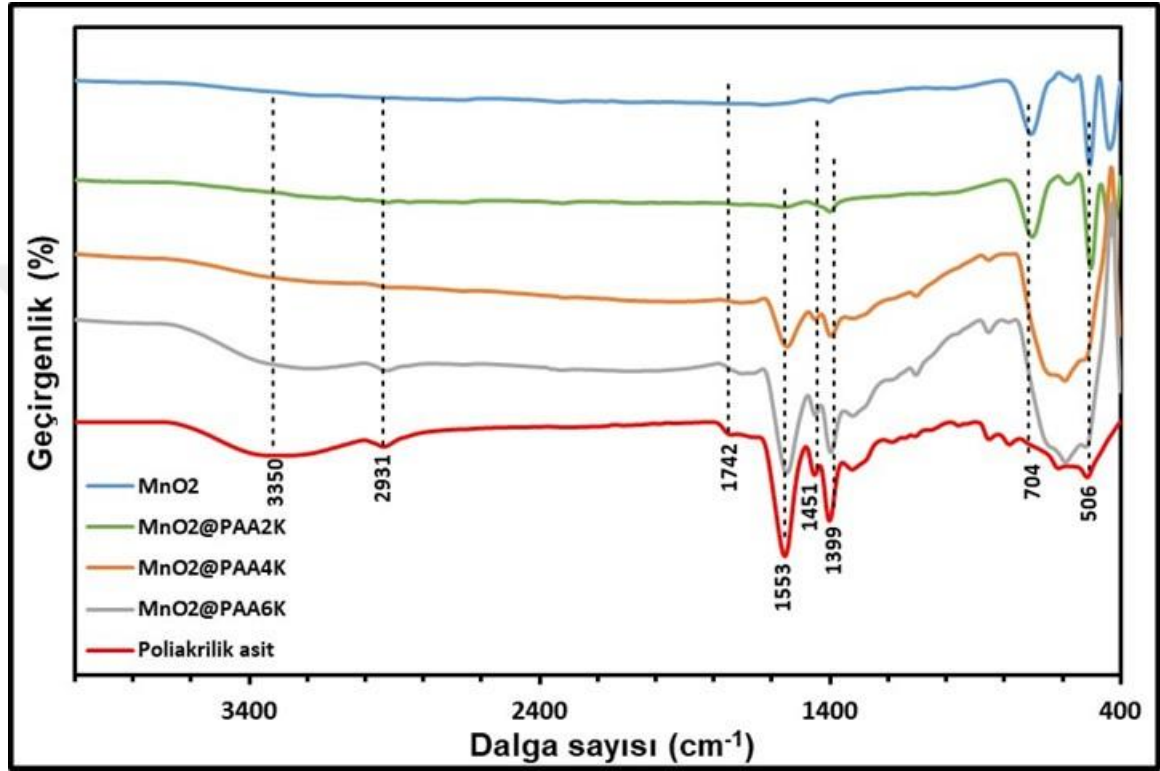
Şekil 4. 31. MnO₂ örneklerine ait boyut dağılım grafikleri

Farklı deney koşullarında sentezlenen örnekler kıyaslandığında, 4 numaralı örnekte MnO₂ yapısının yanı sıra manganın farklı kristal formları görülürken 1, 2,3 ve 5 kodlu örnekler tek fazlı olarak elde edilmiştir. Örneklerin genelinde agregasyondan kaynaklı parçacık boyutlarının yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Sentez süresinin kısa olması, parçacık boyutunun düşük olması, monodispers dağılan NP'lerin olması ve saf bir şekilde MnO₂ fazının elde edilebilmesinden dolayı polimer kaplı mangan dioksit çalışmalarına 5 numaralı deney prosedürü üzerinden devam edilmiştir. FTIR analizi ile MnO₂ yapısına ait kimyasal bağlanmaların gerçekleştiğini doğrulanmıştır. TEM analizi sonucunda 1 µm uzunluğunda 40 nm parçacık çapına sahip çubuk geometride parçacıklar elde edildiği görülmüştür.

4.2.1. PAA kaplı MnO₂ Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları

4.2.1.1. FTIR Analiz Sonuçları

Poliakrilik asit kaplı MnO₂ örneklerindeki kimyasal bağlanmaları anlamak amacıyla 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında FTIR ölçümü yapılmıştır. Şekil 4.32’de PAA, saf MnO₂, MnO₂@PAA2K, MnO₂@PAA4K ve MnO₂@PAA6K örneklerine ait FTIR spektrumu yer almaktadır.

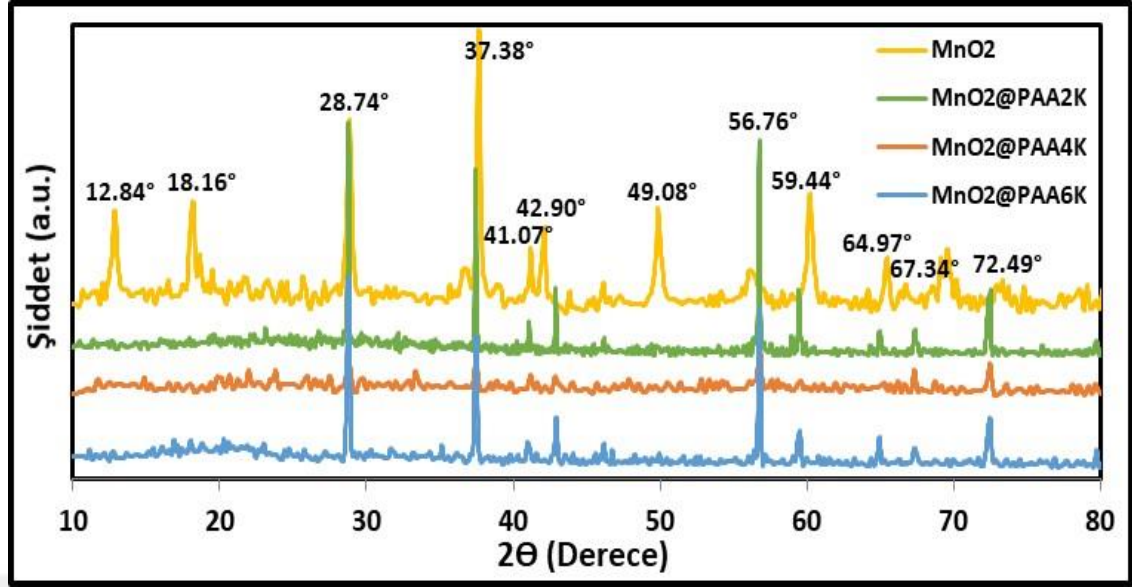


Şekil 4. 32. MnO₂, MnO₂@PAA2K, MnO₂@PAA4K ve MnO₂@PAA6K örneklerine ait FTIR spektrumu

Spektrumdaki 3350 cm⁻¹'de görülen geniş bant aralığı O-H bağından kaynaklanan gerilme titreşimine aittir. 2931 cm⁻¹'de ise poliakrilik asitin alkil zincirlerine bağlı olan metilenin (CH₂) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Karboksilik asit (-COOH) gruplarından kaynaklanan C=O gerilme titreşimi 1742 cm⁻¹ bandına karşılık gelmektedir. 1451 ve 1399 cm⁻¹'de görülen keskin pik karboksil grubundan gelen asimetric ve simetric C-O gerilme bandını temsil eder (Sarkar vd. 2012). Kaplama oranının artmasıyla belirginleşen 1553 cm⁻¹ dalga boyundaki pik ise, PAA karboksil gruplarının Mn⁺⁴ katyonu ile etkileşimini kanıtlamaktadır. Parmak izi bölgesinde yer alan 704 cm⁻¹ ve 506 cm⁻¹'deki bantlar Mn-O-Mn titreşimine karşılık gelmektedir.

4.2.1.2. XRD Analiz Sonuçları

Şekil 4.33'te saf ve poliakrilik asit ile kaplanmış MnO₂ örneklerine ait XRD spektrumları verilmiştir.



Şekil 4. 33. MnO_2 , $\text{MnO}_2@\text{PAA2K}$, $\text{MnO}_2@\text{PAA4K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{PAA6K}$ örneklerine ait XRD spektrumu

Üç farklı örneğe ait spektrumda 2θ : $29^\circ(110)$, $37^\circ(101)$, $43^\circ(111)$, $57^\circ(211)$, $59^\circ(220)$, $65^\circ(002)$, $73^\circ(302)$ görülen pikler ile JCPDS standartları (JCPDS card No: 00-024-0735) örtüşmektedir. Bu pikler MnO_2 kristal yapısının başka bir formu olan pirolusit ($\beta\text{-MnO}_2$) kristalinin oluştuğunu göstermektedir. Saf MnO_2 ($\beta\text{-MnO}_2$) yapısını temsil eden bazı piklerin (12° ve 18°) yüzeyi PAA kaplı olan örneklerde belirsizleştiği ve bazı piklerde kaymalar olduğu gözlenmektedir. Parçacık yüzeyindeki hidroksil grupları ile PAA yapısındaki karboksilat gruplarının bağlanması sonucunda pik pozisyonlarında kaymalar oluşmaktadır (Sanchez vd. 2018).

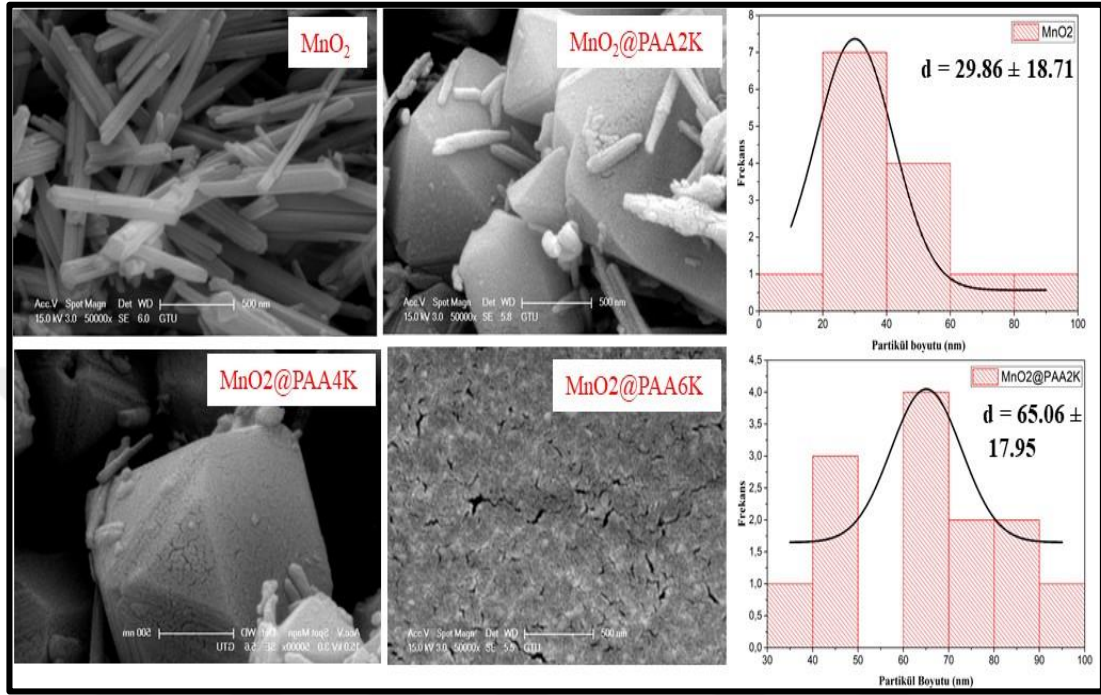
$\text{MnO}_2@\text{PAA2K}$ örneğine ait spektrumda pik şiddetlerinin çok keskin olduğu görülmektedir. Kaplama oranının düşük olmasından dolayı parçacığın kristalitesinin yüksek olduğu söylenebilir. $\text{MnO}_2@\text{PAA4K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{PAA6K}$ örneklerinde ise pik şiddetlerinin zayıfladığı görülmektedir. Kaplama oranının artmasıyla parçacık boyutu küçülmüştür. Bu nedenle pik keskinliği azalmış ve parçacıkların kristalitesinde azalma meydana gelmiştir. Çizelge 4.8’de saf ve poliakrilik asit kaplı MnO_2 örneklerine ait kristalit boyutları verilmiştir. Kaplama oranı ile kristalit boyları arasında doğrusal bir ilişki görülmemiştir.

Çizelge 4. 8. MnO_2 , $\text{MnO}_2@\text{PAA2K}$, $\text{MnO}_2@\text{PAA4K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{PAA6K}$ örneklerine ait kristalit boyutları

Deney Numarası	(hkl)	2θ (Derece)	Kristalit boyutu (nm)
MnO_2	(101)	37.53	47.77
$\text{MnO}_2@\text{PAA2K}$	(101)	37.43	111.76
$\text{MnO}_2@\text{PAA4K}$	(101)	37.48	43.78
$\text{MnO}_2@\text{PAA6K}$	(101)	37.47	50.11

4.2.1.3. SEM Analiz Sonuçları

Sentezlenen MnO_2 örneklerinin yüzey morfolojisi hakkında fikir edinebilmek için taramalı elektron mikroskobundan yararlanılmıştır. Saf ve yüzeyi PAA kaplanmış MnO_2 örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.34’de verilmektedir.

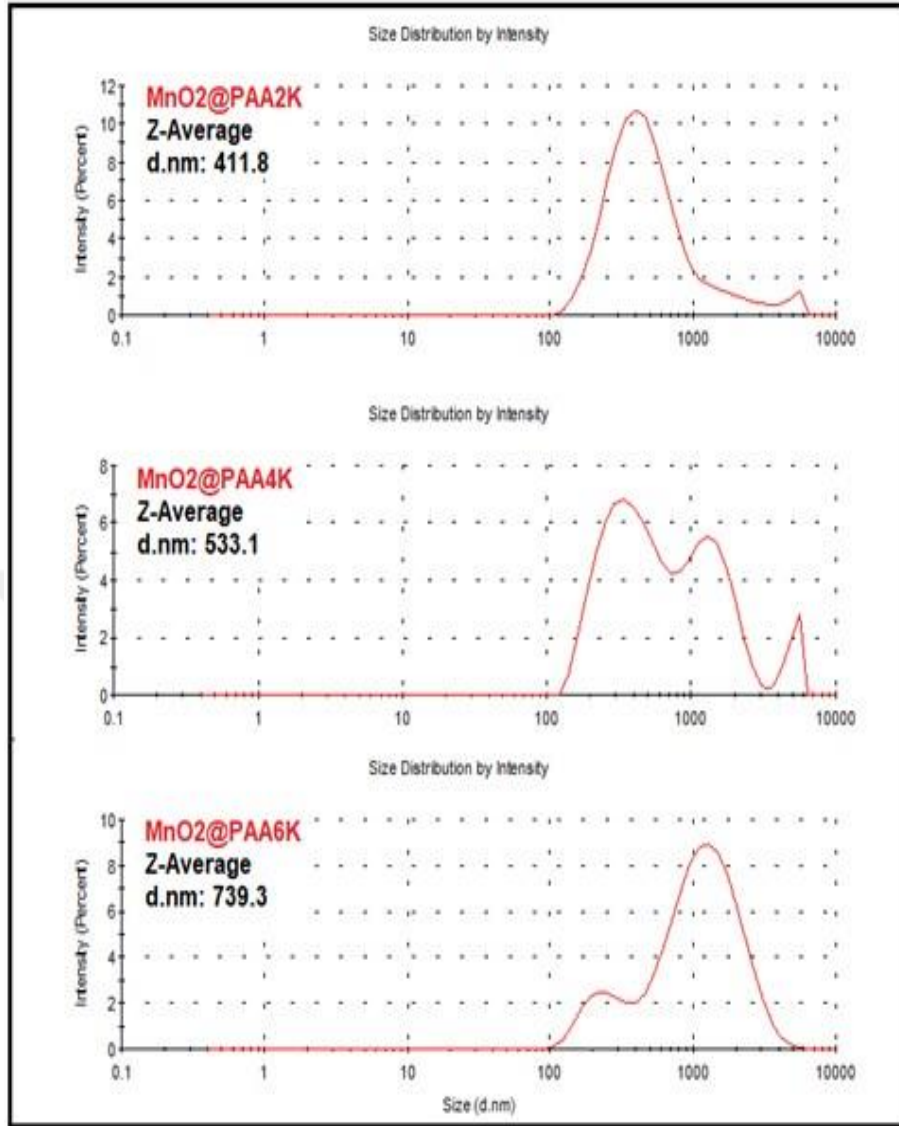


Şekil 4. 34. MnO_2 , $\text{MnO}_2@\text{PAA2K}$, $\text{MnO}_2@\text{PAA4K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{PAA6K}$ örneklerine ait SEM görüntüleri

SEM görüntülerinden, genel olarak çubuk geometriye sahip parçacıklar olmasına karşın farklı büyüklüklerde yapıların da olduğu görülmektedir. Poliakrilik asit kaplı MnO_2 örneklerine ait XRD spektrumunda herhangi bir safsızlık görülmemesinden dolayı oluşan bu yapıların hidratlaşan polimer kalıntılarından olduğu düşünülmektedir. Saf $\alpha\text{-MnO}_2$ yapısında elde edilen rod geometrideki parçacıkların poliakrilik asit kaplı MnO_2 örneklerinde görülememesinin nedeni tetragonal kristal yapıya sahip $\beta\text{-MnO}_2$ elde edilmesinden kaynaklanmaktadır. Kaplama oranının en yüksek olduğu $\text{MnO}_2@\text{PAA6K}$ örneğinde ise yüzeyi saran poliakrilik asit miktarının artması ile parçacıkların iç içe geçtiği kompozit yapı bir görüntü elde edilmiştir ve bu yüzden boyutları hesaplanamamıştır. Benzer şekilde, $\text{MnO}_2@\text{PAA4K}$ örneğinde çubuk ve tetragonal geometrideki parçacıklar boyutsal olarak net bir şekilde değerlendirilememiş ve ilgili hesaplamalar yapılamamıştır.

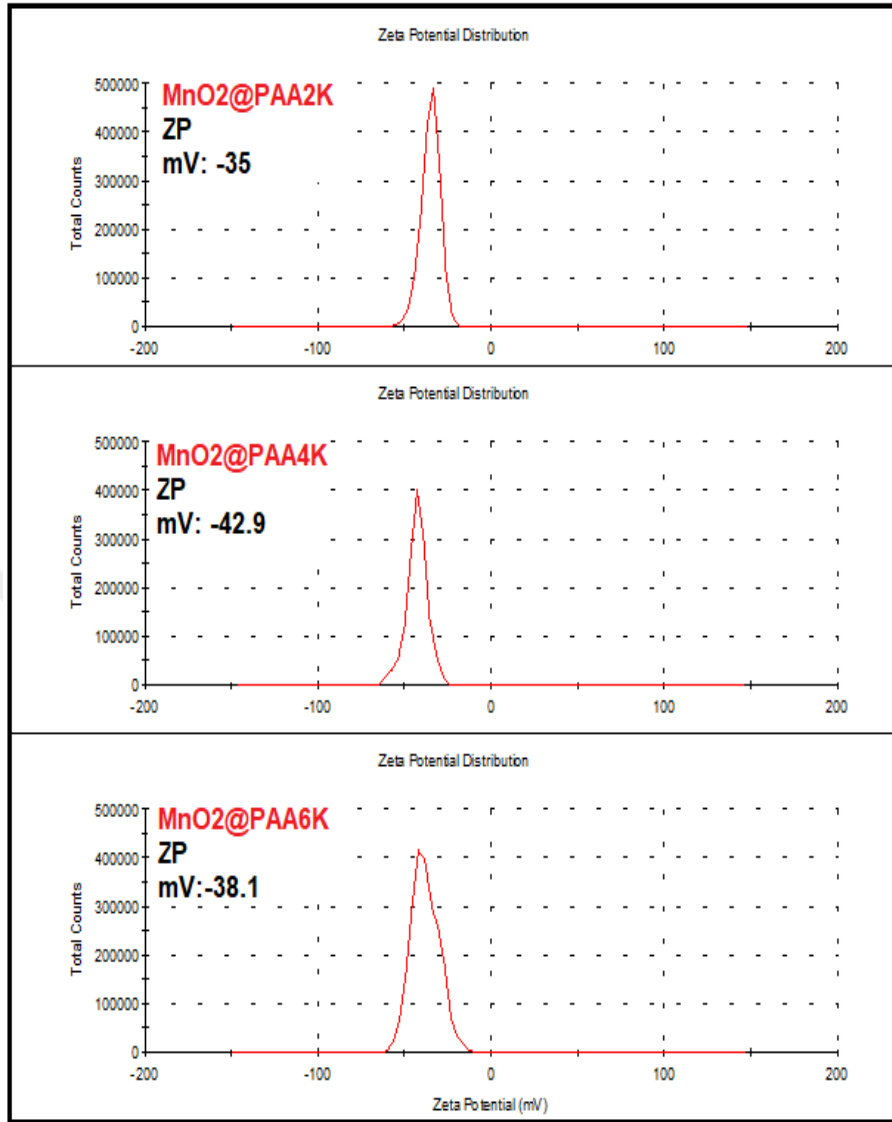
4.2.1.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Yüzey modifikasyonundan sonra parçacıkların hidrodinamik çapları DLS analizi ile tespit edilmiştir. Şekil 4.35’te yüzeyi poliakrilik asit ile kaplı MnO_2 örneklerine ait parçacık boyut dağılım grafikleri verilmiştir.



Şekil 4. 35. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış MnO₂@PAA2K, MnO₂@PAA4K ve MnO₂@PAA6K örneklerine ait boyut dağılımları

Dağılım grafiklerinde yüksek boyutlarda ve topaklanmış parçacıkların varlığını işaret eden tepeler görülmektedir. Polidispers bir yapı söz konusudur. Parçacıkların boyutları küçüldükçe yüksek yüzey enerjilerini en aza indirmek için topaklanma eğilimi gösterirler. Parçacık yüzeyindeki kaplama oranı arttıkça hidrodinamik çaplarda büyümüştür.

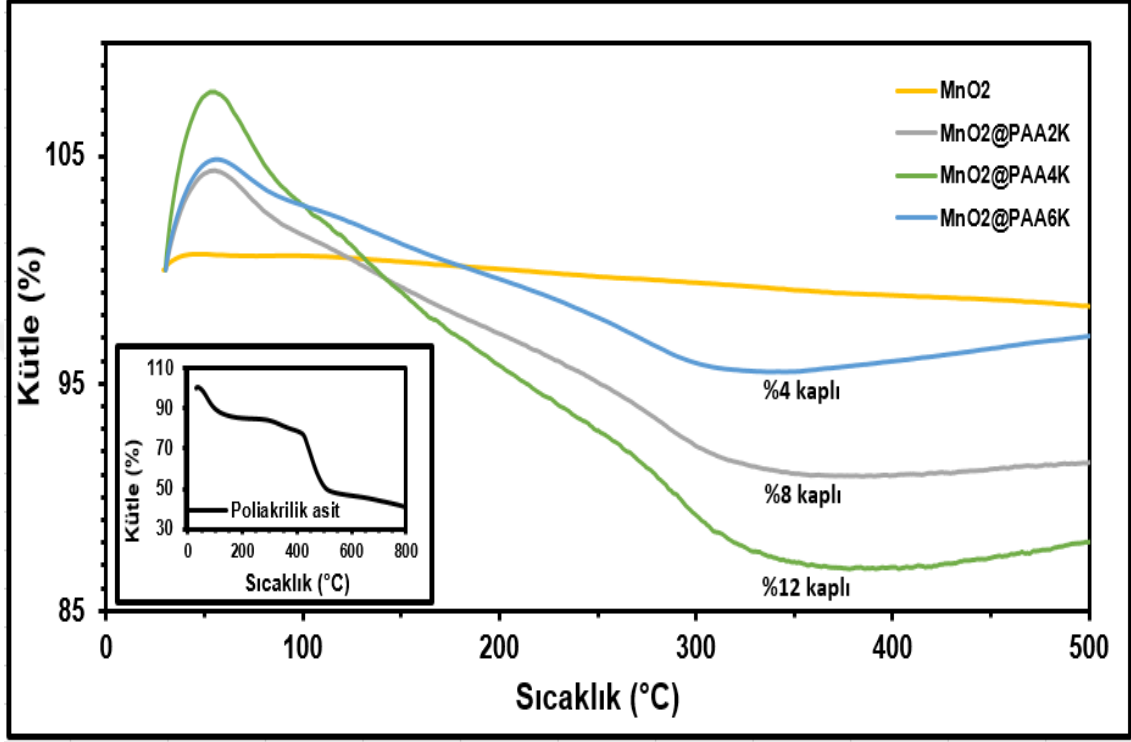


Şekil 4. 36. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış MnO₂@PAA2K, MnO₂@PAA4K ve MnO₂@PAA6K örneklerine ait zeta potansiyelleri

Şekil 4.36’da PAA ile kaplı mangan dioksit örneklerinin zeta potansiyeli eğrileri yer almaktadır. Zeta potansiyelinin değerini, parçacık yüzeyindeki poliakrilik asitin sahip olduğu -COOH gruplarının varlığı/miktarı belirlemektedir. Bu nedenle, PAA ile modifikasyondan sonra yüzey yükü negatife kaymış ve bu bölgede artış sergilemiştir. MnO₂@PAA2K, MnO₂@PAA4K ve MnO₂@PAA6K örneklerinin zeta potansiyelleri sırasıyla -35 mV, -42.9 mV ve -38.1 mV olarak bulunmuştur. Zeta potansiyellerinin yüksek olması parçacıkların kolloidal olarak kararlılığını açıklamaktadır. Aralarında en iyi dağılımı gösteren yapı ise MnO₂@PAA4K’dır.

4.2.1.5. TGA Analiz Sonuçları

Poliakrilik asitin MnO_2 yüzeyindeki varlığını ve miktarını belirlemek amacıyla TGA analizi yapılmıştır. Analiz 30-500°C aralığında ve 10 ml/dak akış hızındaki azot gazı varlığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.37’de yüzeyi PAA ile kaplanan MnO_2 örneklerine ait termogramlar yer almaktadır.

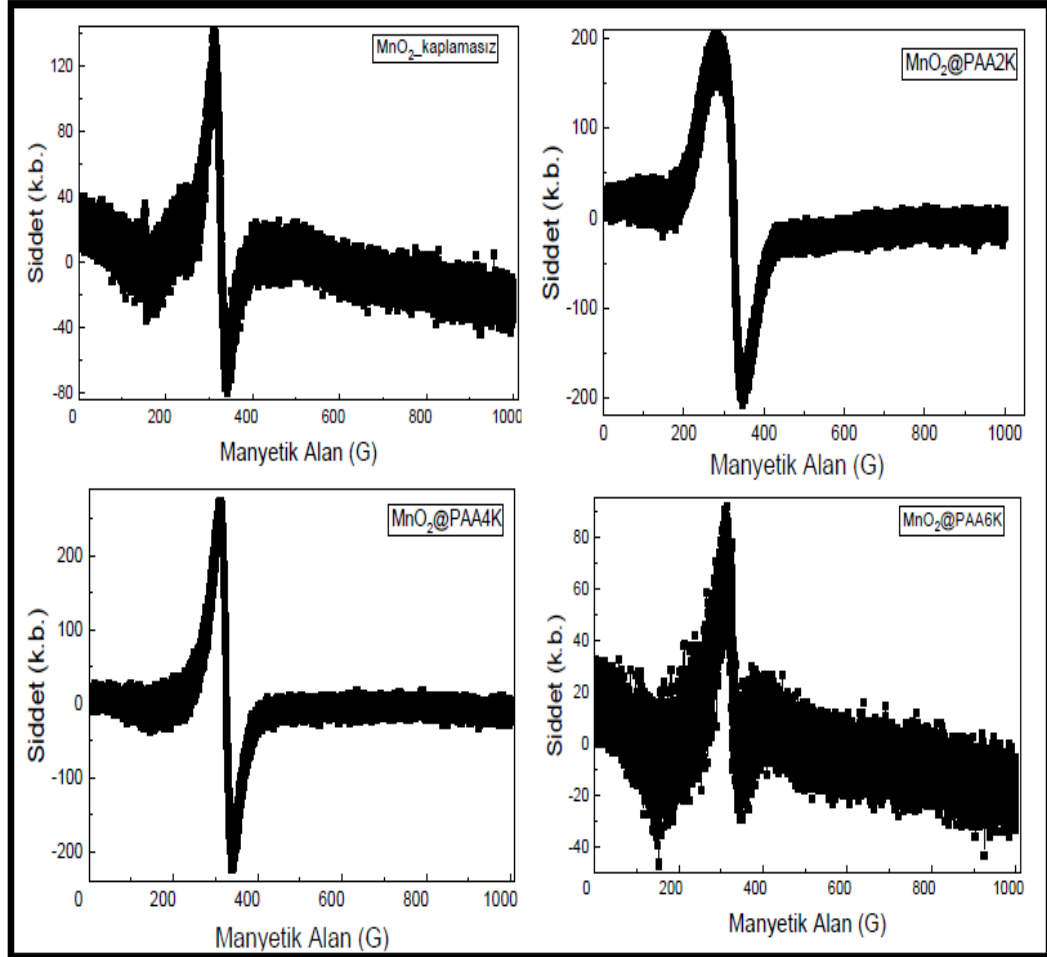


Şekil 4. 37. MnO_2 , $MnO_2@PAA2K$, $MnO_2@PAA4K$ ve $MnO_2@PAA6K$ örneklerine ait termogram eğrileri

Termogramdan görüldüğü üzere, kütle kaybı 3 basamakta gerçekleşmiştir. Yüzeyi modifiye edilmiş örneklerin ilk kütle kaybı 0-100°C aralığında görülmektedir. Buradaki kütle kaybı yüksek hidrofilik özelliğine sahip PAA içerisinde adsorplanan su moleküllerinin uzaklaşmasına aittir. 450°C’ye kadar olan bölgede daha belirgin bir kütle kaybı söz konusudur. Bu durum, MnO_2 yüzeyine bağlanmış PAA’nın ortamdan uzaklaştığını göstermektedir. 500°C’ye kadar poliakrilik asitin tamamen ortamdan uzaklaştığı söylenebilir. $MnO_2@PAA2K$, $MnO_2@PAA4K$ ve $MnO_2@PAA6K$ örneklerine ait kaplama kalınlıkları sırasıyla %8, %12 ve %4 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.10’da verilen PAA kaplı Mn_3O_4 örnekleri ve Şekil 4.62’de verilen PAA kaplı Mn_2O_3 örnekleri ile kıyaslandığında en başarılı PAA modifikasyonu MnO_2 kristal yapısında gözlenmiştir.

4.2.1.6. ESR Analiz Sonuçları

Şekil 4.38’de saf ve farklı oranlarda PAA kaplı MnO_2 örneklerin ESR grafikleri verilmiştir.

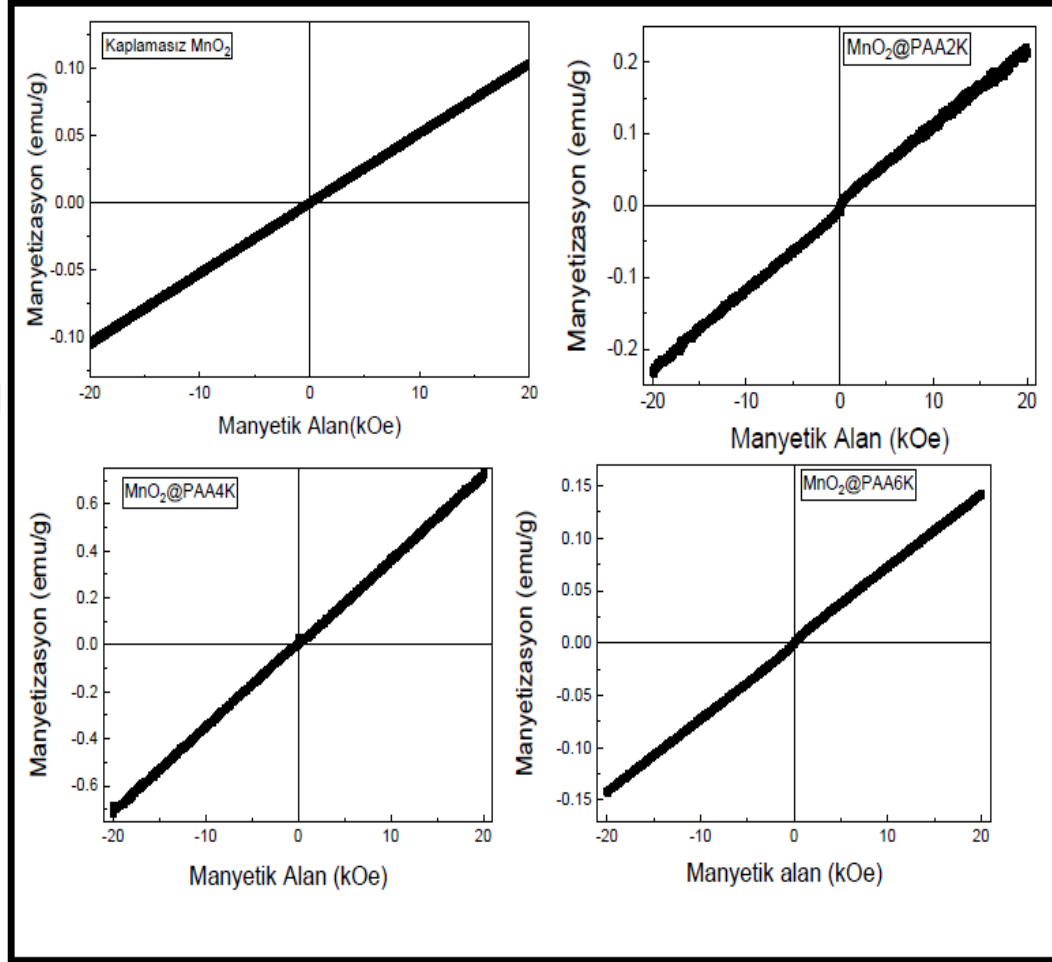


Şekil 4. 38. $MnO_2@PAA2K$, $MnO_2@PAA4K$ ve $MnO_2@PAA6K$ örneklerine ait ESR grafikleri

2K ve 4K kaplamalarında ESR sinyalini dolayısıyla manyetizasyonun saf hale kıyasla iyileştiği görülmektedir. Ancak, kaplama kalınlığının maksimum olduğu 6K örneğinde pik şiddeti ciddi bir biçimde düşmüştür. 6K örneğinin mıknatıslanmasındaki düşüşün sebebi, parçacık boyutunun en düşük olmasıdır. Bununla birlikte, tüm örneklerin ESR sinyallerinin olması yapıda çiftlenmemiş elektron olduğunu göstermektedir.

4.2.1.7. PPMS Analiz Sonuçları

Saf ve farklı oranlarda PAA kaplı MnO_2 örneklerinin oda sıcaklığında alınan manyetizasyon eğrileri Şekil 4.39’da görülmektedir.



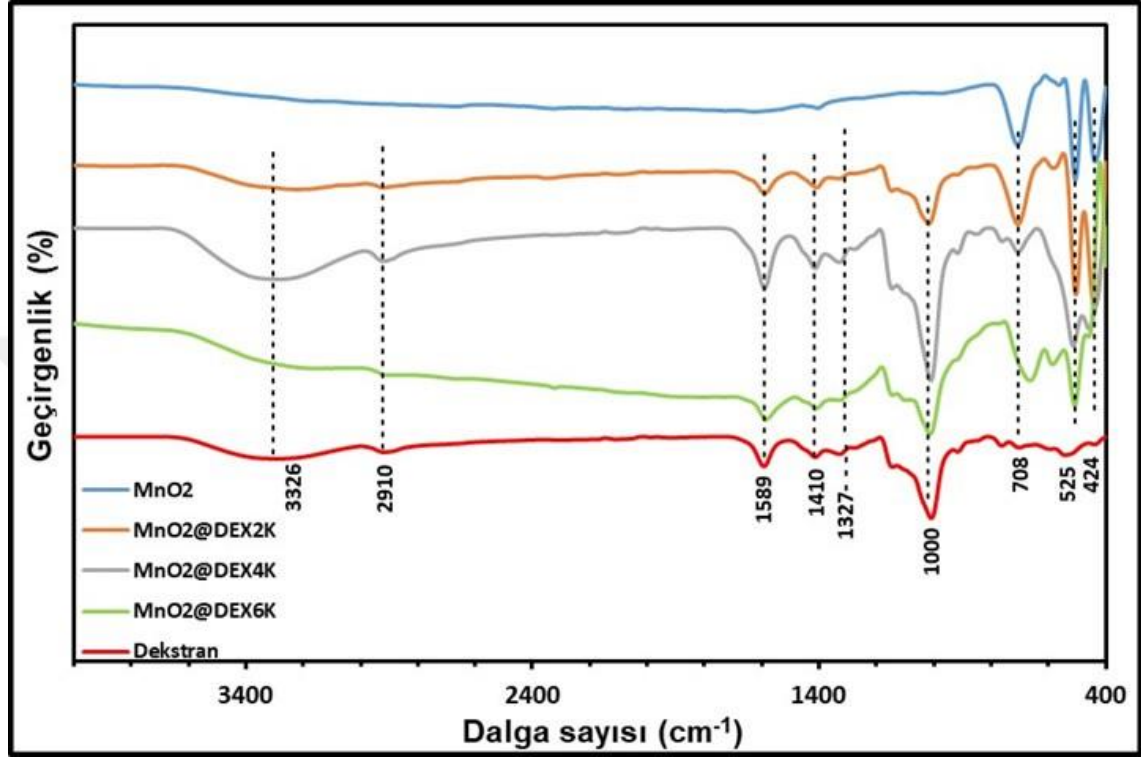
Şekil 4. 39. MnO_2 @PAA2K, MnO_2 @PAA4K ve MnO_2 @PAA6K örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri

Saf ve yüzeyleri kaplı tüm örnekler paramanyetik davranış sergilemektedir. ESR sinyallerinde de görüldüğü gibi, 2K ve 4K kaplamalı örneklerde kaplama manyetizmayı olumlu yönde desteklemiştir. Kaplama kalınlığının maksimum olduğu parçacık boyutunun en küçük olduğu 6K kaplamasında ise manyetizasyon değerleri çok daha şiddetli düşüş göstermiştir. MnO_2 @PAA6K örneği için, XRD sinyallerinde parçacıkların kristalitesinde azalma ve SEM görüntülerinde ise parçacıkların iç içe geçtiği görülmüştür. Yapıda meydana gelen bu değişimlerin tamamı birbiriyle bağlantılı olup manyetizasyonu da değiştirmiştir.

4.2.2. DEX Kaplı MnO₂ Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları

4.2.2.1. FTIR Analiz Sonuçları

Dekstran kaplı MnO₂ örnekleri için 4000-400 cm⁻¹ frekans aralığında alınmış FTIR spektrumları Şekil 4.40'ta yer almaktadır.

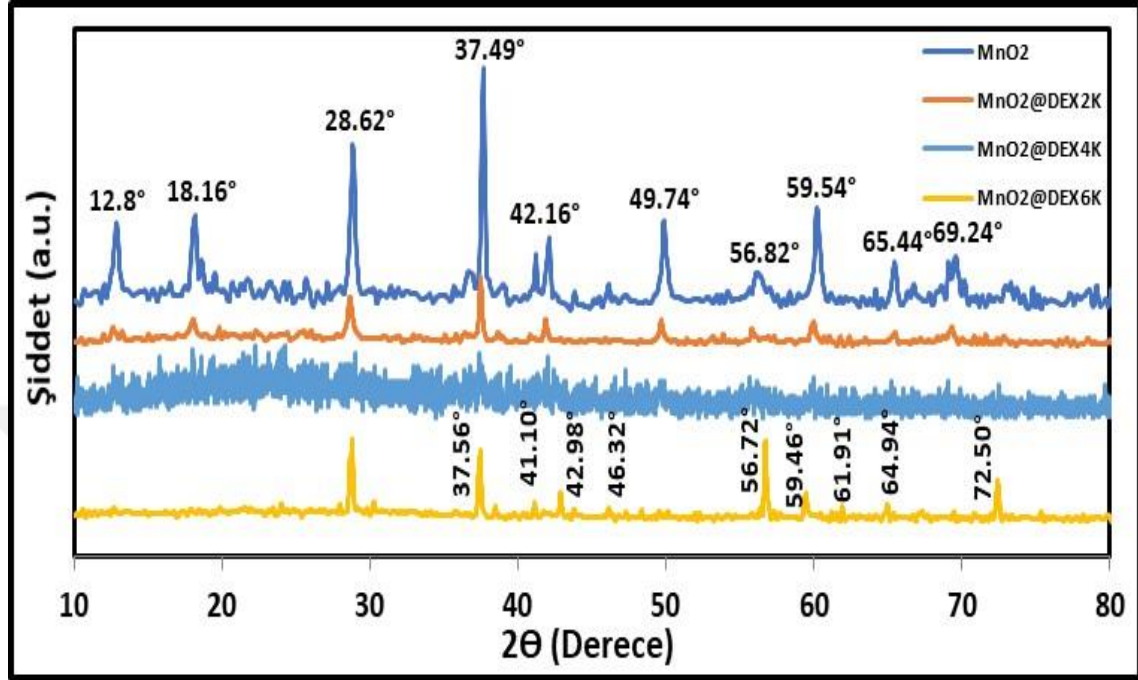


Şekil 4. 40. MnO₂, MnO₂@DEX2K, MnO₂@DEX4K ve MnO₂@DEX6K örneklerine ait FTIR spektrumu

Spektrumda 3326 cm⁻¹ dalga boyunda gözlenen yayvan bant, karboksimetil dekstranın yapısında bulunan hidroksil grubundan gelen -OH gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 2910 cm⁻¹ dalga boyunda ise C-H bandına ait sinyal görülmektedir. Ayrıca, dekstranın MnO₂ yapısına bağlandığını gösteren 1000 cm⁻¹'deki keskin pik alkolik hidroksil grubuna ait C-O gerilme bandını temsil eder. 1410 cm⁻¹ dalga boyunda görülen pik C-H titreşime aittir. 1589 cm⁻¹ ve 1327 cm⁻¹'deki karakteristik pikler dekstran içerisindeki karboksilat gruplarının titreşim hareketlerini temsil etmektedir. Parmak izi bölgesi olan 705 cm⁻¹, 525 cm⁻¹ ve 424 cm⁻¹'de gözlenen keskin pikler MnO₆ oktahedral bölgelerindeki Mn-O titreşim hareketini göstermektedir (Aghazadeh vd. 2016).

4.2.2.2. XRD Analiz Sonuçları

Şekil 4.41’de MnO_2 @DEX2K, MnO_2 @DEX4K ve MnO_2 @DEX6K örneklerine ait XRD spektrumları yer almaktadır.



Şekil 4. 41. MnO_2 , MnO_2 @DEX2K, MnO_2 @DEX4K ve MnO_2 @DEX6K örneklerine ait XRD spektrumu

MnO_2 @DEX2K örneğine ait spektrumda 2θ : 18° (200), 29° (310), 38° (211), 42° (301), 49° (411), 56° (600), 60° (521), 65° (002), 69° (541)’de görülen pikler α - MnO_2 için var olan JCPDS standartları (JCPDS card No: 00-044-0141) ile örtüşmektedir. Ayrıca, 2θ : 73° (302)’de görülen pik, pirolusit (β - MnO_2)’e ait olan JCPDS standartları (JCPDS card No: 00-024-0735) ile örtüşmektedir. Bu durum, MnO_2 @DEX2K örneğinde mangan dioksit için iki farklı fazın bir arada bulunduğunu göstermektedir. MnO_2 @DEX4K örneğinde sinyallerin anlaşılır olmaması parçacık boyutunun çok küçük olması ve cihazın filtrelerinin yeterli olmamasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. DLS sonuçları ile SEM görüntüleri de bunu doğrulamaktadır.

MnO_2 @DEX6K örneğine ait 2θ : 29° (110), 38° (101), 43° (111), 57° (211), 59° (220), 65° (002), 73° (302) pikleri ile JCPDS standartları (JCPDS card No: 00-024-0735) örtüşmektedir. Bu pikler MnO_2 kristal yapısının başka bir formu olan pirolusit (β - MnO_2) kristalinin oluştuğunu göstermektedir ve literatürdeki sonuçlar ile uyumludur (Ette vd. 2018).

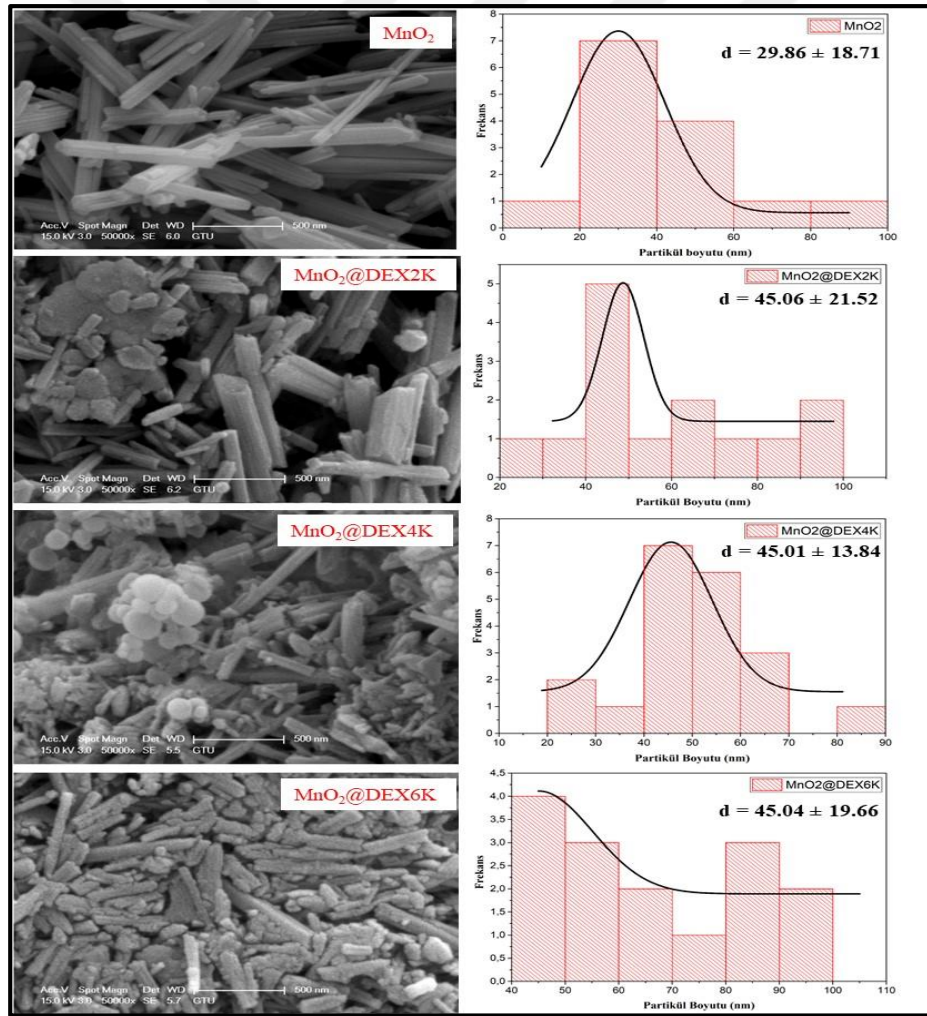
Saf ve dekstran kaplı örneklerin kristalit boyutları Çizelge 4.9’da verilmiştir. Dekstran kaplanması sonucu örneklerin kristalit boyutlarında bir azalış söz konusudur.

Çizelge 4. 9. MnO₂, MnO₂@DEX2K, MnO₂@DEX4K ve MnO₂@DEX6K örneklerine ait kristalit boyutları

Deney Numarası	(hkl)	2θ (Derece)	Kristalit boyutu (nm)
MnO ₂	(101)	37.55	47.77
MnO ₂ @DEX2K	(101)	37.50	45.93
MnO ₂ @DEX4K	-	-	-
MnO ₂ @DEX6K	(101)	37.44	46.33

4.2.2.3. SEM Analiz Sonuçları

Saf ve dekstran ile kaplı olan MnO₂@DEX2K, MnO₂@DEX4K ve MnO₂@DEX6K örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.42’de yer almaktadır.

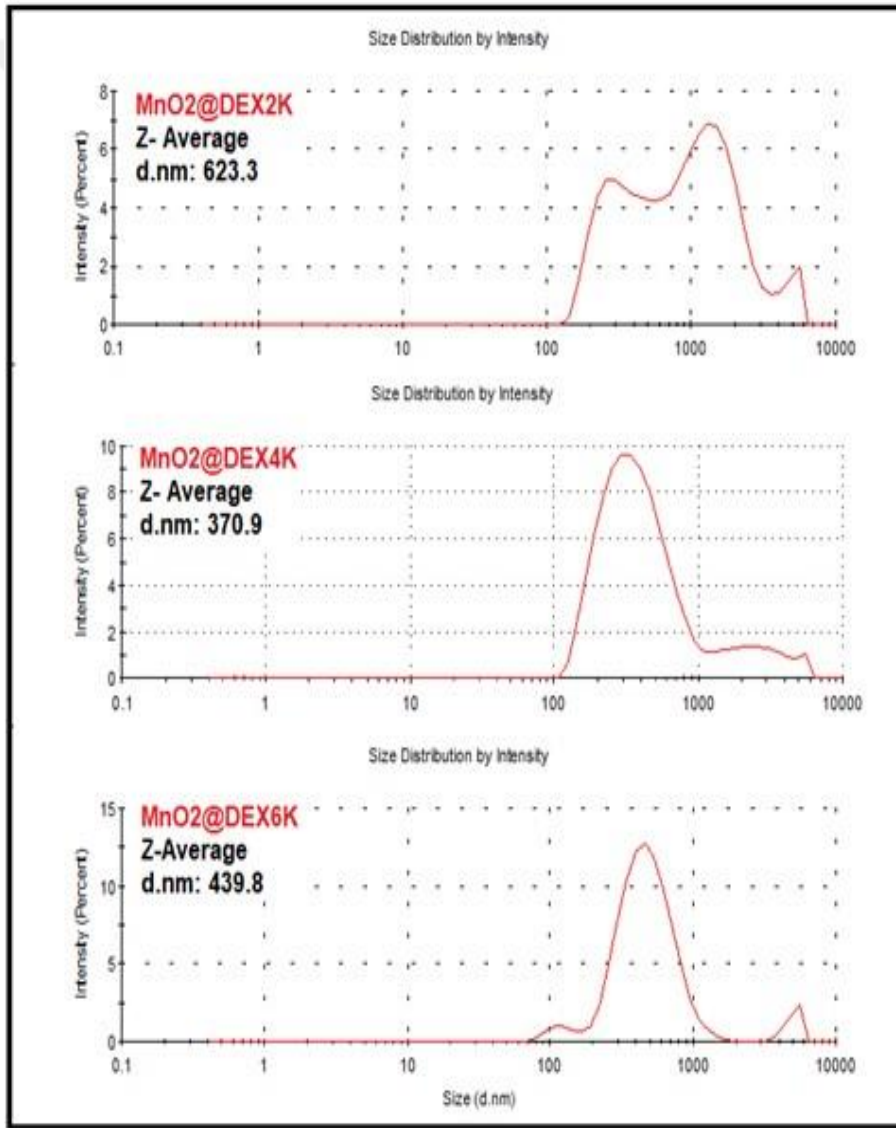


Şekil 4. 42. MnO₂, MnO₂@DEX2K, MnO₂@DEX4K ve MnO₂@DEX6K örneklerine ait SEM görüntüleri

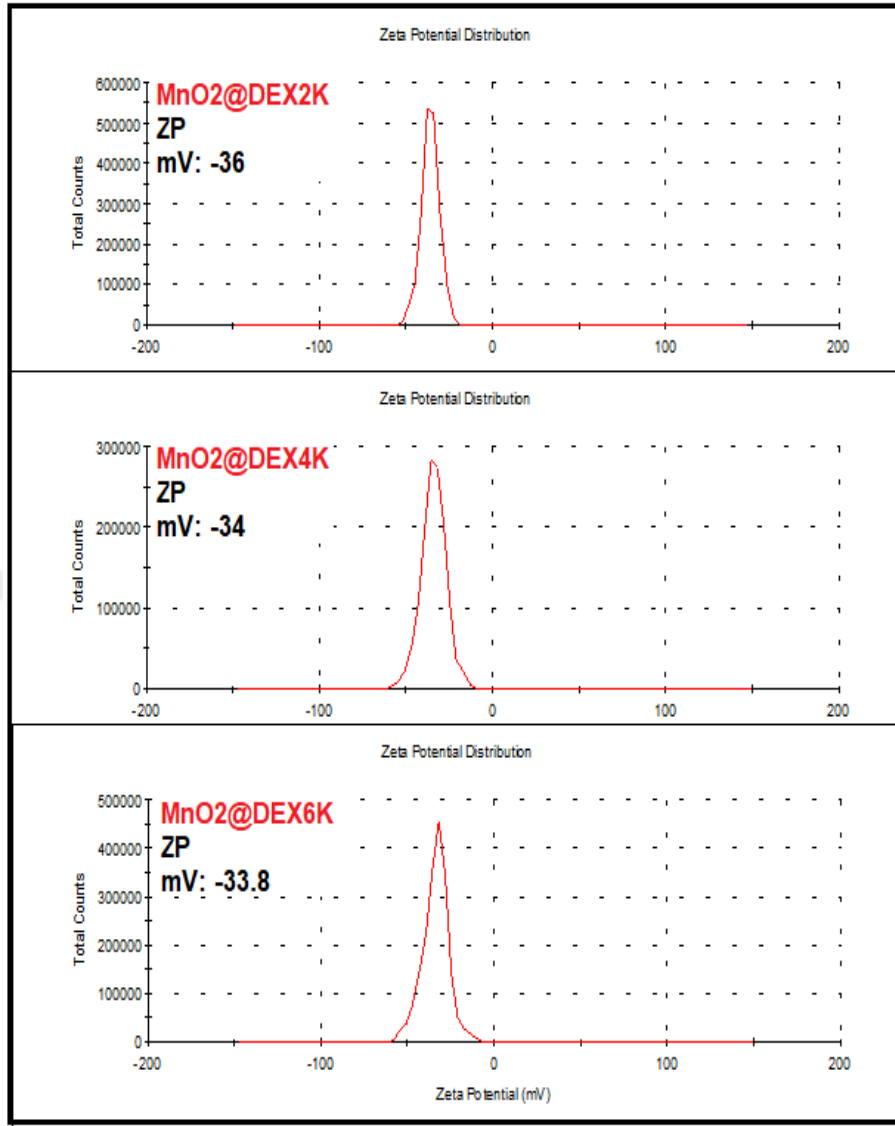
Dekstran kaplı MnO_2 örneklerine ait SEM görüntülerinden $\text{MnO}_2@\text{DEX2K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{DEX6K}$ örneklerinde rod geometriye sahip yapıların oluştuğu göze çarpmaktadır. $\text{MnO}_2@\text{DEX6K}$ örneğinde kaplama oranının artmasıyla parçacık boyutunun küçüldüğü ancak kaplama miktarının yüksek olmasından kaynaklanan iç içe geçmiş parçacıkların oluştuğu gözlenmiştir. $\text{MnO}_2@\text{DEX4K}$ örneğinde ise küresel ve rod geometride parçacıkların oluştuğu gözlenmiştir. MnO_2 nanoparçacıkları sentez sonrası polimerler ile modifiye edildiği için görülen bu küresel yapıların nanoparçacık yüzeyine bağlanmadan kalan dekstrana aittir.

4.2.2.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Suda dispersiye edilerek hazırlanmış olan dekstran kaplı MnO_2 örneklerine ait boyut dağılım grafikleri Şekil 4.43'te verilmiştir. Genel olarak kaplama oranı arttıkça hidrodinamik çapı düşmekte ve parçacık boyut dağılım grafiklerinde daralma olmuştur.



Şekil 4. 43. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $\text{MnO}_2@\text{DEX2K}$, $\text{MnO}_2@\text{DEX4K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{DEX6K}$ örneklerine ait boyut dağılımları

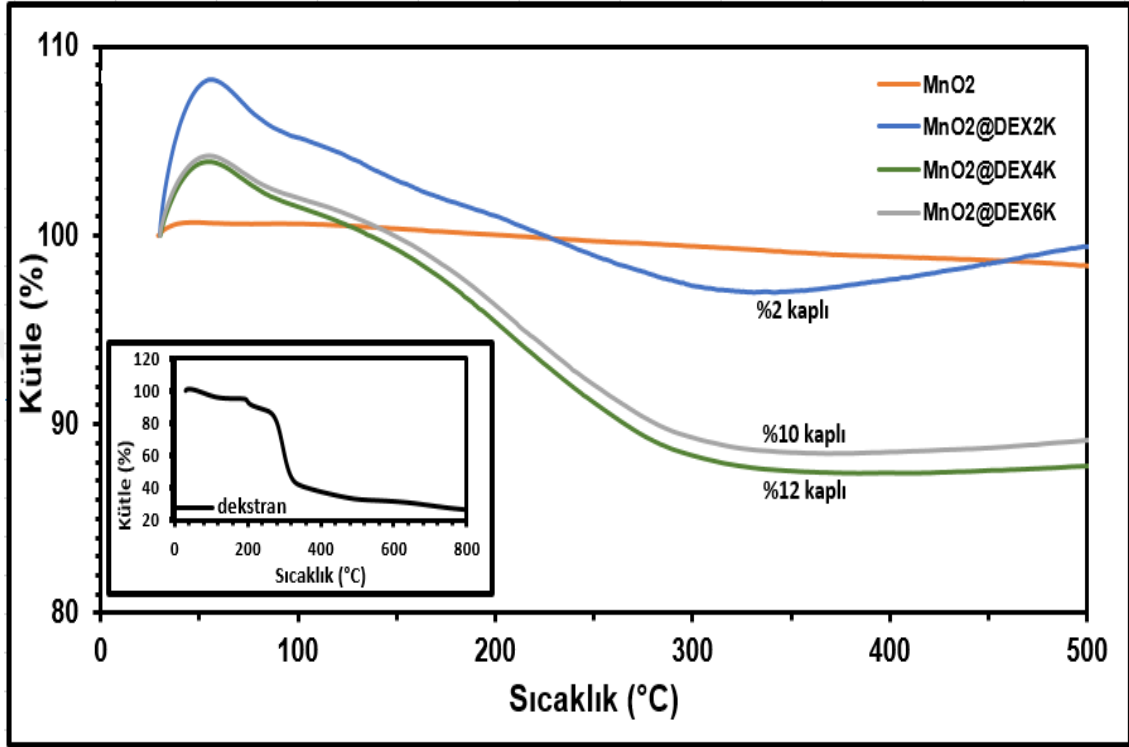


Şekil 4. 44. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış MnO₂@DEX2K, MnO₂@DEX4K ve MnO₂@DEX6K örneklerine ait zeta potansiyelleri

Dekstran ile modifiye edilmiş MnO₂ örneklerinin zeta potansiyel grafikleri Şekil 4.44’de verilmiştir. MnO₂@DEX2K, MnO₂@DEX4K ve MnO₂@DEX6K örneklerine ait zeta potansiyeli değerleri sırasıyla -36 mV, -34 mV ve -33.8 mV şeklinde bulunmuştur.

4.2.2.5. TGA Analiz Sonuçları

Dekstran kaplı MnO_2 örneklerinin ısı davranışlarını ve kaplama oranlarını belirlemek üzere 30-500°C aralığında termogravimetrik analiz yapılmıştır. $\text{MnO}_2@DEX2K$, $\text{MnO}_2@DEX4K$ ve $\text{MnO}_2@DEX6K$ örneklerine ait termogramlar Şekil 4.45'te gösterilmiştir.

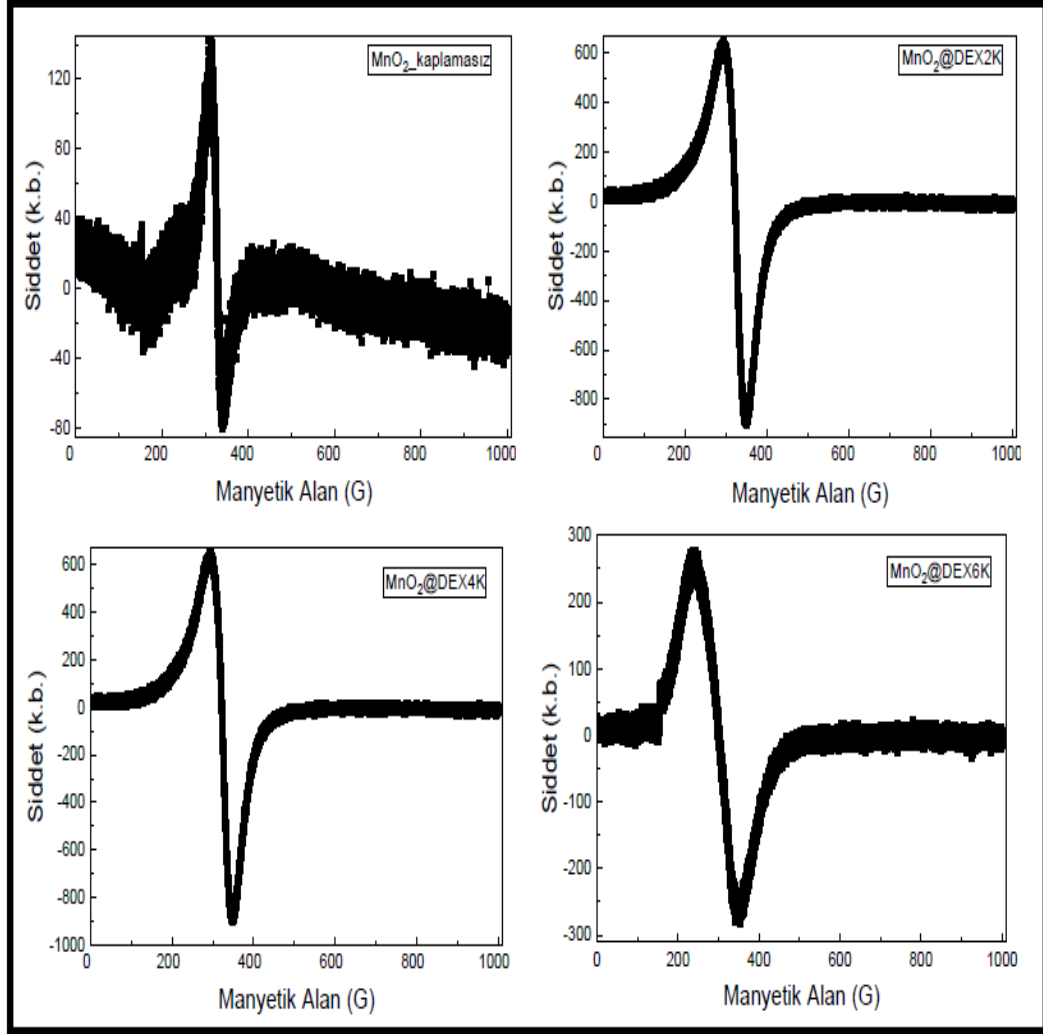


Şekil 4. 45. MnO_2 , $\text{MnO}_2@DEX2K$, $\text{MnO}_2@DEX4K$ ve $\text{MnO}_2@DEX6K$ örneklerine ait termogram eğrileri

Yüzeyi farklı oranlarda dekstran kaplamış MnO_2 örnekleri, beklenildiği gibi benzer bozunma davranışı sergilemektedir. 0-100°C aralığında görülen ilk kütle kaybı nemin ortamdan uzaklaştığını göstermektedir. 100-200°C aralığında kütle kaybında artış görülmektedir. Bu durum dekstranda yüksek oranda bulunan karboksil grupları tarafından fiziksel ve kimyasal bağlarla tutunmuş su molekülleri ile ilişkilidir (Kanakia vd. 2013). 250-350 °C aralığındaki kayıp ise yüzeye sıkı bir şekilde bağlı olan dekstranın tamamen uzaklaştığını göstermektedir. $\text{MnO}_2@DEX2K$, $\text{MnO}_2@DEX4K$ ve $\text{MnO}_2@DEX6K$ örneklerine ait kaplama kalınlıkları sırasıyla %2, %12 ve %10 olarak belirlenmiştir.

4.2.2.6. ESR Analiz Sonuçları

Şekil 4.46’da kaplamasız ve farklı kalınlıkta DEX kaplı MnO_2 örneklerin ESR eğrileri verilmiştir.

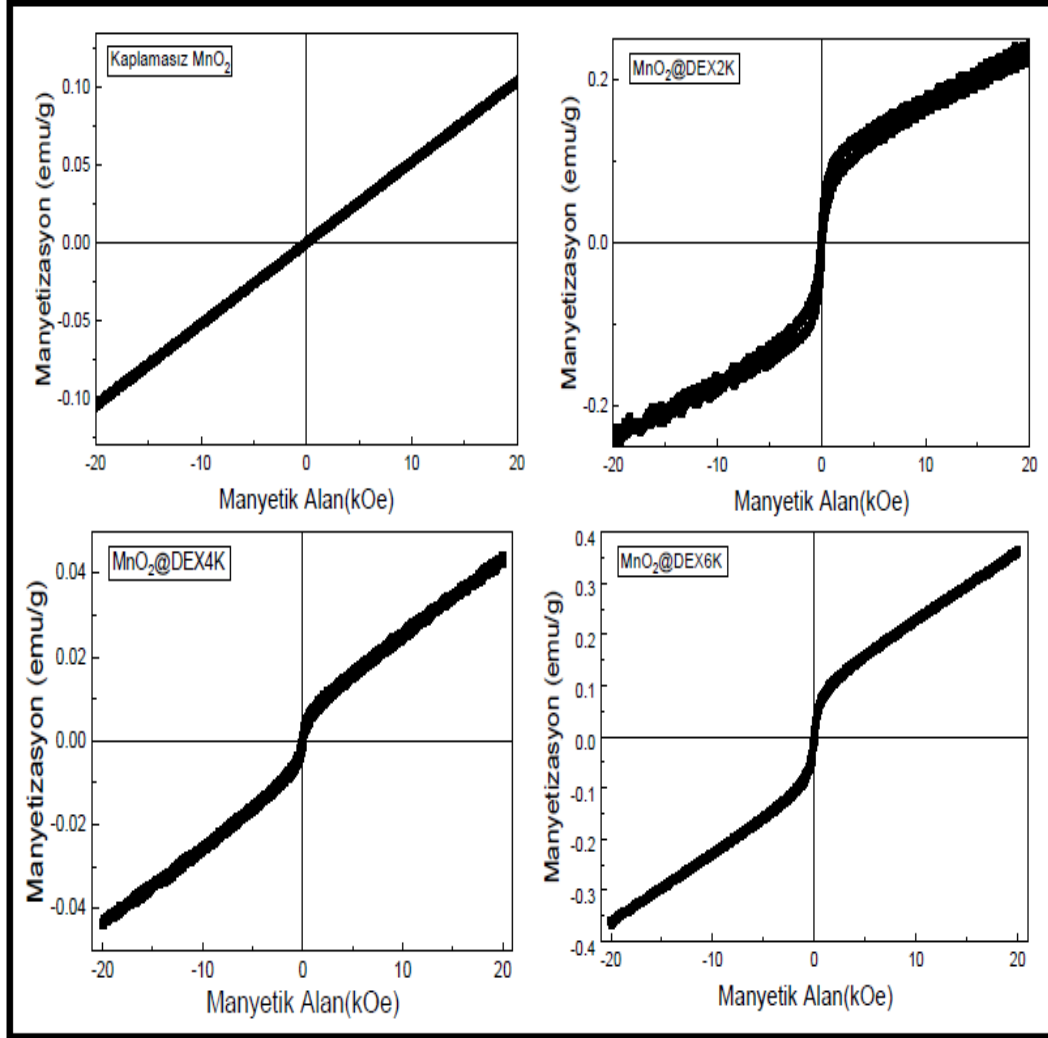


Şekil 4. 46. MnO_2 , $\text{MnO}_2@\text{DEX}2\text{K}$, $\text{MnO}_2@\text{DEX}4\text{K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{DEX}6\text{K}$ örneklerine ait ESR grafikleri

2K ve 4K kaplamaların ESR sinyalini dolayısıyla manyetizasyonunu iyileştirdiği görülürken kaplama kalınlığının maksimum olduğu 6K kaplamasında pik şiddeti düşmektedir. Tüm örneklerin ESR sinyallerinin olması, yapıda çiftlenmemiş elektron olduğunu göstermektedir.

4.2.2.7. PPMS Analiz Sonuçları

Şekil 4.47’de herhangi bir kaplama yapılmamış olan saf MnO_2 ve farklı kalınlıkta DEX kaplı MnO_2 örneklerin manyetizasyon eğrileri verilmiştir.



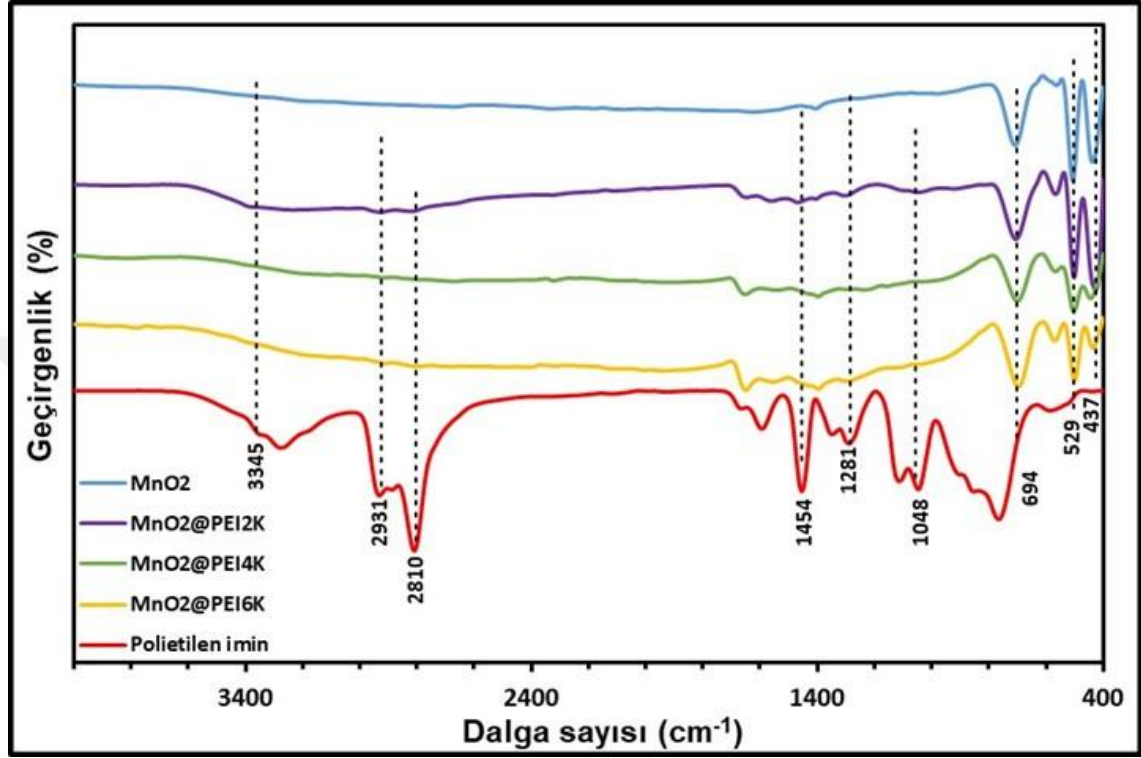
Şekil 4. 47. MnO_2 @DEX2K, MnO_2 @DEX4K ve MnO_2 @DEX6K örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri

DEX kaplanmış örneklerde düşük manyetik alan altında ($\pm 1\text{kOe}$) aralığında bir histerizis eğrisi görülmektedir. Bu durum, DEX kaplı MnO_2 örneklerinin hepsinin paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş yaptığı anlamına gelmektedir.

4.2.3. PEI Kaplı MnO₂ Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları

4.2.3.1. FTIR Analiz Sonuçları

Şekil 4.48’de görülen FTIR spektrumu, 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında alınmış MnO₂@PEI2K, MnO₂@PEI4K ve MnO₂@PEI6K örneklerine aittir.

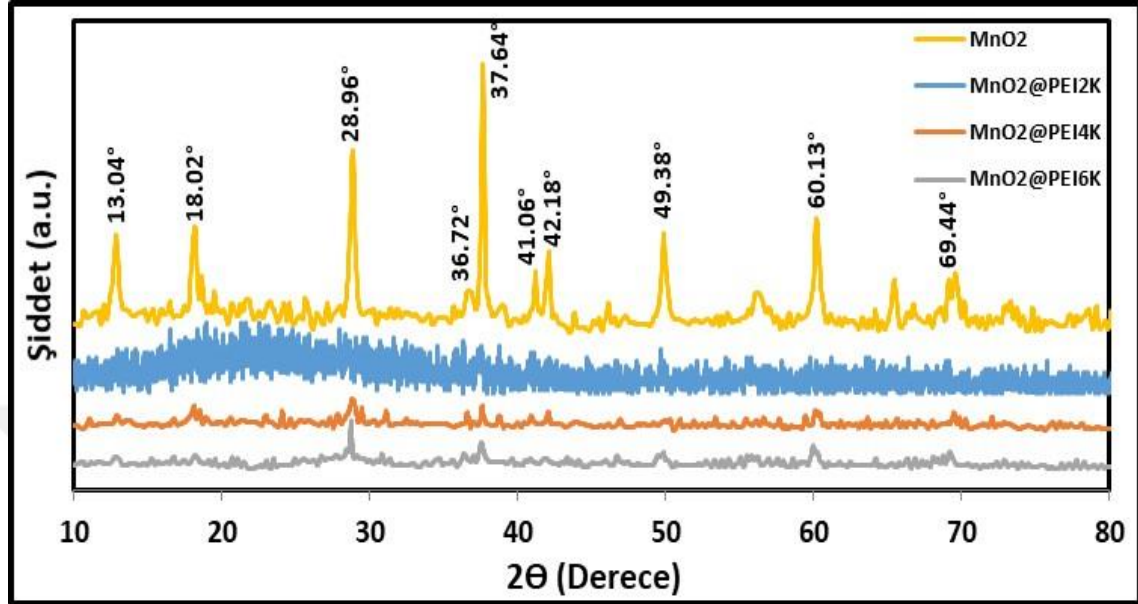


Şekil 4. 48. MnO₂, MnO₂@PEI2K, MnO₂@PEI4K ve MnO₂@PEI6K örneklerine ait FTIR spektrumu

Spektrumda 3345 cm⁻¹’de görülen bant, adsorplanmış su moleküllerine aittir. 1454 cm⁻¹ ve 1281’de görülen pikler PEI’ye ait C=O bandına karşılık gelmektedir(Zhu vd. 2018). Polietilenimine ait -CH₂ grubu kaynaklı alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler ise 2932 cm⁻¹ ve 2809 cm⁻¹’de yer almaktadır. 1048 cm⁻¹’deki adsorpsiyon bandı C-N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra, 1281 cm⁻¹’de görülen C-N gerilme titreşimi de PEI’nin MnO₂ parçacıklarının yüzeyindeki varlığını temsil etmektedir. Spektrumdaki parmak izi bölgesinde görülen keskin pikler ise Mn-O-Mn titreşimlerine karşılık gelmektedir.

4.2.3.2. XRD Analiz Sonuçları

Polietilenimin kaplı MnO_2 örneklerinin XRD spektrumları Şekil 4.49’da verilmiştir.



Şekil 4. 49. MnO_2 , $\text{MnO}_2@PEI2K$, $\text{MnO}_2@PEI4K$ ve $\text{MnO}_2@PEI6K$ örneklerine ait XRD spektrumu

$\text{MnO}_2@PEI4K$ ve $\text{MnO}_2@PEI6K$ örneklerine ait XRD spektrumunda görülen 2θ : $13^\circ(110)$, $18^\circ(200)$, $29^\circ(310)$, $38^\circ(211)$, $41^\circ(301)$, $42^\circ(420)$, $49^\circ(411)$, $60^\circ(521)$, $65^\circ(002)$, $69^\circ(541)$ ’deki pikler ile JCPDS standartları (JCPDS card No: 00-044-0141) ile örtüşmektedir. Bu piklerin varlığı $\alpha\text{-MnO}_2$ kristal fazının saf bir şekilde oluştuğunu doğrulamaktadır. $\text{MnO}_2@PEI2K$ örneğinde ise spektrum anlaşılır olmadığı için yorumlanamamıştır. Çizelge 4.10’da saf ve polietilenimin kaplı MnO_2 örneklerinin kristalit boyutları verilmiştir.

Çizelge 4. 10. MnO_2 , $\text{MnO}_2@PEI2K$, $\text{MnO}_2@PEI4K$ ve $\text{MnO}_2@PEI6K$ örneklerine ait kristalit boyutları

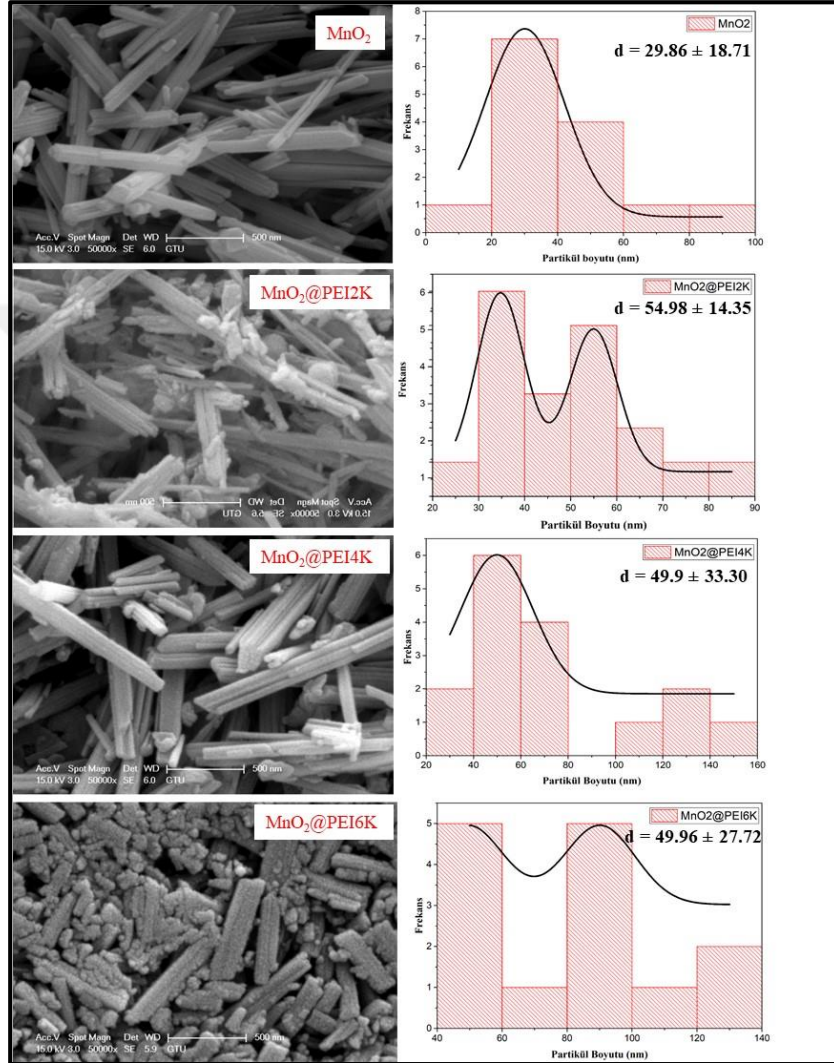
Deney Numarası	(hkl)	2θ (Derece)	Kristalit boyutu (nm)
MnO_2	(101)	37.53	47.77
$\text{MnO}_2@PEI2K$	-	-	-
$\text{MnO}_2@PEI4K$	(101)	37.63	59.11
$\text{MnO}_2@PEI6K$	(101)	37.57	31.94

2K kaplı örneğin XRD spektrumundaki pik şiddetlerinin belirgin olmamasından dolayı örneğin kristalit boyutu hesaplanamamıştır. Bu örnekteki yüzey kaplamasının

miktarı diğer örneklere göre daha yüksektir. Yüzey kaplama oranları ile kristalit boyutları arasında lineer bir ilişki yoktur.

4.2.3.3. SEM Analiz Sonuçları

Saf ve polietilenimin kaplı MnO_2 örneklerinin 50000x büyütmede alınmış SEM görüntüleri Şekil 4.50’de yer almaktadır.

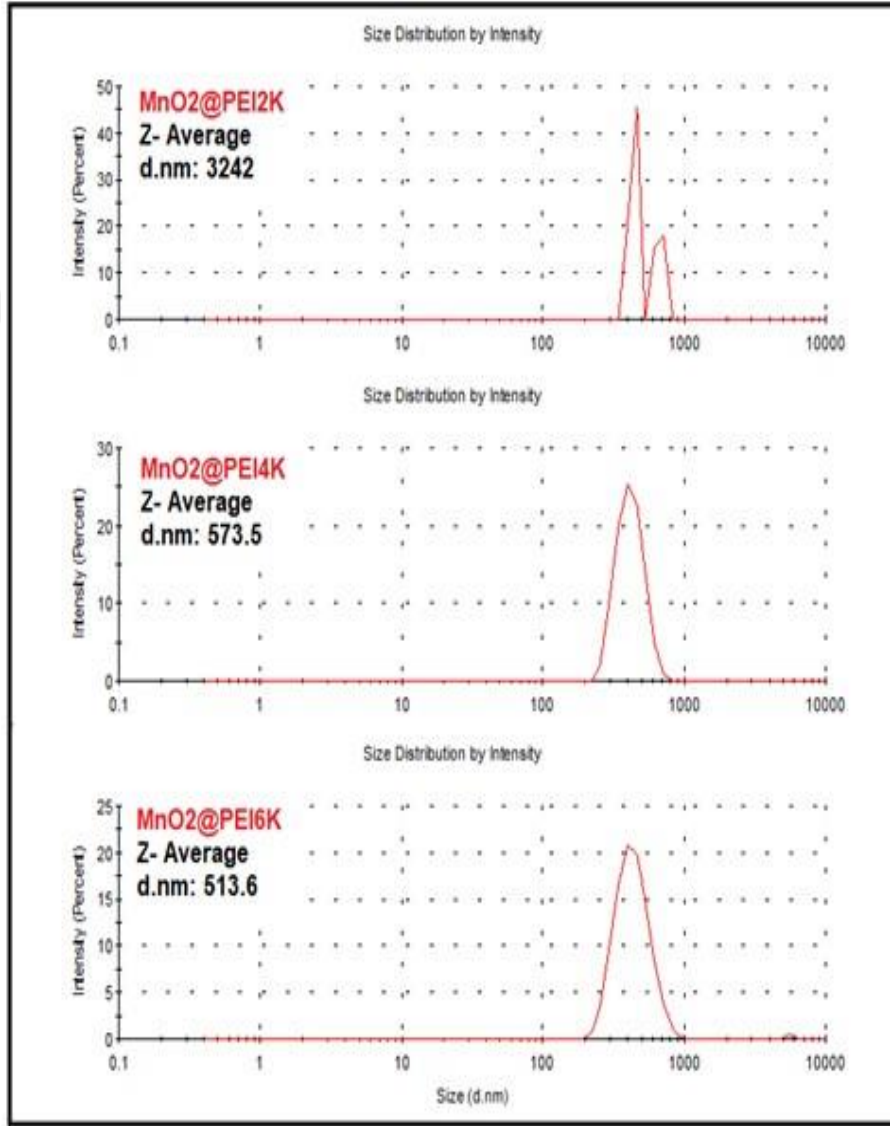


Şekil 4. 50. MnO_2 , $\text{MnO}_2@\text{PEI2K}$, $\text{MnO}_2@\text{PEI4K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{PEI6K}$ örneklerine ait SEM görüntüleri

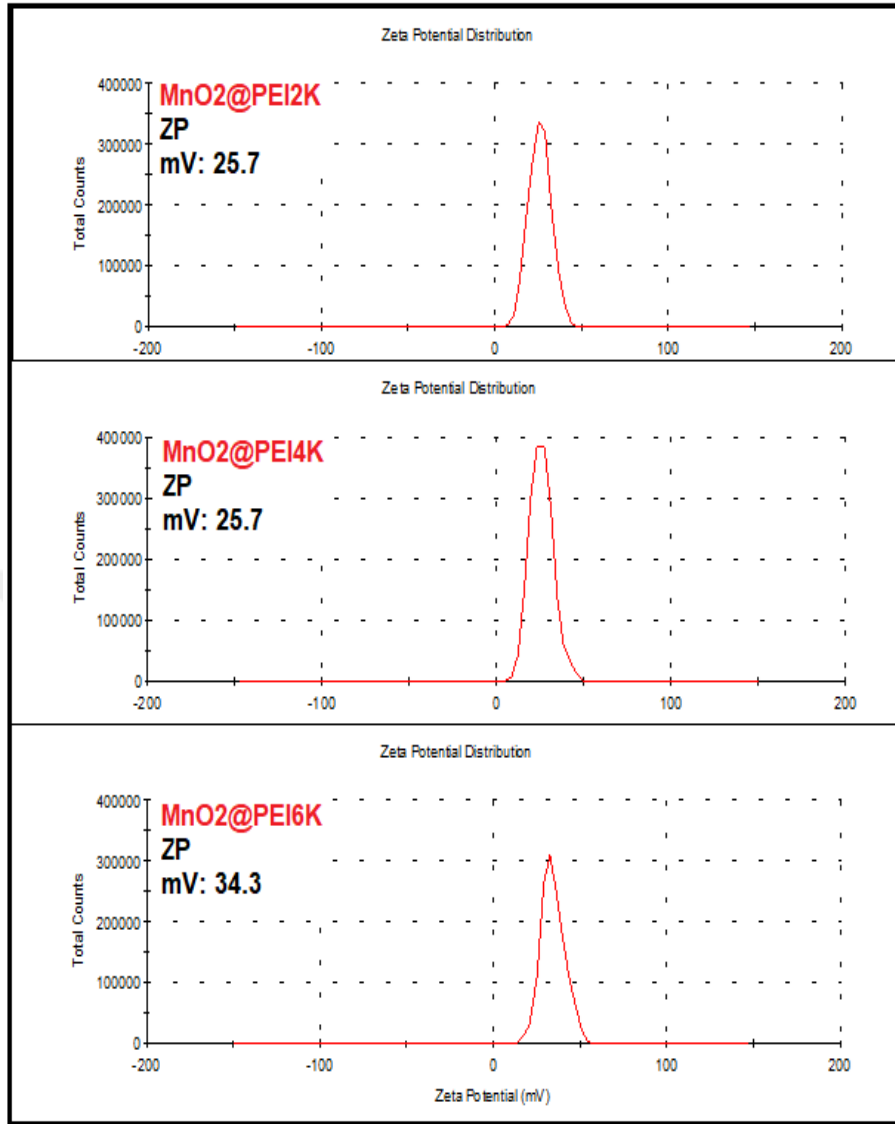
$\text{MnO}_2@\text{PEI2K}$, $\text{MnO}_2@\text{PEI4K}$ ve $\text{MnO}_2@\text{PEI6K}$ örneklerine ait SEM görüntülerinden çubuk geometride parçacıkların olduğu görülmektedir. Kapsama oranının en yüksek olduğu $\text{MnO}_2@\text{PEI6K}$ örneğinde ise kullanılan polimer miktarının artmasıyla yüzeyde daha kalın bir tabaka oluşmuştur. Bu durum parçacıklar arası birleşmelerin oluşmasına neden olmuştur. Geniş bir parçacık boyut dağılımı söz konusudur.

4.2.3.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.51’de verilen DLS eğrileri ile PEI kaplı MnO_2 parçacıklarının hidrodinamik çap ve boyut dağılımları değerlendirilmiştir. $\text{MnO}_2@PEI2K$, $\text{MnO}_2@PEI4K$ ve $\text{MnO}_2@PEI6K$ örneklerinin parçacık boyutları sırasıyla 3242 nm, 575.3 nm ve 513 nm olarak belirlenmiştir. $\text{MnO}_2@PEI2K$ örneğinde aglomerasyonun daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 51. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $\text{MnO}_2@PEI2K$, $\text{MnO}_2@PEI4K$ ve $\text{MnO}_2@PEI6K$ örneklerine ait boyut dağılımları

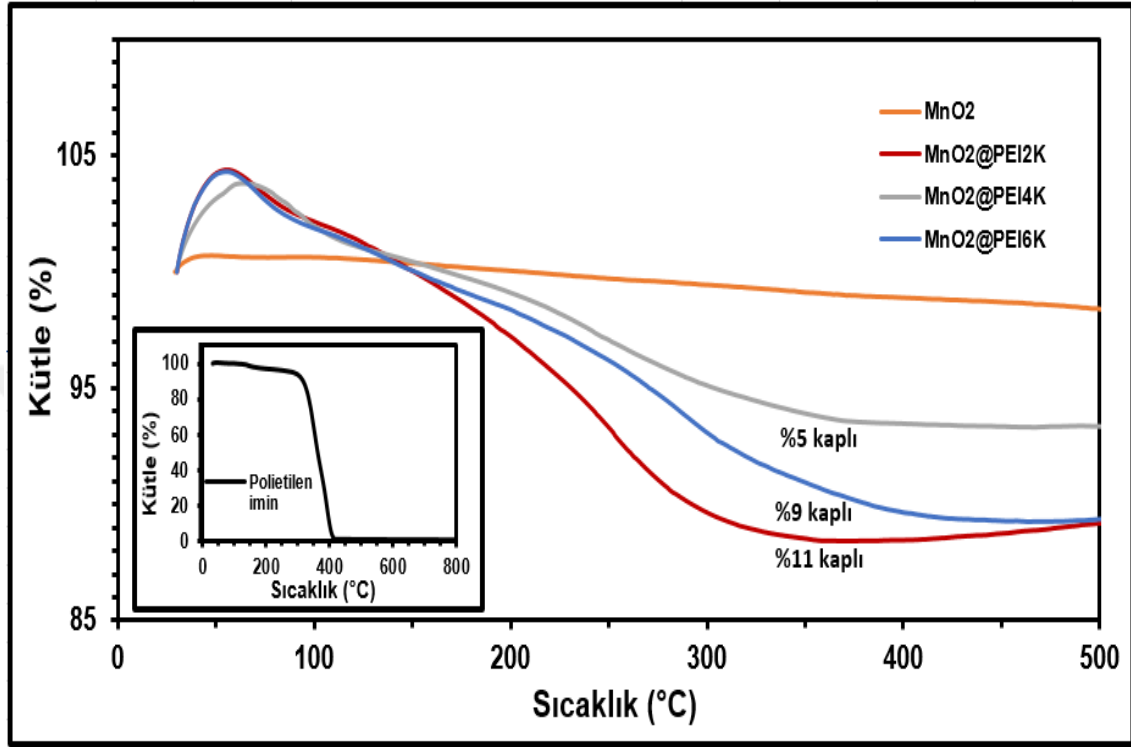


Şekil 4. 52. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış MnO₂@PEI2K, MnO₂@PEI4K ve MnO₂@PEI6K örneklerine ait zeta potansiyelleri

Polietilenimin ile yüzeyleri modifiye edilen MnO₂ örneklerine ait zeta potansiyeli grafikleri Şekil 4.52’de yer almaktadır. MnO₂@PEI2K, MnO₂@PEI4K ve MnO₂@PEI6K örneklerinden parçacıkların yüzey yükünün pozitif olduğu ve artan PEI oranıyla birlikte kolloidal kararlılığın da arttığı görülmektedir. MnO₂@PEI2K, MnO₂@PEI4K ve MnO₂@PEI6K örneklerine ait zeta potansiyelleri sırasıyla 25.7 mV, 25.7 mV ve 34.3 mV olarak bulunmuştur.

4.2.3.5. TGA Analiz Sonuçları

Şekil 4.53'te yüzeyleri PEI ile kaplanan mangan dioksit örneğine ait termogramlar verilmiştir. Analiz 30-500°C sıcaklık aralığında azot gazı varlığında (10 ml/dk) yapılmıştır.

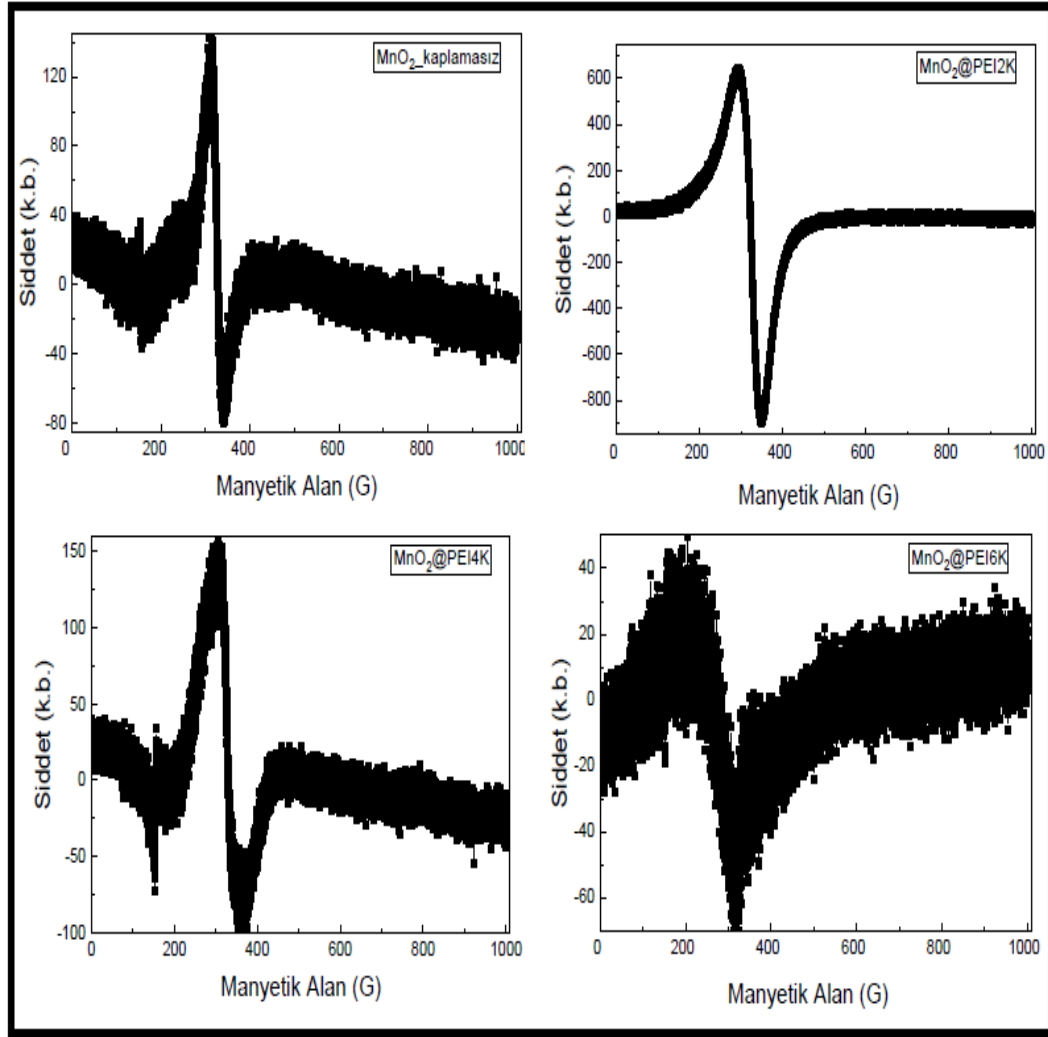


Şekil 4. 53. MnO₂, MnO₂@PEI2K, MnO₂@PEI4K ve MnO₂@PEI6K örneklerine ait termogram eğrileri

Polietilenimin kaplı MnO₂ örneklerine ait termogramlardan ilk bozunmanın 0-120°C aralığını kapsayan bölgede gerçekleştiği görülmektedir. Bu kayıp PEI tarafından adsorplanan su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. MnO₂@PEI2K, MnO₂@PEI4K örneklerinde sırasıyla %2 ve %3'lük bir kayıp görülürken, MnO₂@PEI6K örneğinde bu oran %7'dir. Keskin bir düşüşün görüldüğü 120-330°C arasındaki bölgedeki kütle kaybı yüzeye tutunmuş olan polimerin yapıdan uzaklaştığını ve yandığını göstermektedir. 400°C'den sonra herhangi bir kütle kaybı veya farklı kritical faza geçiş gözlenmemiştir. MnO₂@PEI2K, MnO₂@PEI4K ve MnO₂@PEI6K örneklerine ait kütle kaybı sırasıyla %11, %5 ve %9 olarak bulunmuştur. PEI kaplı MnO₂ örneklerinin Şekil 4.26'da verilen PEI kaplı Mn₃O₄ örneklerine kıyasla yüzeylerinin daha iyi kaplanmış olduğu göstermektedir.

4.2.3.6. ESR Analiz Sonuçları

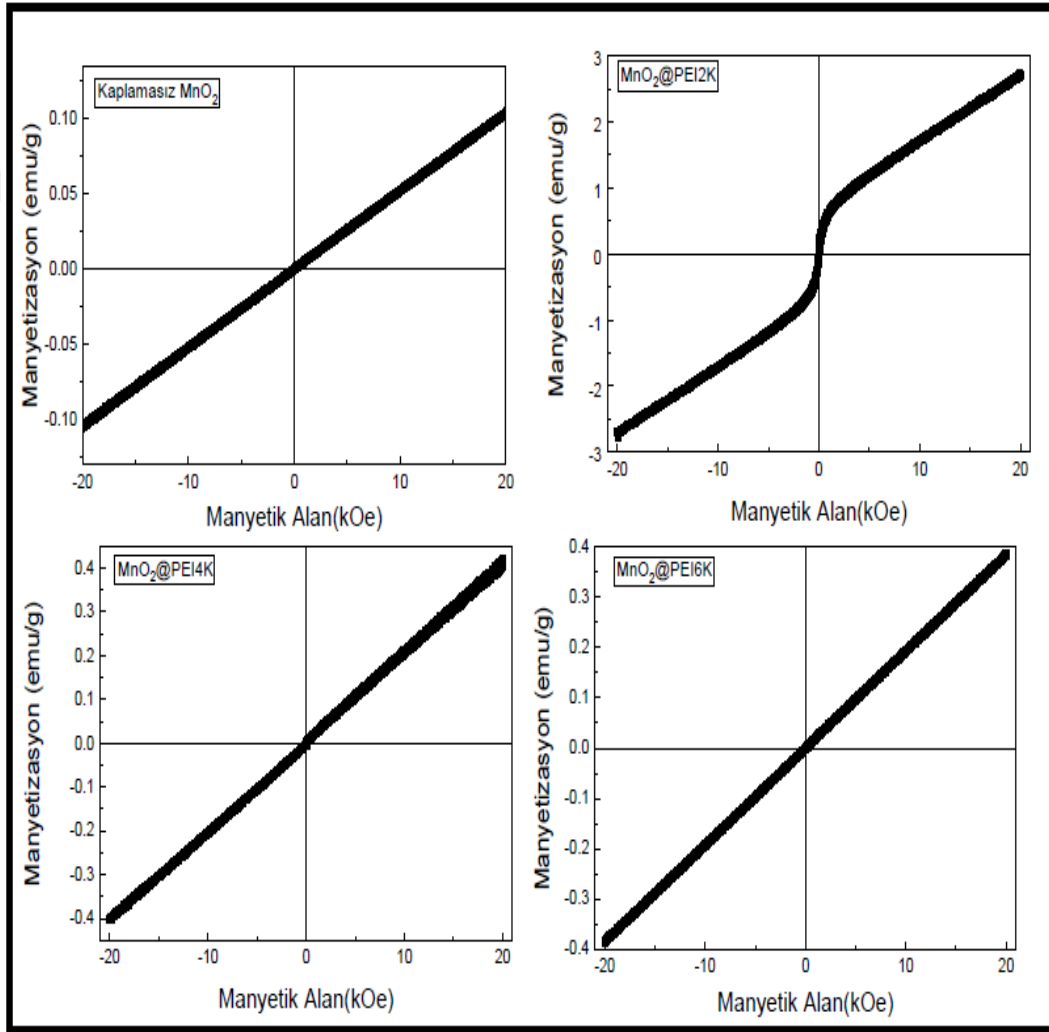
Şekil 4.54’de saf ve farklı kalınlıkta PEI kaplı MnO_2 örneklerinin ESR eğrileri verilmiştir. 2K PEI kaplı örneğimizin ESR sinyali oldukça şiddetli ve belirgin iken 4K PEI kaplı örneğin ESR sinyali bozulmaya başlamış ve pik şiddeti düşmüştür. Maksimum kaplamanın olduğu 6K PEI kaplı örnekte ise sinyal şeklinin bozulması ve şiddetindeki azalma diğerlerine kıyasla çok daha yüksektir. 6K kaplı örnekteki bu bozulmanın sebebinin SEM’de görülen parçacıkların birbirine geçmesi ve kaplama kalınlığının çok fazla olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4. 54. $MnO_2@PEI2K$, $MnO_2@PEI4K$ ve $MnO_2@PEI6K$ örneklerine ait ESR grafikleri

4.2.3.7. PPMS Analiz Sonuçları

Şekil 4.55'te saf ve farklı kalınlıkta PEI kaplı MnO_2 örneklerin oda sıcaklığındaki manyetizasyon eğrileri verilmiştir. 2K PEI kaplı örnek, ESR sinyali oldukça şiddetli ve belirgin olmasının da desteklediği gibi, $\pm 1\text{kOe}$ aralığında dar histerizis eğrisine sahiptir. Bu histerizis ferromanyetikliğin göstergesidir. Yapıda birden fazla manyetik fazın olabilmesi bu histerizisliğin sebebidir. Bunun için ZFC/FC geçiş grafikleri incelenmiştir. Ayrıca 2K kaplı örneğin parçacık boyutunun 3200 nm civarında olması da ferromanyetikliğin kaynağı olabilir. 4K ve 6K kaplamalı diğer örneklerde histerisiz görülmemiş olup sadece paramanyetik davranışı sergilemişlerdir.



Şekil 4. 55. MnO_2 @PEI2K, MnO_2 @PEI4K ve MnO_2 @PEI6K örneklerine ait PPMS grafikleri

4.3. Biksibit Örneklerine Ait Analiz Sonuçları

Mangan oksitlerin sulu çözeltilerinde kararsız olma eğilimlerinden dolayı istenilen oksidasyon basamağında ürün elde edilmesi oldukça zordur. Özellikle ara basamak olarak nitelendirilen +3 oksidasyon basamağına sahip Mn_2O_3 fazı için pek çok deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.11’de, hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen Mn_2O_3 nanoparçacıkları için deneysel çalışmaların özeti yer almaktadır. Sentez sırasında kullanılan inorganik tuzlar ve indirgeyici ajan olarak kullanılan maddeler belirtilmiştir. 1, 3 ve 4 numaralı örneklerin XRD sonuçlarından, MnO_2 veya Mn_3O_4 kristal fazının olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, arafaz olarak nitelendirilen kararsız +3 değerlikli Mn_2O_3 oksit yapısının sentezlenemediğini göstermiştir.

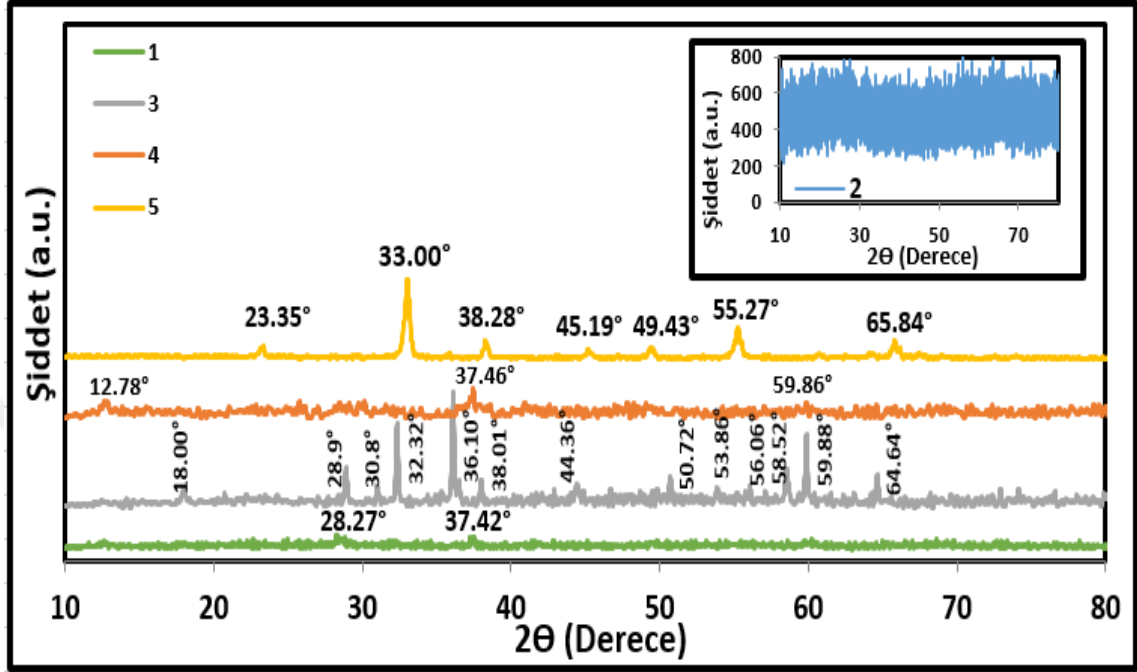
Çizelge 4. 11. Mn_2O_3 nanoparçacıklarının sentezi için yapılan deneysel çalışmaların özeti

Deney No	Uygulanan sıcaklık/süre	Çıkış maddesi	İndirgeyici ajan	XRD
1	140°/12 saat	$KMnO_4$	HCl	MnO_2
2	80°/30 dk	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	Na_2CO_3	Anlaşılr değil
3	180°/3 saat	$KMnO_4$	Polivinilprolidon (PVP)	Mn_3O_4
4	100°/6 saat	$KMnO_4$	Setiltrimetil-amonyumbromür (CTAB)	MnO_2
5	80°/30 dk	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	$(NH_4)HCO_3$	Mn_2O_3

5 numaralı deney ile saf bir şekilde Mn_2O_3 yapısı elde edilmiştir. Bu prosedürde önce hidrotermal yöntemle $MnCO_3$ yapısı oluşturulup daha sonra Mn_2O_3 oksit yapısını elde etmek için yüksek sıcaklıkta ısıtım işlemi gerçekleştirilmiştir. $MnCO_3$ parçacıkları 550°C sıcaklıkta kalsine edilerek başarılı bir şekilde biksibit fazı elde edilmiştir.

i. XRD Sonuçları

Şekil 4.56'da Mn_2O_3 oksit formunu oluşturmak için yapılan çalışmalara ait XRD spektrumu verilmiştir.



Şekil 4. 56. Saf Mn_2O_3 oksit formunu oluşturmak için yapılan çalışmalara ait XRD spektrumu

Spektrumda görülen 1 numaralı örnekte 28° ve 37° 'de ve 4 numaralı örnekte 13° , 37° ve 60° 'da görülen pikler, α - MnO_2 yapısına ait JCPDS standartları (JCPDS card No: 00-044-0141) ile örtüşmektedir. 2 numaralı örnek yorumlanamamıştır. 3 numaralı örneğe bakıldığında 2θ : $18^\circ(101)$, $29^\circ(112)$, $31^\circ(200)$, $32^\circ(103)$, $36^\circ(211)$, $38^\circ(004)$, $44^\circ(220)$, $51^\circ(204)$, $53^\circ(105)$, $56^\circ(312)$, $58^\circ(303)$, $59^\circ(312)$, $60^\circ(224)$, $65^\circ(314)$ açılarında gelen pikler ile hausmanite ait JCPDS standartlarının (JCPDS card No: 00-024-0734) uyumlu olduğu görülmektedir.

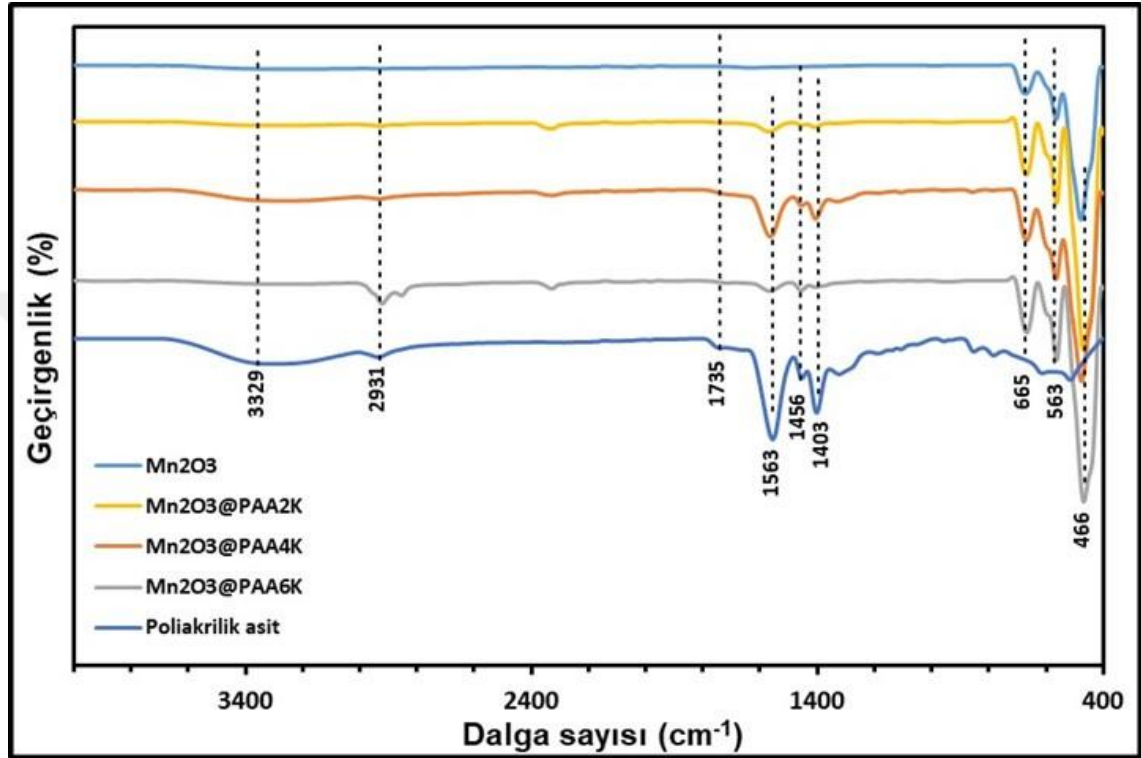
5 numaralı örneğe ait olan 2θ : $23^\circ(211)$, $33^\circ(222)$, $38^\circ(400)$, $45^\circ(332)$, $49^\circ(431)$, $55^\circ(440)$ ve $65^\circ(622)$ 'de görülen pikler biksibit yapısına ait JCPDS standartları (JCPDS card No: 00-041-1442) örtüşmektedir.

XRD sonuçlarından yola çıkılarak biksibit örneklerinin yüzey modifikasyonunda 5 numaralı deney prosedürüne göre elde edilen parçacıklar kullanılmıştır. Mn_2O_3 yapısına ait kimyasal bağlanmalar FTIR analizi ile değerlendirilmiştir. Yapılan TEM analizi sonucunda ise elde edilen parçacık boyutunun 11 nm civarında olduğu tespit edilmiştir.

4.3.1. PAA Kaplı Mn_2O_3 Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları

4.3.1.1. FTIR Analiz Sonuçları

Poliakrilik asitin Mn_2O_3 yüzeyine kimyasal olarak bağlanıp bağlanmadığını anlayabilmek için Şekil 4.57’de verilen FTIR analizi yapılmıştır. Analiz 4000-400 cm^{-1} aralığında alınmıştır.

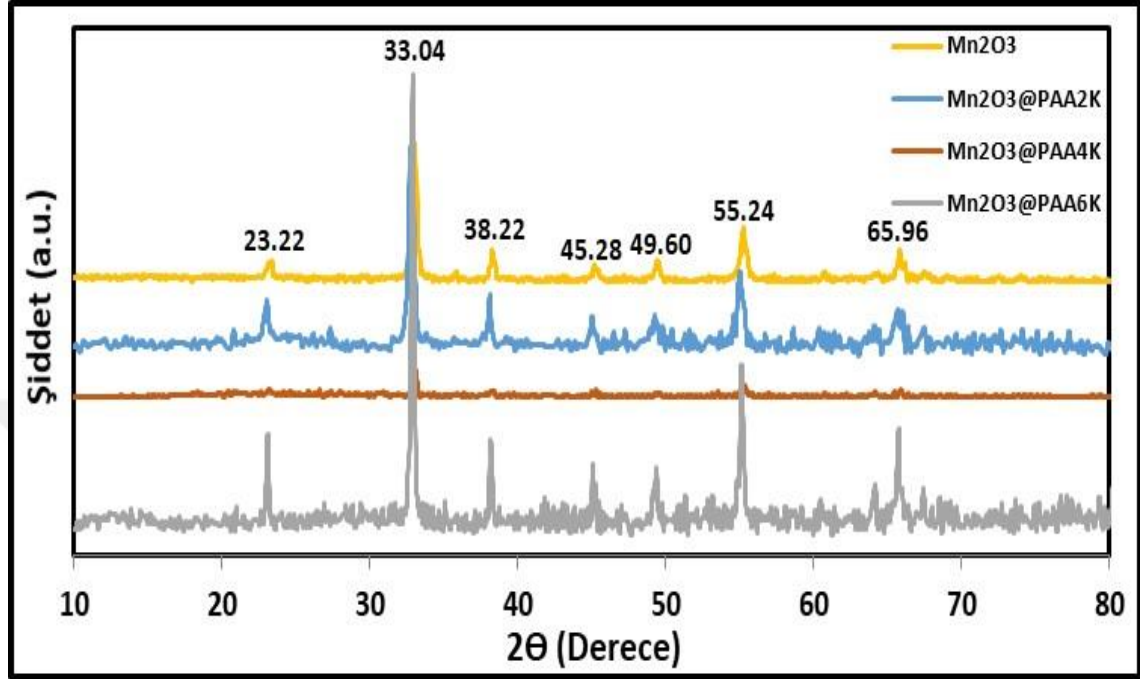


Şekil 4. 57. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PAA2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@PAA6K$ örneklerine ait FTIR spektrumu

PAA ajanı ile modifiye edilen Mn_2O_3 örneklerinin spektrumlarında 3329 cm^{-1} ’deki kaplama miktarına bağlı olarak şiddeti artan yayvan bir pik görülmektedir. Bu pik, PAA’ya bağlı olup tipik moleküller arası hidrojen bağlarını ve serbest halde bulunan hidroksil grubunun gerilme titreşimine karşılık gelir. 2931 cm^{-1} dalga boyunda ise $-CH_2$ grubuna karşılık gelen C-H gerilme bandı görülmektedir. 1403 cm^{-1} ’deki pik C-OH ve $-COO$ gruplarının simetrik deformasyon titreşimleri ve karboksilat grubunun simetrik gerilme titreşimlerinin göstergesidir (De Alencar Muniz Gonzaga vd. 2018). Poliakrilik asitin karbonil grubuna karşılık gelen 1735 cm^{-1} dalga boyunda bir pik görülmektedir. Hemen yanında 1563 cm^{-1} dalga boyunda keskin bir pik göze çarpmaktadır. Mn_2O_3 yüzeyinin PAA ile kaplamasından sonra belirginleşen bu pik, karboksilat gruplarıyla mangan katyonu arasındaki iyonik etkileşimleri doğrulamaktadır (Fahmy vd.2016). 1000-400 cm^{-1} aralığındaki parmak izi bölgesinde ise üç tane keskin pik görülmektedir. 665, 563 ve 466 cm^{-1} ’de görülen bu belirgin pikler Mn-O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.

4.3.1.2. XRD Analiz Sonuçları

Şekil 4.58’de poliakrilik asit kaplı Mn_2O_3 örneklerine ait XRD spektrumu verilmiştir.



Şekil 4. 58. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PAA2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@PAA6K$ örneklerine ait XRD spektrumu

Spektrum incelendiğinde, 2θ : $23^\circ(211)$, $33^\circ(222)$, $38^\circ(400)$, $45^\circ(332)$, $49^\circ(431)$, $55^\circ(440)$ ve $65^\circ(622)$ ’de görülen pikler ile bixsibit yapısına ait JCPDS standartları (JCPDS card No: 00-041-1442) örtüşmektedir. Parçacık yüzeyinin PAA ile kaplanması sonucu Mn_2O_3 kristal yapısında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. $Mn_2O_3@PAA4K$ örneğinde görülen pik şiddetlerindeki düşüş, kristalitenin kaplama miktarı ile azaldığını ve poliakrilik asitin yüzeye iyi bir şekilde bağlandığını göstermektedir. $Mn_2O_3@PAA4K$ diğer örnekler ile kıyaslandığında (şekil 4.60’da verilen yüksek zeta potansiyeli ve Şekil 4.62’de verilen TGA analizindeki %7’lik kaplama miktarı) parçacık yüzeyine poliakrilik asit moleküllerinin daha yüksek oranda bağlandığını ve bu nedenle de pik şiddetlerinin zayıfladığı görülmektedir.

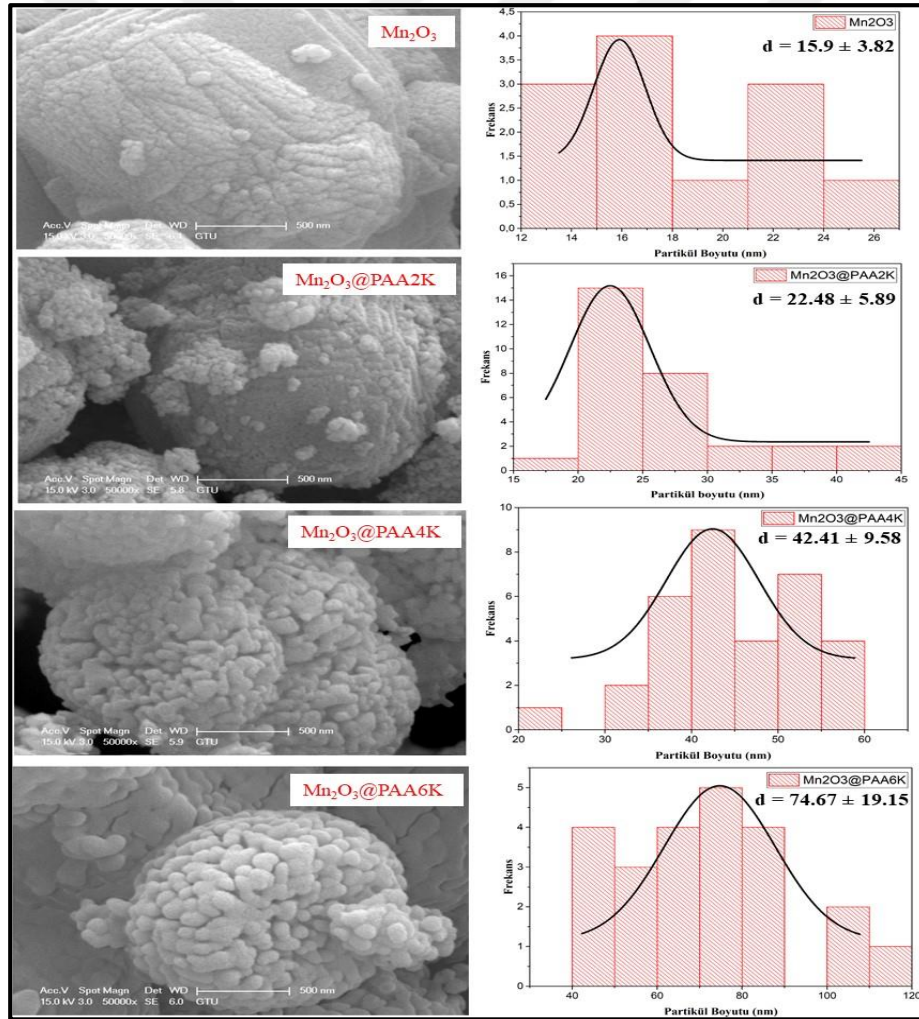
Çizelge 4.12’de saf ve poliakrilik asit kaplı Mn_2O_3 örneklerine ait kristalit boyutları verilmiştir. $Mn_2O_3@PAA2K$ örneğinde kristalit boyutunda küçük bir azalma görülmektedir. Genel eğilim ise kaplama miktarının artmasıyla kristalit boyutlarının artması şeklindedir.

Çizelge 4. 12. Saf Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA2K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA4K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA6K}$ örneklerine ait kristalit boyutları

Deney Kodu	(hkl)	2 θ (Derece)	Kristalit boyutu (nm)
Mn_2O_3	(222)	33.02	22.95
$\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA2K}$	(222)	32.81	21.63
$\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA4K}$	(222)	33.03	30.26
$\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA6K}$	(222)	33.03	40.41

4.3.1.3. SEM Analiz Sonuçları

Saf ve yüzeyleri poliakrilik asit ile kaplanmış Mn_2O_3 örneklerinin morfolojileri hakkında bilgi edinebilmek için şekil 4.59’da verilen SEM görüntüleri alınmıştır.

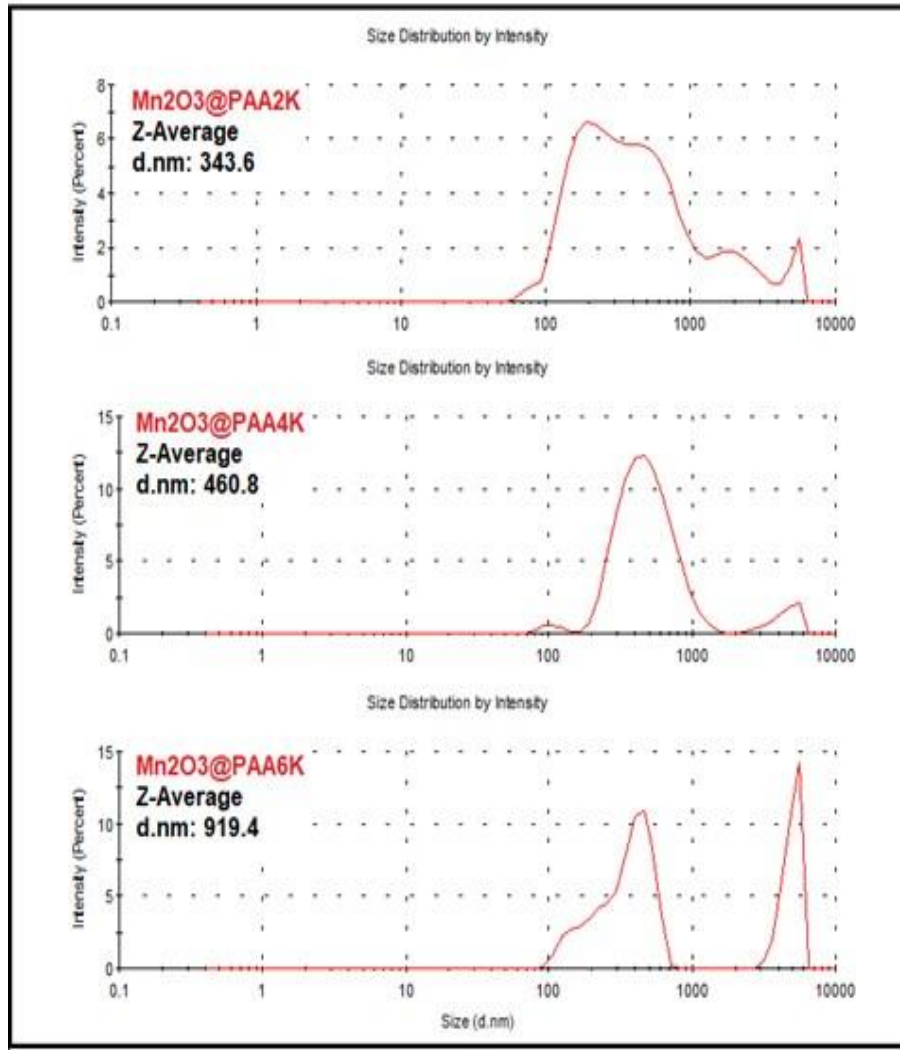


Şekil 4. 59. Saf Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA2K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA4K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA6K}$ örneklerine ait SEM görüntüleri

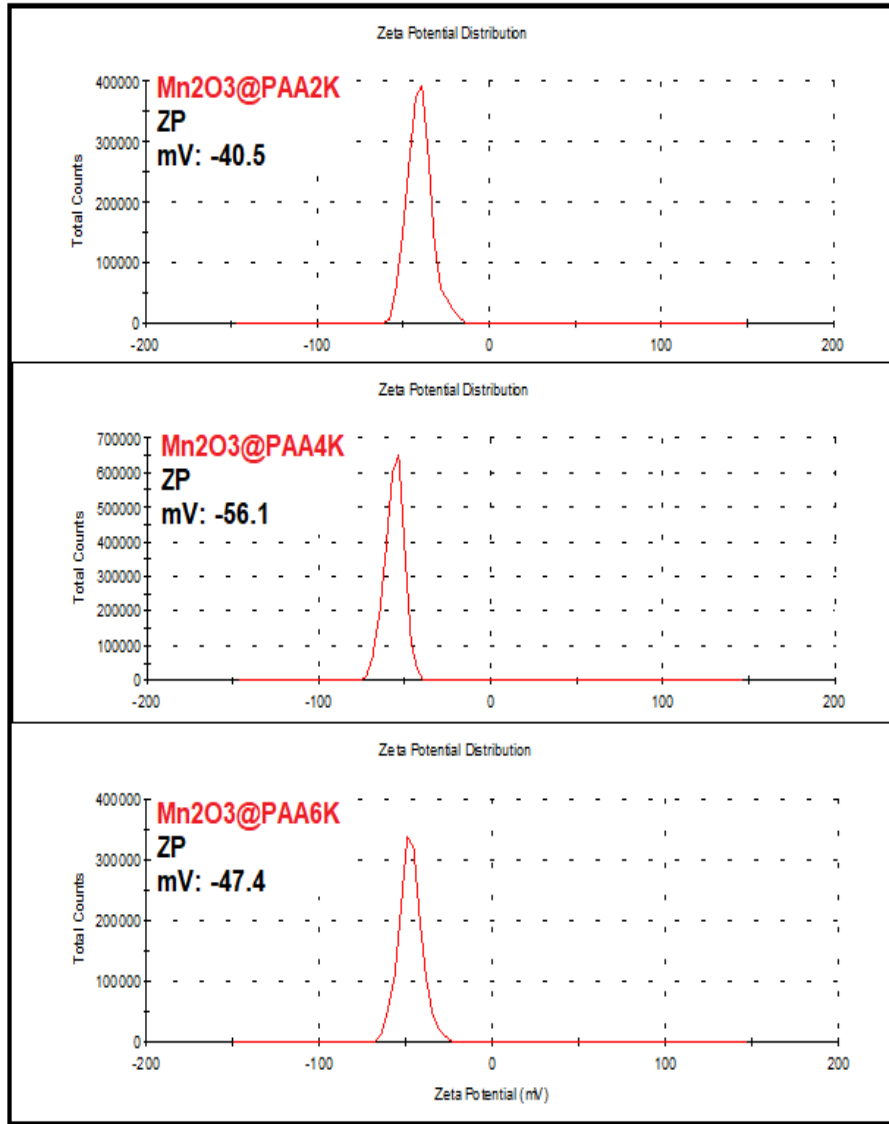
$Mn_2O_3@PAA$ yapılarının tümü için parçacıkların aglomere olduğu görülmektedir. Küresel geometriye sahip parçacıkların kaplama oranı arttıkça polimerik yapı içinde birleşimler daha belirgin hale gelmiştir. Parçacık boyut dağılım grafiklerine bakıldığında da kaplama oranının artışına bağlı olarak parçacık boyutlarında da bir artış olduğu net bir şekilde görülmektedir.

4.3.1.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.60'da poliakrilik asit kaplı biksibit örneklerine ait boyut dağılım grafikleri verilmiştir. $Mn_2O_3@PAA2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@PAA6K$ örneklerine ait hidrodinamik çaplar sırasıyla 343.6 nm, 460.8 nm ve 919.4 nm olarak görülmektedir. Kaplama oranının artırılmasıyla birlikte parçacık boyutu da büyümüştür. Saf Mn_2O_3 parçacıklarına ait TEM görüntülerinden parçacık çapı 11 nm olarak belirlenmiştir. Hidrodinamik çapların bu kadar yüksek çıkmasının nedeni parçacık yüzeyinde hidratlaşan polimerdir. Kaplama miktarının artmasıyla birlikte aglomerasyon daha da belirgin hale gelmiştir.



Şekil 4. 60. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $Mn_2O_3@PAA2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@PAA6K$ örneklerine ait boyut dağılımları

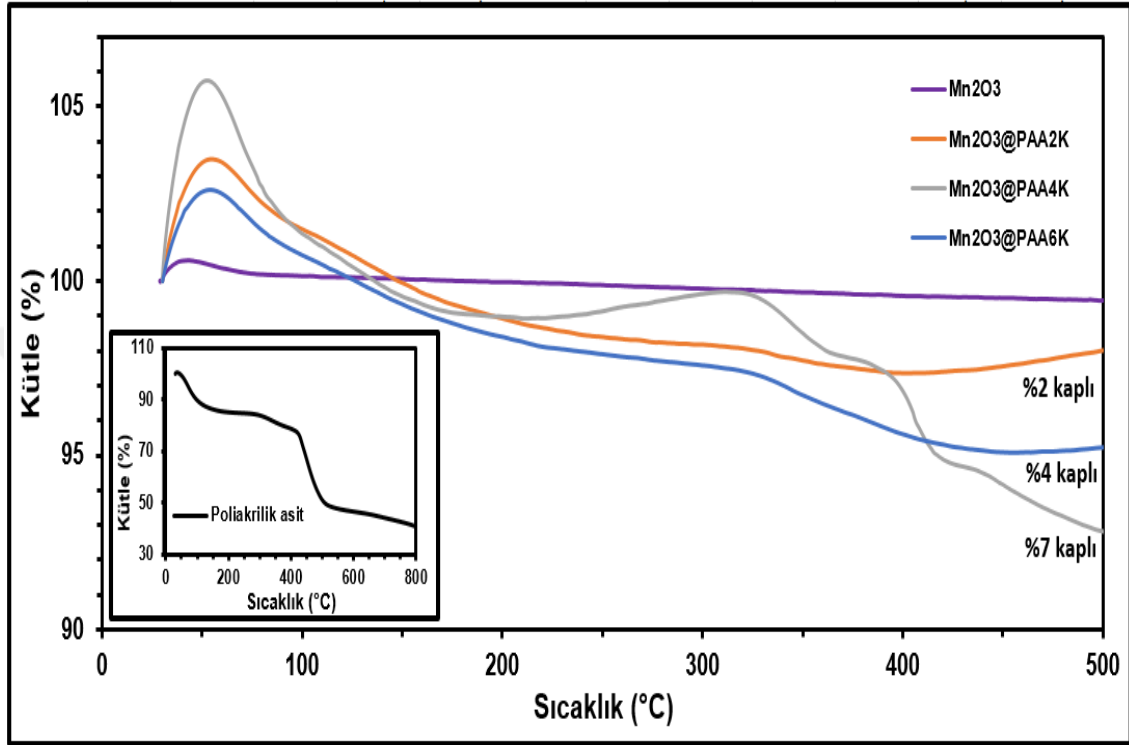


Şekil 4. 61. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış Mn₂O₃@PAA2K, Mn₂O₃@PAA4K ve Mn₂O₃@PAA6K örneklerine ait zeta potansiyelleri

Şekil 4.61’de görülen zeta potansiyeli değerlerinden PAA’nın artmasıyla zeta potansiyelinde genel bir artış olduğu anlaşılmaktadır. En yüksek kaplama oranının kullanıldığı Mn₂O₃@PAA6K örneğinde ise Mn₂O₃@PAA4K’a kıyasla bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.62’den de anlaşılabacağı üzere, en yüksek kaplama Mn₂O₃@PAA4K örneğine aittir. Bu oranın üzerine çıkılması ile yüzeye tutunan polimer miktarında azalış olduğu görülmektedir. Kullanılan PAA’nın uç gruplarının neden olduğu negatif yük ile saf Mn₂O₃’ün zeta potansiyeli 1.77 mV’dan -56.1 mV’a kadar yükselmiştir.

4.3.1.5. TGA Analiz Sonuçları

TGA analizi, nanoparçacıkların yüzeyindeki poliakrilik asit miktarını belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.62’de $Mn_2O_3@PAA2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@PAA6K$ örneklerine ait 30-500°C sıcaklık aralığında alınmış termogramlar yer almaktadır.

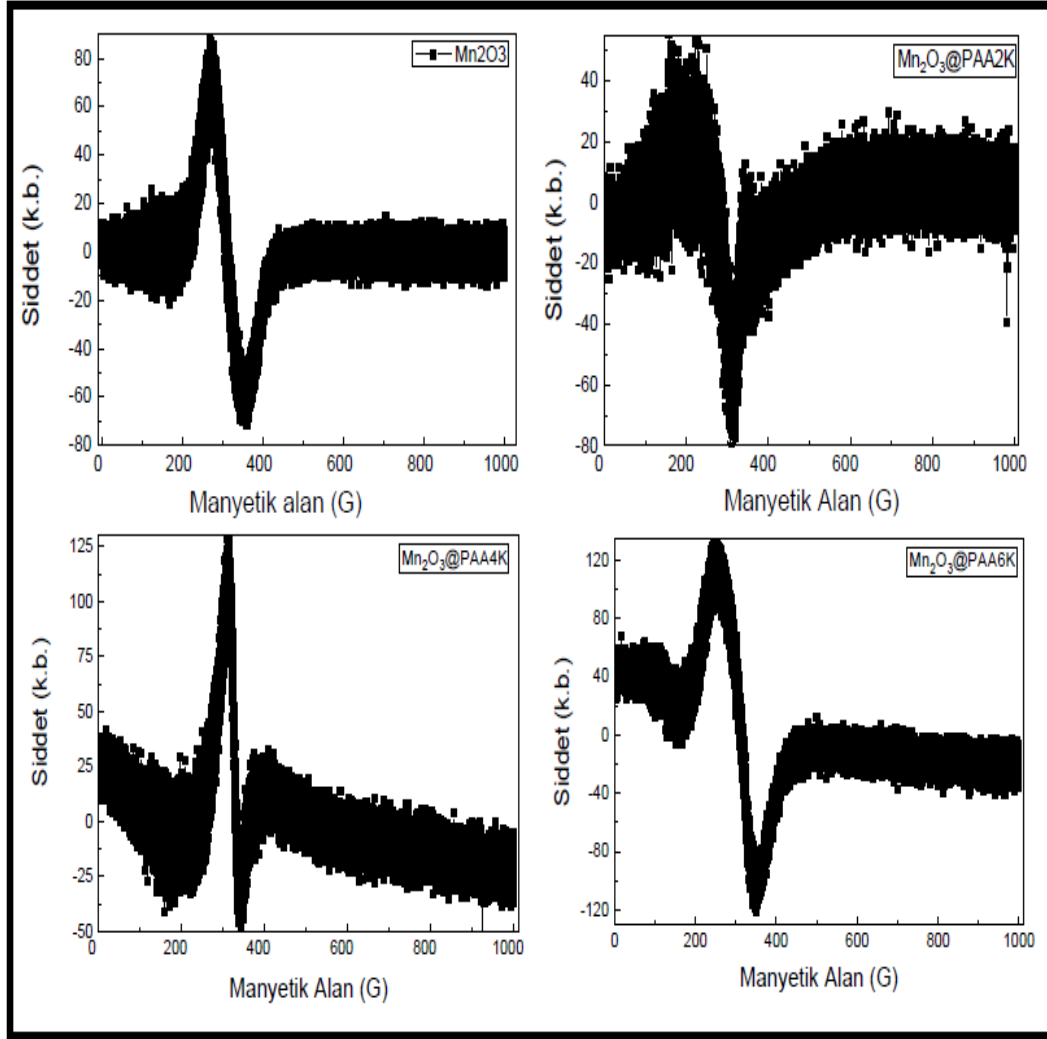


Şekil 4. 62. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PAA2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@PAA6K$ örneklerine ait termogram eğrileri

Poliakrilik asit 3 basamaklı bir termal bozunmaya uğramaktadır. 0-200°C aralığındaki birinci basamakta yapıdaki nemin uzaklaşmasından ileri gelen bir kayıp gözlenmiştir. Buradaki kütleli değişim, $Mn_2O_3@PAA2K$ ve $Mn_2O_3@PAA4K$ örneklerinde %1 oranında iken $Mn_2O_3@PAA4K$ örneğinde %1.6 olarak görülmüştür. Daha belirgin şekilde görülen ikinci kütle kaybı 200°C-350°C aralığında gerçekleşmektedir. Bu kayıp, dekarboksilasyonun meydana geldiğini ve anhidrit oluşumunun gerçekleştiğini ifade etmektedir (Moharram and Allam, 2007). 350°C-450°C aralığında gerçekleşen kütle kaybı ise labil oksijen içeren grupların yanması sonucu oluşmaktadır. $Mn_2O_3@PAA2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@PAA6K$ örneklerinin kaplama oranları %2, %7 ve %4 olarak görülmektedir. En kararlı örneğin $Mn_2O_3@PAA4K$ olduğu belirlenmiştir.

4.3.1.6. ESR Analiz Sonuçları

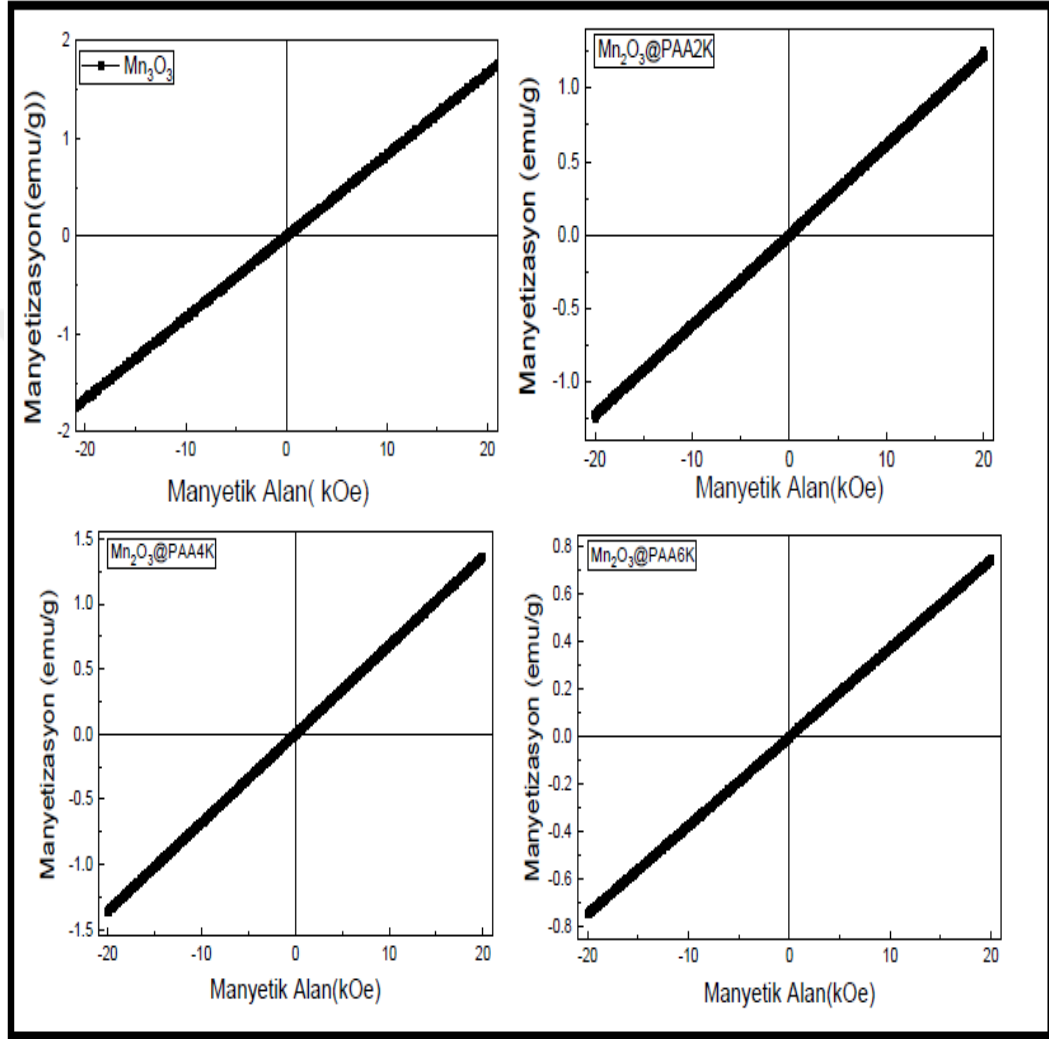
Şekil 4.63'te saf ve farklı kalınlıkta PAA kaplı Mn_2O_3 örneklerin ESR eğrileri verilmiştir. Saf Mn_2O_3 örneği ve PAA kaplı örneklerinin hepsi çiftlenmemiş elektrona sahip olduğundan tek bir ESR sinyali görülmüştür. PAA kaplaması ESR şiddetinin artmasına neden olmuştur.



Şekil 4. 63. $Mn_2O_3@PAA2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@PAA6K$ örneklerine ait ESR grafikleri

4.3.1.7 PPMS Analiz Sonuçları

Şekil 4.64’de saf ve farklı kalınlıkta PAA kaplı Mn_2O_3 örneklerinin oda sıcaklığındaki manyetizasyon eğrileri verilmiştir. Saf ve PAA kaplı Mn_2O_3 örneklerinin hepsi paramanyetik davranış sergilemiştir. Beklenildiği gibi, kaplama ile birlikte manyetizasyon değerleri saf parçacığa kıyasla düşmüştür.

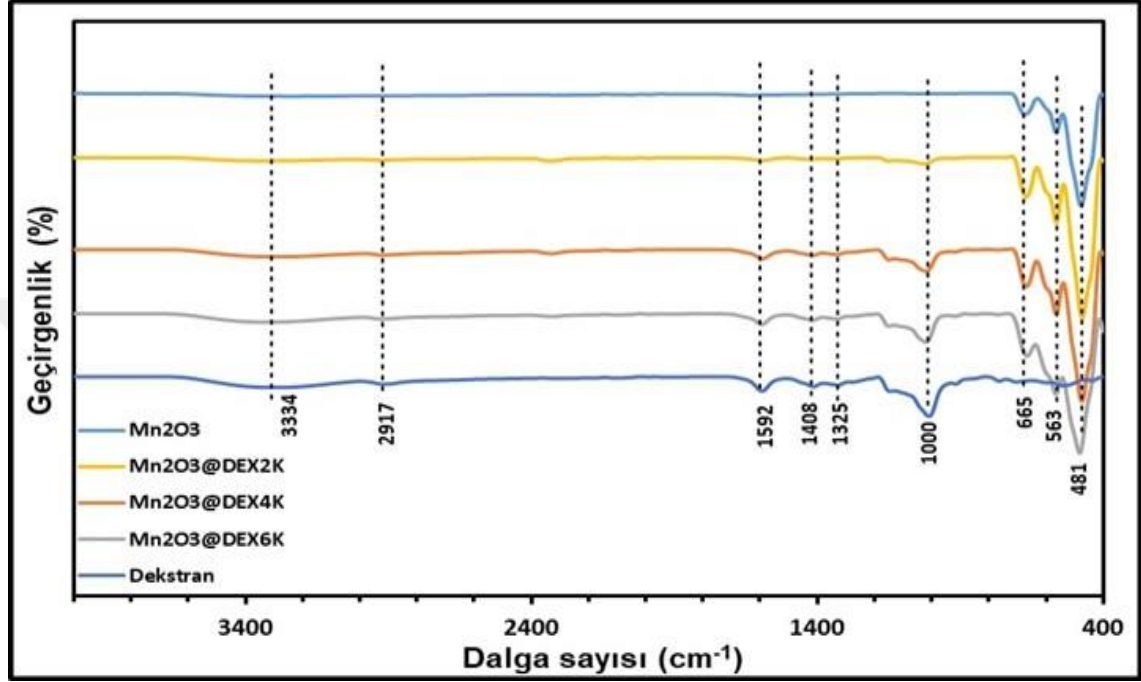


Şekil 4. 64. $Mn_2O_3@PAA2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@PAA6K$ örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri

4.3.2. DEX Kaplı Mn_2O_3 Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları

4.3.2.1. FTIR Analiz Sonuçları

Şekil 4.65'te $Mn_2O_3@DEX2K$, $Mn_2O_3@DEX4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerinin $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında alınmış FTIR spektrumları yer almaktadır.

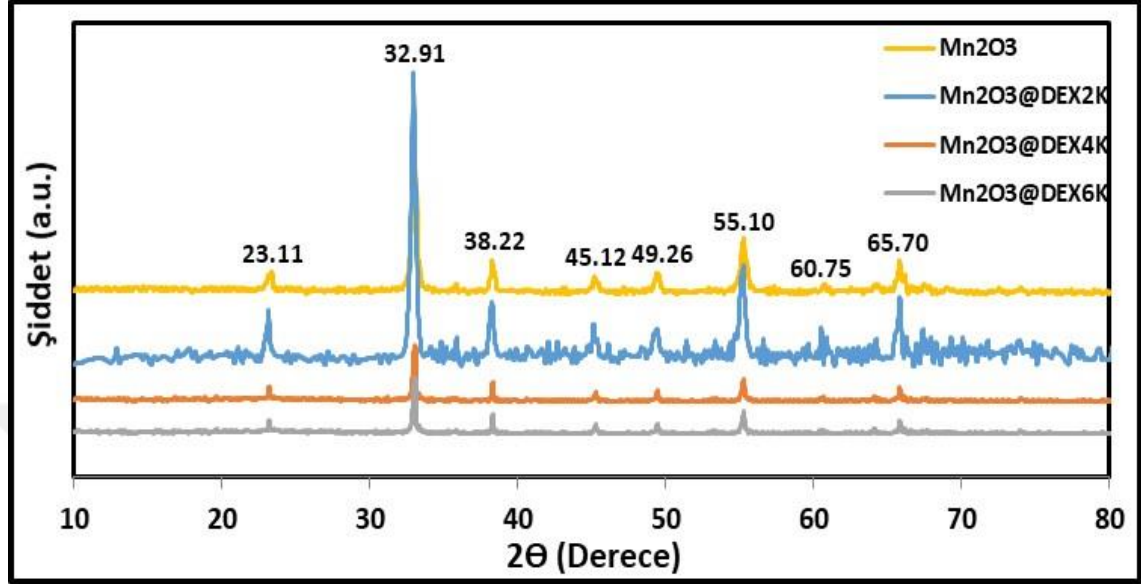


Şekil 4. 65. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@DEX2K$, $Mn_2O_3@DEX4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait FTIR spektrumu

Yüzey kaplaması yapılan örneklerin spektrumlarında 3334 cm^{-1} 'de hidroksil gruplarından kaynaklanan $-OH$ gerilme titreşimine ait pik belirginleşmiştir. 2917 cm^{-1} 'de ise alifatik $C-H$ gerilimine ait sinyal görülmektedir. 1592 cm^{-1} ve 1325 cm^{-1} bandında görülen iki pik dekstran polimerinde bulunan karboksilat grubunun titreşim hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Asimetrik olarak ortaya çıkan $C-H$ gerilme piki 1408 cm^{-1} 'de görülmektedir. Parmak izi bölgesinde üç tane keskin pik göze çarpmaktadır. 665 cm^{-1} , 564 cm^{-1} ve 481 cm^{-1} de görülen bu pikler $Mn-O$ gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Kaplama miktarının artmasıyla belirginleşen 1000 cm^{-1} 'deki bant ise dekstranın Mn_2O_3 yapısına bağlandığını simgelemektedir.

4.3.2.2. XRD Analiz Sonuçları

Dekstran ile yüzeyi modifiye edilen Mn_2O_3 örneklerine ait XRD spektrumu şekil 4.66’da verilmiştir.



Şekil 4. 66. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@DEX2K$, $Mn_2O_3@DEX4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait XRD spektrumu

2θ : $23^\circ(211)$, $33^\circ(222)$, $38^\circ(400)$, $45^\circ(332)$, $49^\circ(431)$, $55^\circ(440)$, $60^\circ(611)$, $65^\circ(622)$ ’de görülen pikler ile JCPDS standartları (JCPDS card No: 00-041-1442) örtüşmektedir. Dekstran kaplanması sonucu Mn_2O_3 ’nin kristal fazında herhangi bir değişim görülmemektedir. En düşük kaplama oranına sahip $Mn_2O_3@DEX2K$ örneğinin pik şiddetlerindeki keskinlik kristalitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Kaplama kalınlığı arttıkça pik şiddetlerinde bir azalma görülmektedir. $Mn_2O_3@DEX4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerindeki bu azalma yüzeyin dekstran ile başarılı bir şekilde kaplandığını göstermektedir.

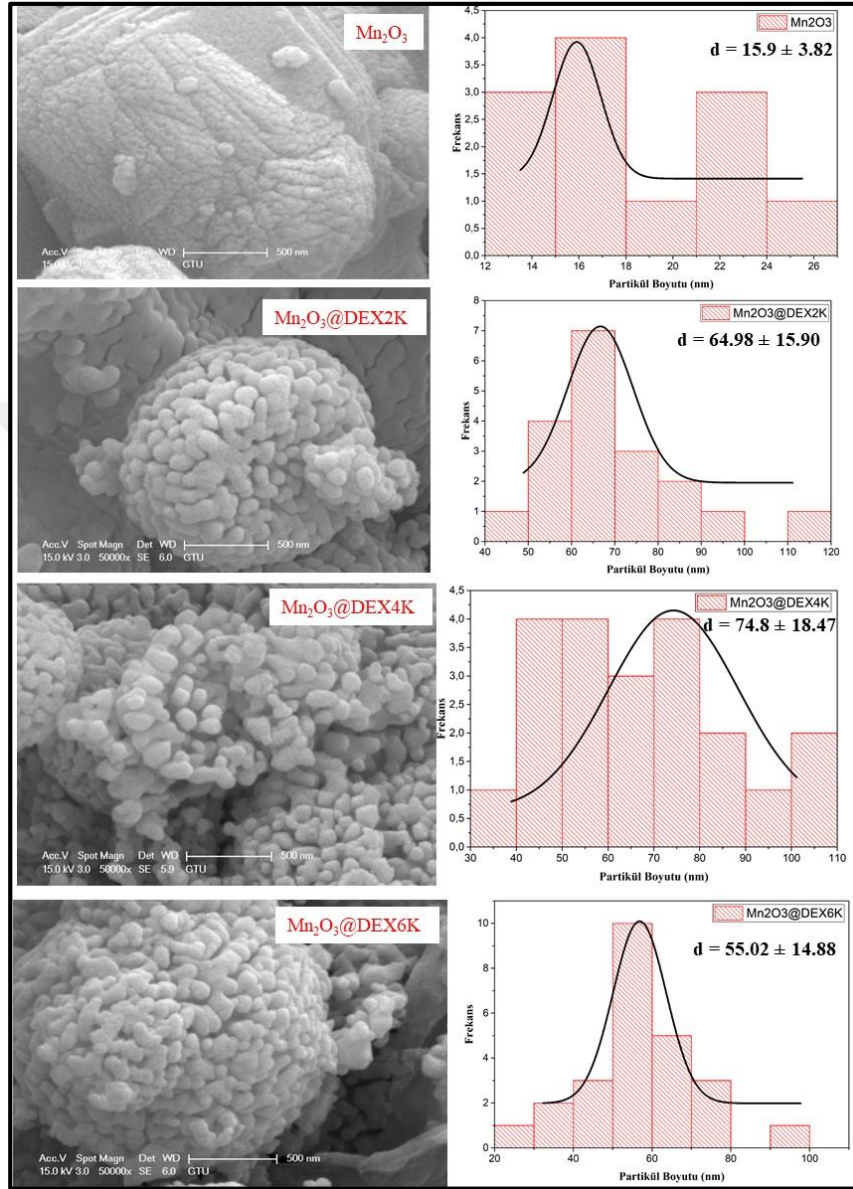
Saf ve dekstran kaplı Mn_2O_3 örneklerinin hesaplanan kristalit boyutları Çizelge 4.13’te görülmektedir. Kristalit boyutları dekstran oranının artırılması ile artış göstermiştir.

Çizelge 4. 13. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@DEX2K$, $Mn_2O_3@DEX4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait kristalit boyutları

Deney Kodu	(hkl)	2θ (Derece)	Kristalit boyutu (nm)
Mn_2O_3	(222)	33.02	22.95
$Mn_2O_3@DEX2K$	(222)	32.95	24.63
$Mn_2O_3@DEX4K$	(222)	33.03	37.29
$Mn_2O_3@DEX6K$	(222)	33.03	39.20

4.3.2.3. SEM Analiz Sonuçları

Saf ve yüzeyleri dekstran kaplı Mn_2O_3 örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.67’de verilmiştir.

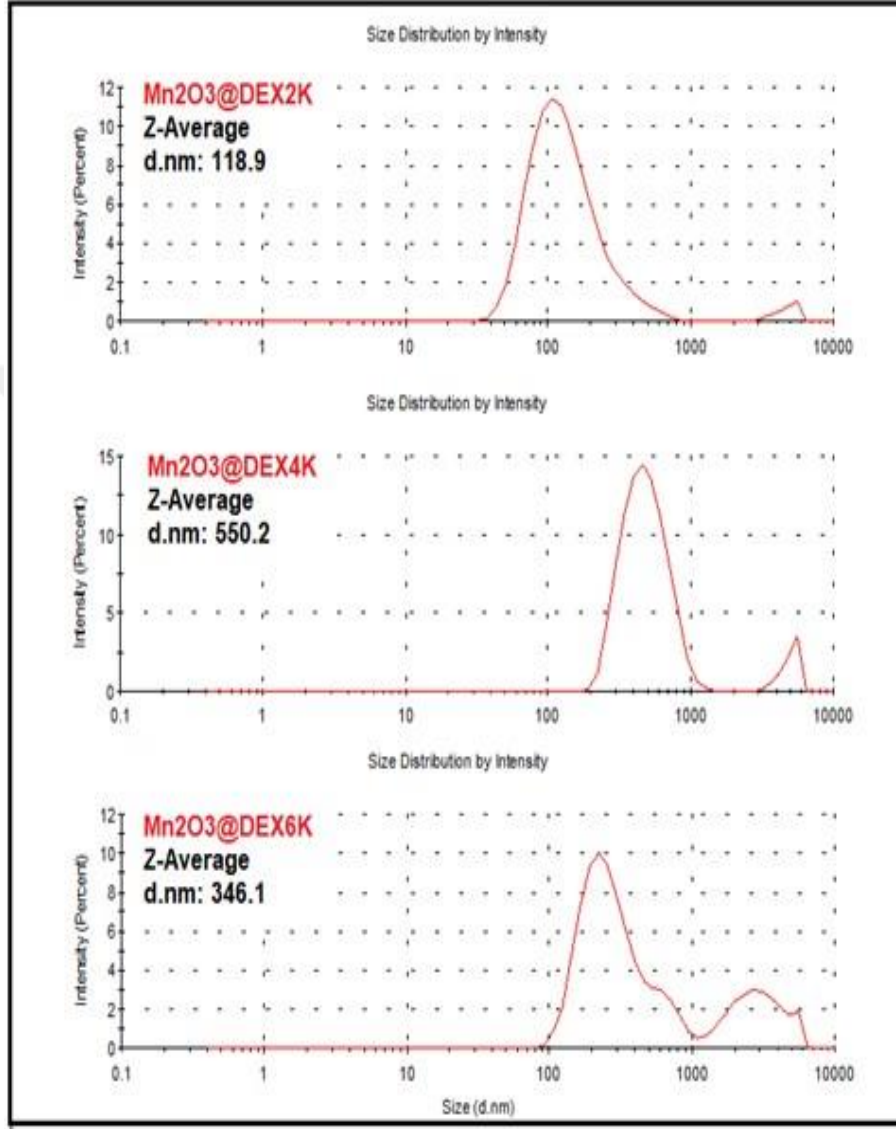


Şekil 4. 67. Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@DEX2K$, $Mn_2O_3@DEX4K$, $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait SEM görüntüleri

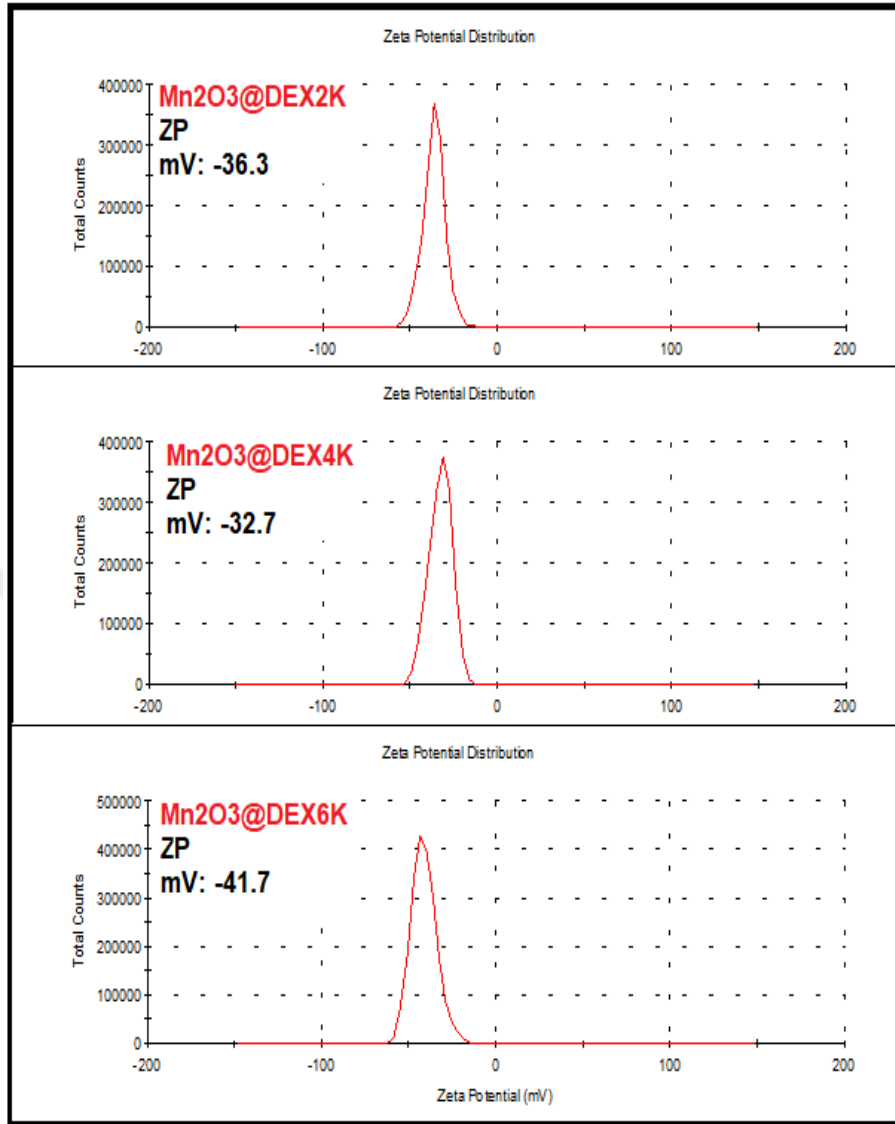
Kaplama kalınlığının en düşük olduğu $Mn_2O_3@DEX2K$ örneğinin SEM görüntüsünden, boyutun küçülmesiyle birlikte manyetik nanoparçacıkların bir araya gelme eğiliminin arttığı anlaşılmaktadır. $Mn_2O_3@DEX4K$, $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerinde ise, artan kaplama miktarına bağlı olarak nanoparçacıkların polimerik yapı içinde birleşik hale gelmişlerdir. Her iki örnekte de, nanoparçacıkların küresel geometriye sahip oldukları açıkça görülmektedir.

4.3.2.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.68’de suda dispersiye edilen $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX2K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX4K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX6K}$ örneklerine ait DLS grafikleri verilmiştir. Örneklerin hidrodinamik çapları aglomerasyon nedeniyle yüksektir.



Şekil 4. 68. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX2K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX4K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX6K}$ örneklerine ait boyut dağılımları

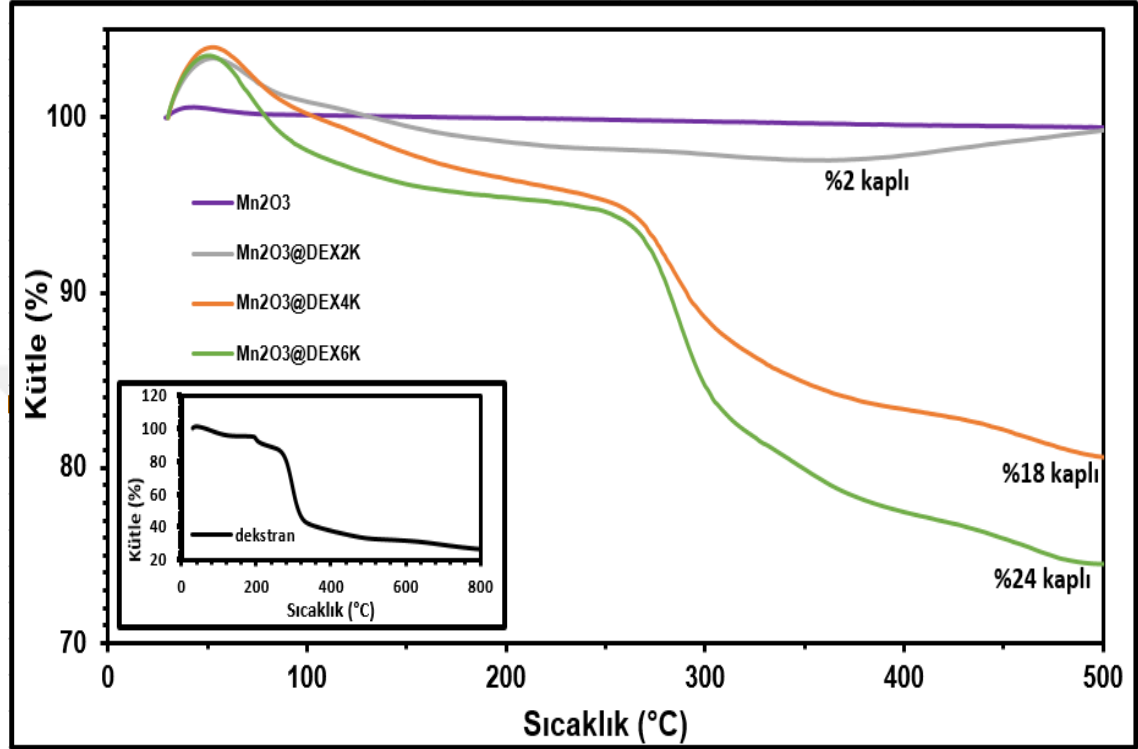


Şekil 4. 69. Suda dispersiye edilerek hazırlanmış Mn₂O₃@DEX2K, Mn₂O₃@DEX4K ve Mn₂O₃@DEX6K örneklerine ait zeta potansiyelleri

Şekil 4.69’da ise dekstran kaplı Mn₂O₃ örneklerine ait zeta potansiyeli grafikleri verilmiştir. Saf MnO₂ yapısının 1.77 mV olan zeta potansiyeli ile kıyaslandığında, yüzeyleri kaplanan örneklerin koloidal kararlılıklarında artış olduğu görülmektedir. Mn₂O₃@DEX6K örneği yüzeyi kaplı olan diğer iki örnekten daha iyi kararlılık sergilemektedir.

4.3.2.5. TGA Analiz Sonuçları

Dekstran kaplı Mn_2O_3 örneklerine ait TGA grafikleri şekil 4.70’de verilmiştir. Analiz 30-500°C sıcaklık aralığında ve 10 ml/dk akış hızında N_2 gazı varlığında gerçekleştirilmiştir.

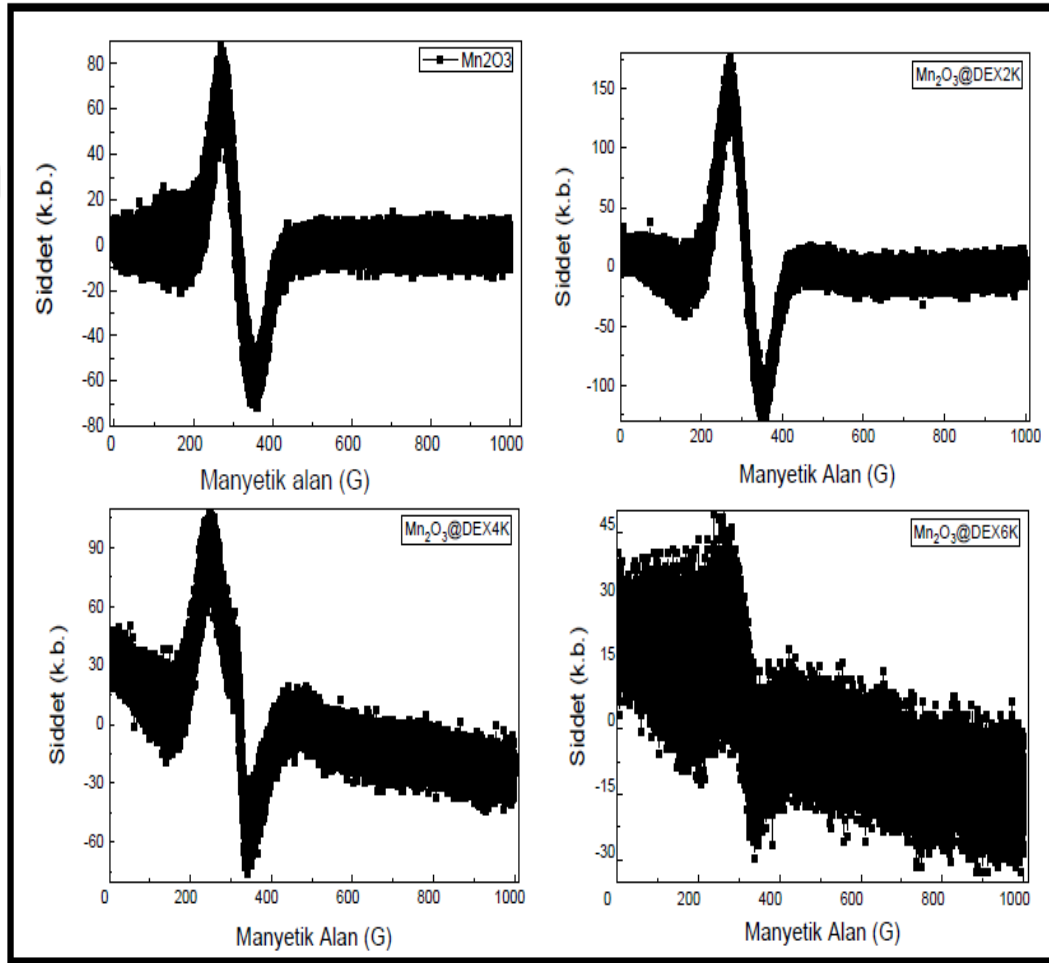


Şekil 4. 70. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@DEX2K$, $Mn_2O_3@DEX4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait termogram eğrileri

0-200°C sıcaklık aralığında adsorbe edilen suyun buharlaşmasından ileri gelen kütle kaybı görülmektedir. 200-300°C aralığında karboksimetil dekstranın yapısında bulunan karboksil gruplarının uzaklaşmasından kaynaklanan bir kayıp görülmektedir. Polimerin depolimerizasyonuna bağlı olarak gerçekleşen bozunma 300-500°C aralığında görülmektedir. $Mn_2O_3@DEX4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örnekleri için bu bölgede daha net görülen bir kütle azalışı göze çarpmaktadır. $Mn_2O_3@DEX2K$, $Mn_2O_3@DEX4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait kaplama kalınlıkları %2, %18 ve %24 oranında bulunmuştur.

4.3.2.6. ESR Analiz Sonuçları

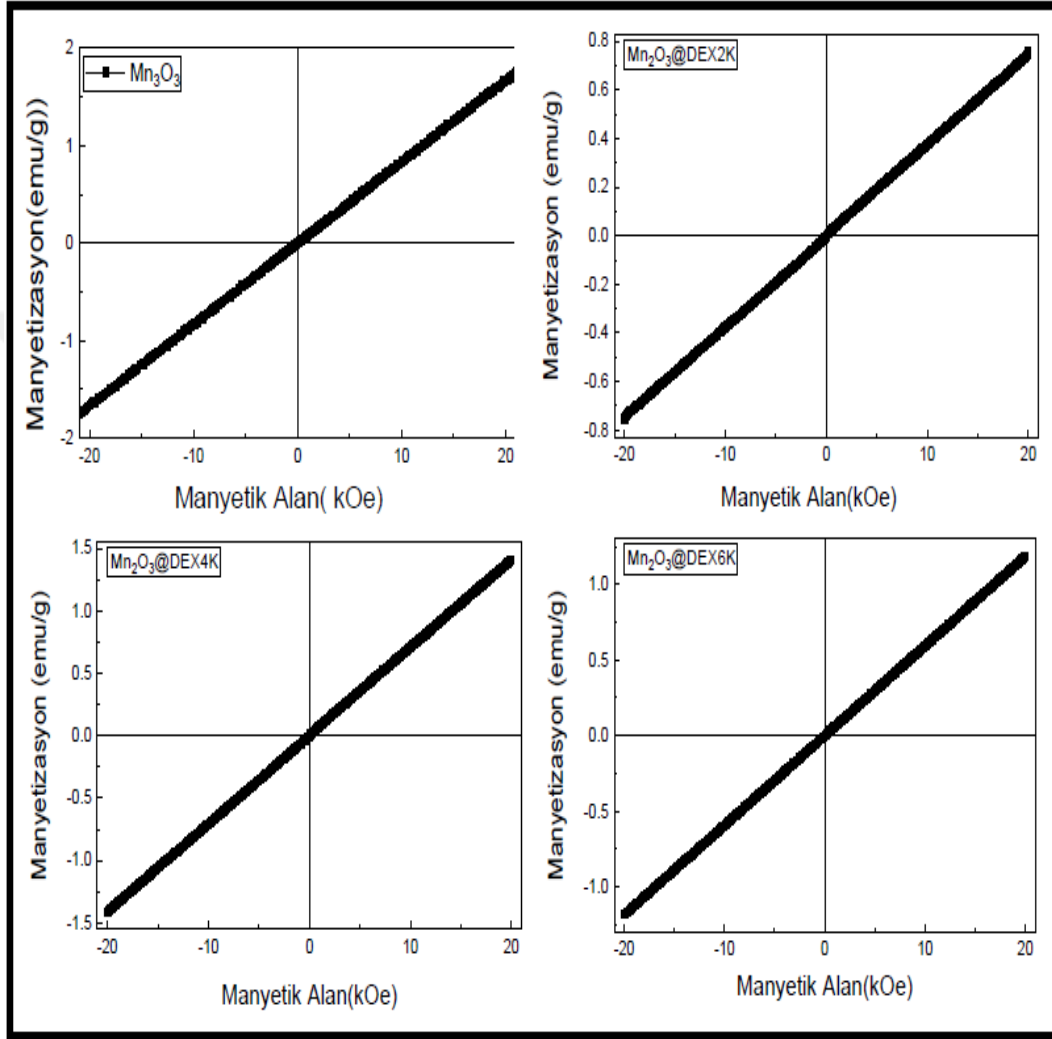
Saf ve farklı kalınlıkta dekstran kaplı $\text{Mn}_2\text{O}_3@DEX2K$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@DEX4K$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@DEX6K$ örneklerine ait ESR eğrileri Şekil 4.71’de verilmiştir. 2K kaplamalı örneğin ESR sinyali kaplamasız örneğe göre daha şiddetli çıkmıştır. Bunun parçacık boyutunun küçülmesi ile ilişkili olduğu söylenebilir. 4K ve 6K örneklerinde ise kaplama oranı arttıkça ESR sinyalinin şiddeti düşmekte ve hatta 6K kaplı örnekte sinyal şekli bozulmaktadır. Bu durum, kaplamayla birlikte artan topaklanmadan kaynaklanabilir. Optimum bir değerden sonra kaplama kalınlığı ile manyetizasyon ters orantılı olarak değişmektedir.



Şekil 4. 71. $\text{Mn}_2\text{O}_3@DEX2K$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@DEX4K$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@DEX6K$ örneklerine ait ESR grafikleri

4.3.2.7. PPMS Analiz Sonuçları

Saf ve farklı kalınlıkta dektran kaplı Mn_2O_3 @DEX2K, Mn_2O_3 @DEX4K ve Mn_2O_3 @DEX6K örneklerine ait oda sıcaklığındaki manyetizasyon grafikleri Şekil 4.72’de verilmiştir. Tüm örnekler paramanyetik davranış sergilemektedir. Kaplama kalınlığı manyetizasyon üzerinde anlamlı bir değişim sergilememiştir.

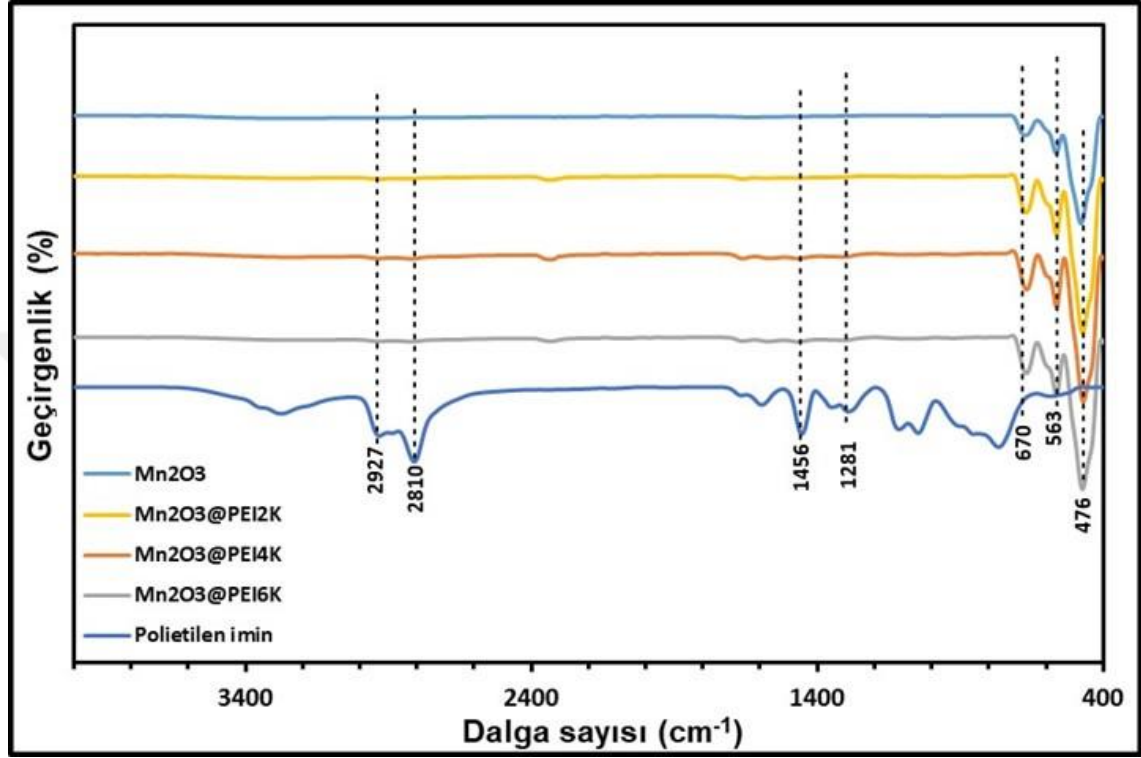


Şekil 4. 72. Mn_2O_3 @DEX2K, Mn_2O_3 @DEX4K ve Mn_2O_3 @DEX6K örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri

4.3.3. PEI Kaplı Mn_2O_3 Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları

4.3.3.1. FTIR Analiz Sonuçları

Şekil 4.73'te $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$ ve $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait FTIR spektrumu verilmiştir.

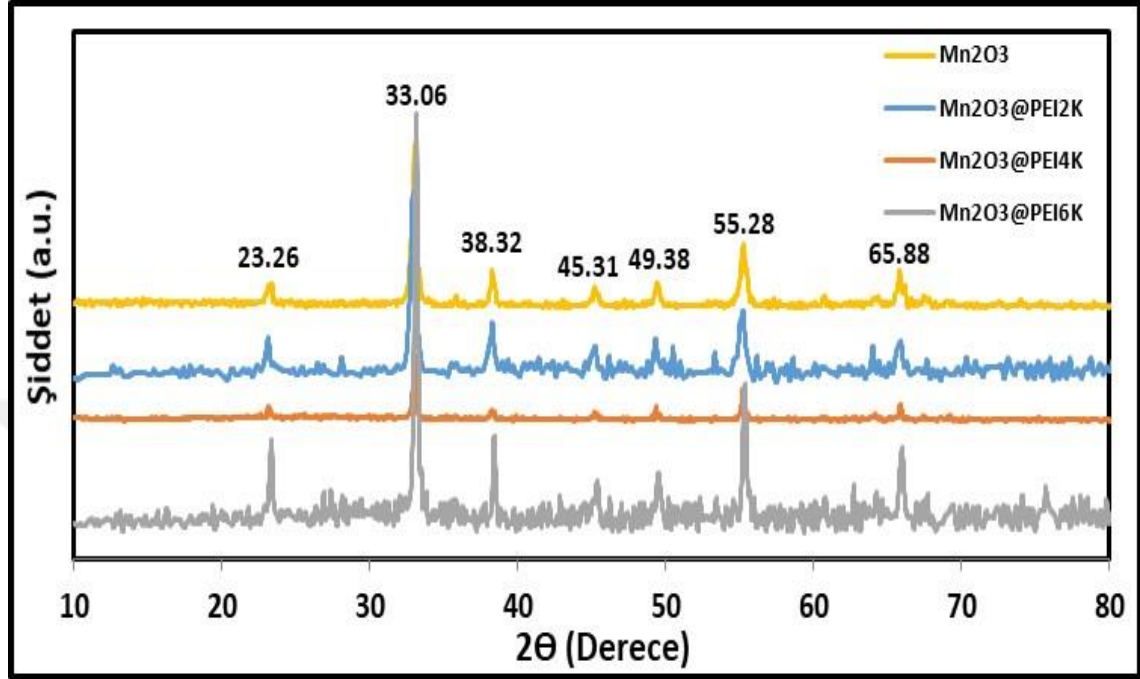


Şekil 4. 73. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$ ve $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait FTIR spektrumu

Saf polietilenimine ait spektrumda 2927 ve 2810 cm^{-1} 'de $-CH_2$ gerilmelerini temsil eden iki pik görülmektedir. PEI kaplı Mn_2O_3 örneklerinin spektrumlarında, 1458 cm^{-1} ve 1304 cm^{-1} 'de PEI'ye ait C-H eğilme titreşimi ve C-N gerilme titreşimi görülmemektedir. Pik şiddetindeki zayıflıklar PEI'nin Mn_2O_3 yüzeyindeki miktarının çok az olduğu yani kaplamanın ince olduğunu göstermektedir. Parmak izi bölgesine bakıldığında ise 670, 563 ve 476 cm^{-1} 'de keskin pikler göze çarpmaktadır. Bu pikler ise Mn-O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir.

4.3.3.2. XRD Analiz Sonuçları

Şekil 4.74’de polietilenimin kaplı biksibit örneklerine ait XRD spektrumu verilmiştir.



Şekil 4. 74. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$ ve $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait XRD spektrumu

XRD spektrumdaki 2θ : $23^\circ(211)$, $33^\circ(222)$, $38^\circ(400)$, $45^\circ(332)$, $49^\circ(431)$, $55^\circ(440)$, $64^\circ(541)$, $65^\circ(622)$ pikleri JCPDS standartları (JCPDS card No: 00-041-1442) ile örtüşmekte olup, biksibit yapısının oluştuğunu göstermektedir (Awad vd. 2015). Kaplama ile pik birlikte sinyallerde zayıflamalar görülmektedir. Agregasyonun yoğun olması nedeniyle $Mn_2O_3@PEI6K$ yapısı bu eğilimin dışında kalmıştır.

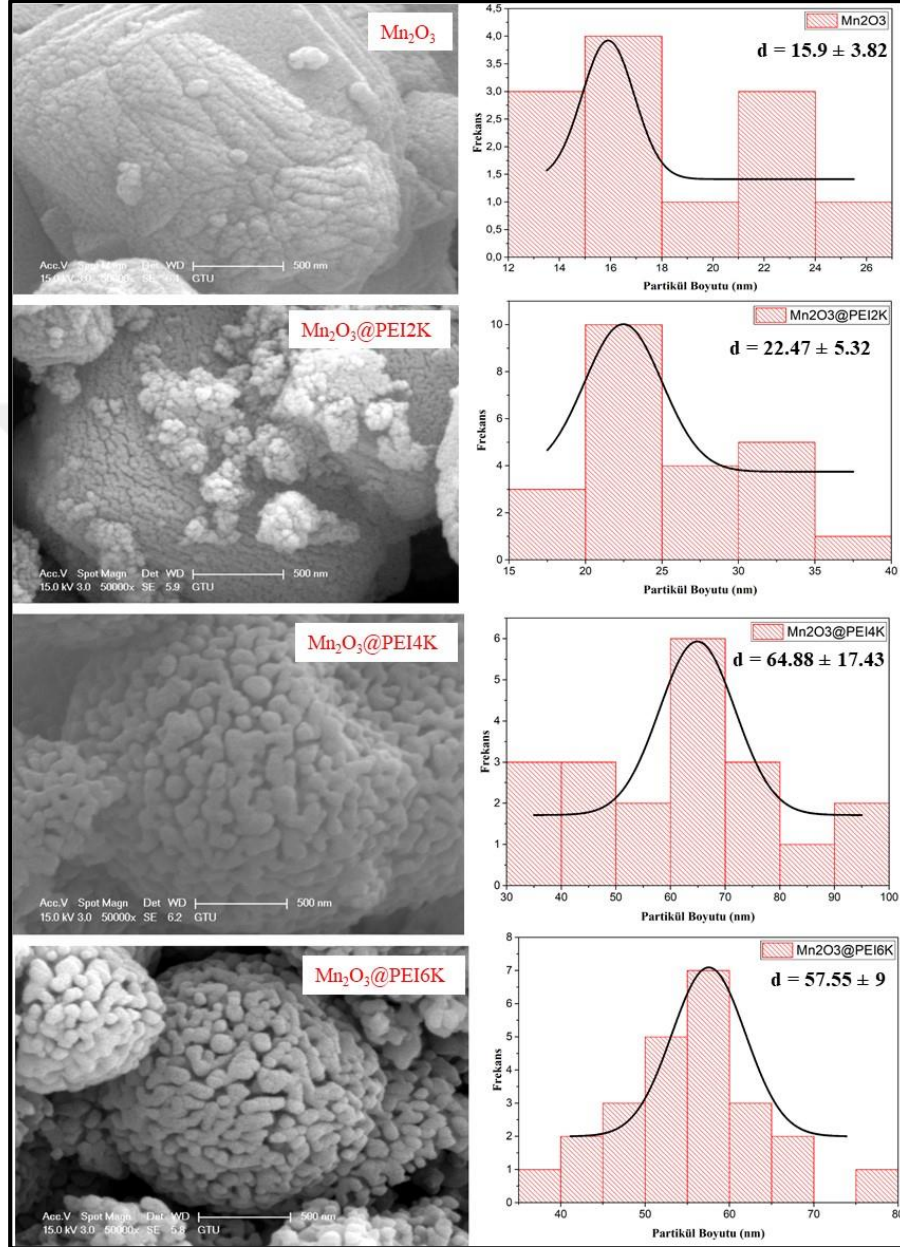
Çizelge 4.14’te saf ve polietilenimin kaplı Mn_2O_3 örneklerine ait kristalit boyutları verilmiştir. 2K kaplı örneğin kristalit boyutunda bir azalma görülürken 4K ve 6K örneklerinin kristalit boyutlarında bir artış söz konusudur.

Çizelge 4. 14. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$ ve $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait kristalit boyutları

Deney Kodu	(hkl)	2θ (Derece)	Kristalit boyutu (nm)
Mn_2O_3	(222)	33.02	22.95
$Mn_2O_3@PEI2K$	(222)	32.95	20.15
$Mn_2O_3@PEI4K$	(222)	33.02	38.79
$Mn_2O_3@PEI6K$	(222)	33.14	35.40

4.3.3.3. SEM Analiz Sonuçları

Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$, $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait 500 nm ölçekli SEM görüntüleri şekil 4.75'te yer almaktadır.

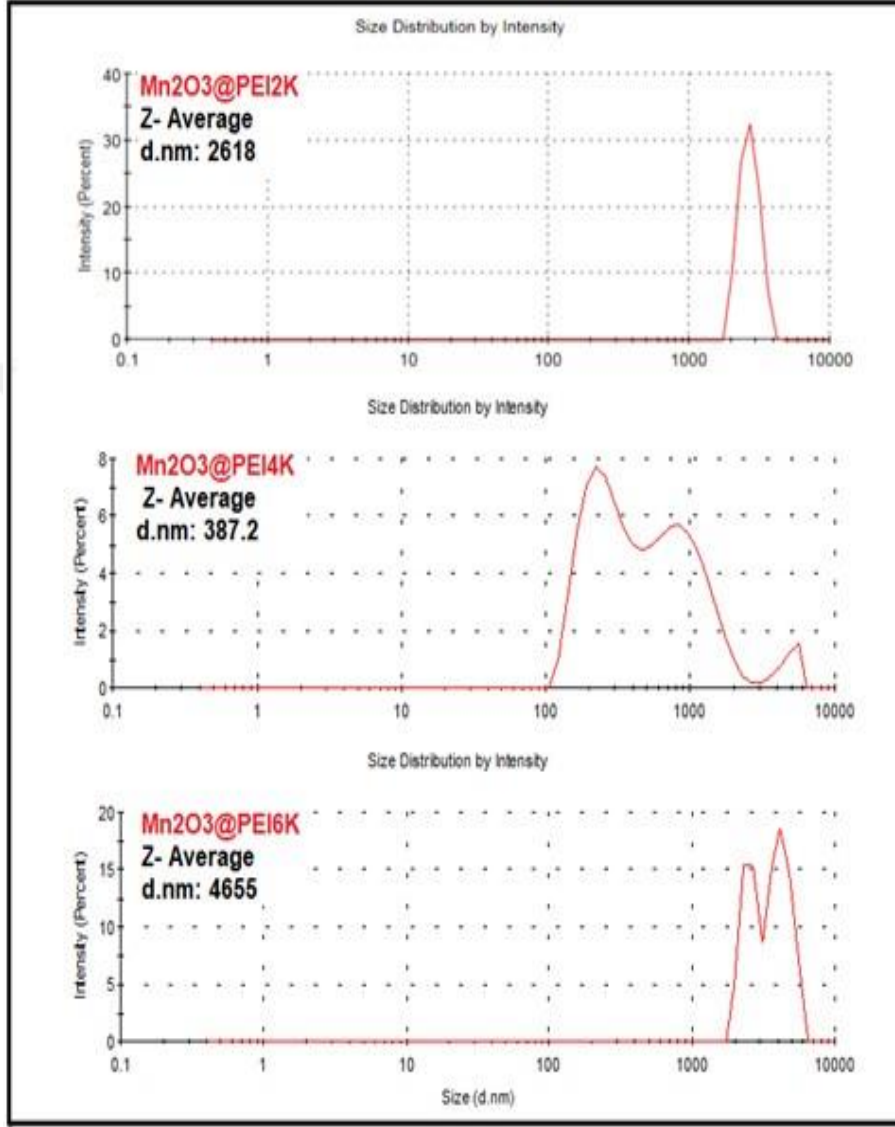


Şekil 4. 75. Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$, $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait SEM görüntüleri

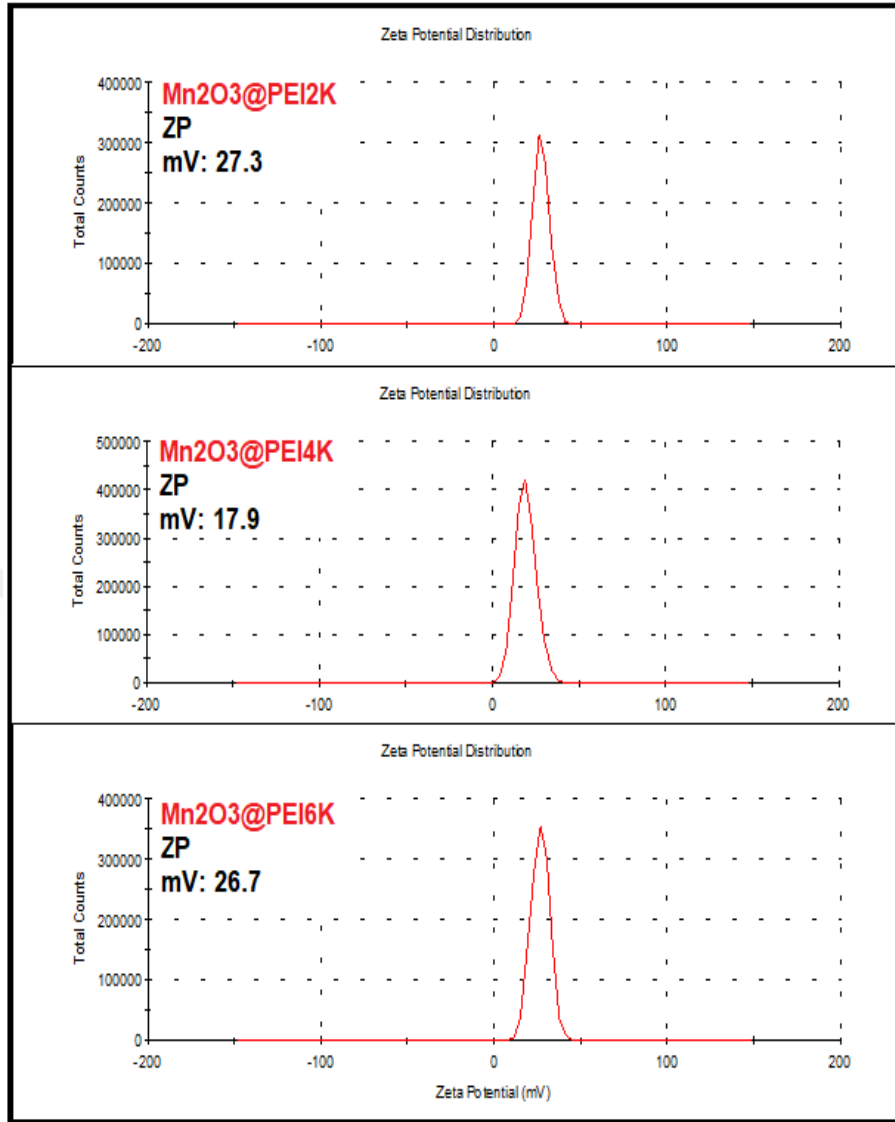
Genel olarak, kaplama miktarının artmasıyla agregasyonda artmaktadır. Saf Mn_2O_3 nanoparçacıklarının ortalama parçacık boyutu 11 nm iken PEI kaplamasından sonra parçacık boyutu 65 nm'ye kadar büyüme göstermiştir.

4.3.3.4. DLS ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.76'da polietilenimin kaplı Mn_2O_3 örneklerine ait DLS grafikleri yer almaktadır. Örneklerin hidrodinamik çapları yüksektir. Kaplama oranının artması ile polidispers bir dağılım oluşmuştur.



Şekil 4. 76. Suda dispersiye edilerek hazırlanan Mn_2O_3 @PEI2K, Mn_2O_3 @PEI4K, Mn_2O_3 @PEI6K örneklerine ait boyut dağılımları

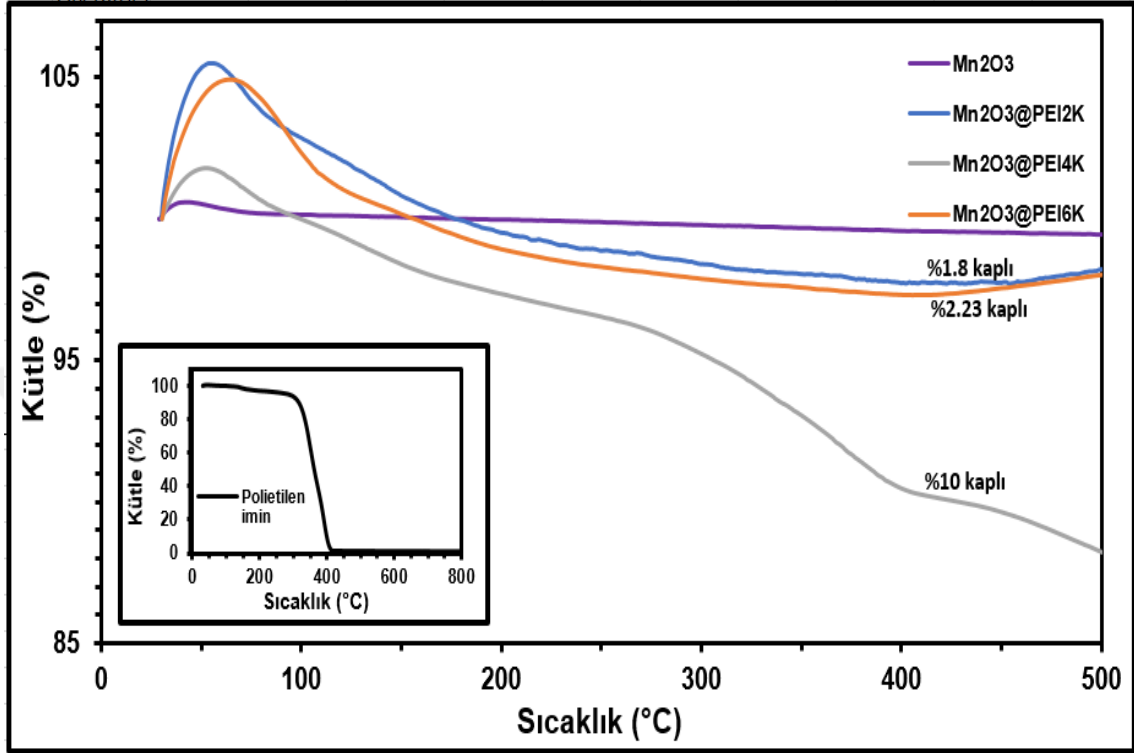


Şekil 4. 77. Suda dispersiye edilerek hazırlanan Mn₂O₃@PEI2K, Mn₂O₃@PEI4K, Mn₂O₃@PEI6K örneklerine ait zeta potansiyelleri

Örneklerin kolloidal kararlılıklarının göstergesi olan zeta potansiyeli değerleri şekil 4.77’de verilmiştir. Kullanılan modifiye ajan ile birlikte zeta potansiyelinde de bir artış olduğu görülmektedir. Mn₂O₃@PEI2K örneğine ait dispersiyon Mn₂O₃@PEI4K ve Mn₂O₃@PEI6K örneklerine göre daha kararlıdır.

4.3.3.5. TGA Analiz Sonuçları

Polietilenimin kaplı Mn_2O_3 örneklerinin hem ısı davranışlarını hem de parçacık yüzeyindeki polimer miktarını belirlemek üzere 30-500°C aralığında termogravimetrik analizi yapılmıştır. Örneklerle ait termogramlar Şekil 4.78’de gösterilmiştir.

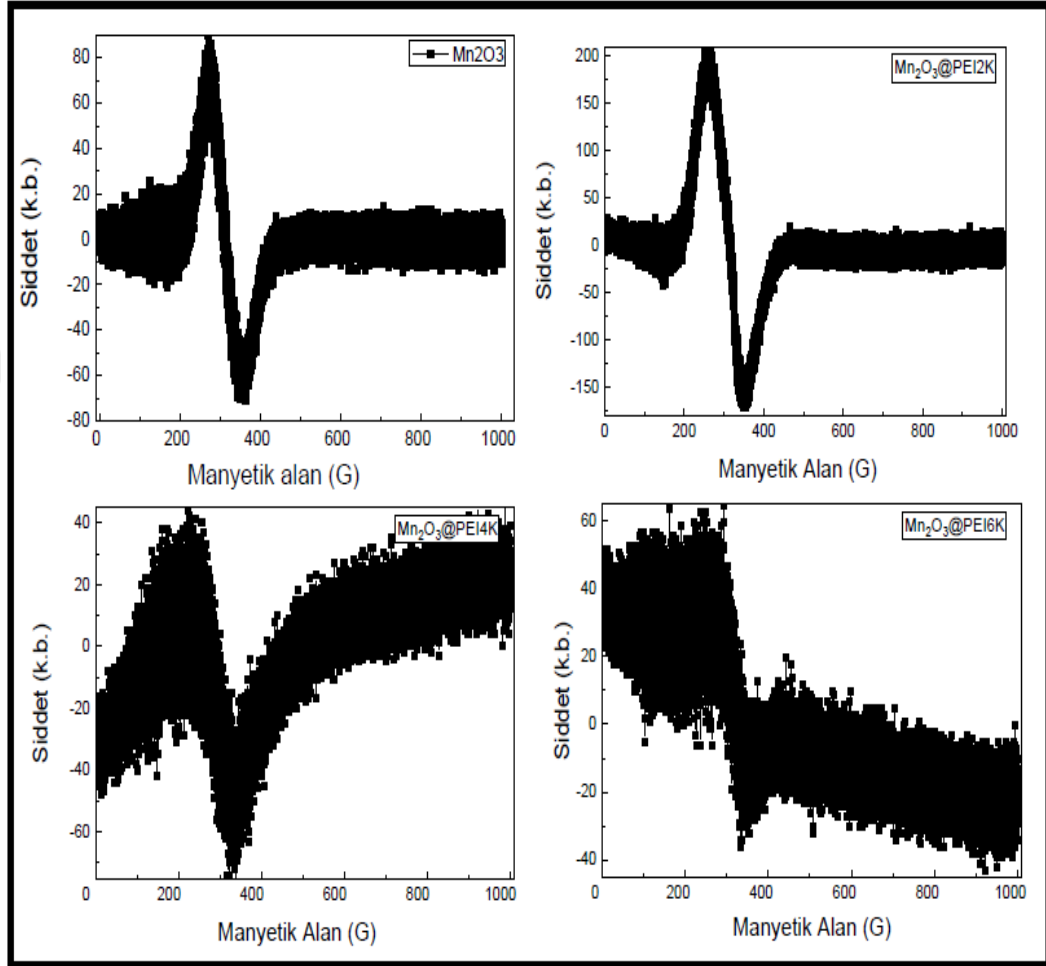


Şekil 4. 78. Saf Mn_2O_3 , $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$ ve $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait termogram eğrileri

Polietilenimin kaplı örneklerde ilk kütle kaybı 0-200°C’de yapıdaki nemin ortamdan uzaklaşmasına bağlı olarak gerçekleşmektedir. $Mn_2O_3@PEI2K$ örneğinde %0.58 oranında kütle kaybı görülürken, $Mn_2O_3@PEI6K$ örneğinde %1 ve $Mn_2O_3@PEI4K$ örneğinde %2.8 olarak değişiklik göstermektedir. Kullanılan polimerin yapıdan uzaklaştığını işaret eden ikinci bozunma ise 200-400°C aralığında görülmektedir. En düşük kaplama oranına sahip örnekte PEI’nin tamamen bozunduğunu gösteren sıcaklık 400°C iken, kaplama miktarı arttırıldıkça bozunma sıcaklığında da bir artış olmuştur. $Mn_2O_3@PEI4K$ örneğinde görülen üçüncü bozunma bölgesi biksibit örneğine daha sıkı bir şekilde tutunmuş halde bulunan polietileniminin yapıdan uzaklaşmasıyla ilişkilidir. $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$ ve $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerinin kaplama kalınlıkları sırasıyla % 1.8, %10 ve %2.23 olarak görülmektedir.

4.3.3.6. ESR Analiz Sonuçları

Saf ve polietilenimin kaplı Mn_2O_3 örneklerinin manyetik alan altındaki davranışlarını ve yapısındaki çiftlenmemiş elektronların sayısını gösteren ESR eğrileri Şekil 4.79'da verilmiştir.

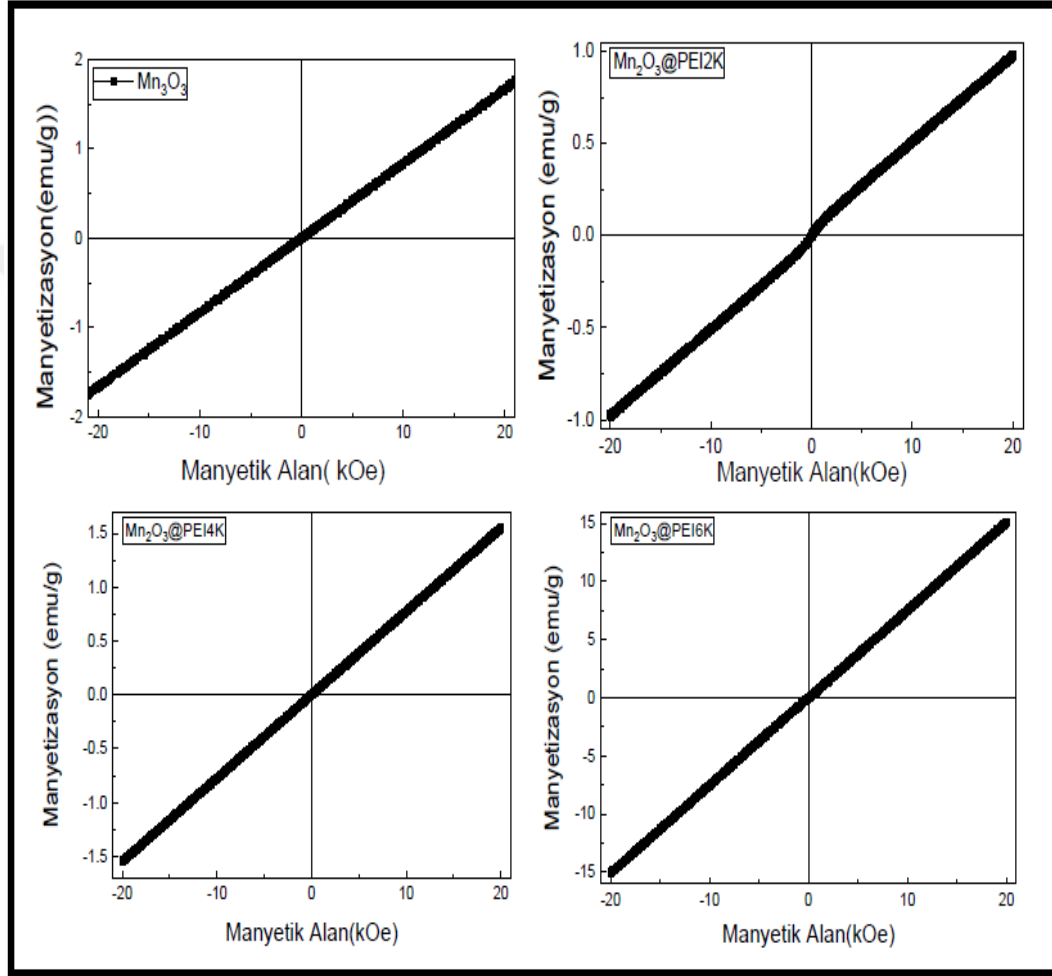


Şekil 4. 79. $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$ ve $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait ESR grafikleri

SEM resimlerinde de görüldüğü gibi, artan kaplamaya bağlı olarak ortaya çıkan topaklanma ESR sinyalinin şeklinin ve şiddetinin bozulmasına neden olmuştur. En düşük oranda PEI kaplaması parçacık boyutunu küçülttüğü için ESR sinyal şiddetini arttırmıştır. Ancak 2K'dan yüksek PEI oranlarında ise gözlenen yoğun agregasyon tam tersi bir etkiye neden olmuştur.

4.3.3.7. PPMS Analiz Sonuçları

Saf ve farklı kalınlıkta polietilenimin kaplı Mn_2O_3 örneklerinin oda sıcaklığında yüksek manyetik alanlara bağlı olarak mıknatıslanmasının ve manyetik fazının değişimini gösteren $M(H)$ eğrileri Şekil 4.80’de verilmiştir. Tüm örnekler paramanyetik davranış sergilemekle birlikte $2K$ ’lı örneğin 0.2 kOe manyetik alan altında ferromanyetizma davranışı gösterme eğilimindedir. Kaplama kalınlığının mıknatıslanma şiddeti üzerinde çok fazla etkisi olmadığı görülmüştür.



Şekil 4. 80. $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PEI4K$ ve $Mn_2O_3@PEI6K$ örneklerine ait oda sıcaklığında alınan M-H grafikleri

4.4. Seçilen Parçacıkların Karakterizasyon Sonuçları

Tez kapsamında, yüzeyleri farklı polimer grupları ile farklı kaplama kalınlıklarında fonksiyonel hale getirilmiş mangan oksit formları geliştirilmiştir. Yapılan çeşitli analizlerin (FTIR, XRD, SEM, DLS, Zeta, TGA, ESR, PPMS) sonucunda bu parçacıklar arasından medikal görüntüleme tekniklerinde kullanılabilecek nanoparçacıklar belirlenmiştir. Kolloidal kararlılığın en önemli parametre olmasından dolayı sulu çözeltilerinde en kararlı olan parçacıklar seçilerek, parçacık boyutunu belirlemek için TEM analizi ve parçacıklardaki Mn miktarını belirlemek için ICP/MS

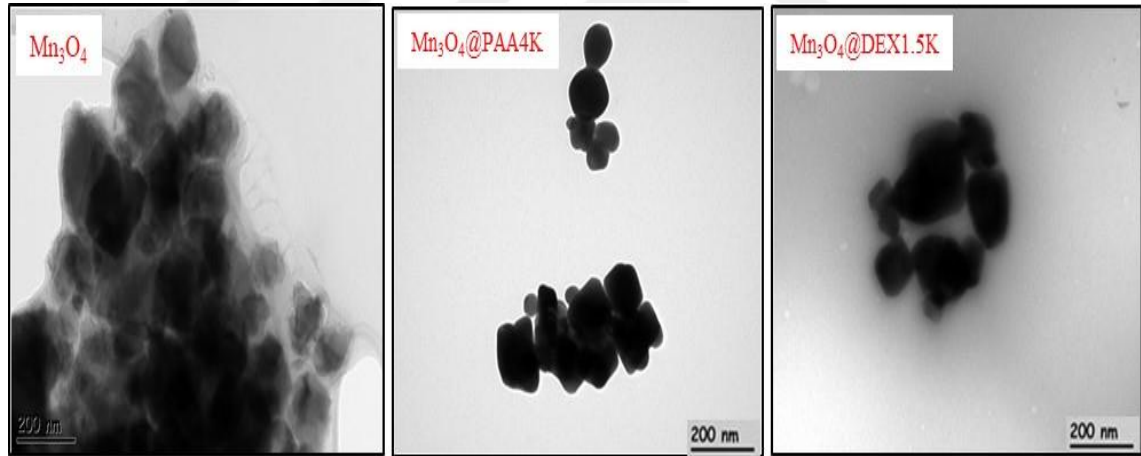
analizi yaptırılmıştır. Son olarak, görüntüleme tekniklerinde uygulanabilirliğinin test edilmesi için seçilmiş olan parçacıkların bazıları için MRG ve MPG sinyalleri ölçülmüştür.

Seçilmiş olan nanoparçacıkların kodlamaları şu şekildedir.

- $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA4K}$ (Zeta potansiyeli: -36.6 mV)
- $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX1.5K}$ (Zeta potansiyeli: -28.8 mV)
- $\text{MnO}_2@\text{PAA4K}$ (Zeta potansiyeli: -42.9 mV)
- $\text{MnO}_2@\text{DEX2K}$ (Zeta potansiyeli: -36 mV)
- $\text{MnO}_2@\text{PEI6K}$ (Zeta potansiyeli: 34.3 mV)
- $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA4K}$ (Zeta potansiyeli: -56.1 mV)
- $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX6K}$ (Zeta potansiyeli: -41.7 mV)
- $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PEI2K}$ (Zeta potansiyeli: -27.3 mV)

4.4.1. Örneklere ait TEM görüntüleri

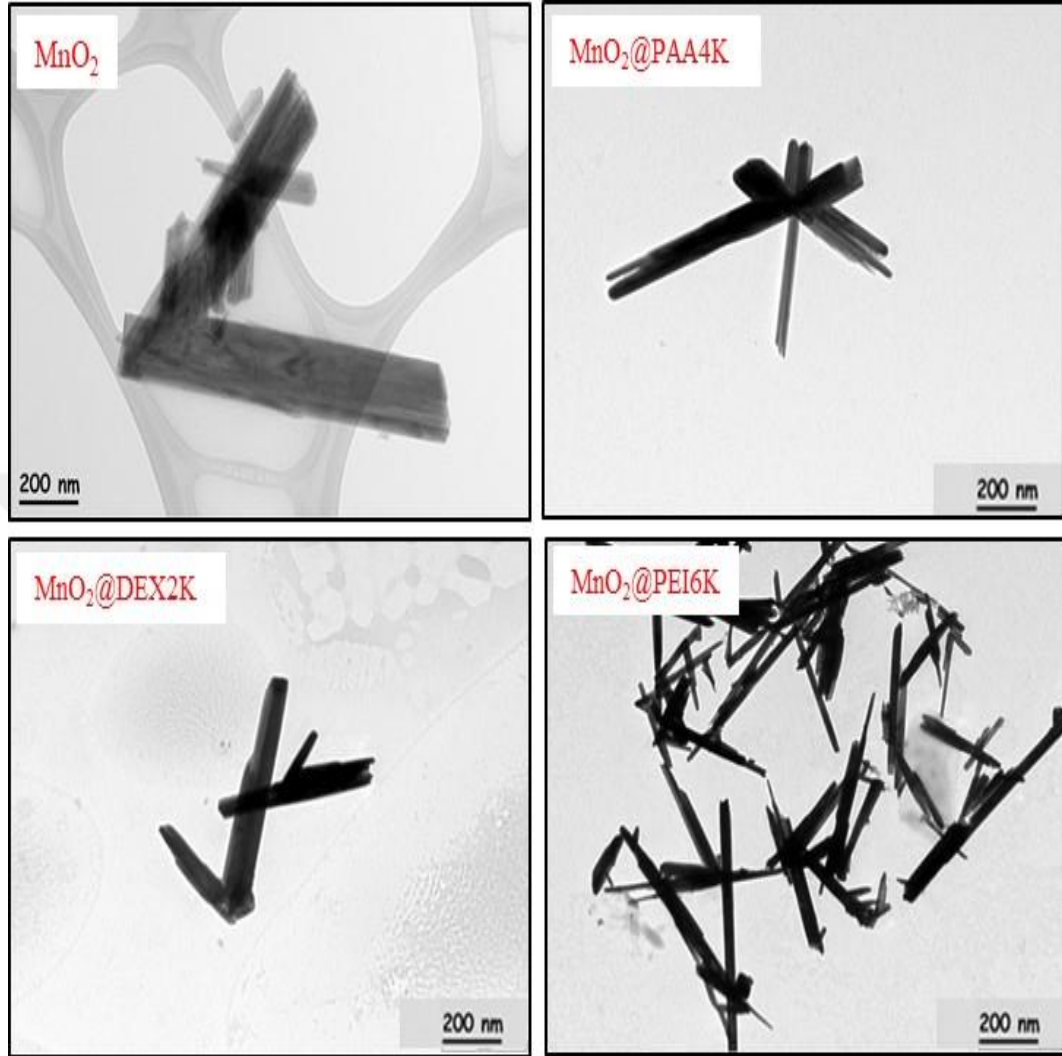
Görüntüleme tekniklerinde uygulanabilirliğinin test edilmesi için seçilen 8 farklı örneğin boyutunun tam olarak belirlenmesi amacıyla TEM görüntüleri alınmıştır. Saf mangan oksit yapılarının polimer ile modifikasyonundan sonra homojenliğinde nasıl bir değişim olduğu hesaplanan standart sapma değerleri ile belirlenmiştir. TEM görüntüleri ve parçacık boyut dağılım grafikleri Şekil 4.81, Şekil 4.82 ve Şekil 4.83'te verilmiştir.



Şekil 4. 81. Saf Mn_3O_4 , $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA4K}$ ve $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX1.5K}$ örneklerine ait TEM görüntüleri

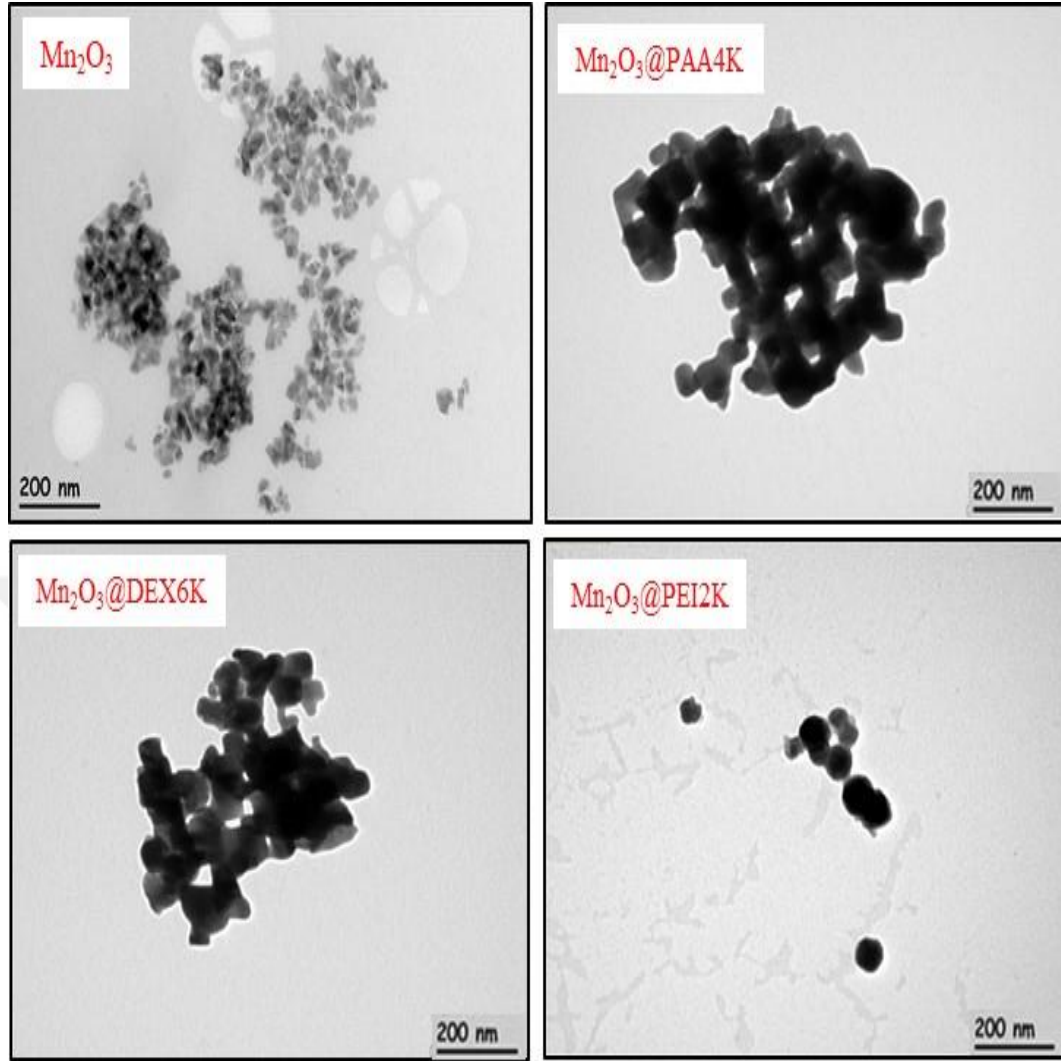
Saf ve polimer kaplı Mn_3O_4 örneklerin TEM görüntüleri Şekil 4.81'de yer almaktadır. Saf Mn_3O_4 yapısının ortalama parçacık boyutu yaklaşık olarak 45 nm'dir. Parçacık şekillerinin ise tetragonal yapıda olduğu ancak üstüste gelen parçacıklardan dolayı küresel bir hal aldığı görülmektedir. 4K oranında poliakrilik asit kaplı ve 1.5K oranında dekstran kaplı Mn_3O_4 örneklerinde modifikasyondan sonra parçacık boyutlarında bir artış söz konusudur. Şekil 4.10'da $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA4K}$ ve Şekil 4.18'de verilen TGA analizinde polimerlerin saf Mn_3O_4 yüzeyine sırasıyla %0.6 ve %1.2 oranında kaplandığı görülmüş olup parçacık boyutundaki artışın sebebini ortaya koymaktadır. Yüzeyleri kaplanan örneklerin kümelenme eğilimlerinin saf Mn_3O_4 'e göre

azaldığı hesaplanan standart sapma ile anlaşılmaktadır. Poliakrilik asit ve dekstan kaplı Mn_3O_4 örneklerinin hesaplanan ortalama parçacık boyutu 89.50 nm ve 89.98 nm'dir.



Şekil 4. 82. Saf MnO_2 , $MnO_2@PAA4K$, $MnO_2@DEX2K$ ve $MnO_2@PEI6K$ örneklerine ait TEM görüntüleri

Şekil 4.82’de saf ve polimer kaplı MnO_2 örneklerinin TEM görüntüleri ve boyut dağılım grafikleri yer almaktadır. Yüzeyleri PAA, DEX ve PEI ile kaplanmış mangan dioksit örneklerinin ortalama parçacık boyutları sırasıyla 68.53 nm, 64.96 nm ve 49.75 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 83. Saf Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA4K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX6K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PEI2K}$ örneklerine ait TEM görüntüleri

Saf ve polimer kaplı Mn_2O_3 örneklerin TEM görüntüleri Şekil 4.83'te yer almaktadır. Saf Mn_2O_3 örneklerinin ortalama parçacık boyutu yaklaşık olarak 11 nm olarak belirlenmiştir. Polimer kaplı Mn_2O_3 örneklerinin boyutları ise saf bixsibit yapısına göre daha büyüktür. Parçacık boyutlarında en büyük artışın poliakrilik asit ve polietilenimin kaplı örneklerde olup, dekstran kaplı Mn_2O_3 örneğinin ise boyut dağılımının daha düşük olduğu belirlenmiştir. Polimer kaplı örneklerde aglomerasyon saf yapıya göre daha fazladır. Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA4K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX6K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PEI2K}$ örneklerinin ortalama parçacık boyutları sırasıyla 40.55 nm, 20.29 nm, 44.84 nm olarak belirlenmiştir.

4.4.3. Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRG) Analiz Sonuçları

Biyomedikal görüntüleme sistemlerinde genellikle süperparamanyetik demir oksit ve türevi bileşikler kullanılmaktadır. Negatif kontrastlık sağlayan demir oksit bazlı ajanlar kanama ve kireçlenme gibi durumlardan kaynaklanan sinyallerle karıştırılma şeklindeki sorunlara sebebiyet verdiği için pozitif kontrastlık sağlayan Gd^{3+} ve Mn^{2+} içerikli kontrast malzemelerin araştırılması büyük ilgi görmektedir. Paramanyetik ajanlar pozitif (T1) kontrast kabiliyeti, hücresel dağılım ve fonksiyonlarının görüntülenmesi, moleküler görüntüleme ve nanoparçacıkların yüzey modifikasyonu ile hedeflenen hücrelere dağıtımı gibi pek çok özelliği sayesinde demir oksit kontrast ajanlarından daha güçlü rol oynayabilmektedir (Na vd 2007). Mangan, elektronik konfigürasyonu ve zenginleştirilmiş biyokimyasal özellikleri nedeniyle T1 ağırlıklı MR kontrast ajanı olarak kullanılmaktadır. Radikal formdaki manganın toksik olması nedeniyle görüntüleme sistemlerinde kullanımı için yüzeyinin biyouyumlu ve fonksiyonel bir ajanla modifiye edilmesi gerekmektedir. Mangan şelatlarından ve ticari bir ürün olan Mn-DPDP (Teslascan), Mn^{2+} 'nin erken salınımını önleyerek T1 sinyalini güçlendirdiği görülmüştür. Teslascan klinikte karaciğer lezyonlarının tespiti için kullanılmış olup FDA (Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi) tarafından onaylı tek mangan kontrast maddesidir. İn vivo olarak kullanıldığında Mn^{2+} ve DPDP (Dipridoksal difosfat) birbirinden ayrılıp hücre içi emilim sağlandıktan sonra bir kısmı safra ile atılırken, bir kısım da böbrek filtrasyonu ile elimine edilir.

T1 kontrast maddelerinin çözünme mekanizması, su protonları ve paramanyetik iyon arasındaki dipol-dipol etkileşimi ile gerçekleşmektedir. Bu nedenle T1 kontrast maddelerinin su molekülleri ile daha güçlü dipol-dipol etkileşimleri oluşturabilmesi ve spin-kafes gevşemesine daha duyarlı olması gerekmektedir. MRG'de r1 gevşemesini arttırmak için, MNP'lerin çekirdeğe daha yakın olan su moleküllerinin sayısı arttırılmalıdır. Çekirdek-kabuk yapılı MON'ların yüzey/hacim oranı ve su geçirgenliğinin arttırılması için de yüzeylerin kaplanması gereklidir (Hsu vd. 2016).

Mangan bileşikleri, iyon durumundaki hallerine göre daha düşük toksisiteye ve yüksek hücresel aktiviteye sahiptirler. Hücredeki mitokondri yoğunluğunun artmasına bağlı olarak Mn iyonunun alım seviyesi artmaktadır ve özellikle mitokondri bakımından zengin karaciğer, pankreas ve böbrek gibi benzer organlarda görüntüleme kabiliyetinin oldukça iyi olduğu bilinmektedir. Uzun gevşeme oranı ve yüksek spin kuantum sayısı gibi belirleyici özellikleri sayesinde mangan ve bileşikleri kontrast ajan olarak sıklıkla tercih edilmektedir (Pan vd. 2011).

Mangan ve oksitlerinin biyomedikal sistemlerde etkinliğinin arttırılması için boyut, şekil, kompozisyon, yüzey fonksiyonel grupları, pH kontrolü ve manyetik özellikleri önemli rol oynamaktadır. Mangan oksit nanoparçacıklarının T1 (parlak) kontrastlığının arttırılması için r2/r1 oranının düşük ve r1 değerinin yüksek olması gerekmektedir. Aynı zamanda T2 kontrastlığını arttırmak için yüksek bir r2 gevşemesi ve büyük bir r2/r1 oranına ihtiyaç duyulmaktadır (Peng vd. 2016).

Sağlıklı hücrelere göre daha fazla laktik asit üreten kanser hücreleri fazla olan laktik asidi hücre dışına attığı için hücre çevresinde asidik bir ortam oluşturmaktadır. Bu nedenle normal dokulara göre daha asidik bir ortama sahiptirler. Tümör dokusu ile ilişkilendirilecek asidik pH'a duyarlı kontrast maddelerin ve ilaç taşıyıcı sistemlerin

geliştirilmesinin önemi her geçen gün artmaktadır. Mangan oksitler (MnO , MnO_2 ve Mn_3O_4) ve mangan karbonat ($MnCO_3$) nötr pH'da çözünmemektedir. Metal oksitler ve karbonatlar Arrhenius bazları olduğundan, çözünürlükleri asidik ortamda arttırılabilir. Bu nedenle, çözünmeyen nanoparçacıklar olarak inorganik mangan oksit nanoparçacıkları hücrelerin içindeki düşük pH ortamlarında çözünebilir. Çözünmeyen mikro ya da nanoparçacıklar T2 ağırlıklı MRI görüntülerinde koyu kontrast oluşturmaktadır. Hücreler tarafından emilimi gerçekleştirildiğinde ise parçacıklar çözünerek Mn^{2+} iyonlarını serbest bırakıp negatif görüntüyü pozitif görüntüye dönüştürmektedir. Yapılan bir çalışmada in vivo olarak MnO_2 , $MnCO_3$ ve Mn_3O_4 nanoparçacıklarının (pH=5) sitrat, (pH=7.4) fosfat tamponlu salin (PBS) ve (pH=7) hücre kültürü besiyeri (DMEM) ortamında çözünmesi sağlanmıştır. 20 mM sitrat içerisinde pH=5'de çözünen nanoparçacıkların r1 gevşeme oranında önemli bir artış gözlenirken pH 7.4'teki PBS veya pH 7.4'deki DMEM ortamındaki r1 değerlerinde değişim görülmemiştir (Shapiro and Koretsy 2008). Mangan oksit NP'lerin asitlere karşı zayıf çözünme davranışından yola çıkarak Chen vd, mangan oksit modifiyeli hibrit nano-gözenekli kompozit nanokapsül (HMCNC) geliştirerek asidik ortamda Mn^{2+} salınımını değerlendirmişlerdir. PEG ile biyouyumlu hale getirilen mangan oksit nanoparçacıklarının redoks reaksiyonu ile silika nanokompozitlerin mezo gözeneklerine daha fazla tutunması sağlanarak tümör asidik koşulunda salımı gerçekleşmiştir. İn vivo ve in vitro gerçekleştirilen ölçümlerde pH=5'deki r1 ve r2 gevşeme oranı su molekülleri ile yüksek etkileşimi sayesinde pH=7.4'e göre 11 kat artış göstermiştir. Bunun sonucunda çift modlu biyolojik görüntüleme ve mezo-gözeneklerinde birikimi sağlanabilecek hücre içi antikanser ilaç iletimi için pH'a duyarlı kontrast ajanlarının kullanılabilirliğini literatüre kazandırmışlardır (Chen vd. 2012).

Chen vd, PEG kaplı MnO_2 nanoplakaları sentezledikten sonra kan dolaşımının pH ortamını ve tümör çevresindeki asidik ortamı hedef almış, sırasıyla pH 7.4 ve 4.6'da çözelti hazırlayarak nanoparçacıkları bu çözelti içerisinde muamele etmişlerdir. Asidik ortamda çözünen Mn^{2+} iyonlarının etkisi ile in vitro gerçekleştirilen ölçümlerde r1 değerinde ciddi bir artış görülmüştür. Asidik tampon çözeltisine batırıldıktan 60 dakika sonra sinyal yoğunluğunun, nötr tampon çözeltisine göre yaklaşık 3.6 kat artış gösterdiğini kaydetmişlerdir. pH-duyarlılığının in vivo tümör görüntüleme için uygun olup olmadığını değerlendirmek için in vivo testleri yapılmıştır. Koronal T1-MR görüntülerinde zamana bağlı pozitif T1 sinyalinde artış olduğunu rapor etmişlerdir. Bu çalışma ile tümör dokularının normal dokulardan daha asidik olduğu ve bu tür pH varyasyonlarının kontrast malzemelerinin uygun bileşimleri seçilerek MRG'de kullanılabileceğine dair sonuçları literatüre kazandırmışlardır (Chen vd. 2014). Li vd, çift katmanlı hidroksit temelli MnO_2 nanoparçacıklarını sentezleyerek T1 MR görüntülemesi için pH duyarlılığını analiz etmişlerdir. pH= 5, 7 ve 7.4 de elde edilen r1 değerlerinin $9.48 \text{ mm}^{-1}\text{s}^{-1}$, $6.82 \text{ mm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ve $1.16 \text{ mm}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak ölçmüş ve birbirleri ile kıyaslandığında asidik ortamda görüntü sinyallerinin net bir şekilde daha iyi sonuç verdiğini kaydetmişlerdir (Li vd. 2017).

MRG kontrast maddelerinin tümörü izlemede etkinliğini arttırmak için, tümör makro çevresine (TME) duyarlı olması gerekmektedir. Uygulamada en sık bilinen demir oksit NP'leri ile karşılaştırıldığında, TME'ye duyarlı ajanlar olan mangan oksitler, H^+/H_2O_2 veya indirgeyici (glutatyon) GSH ile reaksiyona girerek daha iyi r1 gevşemesi ile Mn^{2+} üretilen TME'ye duyarlı görüntüler elde edilebilmektedir (Ding vd. 2020)

Tümör hücreleri normal hücrelerden farklı olarak sıkı bir düzenle büyürler. Bu nedenle de, tümör dokuları mikro çevresi normal dokulardan farklı şekilde görünmektedir. Hidrojen peroksit malign tümör hücrelerinde aşırı üretilmekte olduğundan TME'deki H_2O_2 miktarında önemli bir artışa neden olur. TME'nin karakteristik bir diğer özelliği ise hipoksiye (oksijen eksikliği) sahip olmalarıdır. Yüksek GSH ve hipoksi'den dolayı kanser hücrelerinin kemoterapi ve radyoterapi gibi tedavilere karşı direnç kazandığı görülmüştür. Tümör dokularındaki GSH miktarının tipik dokulardan çok daha fazla olduğu ve GSH'nin sağlıklı hücreleri H_2O_2 , süperoksit, hidroksil radikali ve diğer reaktif oksijen türleri gibi çeşitli zararlı maddelerden korumada önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Mn^{4+} 'ü Mn^{2+} 'ye indirgemek amacıyla parçacık GSH ile reaksiyona girdiğinde hücre içi GSH tüketilirken, üretilen Mn^{2+} T1 kontrastlığını artırırken aynı zamanda hidroksil radikali ($\cdot OH$) oluşturmak için H_2O_2 ile fenton reaksiyona girer. Bu durumdan dolayı MnO_2 NP'leri üzerine yapılan araştırmalarda olumlu sonuçlar alınmaktadır (Cai vd. 2019).

Mn^{2+} kompleksleri kanda kısa sürede dolaşım sağlar. Yüksek dozda kullanımında beyinde birikerek merkezi sinir sistemine hasar vermektedir. Bu yüzden Mn^{2+} şelatları ideal kontrast ajanlar değildir. MON'lar ise daha düşük toksisiteye sahip ve parlak görüntülemeye iyi sonuç sergilemektedir(Cai vd. 2019). Mangan oksit nanoparçacıklarının kristal yüzeyi ile T1 gevşemesi arasındaki en zor durum güçlü metal-oksijen kovalent bağlanmasıdır. Bu sorun, yüzeye kaplanacak en uygun ligandın seçimiyle Mangan oksit nanoparçacığının etrafındaki su miktarının artırılmasıyla çözülebilebilir. Bu amaçla, nanoparçacığın hidrofobik-hidrofobik etkileşim yoluyla sulu ortama alınması gereklidir (Lei vd. 2017).

Farklı oksidasyon değerlikli mangan iyonları ve bunların bileşikleri farklı türde manyetizma göstermektedir. En düşük değerliğe sahip Mn^{2+} iyonu, beş adet eşleşmemiş elektronu ile yüksek manyetik momente sahip olması nedeniyle daha iyi r1 gevşeme oranı göstermektedir. Sırasıyla bu durum Mn^{3+} iyonları ve Mn^{4+} iyonlarında görülmektedir. Mangan oksitlerin biyomedikal sistemlerde kullanımında yüzey yüklerinin değerlik durumları oldukça önemlidir (Ding vd. 2020). Nanoparçacıkların pozitif yüklü fonksiyonel gruplarla modifikasyonu, negatif yüzeye sahip hücre zarı ile elektrostatik etkileşimi kolaylaştırır. Bu nedenle, pozitif yüklü nanoparçacıkların endositoz yoluyla seçici olarak hücreye alımı negatif yüklü olan fonksiyonel gruplara göre daha fazla görülmektedir. Kanda yüzeyi negatif yüklü nanoparçacıkların tümör hücreleri tarafından tanınabilmesi için yüzey yükünü pozitif olarak değiştiren kaplama ligandları kullanılarak MRG görüntülemeye daha etkili sonuç sağlanabilmektedir. (Lei vd. 2017)

Çizelge 4.15'te mangan oksit ve türevlerinin manyetik rezonans görüntülemeye kullanımına yönelik yapılan çalışmaların sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 4. 15. Mangan oksit ve mangan türevli bileşiklere ait literatürden derlenen MRG sonuçları (Kim vd. 2011) (Ding vd.2020) (Peng vd. 2015)

Kristal yapı	Geometri	Fonksiyonel Grup	Boyut (nm)	r1 (mM ⁻¹ s ⁻¹)	r2 (mM ⁻¹ s ⁻¹)	Kaynak
Mn ₃ O ₄	Küresel	Polistiren sülfonat	9.8	1.31	6.42	Huang vd. 2010
Mn ₃ O ₄	Küp	Polistiren sülfonat	5.0	1.08	6.75	
Mn ₃ O ₄	Plaka	Polistiren sülfonat	10.0	2.06	9.76	
MnO	Küresel	Polietilen glikol ve fosfolipid	7.0	0.37	1.74	Na vd. 2007
MnO	Küresel	Polietilen glikol ve fosfolipid	15.0	0.18	0.57	
MnO	Küresel	Polietilen glikol ve Fosfolipid	20.0	0.13	0.52	
MnO	Küresel	Polietilen glikol ve Fosfolipid	25.0	0.12	0.44	
MnO	Küresel	Poliaspartik asit	10.0	1.29	-	Xing vd. 2011
MnO	Küresel	Poliaspartik asit	25.0	1.06	-	
MnO	Küresel	Poliaspartik asit	35.0	0.88	-	
MnO	Küresel	Polietilen glikol ve Fosfolipid	12.0	0.21	1.49	Shin vd. 2009
MnO	İçi boş yapılı	Polietilen glikol ve Fosfolipid	20.0	1.42	7.74	
Mn ₃ O ₄	Küresel	Silisyum dioksit	35.0	0.47	1.17	Yang vd. 2010
MnO	Küresel	Silisyum dioksit	16.0	0.47	2.85	Schladt vd. 2012
MnO	Kübik	D-glukuronik asit	2.5	7.02	47.97	Baek vd. 2010
MnO ₂	Plaka	Glutasyon varlığında	141.0	4.89	50.57	Chen vd. 2014
MnO ₂	Plaka	Glutasyon yokken	141.0	0.10	0.42	

Çizelge 4.15'in devamı.

Mn ₃ O ₄	Küresel	Polietilen glikol ve Fosfolipid	3.0	2.38	7.27	Hyeon vd. 2012
Mn ₃ O ₄	Küresel	Polietilen glikol ve Fosfolipid	5.0	1.39	3.66	
Mn ₃ O ₄	Küresel	Polietilen glikol ve Fosfolipid	11.0	0.99	2.84	
Mn ₃ O ₄	Küresel	Polietilen glikol ve Fosfolipid	13.0	0.41	1.26	
Mn ₃ O ₄	Tetrahedral	Polietilen glikol ve Fosfolipid	6.0	1.08	1.36	
Mn ₃ O ₄	Tetrahedral	Polietilen glikol ve Fosfolipid	8.0	0.63	1.19	
Mn ₃ O ₄	Tetrahedral	Polietilen glikol ve Fosfolipid	20.0	0.25	0.44	Peng vd. 2011
MnO	İçi boş yapılı	Silisyum dioksit	80.0	0.20	1.78	
MnO ₂	Küresel	Sığır serum albumin	7.2	4.76	-	
MnO ₂	Küresel	Albumin	7.2	11.79	-	Zhang vd. 2017
MnO	Küresel	CM- Dekstran	20.0	0.44	3.25	Neves vd. 2016
MnO	İçi boş yapılı	Mezogözenekli SiO ₂	65	0.99	11.02	Kim vd. 2011
MnO	Küresel	Polietilen glikol ve Fosfolipid	-	0.11	6.16	
MnO	Küresel	Mezogözenekli Silisyum dioksit	-	0.65	9.50	
MnO	Küresel	Yoğun Silisyum dioksit	-	0.08	2.27	
MnO	Plaka	Polietilen glikol	8.0	5.50	9.86	Park vd. 2011
MnO	Plaka	Polietilen glikol	20.0	2.13	4.31	
MnO	Küresel	Polietilen glikol	3.0	2.38	7.27	
MnO	Küresel	Polietilen glikol	5.0	1.39	3.66	
MnO	Küresel	Polietilen glikol	11.0	0.99	2.84	
MnO	Küresel	Polietilen glikol	13.0	0.41	1.26	
MnO	İçi boş yapılı	Polietilen glikol	20.0	1.15	6.73	
Mn ₃ O ₄	Küp	Dopamin	21.40	11.76	20.58	Lei vd. 2017

Nanometrik boyuttaki T1 kontrast ajanlarının en kritik özelliklerinden biri boyut dağılımlarıdır. Büyük nanoparçacıklar (> 100 nm) Retiküloendotelyal Sistem (RES) veya dolaşımdaki mononükleer fagositik sistem ile kolayca temizlenirken daha küçük nanoparçacıklar (50 nm) kan dolaşımında daha uzun süre kalabilmektedirler. Bu sayede hastalıklı dokuların görüntülenmesi daha uzun sürelerle yayılmaktadır. İn vivo uygulamaları için kolloidal olarak kararlı ve biyouyumlu, yüksek gevşeme oranına sahip ve monodispers dağılım gösteren nanoparçacıklar elde edilmelidir.

Parçacık boyutu ile r_1 değerleri arasında ters orantı vardır. Na vd. 7, 15, 20 ve 25 nm boyutunda sentezlenen PEG ve fosfolipid ile modifiye edilmiş MnO nanoparçacıklarının r_1 değerlerinin parçacık boyutunun küçülmesi ile artış gösterdiğini rapor etmişlerdir. Bunun nedeni olarak ise parçacık boyutu küçüldükçe yüzey/hacim oranının artması ve su ile difüzyonunun daha da etkin olduğu ileri sürülmüştür. MRG sistemlerinde kontrast ajanın etkinliğini arttıran bir diğer parametre parçacık geometrisidir. Huang vd. yaptığı çalışmada üç farklı geometride (nanoküre (9.8 nm), nanoküp (5 nm) ve nanoplaka (10 nm)) sentezlenen ve yüzeyleri polistiren sülfonat (PSS) ile kaplanmış Mn_3O_4 nanoparçacıklarından plaka geometridekilerin $2.06 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ r_1 gevşeme oranı ile nanoküp ve nanoküre geometrideki parçacıklara göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bu farklılığın yüzey değerlik durumlarından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Yüzey değerliklerini ayarlayabilmek için indirgeyici atmosfer (hidrojen) varlığında çalışma yapılmış ve bunun sonucunda düşük değerlikli mangan iyonlarının daha iyi r_1 gevşeme değerine sahip olduğu bulunmuştur. Mn^{4+} iyonuna sahip nanoküp ile karşılaştırıldığında, Mn^{3+} iyonu ile nanoplaka geometrideki Mn_3O_4 'ün daha iyi bir sonuç verdiği görülmüştür. Bunun yanısıra nanoplakaların daha geniş yüzey alanına sahip olması su molekülleri ve nanoplakalar arasında daha fazla etkileşime neden olduğundan dolayı daha büyük r_1 değerine ulaşmıştır (Huang vd. 2010).

Hyeon'un grubu, termal bozunma yöntemini kullanarak 3-13 nm aralığında küresel ve 6-20 nm aralığında tetrahedral geometriye sahip Mn_3O_4 nanoparçacıklarını sentezleyerek r_1 değerleri belirlemişlerdir. Aynı geometriye sahip parçacıklar kendi aralarında kıyaslandığında parçacık boyutunun azalmasına bağlı olarak r_1 gevşeme oranının arttığını rapor etmişlerdir. Bu nanoparçacıklar arasında, 3 nm boyutuna sahip küresel Mn_3O_4 nanoparçacıkları, küresel geometrideki nanoparçacıkların tetragonal geometrideki parçacıklara göre yüzey alanının daha yüksek olmasından dolayı $2.38 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'in en yüksek r_1 'ini sergilediği sonucuna varmışlardır (Hyeon vd 2012).

Kolloidal kararlılığı arttırmak ve sulu sisteme adaptasyonu sağlamak amacıyla kaplama ajanlarının kullanılması, parçacık boyutunu büyütüp nanoparçacığın sahip olduğu manyetizma etkisini düşüreceğinden genellikle yüzeyleri modifiye edilen nanoparçacıkların r_1 değerlerinde düşüş görülmektedir. Çizelge 4.15'te görüldüğü gibi yüzeyleri farklı kalınlıklarda poliaspartik asit kaplı MnO örneklerinde, kaplama kalınlığının artmasına bağlı olarak r_1 değerlerinde düşüş gözlenmiştir (Xing vd 2011).

Park vd, mangan (II) asetilasetonatin termal bozunma yöntemiyle yüzeyleri PEG kaplı nanoplaka, nanoküre ve içi boş MnO nanoparçacıklarını sentezlemişlerdir. Farklı boyutlarda sentezlenen nanoparçacıklar kendi aralarında kıyaslandığında, parçacık boyutunun küçülmesi ile yüzey alanının artmasına bağlı olarak r_1 oranının artmasına sebep olmuştur. PEG ile ligand değişiminden sonra suda dağılabilen özelliğe ulaşan nanoplakalar $5.5 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'e kadar yüksek bir r_1 değeri sergilediği ve çok düşük dozda

in-vitro ve in-vivo MR görüntülerinde güçlü kontrast artışı sağladığı görülmüştür. Bu sonuçlara dayanarak boyutları küçük mangan oksit nanoparçacıklarının, özellikle nanoplakalarının, yüksek verimli T1 MRI kontrast maddeleri olarak uygulama için oldukça uygun olduğu sonucuna varılmıştır (Park vd. 2011).

Kim ve grubu, saf MnO ve asidik dağlama yöntemi ile içi boş yapılı MnO (HMnO) nanoparçacıklarını sentezleyerek yüzeylerini PEG ve mezo-gözenekli silika gibi farklı modifikatörler ile kaplamışlardır. Ölçülen r1 değerlerini sonucunda mezopoz kaplı içi boş yapılı MnO nanoparçacıklarının diğer örneklerle göre çok daha iyi r1 gevşeme değeri göstermiştir. Mezo-gözenekli silika kabuğu sayesinde MnO çekirdeğinin daha iyi su etkileşimine izin verdiği sonucunu ortaya koymuşlardır (Kim vd. 2011).

Sentezlenen ve yüzeyleri modifiye edilen mangan oksit nanoparçacıklarının MRG ve MPS sistemlerinde kullanılabilirliğinin test edilebilmesi için bilinen mangan derişimlerinde dispersiyonlarının hazırlanması gerekmektedir. Farklı oksidasyon basamaklı mangan oksit yapılarındaki gerçek mangan atom miktarlarının tespiti amacıyla ICP/MS analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4. 16. Belirlenen örneklere ait ICP/MS sonuçları

Örnek Kodu	Mn miktarı (ppb)	Teorik	Teorik	Deneysel	Deneysel
		Mn (küt. %)	O (küt. %)	Mn (küt. %)	O (küt. %)
Mn ₃ O ₄ @PAA4K	10048	72.052	27.948	64.328	35.672
Mn ₃ O ₄ @DEX1.5K	7606	72.052	27.948	69.780	30.220
MnO ₂ @PAA4K	1265	63.218	36.782	51.844	48.156
MnO ₂ @DEX2K	1313	63.218	36.782	41.551	58.449
MnO ₂ @PEI6K	5607	63.218	36.782	63.571	36.429
Mn ₂ O ₃ @PAA4K	782	69.620	30.379	48.875	51.125
Mn ₂ O ₃ @DEX6K	328	69.620	30.379	68.333	31.667
Mn ₂ O ₃ @PEI2K	4775	69.620	30.380	58.805	41.195

Çizelge 4.16'da görüntüleme tekniklerinde uygulanabilirliğinin test edileceği örneklerin ICP/MS sonuçları yer almaktadır. Sentezlenen oksit formları kendi aralarında kıyaslandığında Mn miktarının en yüksek olduğu parçacıklar Mn₃O₄@PAA4K, MnO₂@PEI6K ve Mn₂O₃@PEI2K olarak sonuçlara yansımıştır.

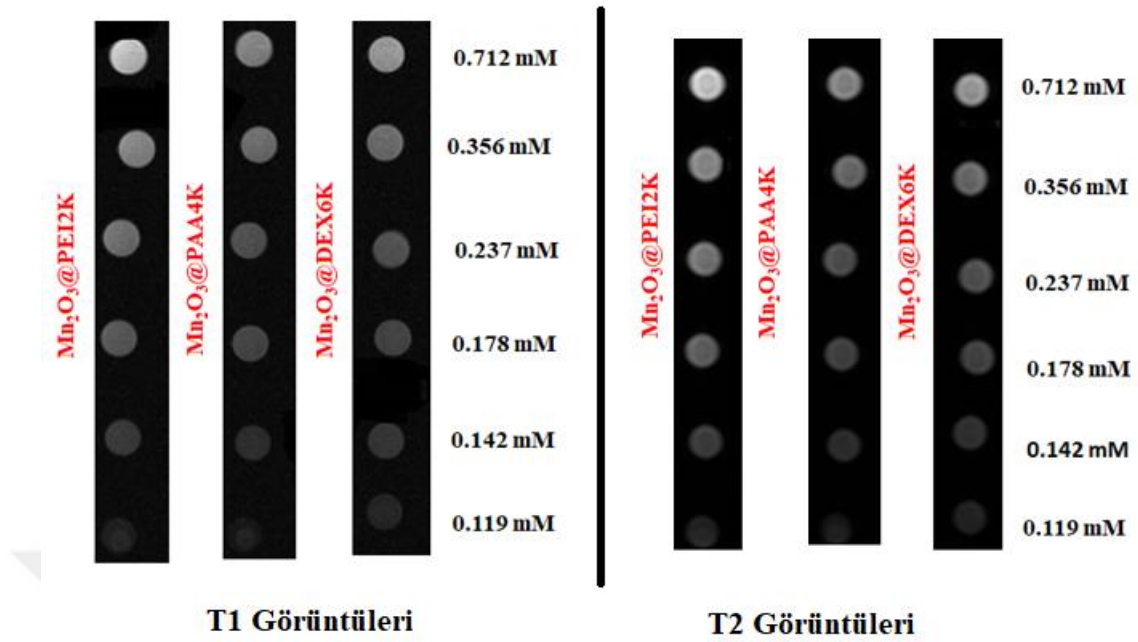
Biyomedikal görüntüleme sistemlerinde kullanılacak olan dispersiyon formundaki kontrast ajan sisteminden iyi sonuç alınabilmesi için öncelikle koloidal kararlılığının yüksek olması gerekmektedir. Yapılan analizler sonucunda sulu çözeltilerinde en iyi kararlılık gösteren 3 örneğe ait r_1 , r_2 gevşeme oranları ile birlikte r_2/r_1 değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.17). Derişik halde hazırlanan karışımlardan 6 farklı konsantrasyonda seyreltme işlemi yapılmış ve harici 3T manyetik alan altında pozitif ve negatif kontrastlıklarını belirlemek amacıyla görüntüleri alınmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki çözeltilere ait r_1 ve r_2 değerlerinin ortalaması alınarak örneğe ait asıl r_1 ve r_2 değerleri verilmiştir

Çizelge 4. 17. $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait parçacık boyutu, r_1 , r_2 ve r_2/r_1 değerleri

Örnekler	Boyut (nm)	r_1 ($mM^{-1}s^{-1}$)	r_2 ($mM^{-1}s^{-1}$)	r_2/r_1
$Mn_2O_3@PEI2K$	22.5	0.170	8.208	48.28
$Mn_2O_3@PAA4K$	42.40	~ 0	2.247	0
$Mn_2O_3@DEX6K$	55.00	0.012	4.232	352.67
Mn- DPDP (Teslascan) (ticari ürün)	-	2.3	4.0	1.74

Literatür ile kıyaslandığında tez kapsamında geliştirilen $Mn_2O_3@PEI2K$ örneğinin $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerinden daha iyi sinyal vermesinin nedeni PEI'nin düşük kaplama ile birlikte aglomerasyonun önüne geçilmiş olmasıdır. SEM görüntülerinden elde edilen parçacık boyut dağılım grafiğinde de en düşük ortalama parçacık boyutunun da $Mn_2O_3@PEI2K$ örneğine ait olduğu görülmüştür. Parçacık boyutunun küçük olması r_1 değeri üzerinde olumlu bir etki göstermiştir. Ayrıca $Mn_2O_3@PEI2K$ örneğinin PPMS analizinde diğer örneklerdeki gibi paramanyetik davranış görülse de örneğin 0.2 kOe manyetik alan altında ferromanyetizma davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine parçacık boyutlarının yüksek olması ve negatif yüzey yükünün zayıf etkileşimi nedeniyle çok düşük sinyallerin alındığı düşünülmektedir.

Şekil 4.84'te $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$, $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerinin farklı konsantrasyonlarda T1 ve T2 ağırlıklı kontrast görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4. 84. $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$, $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait T1 ve T2 görüntüleri

Örneklerin T1 ağırlıklı görüntülerine bakıldığında Mn konsantrasyonunun artması ile MR sinyallerinde de bir artış olduğu görülmektedir. konsantrasyona bağlı olarak R1 gevşeme oranının en yüksek olduğu $Mn_2O_3@PEI2K$ örneğinin en parlak kontrasta sahip olduğu sonuçlara yansımıştır. T2 görüntülerine bakıldığında ise beklenildiği gibi negatif kontrastlıklarında bir artış görülmemiştir.

4.4.4. Manyetik Parçacık Görüntüleme (MPG) Analiz Sonuçları

Manyetik parçacık görüntüleme, ilk olarak 2005 yılında Bernhard Gleich ve Jürgen Weizenecker tarafından sunulan yeni bir tıbbi görüntüleme yöntemidir. Statik ve salınımlı manyetik alanın uygulandığı bu sistemde izleyici olarak kullanılan süperparamanyetik demiroksit nanoparçacıklarının (SPION) uzamsal dağılımı görüntülenmektedir. Nanoparçacıkların MRG’de olduğu gibi sadece destekleyici kontrast madde olmadığı, sinyal için tek kaynak ve dolayısıyla tek görsel eleman olarak kullanıldığı ilk tıbbi uygulamadır. Bu nedenle kullanılan SPION'lara kontrast ajanlar yerine izleyici denir. SPION’ların önemli bir özelliği, MRG’de kullanılan ajanlardan farklı olarak 108 kat daha yüksek mıknatıslanma ve 104 kat daha hızlı gevşeme oranına sahip olmalarıdır. Demir metabolizma ile biyouyumlu ve yavaş bozunma özelliği sergilemekte olup aynı zamanda toksik özellik göstermemektedir. Bu özellikleri sayesinde çok iyi zamansal çözünürlük ve daha yüksek sinyal/gürültü-oranı elde edilebilmektedir. Dokuların diyamanyetik olması sinyal karışıklığına sebebiyet vermediği için izleyici ile hastalıklı dokulardan iyi görüntü elde edilebilir. MPG izleyici kullanılmadığı takdirde anatomik yapıları görselleştirmez. MPG, bobin tarafından üretilen belirli manyetik alana maruz kalan izleyicinin verdiği sinyali alarak uzamsal dağılımının üç boyutlu görselleştirilmesi ile görüntü sağlamaktadır.

Uygulama, manyetik alan ile izleyici arasındaki etkileşimlerin 3 boyutlu olarak görselleştirilmesi temeline dayanmaktadır. Belirli frekanslarda değişiklik gösteren manyetik alan ile uyarak izleyici parçacıkların mıknatıslanma yönleri değiştirilmektedir. Daha sonra sıfır manyetik alan (FFP) uygulanır. Uygulama alanı dışında kalan manyetik momentler doyuma ulaşmaktadır. Sadece FFP'nin yakınında bulunan izleyici manyetik alana yanıt verir ve görüntü olarak işlenmesi sağlanmaktadır. SPION'u uyarmak için kullanılan manyetik alan kapatıldığında herhangi bir kalıcı mıknatıslanma görülmemektedir. SPION'lar doğrusal olmayan bir mıknatıslanma eğrisi sergiler ve manyetik olarak doygunluğa ulaşmıştır. Bu sayede, SPION'ların vermiş oldukları sinyal ile uzamsal kodlama yapılarak görüntü işlenebilmektedir (Solomon, 2013).

SPION'ların çekirdek boyutu ve hidrodinamik çap gibi özelliklerinden çözünürlük ve hassasiyet de büyük ölçüde etkilenmektedir. Mekansal çözünürlük esas olarak parçacığın mıknatıslanma eğrisine dayanır. SPION'lara uygulanan manyetik alan ne kadar küçük olursa mekansal çözünürlük o kadar iyi olur. Bunun yanı sıra Néel veya Brownian gevşemesi veya her ikisinin kombinasyonu parçacıkların zamanla değişen manyetik alana tepkisini önemli ölçüde etkilemektedir. Néel gevşemesinde, parçacıkların mıknatıslanması dahili olarak değişirken, Brownian gevşemesinde ise parçacığın manyetik momentlerinin fiziksel olarak dönüşü esas alınmıştır. Her ikisi de demiroksitin çekirdek çapına, uygulanan manyetik alanının frekansına ve gücüne bağlıdır. Yüksek manyetik moment elde edebilmek için nanoparçacıkların kritik bir boyutta olması gerekmektedir. Kritik boyut aşılsa, parçacıklar süperparamanyetik özelliklerini kaybederler. MPG'de sürücü alanı genliği 10-20 mT, frekansı 25 kHz ve ideal çekirdek boyutu 30 nm olarak önerilmiştir. Cihazdan alınacak olan sinyallerin maksimum performansa sahip olması için SPION'ların homojen bir dağılıma sahip olması gerekmektedir. MPG izleyicinin ideal çekirdek boyutuna sahip homojen olarak dağıtılmış olması gerektiği öngörülmüştür.

SPION'ların MPG'deki performansını etkileyen diğer önemli faktör parçacıkların anizotropisidir. Cihaz üzerindeki ilk denemelerde yüksek anizotropinin cihazın performansını düşürebileceğini, daha küçük anizotropinin ise arttırabileceği öngörülmüştür. SPION'lar kan dolaşımında retiküloendotelial sistemdeki (RES) endotel hücreleri tarafından hızla işaretlenir. Bu durum SPION'ların hidrodinamik çapı ve yüzey fonksiyonel gruplarına bağlıdır. Ultra küçük SPION'lar (uSPION'lar) olarak bilinen hidrodinamik çapı 50 nm'den küçük olan SPION'lar daha uzun süre kan dolaşımında kalarak ekstravazasyon yapabilir. Daha büyük parçacıklar genellikle karaciğer ve dalağın RES'i ile toplanır. (Buzug vd. 2012).

SPION'ların uygulama için kullanımındaki sorunlardan birisi homojen dağılıma sahip nanoparçacıkların elde edilmesidir. Herhangi bir sinyal karışıklığının görüntülenmemesi için nanoparçacıkların boyutları ne kadar küçük olursa olsun en iyi homojenliği sergilemek zorunda olmalarıdır. Saklama koşullarında ve uygulama sırasında nanoparçacıkların aglomerasyonunu önlemek için yüzeyleri biyouyumlu malzemelerle kaplanmalıdır. Genel olarak ticari ürünlerde kullanılan dekstran, karboksidedekstran veya diğer polimerik karbonhidratlar sıklıkla kaplama malzemesi olarak kullanılır. Tıbbi uygulamalar için sıvı formdaki demir oksit parçacıkları stabilize edilmeli ve MPG'de kullanımı için tek çekirdekli SPION'lar üretilmelidir. Khandhar ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Resovist'ten iki kat daha iyi MPS performansına sahip

SPION izleyicisini rapor etmişlerdir. Ayrıca, bu grup MPS ölçümlerine dayanarak %20 uzamsal çözünürlüğün iyileşmesini öngörmüştür. Ancak tarayıcı parametreleri, parçacık özelliği ve duyarlılığı ile elde edilen görüntülerin uzamsal ve zamansal çözünürlüğü arasındaki ilişki halen araştırılmaktadır. (Panagiotopoulos vd. 2015). Manyetik nanoparçacıkların aglomerasyon sorunu ve Neel gevşemesinin daha küçük parçacıklar üzerindeki etkisi hakkındaki mevcut teorik boşluklar halen araştırılan bir konudur. (Solomon, 2013)

MPG'nin önemli yeniliklerinden biri ise gerçek zamanlı 3D görüntüleme ile kan akışını görselleştirmeyi mümkün kılar. Vasküler sistemin görüntülenmesinin yanı sıra, kanser tespiti ve evrelerini belirlemekte önemli rol oynayacağı düşünülmektedir. 2009 yılında Weizenecker vd. daha önce tanıtılan ve silindirik bir deliğe sahip bir MPI tarayıcısı ile fare kalbinin ilk in vivo 3D gerçek zamanlı görüntülerini sunmuşlardır. SPION'lar yıllardır MRG'de kullanılmakta olup, piyasada ticari olarak farklı ürünler de bulunmaktadır (örn. Resovist® (Bayer Schering Pharma AG), Endorem™ (Guerbet SA), Sinerem® (Guerbet SA) ve Lumirem® (Guerbet SA)). Bu ürünlerin manyetik çekirdeği iki farklı demir oksit konfigürasyonunun yani manyetit (Fe_3O_4) ve maghemitin (Fe_2O_3) bir karışımından oluşmaktadır. MPG klinik denemelerinde Resovist ve Sinerem gibi ticari ürünler kullanılmıştır. Seyreltilmeden kullanılan 0.5 mmol/mL demir içeriğine sahip resovist'in fare kalbindeki kan akışının görselleştirilmesinde açık ara en iyi performansı gösterdiği rapor edilmiştir. (Buzug vd. 2012)

Manyetik nanoparçacıkların hareketli olduğu durumlarda (küçük boyutlara sahip NP'ler) Brownian gevşeme süresini dikkate alırken hareketsiz olduğu (büyük boyutlara sahip NP'ler) durumda ise Neel gevşeme süresi esas alınmaktadır. Neel gevşeme süresi manyetizmanın yönünü tersine çevirmek için geçen süre olarak tanımlanır. Brownian ve Néel gevşeme süreleri, uygulanan manyetik alanın büyüklüğüne bağlıdır. Özellikle Néel gevşeme süresi nanoparçacıkların özelliklerine bağlı olarak değişir ve manyetik alan kuvvetine duyarlıdır. Brownian gevşeme süresini ise özellikle parçacığın yüzeyine bağlı olan fonksiyonel gruplar, hidrodinamik çap ve in-vivo sistemde çevresi ile etkileşiminde gösterdiği değişimler (çevredeki sıvı veya diğer maddelerle olan etkileşimlere) duyarlıdır (Ferguson vd. 2013). Parçacığın çekirdek boyutu büyüdükçe gevşeme süresinde de artış olması beklenmektedir.

Gevşeme süresi manyetik alanın değişim süresinden daha uzunsa ölçüm boyunca sistem dengede olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle gevşeme süreleri, hem MPG hem de MPS'de güçlü bir mıknatıslanma tepkisinin elde edilip edilemeyeceğini belirlemedeki rolü önemlidir. Gevşeme süreleri MPG çözünürlüğü ve sinyal-gürültü oranı (SNR) üzerinde de önemli etkiye sahiptir. Gevşeme süresi; akışkan çözeltinin viskozitesi, mutlak sıcaklık ve parçacığın hidrodinamik hacmi ile ilgilidir. Neel gevşeme süresi ise doyumluk mıknatıslanması, sıcaklık, çekirdek hacmi, anizotropi sabiti ve sönümlenme sabiti ile doğrudan ilişkilidir. Hem Brownian hem de Néel gevşemesinin birarada olduğu sistemlerde değişen manyetik alanlara maruz kalan nanoparçacık ferro-akışkanların manyetizasyonunun belirlenmesinde rol oynamaktadır.

Manyetik sinyal zamanın bir fonksiyonu olarak incelendiğinde uygulanan manyetik sinyalinin 5. ila 3. harmoniklerinin oranına bakılmaktadır. Bu değer özellikle malzemenin viskozitesi ile ilişkilidir.

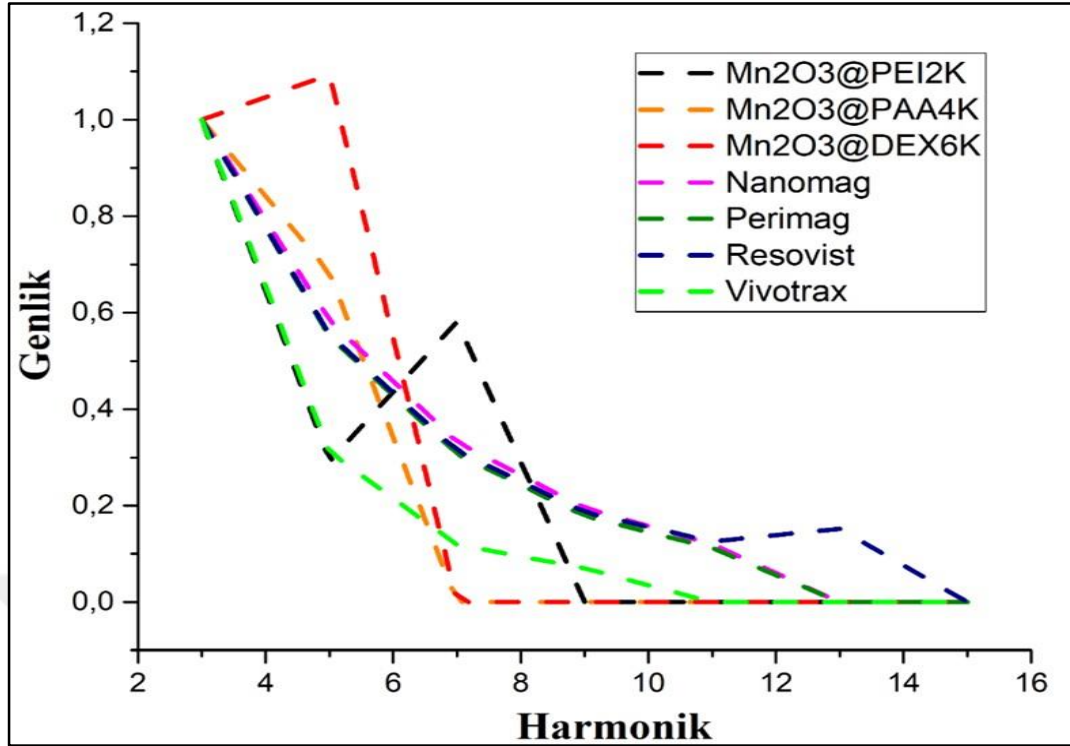
Çizelge 4.18’de $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ve demir oksit esaslı ticari ürünlere (Nanomag, Resovist, Vivotrax ve Perimag) ait MPS sonuçları yer almaktadır. Polimer kaplı biksibit örneklerinin MPS ölçümleri 10.8 kHz frekansında ve 15 mT manyetik alan altında yapılmıştır. MPG sisteminde en iyi sonucu verdiği için dolayı tez kapsamında geliştirilen nanoparçacıkların sonuçları Resovist ticari ürünü ile kıyaslanmıştır.

Çizelge 4. 18. $Mn_2O_3@PEI2K$, $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerine ait MPS sonuçları

Örnekler	5 th /3 rd Harmonik Oran	FWHM Çözünürlük (mT)	Bağlı Sinyal	Gevşeme süresi sabiti (µs)
$Mn_2O_3@PEI2K$	0.29	10.33	~ 0	5.41
$Mn_2O_3@PAA4K$	0.68	-	~ 0	3.88
$Mn_2O_3@DEX6K$	1.09	-	~ 0	0.75
Nanomag	0.49	5.15	1.27	3.00
Resovist	0.55	5.00	0.71	2.87
Vivotrax	0.41	6.85	0.23	4.24
Perimag	0.55	5.34	1.00	3.55

Polimer kaplı biksibit örneklerinden $Mn_2O_3@PAA4K$ ve $Mn_2O_3@DEX6K$ örneklerinin yapılan PPMS ölçümleri sonucunda paramanyetik davranış sergilediği ve $Mn_2O_3@PEI2K$ örneğinin ise 0.2 kOe manyetik alan altında paramanyetizmadan ferromanyetik davranışa geçtiği sonuçlara yansımıştır. Örnekler süperparamanyetik özelliğe sahip demir oksitler ile kıyaslandığında, 15 mT gibi düşük manyetik alan altında doyuma ulaşamamasından dolayı MPS sonuçlarından sinyal alınamamıştır.

Şekil 4.85’te aynı konsantrasyona sahip örneklerin 3. harmonik genliğe göre normalize edilmiş MPG spektrumları verilmiştir.



Şekil 4. 85. Mn₂O₃@PEI₂K, Mn₂O₃@PAA₄K, Mn₂O₃@DEX₆K örnekleri ve ticari ürünlere ait MPS spektrumları

Sentezlenen Mn₂O₃@PEI₂K, Mn₂O₃@PAA₄K, Mn₂O₃@DEX₆K parçacıklarının düşük harmoniğe karşılık gelen genliklerinde bozulmalar görülmektedir ve alınan sinyaller zemin sinyali ile aynı olduğu saptanmıştır. MPG sisteminde en iyi sinyal veren Resovist'tin 11. harmoniğe kadar göstermiş olduğu eğilim sentezlenen parçacıklarda görülememiştir.

5. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada biyomedikal görüntüleme sistemlerinde kullanılabilirliğinin test edilmesi amacı ile Mn_3O_4 , MnO_2 ve Mn_2O_3 yapıları hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş ve yüzeyleri PAA, DEX ve PEI polimerleri ile modifiye edilmiştir. Farklı oksidasyon basamağına sahip mangan oksitlerin deney şartlarını optimize edebilmek için çözgen ve indirgeyici ajan miktarındaki oranların değiştirilmesinin yanı sıra farklı reaksiyon sıcaklıkları denenmiştir.

Mn_3O_4 kristali için sentez sıcaklığı $180^\circ C$ olarak belirlenmiştir. Saf Mn_3O_4 oluşumunun gözlenmesinin ardından, parçacık boyutunu küçültmek için indirgeyici ajan ve çözgen oranlarını değiştirerek denemeler gerçekleştirilmiştir. En iyi sonuç oleyilamin miktarının 4'te 1 oranında düşürülüp çözgen miktarının aynı oranda artırıldığı 5 numaralı çalışma sonucunda gözlenmiştir. Yüzeyi herhangi bir fonksiyonel grup ile kaplanmamış saf Mn_3O_4 örneklerindeki yüksek kolloidal kararlılık kullanılan oleyilaminin indirgeyici ajan olmakla birlikte parçacık yüzeylerini de kaplamasından kaynaklanmıştır. Ancak, oleyilaminin yüksek oranda kullanımı $\alpha-MnO_2$ fazında oluşumuna sebep olmuştur. Parçacık yüzeyini çevreleyen oleyilamin yapıdan uzaklaştırıldığında 54 mV'luk zeta potansiyeli 12.2 mV'a düşmüştür. Buna göre;

- Mn_3O_4 nanoparçacıklar tetragonal geometride elde edilmiştir.
- SEM görüntülerinden yola çıkılarak hesaplanan parçacık boyutları, modifikasyondan sonra saf Mn_3O_4 yapısına göre parçacık boyutlarında büyüme olduğunu göstermektedir. Sadece PEI kaplı Mn_3O_4 örneklerinin kaplama miktarının artmasına bağlı olarak parçacık boyutlarında bir azalış söz konusudur. Bunun nedeni polietileniminin sentez sırasında reaksiyona ilavesi sonucunda parçacıkların aglomerasyon eğiliminin önüne geçmesidir.
- PAA ve DEX kaplanması sonucu Mn_3O_4 örneklerini kolloidal kararlılıkları artmıştır. Özellikle DEX ile kıyaslandığında zeta potansiyelindeki en önemli artışın -36.6 mV ile poliakrilik asit kaplı Mn_3O_4 örneklerinde olduğu tespit edilmiştir. PEI kaplı Mn_3O_4 örneklerinin zeta potansiyelinde ise önemli bir artış görülmemiştir.
- PPMS analizi ile polimer kaplı Mn_3O_4 örneklerin paramanyetikliklerini korudukları görülmüştür.

Saf MnO_2 nanoparçacıklarının sentezi için $140-250^\circ C$ sıcaklık aralığında ve farklı sürelerde denemeler gerçekleştirilmiştir. Kristalit boyutlarına göre en düşük parçacık boyutuna sahip örneğin daha seyreltik ortamda çalışılmış $200^\circ C$ 'de ve 3 saatlik reaksiyon süresine ait prosedür sonucunda elde edildiği görülmüştür. Hem saf $\alpha-MnO_2$ fazının oluşmuş hem de en düşük kristalit boyutuna ulaşılmış olmasından dolayı yüzey modifikasyonu işlemlerine 5 numaralı ($200^\circ C$ 'de 3saat) örnek üzerinden devam edilmiştir. Buna göre;

- MnO_2 nanoparçacıkları rod geometride elde edilmiştir.

- Yüzeyleri polimer kaplı MnO_2 örneklerinin tümünün kolloidal kararlılıkları saf hallerine göre artmıştır. Örnekler kendi aralarında kıyaslandığında en yüksek kolloidal kararlılığı sergileyen polimer grubunun poliakrilik asit olduğu tespit edilmiştir.

- Polietilenimin kaplı Mn_3O_4 ve Mn_2O_3 örneklerine kıyasla PEI kaplı MnO_2 nanoparçacıklarının zeta potansiyeli değerleri daha yüksektir.

- 2K ve 4K kaplama oranlarındaki MnO_2 örneklerinin mıknatıslanma şiddetlerinde artış ile birlikte poliakrilik asit kaplı MnO_2 örneklerinin tümü paramanyetik davranış sergilemiştir. Dekstran ile modifiye edilen MnO_2 nanoparçacıklarında ise $\pm 1\text{kOe}$ aralığında paramanyetiklikten ferromanyetikliğe geçiş görülmüştür. $\text{MnO}_2@\text{PEI}2\text{K}$ örneğinin $\pm 1\text{kOe}$ aralığında histerisiz göstermesi dışında PEI kaplı örneklerin tümü paramanyetik özellik göstermiştir. MnO_2 nanoparçacıklarının manyetizasyon özelliklerinin değişkenlik göstermesinin nedeni yapıda bulunan farklı mangan dioksit fazlarından kaynaklanmaktadır.

Mn_2O_3 saf yapısını elde edebilmek için farklı deneysel prosedürlere sahip çalışmalar yapılmıştır. Ara oksidasyon basamağına sahip mangan (III) oksit yapısı düşük sıcaklıklarda hidrotermal yöntem ile sentezlenememiştir. Öncelikle MnCO_3 yapısı elde edilmiş ve 550°C 'de kalsine edilerek saf biksibit fazı elde edilebilmiştir.

- Mn_2O_3 nanoparçacıkları küresel geometride elde edilmiştir.

- Poliakrilik asit kaplı Mn_2O_3 örneklerinin PAA kaplı MnO_2 ve Mn_3O_4 örneklerine göre daha yüksek zeta potansiyeli sergilediği kaydedilmiştir.

- $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PEI}2\text{K}$ örneğinin 0.2 kOe manyetik alan altında ferromanyetik davranış göstermesinin dışında polimer kaplı Mn_2O_3 örneklerinin hepsi paramanyetik davranış sergilemiştir.

Farklı kaplama oranlarına sahip örnekler arasından en iyi dispersiyona sahip $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{PAA}4\text{K}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{DEX}1.5\text{K}$, $\text{MnO}_2@\text{PAA}4\text{K}$, $\text{MnO}_2@\text{DEX}2\text{K}$, $\text{MnO}_2@\text{DEX}2\text{K}$, $\text{MnO}_2@\text{PEI}6\text{K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA}4\text{K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX}6\text{K}$ parçacıkların TEM görüntüleri ve bu parçacıklar arasından seçilen 3 örneğin MPG ve MRG'de sinyalleri alınmıştır. Bu sonuçlara göre;

- Saf yapıların polimerler ile kaplanması sonucu parçacık boyutlarında artış gözlenmiştir. Dekstran kaplaması sonucu boyut artışının en düşük olduğu örnek $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX}6\text{K}$ olarak belirlenmiştir.

- Mn_2O_3 örneklerinden en iyi kolloidal kararlılığa sahip $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA}4\text{K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX}6\text{K}$ örneklerinin r_1 değerlerinin çok düşük olması MRG'de kontrast ajan olarak kullanılamayacağını göstermiştir. $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PEI}2\text{K}$ örneği 0.17 r_1 gevşeme değeri ile en iyi sonucu göstermiştir. ICP sonuçlarında da en yüksek mangan miktarına sahip örneğin $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PEI}2\text{K}$ olduğu görülmüştür. Örneğe ait r_1 gevşeme değerinin artırılması için parçacıkların asidik ortamda dağıtılması ile görüntüleme sistemlerinde etkinliğinin arttırılabileceği sonucuna varılmıştır.

- $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PEI}2\text{K}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{PAA}4\text{K}$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{DEX}6\text{K}$ örneklerinin MPS sonuçlarından sinyal alınamamıştır. Parçacıklar düşük manyetik alanda mıknatıslanma göstermemiş ve doyum manyetizasyonuna ulaşamamıştır. Sentezlenen parçacıkların MPG tekniğinde kullanıma uygun olmadığı görülmüştür.



6. KAYNAKLAR

- Abbasi, A. Z., Prasad, P., Cai, P., He, C., Foltz, W. D., Amini, M. A., Wu, X. Y. et. al. 2015. Manganese oxide and docetaxel co-loaded fluorescent polymer nanoparticles for dual modal imaging and chemotherapy of breast cancer. *Journal of Controlled Release*, 209, 186–196.
- Abouzaid O., El Shawi E. O., Mansour N. A. and Hanafy A.M. 2017. Synthesis and Characterization Of Dextran Coated Magnetite Nanoparticles Loaded With Curcumin And In Vitro Cytotoxicity Study In MCF-7 Cancer Cells. *Benha Veterinary Medical Journal*, 33(2) :365-374.
- Abu-Dief, A. and Abdel- Mawgoud, A. 2018. Functionalization of Magnetic Nanoparticles for Drug Delivery. *SF Journal of Nanochemistry and Nanotechnology*, 1(1): 1005.
- Aghazadeh M., Asadi M., Maragheh M.G., Ganjali M.R., Norouzi P. and Faridbod F. 2016. Facile preparation of MnO₂ nanorods and evaluation of their supercapacitive characteristics. *Applied Surface Science*, 364: 726–731.
- Ali, A., Zafar, H., Zia, M., Ul Haq, I., Phull, A. R., Ali, J.S. and Hussain, A. 2016. Synthesis, characterization, applications and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, Science and Applications*, 9: 49-67.
- An, K., Park, M., Yu, J. H., Na, H. B., Lee, N., Park, J., Choi, S., Song, I., Moon, W. and Hyeon, T. 2012. Synthesis of uniformly sized manganese oxide nanocrystals with various sizes and shapes and characterization of their T1 magnetic resonance relaxivity. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (12), 2148–2155.
- Anonymous 1: micromod partikeltechnologie GmbH- modüler design particles. <https://www.micromod.de/> [Sınırsız]
- Anonymous 2: Supplemental Modules (Material Science) file. <https://eng.libretexts.org/> [Son erişim tarihi: 05.06.2019].
- Anonymous 3: mindat.org. <https://www.mindat.org/min-1832.html>. [Sınırsız]
- Arslan, M. 2012. Manyetik β - Siklodekstrin Nanopartiküllerinin Sentezi ve Bazı Kiral Karboksilik Asitlere Karşı Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Konya, 100 s.
- Awad, M., Roumié, R. and Marhaba, M. 2015. Structural, Optical and Room Temperature Magnetic Study of Mn₂O₃ Nanoparticles. *Materials Sciences and Applications*, 6: 850–859.
- B'arcena, C., Sra, A.K., and Gao, J. 2009. Nanoscale Magnetic Materials and Applications. *Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine*, pp. 591-626.
- Baek, M. J., Park, J.Y., Xu, W., Kattel, K., Kim, H.G., Lee, E.J., Patel, A.K., Lee, J.J., Chang, Y., Kim, T.J., Bae, J.E., Chae, K.S., Lee, G.H. 2010. Water-soluble MnO nanocolloid for a molecular T1 MR imaging: A facile one-pot synthesis, in vivo T1 MR images, and account for relaxivities. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2: 2949–2955.

- Bayrak, A. 2012. Manyetik Nano Parçacıkların (MNP) Kontrollü Sentezi Ve Yüzey Modifikasyonu İle Polimerleşme Tepkimelerinde Kullanılmaları. İnönü Üniversitesi, Malatya, 117 s.
- Belanova, A.A., Gavalas, N., Makarenko, Y.M., Belousova, M.M., Soldatov, A.V. and Zolotukhin, P.V. 2018. Physicochemical Properties of Magnetic Nanoparticles: Implications for Biomedical Applications in Vitro and in Vivo. *Oncology Research and Treatment*, 41: 139-143.
- Benz, M. 2012. Superparamagnetism : Theory and Applications. *Discussion of Two Papers on Magnetic Nanoparticles*. 27p.
- Beyer, J., Mamakhel, A., Søndergaard-Pedersen, F., Yu, J., & Iversen, B. B. 2020. Continuous flow hydrothermal synthesis of phase pure rutile TiO₂ nanoparticles with a rod-like morphology. *Nanoscale*, 12(4), 2695–2702.
- Bhattacharjee, S. 2016. DLS and zeta potential – What they are and what they are not?, *Journal of Controlled Release*, 235, 337-351.
- Buzug, T. M., Bringout, G., Erbe, M., Gräfe, K., Graeser, M., Grüttner, M., Halkola, A., Sattel, T.F., Tenner, W., Wojtczyk, H., Haegele, J., Vogt, F.M., Barkhausen, J. and Lüdtkke-Buzug, K. 2012. Magnetic Particle Imaging: Introduction to imaging and hardware realization. *Zeitschrift Fur Medizinische Physik*, 22(4), 323–334.
- Cai, X., Zhu, Q., Zeng, Y., Zeng, Q., Chen, X., & Zhan, Y. 2019. Manganese oxide nanoparticles as mri contrast agents in tumor multimodal imaging and therapy. *International Journal of Nanomedicine*. Dove Medical Press Ltd. 14, 8321–8344.
- Canfarotta, F. and Piletsky, S.A. 2014. Engineered magnetic nanoparticles for biomedical applications. *Advanced Healthcare Materials*, 3 (2): 160-175.
- Cardarelli, F. 2008. Materials Handbook: A Concise Desktop Reference. *Springer*, London, New York, 1364 p.
- Cardoso, V.F., Francesko, A., Ribeiro, C., Bañobre-López, M., Martins, P., Lanceros-Mendez, S. 2018. Advances in Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications. *Advanced Healthcare Materials*, 7(5): 1700845.
- Chen, Y., Ye, D., Wu, M., Chen, H., Zhang, L., Shi, J., & Wang, L. 2014. Break-up of two-dimensional MnO₂ nanosheets promotes ultrasensitive pH-triggered theranostics of cancer. *Advanced Materials*, 26(41), 7019–7026.
- Chen, Y., Yin, Q., Ji, X., Zhang, S., Chen, H., Zheng, Y., Sun, Y., Qu, H., Wang, Z., Li, Y., Wang, X., Zhang, K., Zhang, L. And Shi, J. 2012. Manganese oxide-based multifunctionalized mesoporous silica nanoparticles for pH-responsive MRI, ultrasonography and circumvention of MDR in cancer cells. *Biomaterials*, 33(29), 7126–7137.
- Chen, Y.; Xu, P.; Shu, Z.; Wu, M.; Wang, L.; Zhang, S.; Zheng, Y.; Chen, H.; Wang, J.; Li, Y.; Shi, J. 2014. Multifunctional Graphene Oxide-based Triple Stimuli-Responsive Nanotheranostics. *Advanced Functional Materials*, 24 (28), 4386-4396.
- Cockayne, E., Levin, I., Wu, H., & Llobet, A. 2013. Magnetic structure of bixbyite α -Mn₂O₃: A combined DFT+U and neutron diffraction study. *Physical Review B* -

- Condensed Matter and Materials Physics*, 87(18).
- Creech, T. 2015. Magnetic Materials and Properties. *Engineering Electromagnetics*. 427-513 p.
- Crerar, D. and Barnes, H. 1973. Deposition of deep-sea manganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 88 (2); 79-800.
- Das, D., Baruah, R. and Goyal, A. 2014. A food additive with prebiotic properties of an α -D-glucan from *Lactobacillus plantarum* DM5. *International Journal of Biological Macromolecules*, 69: 20-26.
- De Alencar Muniz Gonzaga, V., Chrisostomo, B. A., Poli, A. L., & Schmitt, C. C. 2018. Preparation, characterization and photostability of nanocomposite films based on poly(acrylic acid) and montmorillonite. *Materials Research*, 21(4).
- Dias, A.M.G.C., Hussain, A., Marcos, A.S. and Roque, A.C.A. 2011. A biotechnological perspective on the application of iron oxide magnetic colloids modified with polysaccharides. *Biotechnology Advances*, 29(1): 142-155.
- Ding, B., Zheng, P., Ma, P., and Lin, J. 2020. Manganese Oxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Theranostic Applications. *Advanced Materials*. Wiley-VCH Verlag, 1905823, 1–35.
- Dong, L., Li, K., Wen, D., Lu, Y., Du, K., Zhang, M., Gao, X., Feng, J., Zhang, H. 2019. A highly active (102) surface-induced rapid degradation of a CuS nanotheranostic platform for in situ T1-weighted magnetic resonance imaging-guided synergistic therapy. *Nanoscale*. 11, 12853–12857.
- Dubal D.P., Dhawale D.S., Salunkhe R.R., Pawar S.M. and Lokhande C.D. 2010. A novel chemical synthesis and characterization of Mn_3O_4 thin films for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 256: 4411–4416.
- Dubal, D. P., Dhawale, D. S., Salunkhe, R. R., & Lokhande, C. D. (2010). Conversion of Chemically Prepared Interlocked Cubelike Mn_3O_4 to Birnessite MnO_2 Using Electrochemical Cycling. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(7), A812.
- Efe, V. G. 2014. Yerli Psilomelan Cevherinden Mangan Fosfat Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 103 s.
- Estelrich, J., Sanchez-Martin, M.J. and Busquets, M.A. 2015. Nanoparticle in Magnetic Resonance Imaging: From Simple to Dual Contrast Agents. *International Journal of Nanomedicine*, 10: 1727-1741.
- Ette P. M., Selvakumar K., Kumar S.M.S. and Ramesha K. 2018. Silica template assisted synthesis of ordered mesoporous β - MnO_2 nanostructures and their performance evaluation as negative electrode in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 292: 532-539.
- Fahmy A., Eisa W.H., Yosef M. and Hassan A. 2016. Ultra-Thin Films of Poly(acrylic acid)/Silver Nanocomposite Coatings for Antimicrobial Applications. *Hindawi Journal of Spectroscopy*, 5: 1-11.
- Ferguson, R. M., Khandhar, A. P., Jonasson, C., Blomgren, J., Johansson, C., & Krishnan. 2013. Size-dependent relaxation properties of monodisperse magnetite

- nanoparticles measured over seven decades of frequency by AC susceptometry. *IEEE Transactions on Magnetism*, 49(7), 3441–3444.
- French, A.C., Thompson, A.L., Davis, B.G. 2009. High-Purity Discrete PEG-Oligomer Crystals Allow Structural Insight. *Angewandte Chemie*, 48, 1248–1252.
- Getzlaff, M. 2008. Fundamentals of Magnetism. *Springer*, Verlag Berlin Heidelberg, 384 p.
- Ghimici, L. and Nichifor, M. 2018. Dextran derivatives application as flocculants. *Carbohydrate Polymers*, 190: 162-174.
- Gilad, A.A., Walczak, P., McMahon, M.T., Na, H.B., Lee, J. H ., An, K., Hyeon, T., Van Zijl, P.C.M. and Bulte, J.W.M. 2008. MR Tracking of Transplanted Cells with “Positive Contrast” Using Manganese Oxide Nanoparticles. *Magnetic Resonance in Medicine*, 60: 1-7.
- Giri, J., Guha Thakurta, S., Bellare, J., Kumar Nigam, A., & Bahadur, D. 2005. Preparation and characterization of phospholipid stabilized uniform sized magnetite nanoparticles. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 293, 62–68.
- Gonçalves, P.R.G., Abreu, H. A.D. and Duarte, H. A. 2018. Surfaces , Interfaces , Porous Materials , and Catalysis Stability , Structural and Electronic Properties of Hausmannite (MnO) Surfaces and Their Interaction with Water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 36, 20841-20849.
- Gong, J., Li, S., Zhang, D., Zhang, X., Liu, C. and Tong, Z. 2010. High quality self assembly magnetite (Fe₃O₄) chain-like core-shell nanowires with luminescence synthesized by a facile one-pot hydrothermal process. *Chemical Communications*, 46: 3514-3516.
- Gopalakrishnan, I.K., Bagkar, N., Ganguly, R., Kulshreshtha S.K. 2005. Synthesis of superparamagnetic Mn₃O₄ nanocrystallites by ultrasonic irradiation. *Journal of Crystal Growth*. 280, 436–441.
- Greenwood, N. N. and Earshaw, A. 1985. Chemistry of the Elements. *Journal of Chemical Education*, 62(4), A133.
- Gubin, S. P. Magnetic Nanoparticles. 2009. *Wiley-VCH*. 466 p.
- Gupta, A.K. and Gupta, M. 2005. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26 (18): 3995-4021.
- Gupta, K.M. and Gupta, N. 2015. Magnetic Materials: Properties and Behaviour. *Advanced Electrical and Electronics Materials: Processes and Applications*. 379–421.
- Hasırcı, C. 2019. Çinko Ferrit Nanoparçacıkların Özelliklerine Sentez Sıcaklığı Ve Süresinin Etkisinin İncelenmesi, Balıkesir Üniversitesi, 69 s.
- Hauser, A.K., Mathias, R., Anderson, K.W. and Zach Hilt, J. 2015. The effects of synthesis method on the physical and chemical properties of dextran coated iron oxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 160: 177-186.

- Hsu, B. Y. W., Kirby, G., Tan, A., Seifalian, A. M., Li, X., & Wang, J. 2016. Relaxivity and toxicological properties of manganese oxide nanoparticles for MRI applications. *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry. 6, 45462–45474.
- Huang, C. C., Khu, N. H., & Yeh, C. S. (2010). The characteristics of sub 10 nm manganese oxide T1 contrast agents of different nanostructured morphologies. *Biomaterials*, 31(14), 4073–4078.
- Im, G.H., Kim, S.M., Lee, D.G., Lee, W.J., Lee, J.H., Lee, I.N. 2013. Fe₃O₄/MnO hybrid nanocrystals as a dual contrast agent for both T1- and T2-weighted liver MRI. *Biometarials*, 34, 2069-2076.
- Indira, T.K. and Lakshmi, P.K. 2010. Magnetic nanoparticles-A review. *Internatinal Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology*. 3: 1035-1042.
- Issa, B., Obaidat, I. M., Albiss, B. A., Haik, Y. 2013. Magnetic Nanoparticles : Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications. *International Journal of Molecular Science*. 14, 21266–21305.
- Javed, Q., Ping, W.F., Rafique, M.Y. & Toufiq, A. and Iqbal, M.Z. 2012. Canted antiferromagnetic and optical properties of nanostructures of Mn₂O₃ prepared by hydrothermal synthesis. *Chinese Physics B*, 21: 1-7.
- Johnson, C. S. (2007). Development and utility of manganese oxides as cathodes in lithium batteries. *J. Power Sources*, 165, 559–565.
- Julien, C. M., and Mauger, A. 2017. Nanostructured MnO₂ as electrode materials for energy storage. *Nanomaterials*, 7(11): 396.
- Kanakia, S., Toussaint, J. D., Mullick Chowdhury, S., Lalwani, G., Tembulkar, T., Button, T., Sitharaman, B. 2013. Physicochemical characterization of a novel graphene-based magnetic resonance imaging contrast agent. *International Journal of Nanomedicine*, 8, 2821–2833.
- Khoobi, M., Motevalizadeh, S.F., Asadgol, Z., Forootanfar, H., Shafiee, A. and Faramarzi, M.A. 2015. Polyethyleneimine-modified superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles for lipase immobilization: Characterization and application. *Materials Chemistry and Physics*, 149-150: 77-86.
- Kim, M. H., Son, H. Y., Kim, G. Y., Park, K., Huh, Y. M., & Haam, S. (2016). Redoxable heteronanocrystals functioning magnetic relaxation switch for activatable T1 and T2 dual-mode magnetic resonance imaging. *Biomaterials*, 101, 121–130.
- Kim, S. H., Choi, B. J., Lee, G. H. & Kim, B. 2005. Ferrimagnetism in γ -Manganese Sesquioxide (γ -Mn₂O₃) Nanoparticles. *Journal of the Korean Physical Society*, 46(4), 941–944.
- Kim, T., Momin, E., Choi, J., Yuan, K., Zaidi, H., Kim, J., Park, M., Lee, N., McMahon, M., Quinones-Hinojosa, A., Bulte, J., Hyeon, T. and Gilad, A. A. 2011. Mesoporous silica-coated hollow manganese oxide nanoparticles as positive T 1 contrast agents for labeling and MRI tracking of adipose-derived mesenchymal stem cells. *Journal of the American Chemical Society*, 133(9), 2955–2961.
- Kothari, D., Das, D., Patel, S. and Goyal, A. 2015. Dextran and food application. In

Polysaccharides: *Bioactivity and Biotechnology*, 735-752.

- Lei, M., Fu, C., Cheng, X., Fu, B., Wu, N., Zhang, Q., Fu, A., Cheng, J., Gao, J., and Zhao, Z. 2017. Activated Surface Charge-Reversal Manganese Oxide Nanocubes with High Surface-to-Volume Ratio for Accurate Magnetic Resonance Tumor Imaging. *Advanced Functional Materials*, 27(30).
- Li, B., Gu, Z., Kurniawan, N., Chen, W., & Xu, Z. P. 2017. Manganese-Based Layered Double Hydroxide Nanoparticles as a T1-MRI Contrast Agent with Ultrasensitive pH Response and High Relaxivity. *Advanced Materials*, 29(29).
- Li, X., Liu, D., Song, S., Wang, X., Gea, X. and Zhang, H. 2011. Rhombic dodecahedral Fe_3O_4 : ionic liquid-modulated and microwave assisted synthesis and their magnetic properties. *CrystEngComm*, 13: 6017-6020.
- Linh, P.H., Phuc, N.X., Hong, L.V., Uyen, L.L., Chien, N.V., Nam, P.H., Quy, N.T., Nhung, H.T.M., Phong, P.T. and Lee, I.J. 2018. Dextran coated magnetite high susceptibility nanoparticles for hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 460: 128-136.
- Liu, R., Duay, J., and Lee, S. B. 2010. Redox exchange induced MnO_2 nanoparticle enrichment in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires for electrochemical energy storage. *ACS Nano*, 4(7), 4299–4307.
- Liu, X., Chen, C., Zhao, Y., & Jia, B. 2013. A review on the synthesis of manganese oxide nanomaterials and their applications on lithium-ion batteries. *Journal of Nanomaterials*, 47, 22, 7.
- Mamani, J.B., Costa-Filho, A.J., Cornejo, D.R., Vieira, E.D. and Gamarra, L.F. 2013. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles coated with lauric acid. *Materials Characterization*, 81: 28-36.
- Miao Z., Shu X. and Ramella D. 2017. Synthesis of a Fe_3O_4 @P4VP@metal–organic framework core–shell structure and studies of its aerobic oxidation reactivity. *RSC Advances*, 7: 2773–2779.
- Moharram, M. A., & Allam, M. A. (2007). Study of the interaction of poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-poly acrylamide) complex with bone powders and hydroxyapatite by using TGA and DSC. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(6), 3220–3227.
- Mourdikoudis, S., Pallares, R. M., and Thanh, N. T. K. 2018. Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale. RSC*, 10, 12871–12934.
- Na, H. B., Lee, J. H., An, K., Park, Y. I., Park, M., Lee, I. S., et al. 2007. Development of a T1 contrast agent for magnetic resonance imaging using MnO nanoparticles. *Angewandte Chemie - International Edition*, 46(28), 5397–5401.
- Nalle, F. C., Wahid, R., Wulandari, I. O., & Sabarudin, A. 2019. Synthesis and characterization of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles using oleic acid as stabilizing agent. *Rasayan Journal of Chemistry*, 12(1), 14–21.
- Nawaz, F., Cao, H., Xie, Y., Xiao, J., Chen, Y., Ghazi, Z.A. 2017. Selection of active phase of MnO_2 for catalytic ozonation of 4-nitrophenol. *Chemosphere*, 168, 1457-1466.

- Neves, H. R., Bini, R. A., Barbosa, J. H. O., Salmon, C. E. G. and Varanda, L. C. 2016. Dextran-Coated Antiferromagnetic MnO Nanoparticles for a T1-MRI Contrast Agent with High Colloidal Stability. *Particle and Particle Systems Characterization*, 33(3): 167-176.
- Olabi, A. G., and Grunwald, A. 2008. Design and application of magnetostrictive materials. *Materials and Design*, 29(2), 469–483.
- Pan, D., Caruthers, S.D., Senpan, A., Schmieder, A.H., Wickline, S.A. and Lanza G.M. 2011. Revisiting an old friend: manganese-based MRI contrast agents. *Wiley Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 3(2): 162–173.
- Panagiotopoulos, N., Duschka, R. L., Ahlborg, M., Bringout, G., Debbeler, C., Graeser, M., Kaethner, C., Lüdtke-Buzug, K., Medimagh, H., Stelzner, J., Buzug, T., Barkhausen, J., Vogt, F. and Haegele, J. 2015. Magnetic particle imaging: Current developments and future directions. *International Journal of Nanomedicine*, 10, 3097–3114.
- Park, M., Lee, N., Choi, S. H., An, K., Yu, S. H., Kim, J., Kwon, S., Kim, D., Kim, H., Baek, S., Ahn, T., Park, O., Son, J., Sung, Y., Kim, Y., Wang, Z., Pinna, N. and Hyeon, T. 2011. Large-scale synthesis of ultrathin manganese oxide nanoplates and their applications to T1 MRI contrast agents. *Chemistry of Materials*, 23(14), 3318–3324.
- Peng, Y. K., Lai, C. W., Liu, C. L., Chen, H. C., Hsiao, Y. H., Liu, W. L., Chou, P. T. 2011. A new and facile method to prepare uniform hollow MnO/functionalized mSiO₂ core/shell nanocomposites. *ACS Nano*, 5(5), 4177–4187.
- Peng, Y. K., Tsang, S. C. E., & Chou, P. T. 2015. Chemical design of nanoprobe for T1-weighted magnetic resonance imaging. *Materials Today. Elsevier B.V.* 19(6): 336-348.
- Peng, Y.-K., Lai, C.-W., Hsiao, Y.-H., Tang, K.-C., & Chou, P.-T. 2011. Multifunctional Mesoporous Silica-Coated Hollow Manganese Oxide Nanoparticles for Targeted Optical Imaging, T1 Magnetic Resonance Imaging and Photodynamic Therapy. *Materials Express*, 1(2), 136–143.
- Post, J.E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, colloquium paper. 96, 3447–3454.
- Ren, S., Yang, J., Ma, L., Li, X., Wu, W., Liu, C., Miao, L. 2018. Ternary-Responsive Drug Delivery with Activatable Dual Mode Contrast-Enhanced in Vivo Imaging. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(38), 31947–31958.
- Ristig, S., Cibura, N., & Strunk, J. 2015. Manganese Oxides in Heterogeneous (Photo) Catalysis: Possibilities and Challenges. *Green*, 5(1-6).
- Sanchez, L.M., Martin, D.A., Alvarez, V.A. and Gonzalez, J.S. 2018. Polyacrylic acid-coated iron oxide magnetic nanoparticles: The polymer molecular weight influence. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 543: 28-37.
- Sandeep, Kumar, V. 2013. Magnetic nanoparticles-based biomedical and bioanalytical applications. *Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*, 4: 1-2.

- Sarıtaş, E.Ü., Goodwill, P.W., Croft, L.R., Konkle, J.J., Lu, K., Zheng, B. and Conolly, S.M. 2013. Magnetic Particle Imaging (MPI) for NMR and MRI Researchers. *Journal of Magnetic Resonance*, 229: 116-126.
- Sarkar S., Hazra C., Chatti M., Sudarsan V. and Mahalingam V. 2012. Enhanced quantum efficiency for Dy^{3+} Emissions in water dispersible PbF_2 nanocrystals. *RSC Advances*, 2: 8269–8272.
- Sayre, E.V. and Smith, R.W. 1961. Compositional Categories of Ancient Glass. *Science*, 133 (3467): 1824-6.
- Schladt, T.D., Koll, K., Prüfer, S., Bauer, H., Natalio, F., Dumele, O., Raidoo, R., Weber, S., Wolfrum, U, Schreiber, L.M., Radsak, M.P., Schildb, H. and Tremel, W. 2012. Multifunctional superparamagnetic MnO@SiO_2 core/shell nanoparticles and their application for optical and magnetic resonance imaging. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 9253-9262.
- Seo, W.S., Jo, H.H., Lee, K., Kim. B., Oh, S. J., Park, J.T. 2004. Size-Dependent Magnetic Properties of Colloidal Mn_3O_4 and MnO Nanoparticles. *Angewandte Chemie*. 43, 1115 –1117.
- Sevim, E. 2013. Hidrometalurjik Yöntemlerle Manganez Üretiminde Liç Çözeltilerinin Artırımı İçin Kullanılan Proseslerin Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 133 s.
- Shapiro, E.M. and Koretsky, A.P. 2008. Convertible Manganese Contrast for Molecular and Cellular MRI. *Magnetic Resonance in Medicine*, 60: 265-269.
- Shin, J., Anisur, R. M., Ko, M. K., Im, G. H., Lee, J. H., & Lee, I. S. 2009. Hollow manganese oxide nanoparticles as multifunctional agents for magnetic resonance imaging and drug delivery. *Angewandte Chemie - International Edition*, 48(2), 321–324.
- Solomon, W. 2013. The Effects of Particle Agglomeration in Magnetic Particle Imaging. Department of Physics Case Western Reserve University. Cleveland Ohio, 24 p.
- Srinivasan, G., & Seehra, M. S. 1983. Magnetic properties of Mn_3O_4 and a solution of the canted-spin problem. *Physical Review B*, 28(1), 1–7.
- Storey, P. 2006. Magnetic Resonance Imaging: Methods and Biologic Applications, Introduction to Magnetic Resonance Imaging and Spectroscopy. *Humana Press*, 465 p.
- Sun, C., Lee, J.S.H. and Zhang, M. 2008. Magnetic Nanoparticles in MR Imaging and Drug Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60: 1252-1265.
- Tai, Z., Yang, J., Qi, Y., Yan, X., & Xue, Q. (2013). Synthesis of a graphene oxide-polyacrylic acid nanocomposite hydrogel and its swelling and electroresponsive properties. *RSC Advances*, 3(31), 12751–12757.
- Torres-Gómez, N., Nava, O., Argueta-Figueroa, L., García-Contreras, R., Baeza-Barrera, A., & Vilchis-Nestor, A. R. 2019. Shape tuning of magnetite nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis: Effect of temperature. *Journal of Nanomaterials*. 15, 7921273.

- Winger, M., Vriesb, A.H., Gunsteren, W.F. 2009. Force-field dependence of the conformational properties of α,ω -dimethoxypolyethylene glycol. *Molecular Physics*, 107 (13): 1313–1321.
- Wu, L., Xie, J., Li, T., Mai, Z., Wang, L., Wang, X., and Chen, T. 2017. Gene delivery ability of polyethylenimine and polyethylene glycol dual-functionalized nanographene oxide in 11 different cell lines. *Royal Society Open Science*, 4 (10): 1-12.
- Wu, W., He, Q. and Jiang, C. 2008. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Research Letters*, 3(11): 397-415.
- Xie, Q., Xinyong, G., Xianjin, C. and Yayu, W. 2013. PEI/DNA formation affects transient gene expression in suspension Chinese hamster ovary cells via a one-step transfection process. *Cytotechnology*, 65 (2): 263-271.
- Xing, R., Zhang, F., Xie, J., Aronova, M., Zhang, G., Guo, N., Huang, X., Sun, X., Liu, G., Bryant, L., Bhirde, A., Liang, A., Hou, Y., Leapman, R., Sun, S and Chen, X. 2011. Polyaspartic acid coated manganese oxide nanoparticles for efficient liver MRI. *Nanoscale*, 3(12), 4943–4945.
- Xu, W., Kattel, K., Park, J.Y., Chang, Y., Kim, T.J. and Lee, G.H. 2012. Paramagnetic Nanoparticle T1 and T2 MRI Contrast Agents. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14: 12687-12700.
- Xu, Y., Zhuang, L., Lin, H., Shen, H. and Li, J.W. 2013. Preparation and characterization of polyacrylic acid coated magnetite nanoparticles functionalized with amino acids. *Thin Solid Films*, 544: 368-373.
- Yahia, H.B., Shikano, M., Kobayashi, H., Avdeev, M., Liuc, L., Lingc Yahia, C.D. 2013. Synthesis and characterization of the crystal structure and magnetic properties of the hydroxyfluoride $\text{MnF}_{2-x}(\text{OH})_x$ ($x \sim 0.8$). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 13061–13069.
- Yang, H., Zhuang, Y., Hu, H., Du, X., Zhang, C., Shi, X., Wu, H. and Yang, S. 2010. Silica-coated manganese oxide nanoparticles as a platform for targeted magnetic resonance and fluorescence imaging of cancer cells. *Advanced Functional Materials*, 20(11), 1733–1741.
- Zhan, Y., Shi, S., Ehlerding, E., Graves, S., Goel, S., Engle, J., Liang, J., Tian, J. and Cai, W. 2017. Radiolabeled, Antibody-Conjugated Manganese Oxide Nanoparticles for Tumor Vasculature Targeted Positron Emission Tomography and Magnetic Resonance Imaging. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 9: 38304-38312.
- Zhang Z., Ma X., Wang D., Song C. and Wang Y. 2012. Development of Silica-Gel-Supported Polyethylenimine Sorbents for CO_2 Capture from Flue Gas. *AIChE Journal*, 58:8.
- Zhang, M., Xing, L., Ke, H., He, Y. J., Cui, P. F., Zhu, Y., Jiang, G., Qiao, J., Lu, N., Chen, H. and Jiang, H. L. 2017. MnO_2 -Based Nanoplatfrom Serves as Drug Vehicle and MRI Contrast Agent for Cancer Theranostics. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(13), 11337–11344.

- Zhao Y., Li C., Shi Z. and Feng Z. 2011. One-step synthesis of highly water-dispersible Mn_3O_4 nanocrystals. *Dalton Transaction*, 40: 583–588.
- Zhao, J. G., Yin, J. Z., & Yang, S. G. 2012. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of α - MnO_2 nanowires. *Materials Research Bulletin*, 47(3), 896–900.
- Zhou S., Li Y., Cui F., Jia M., Yang X., Wang Y., Xie L., Zhang Q. and Hou Z. 2014. Development of Multifunctional Folate-Poly (ethylene glycol)-Chitosan-Coated Fe_3O_4 Nanoparticles for Biomedical Applications. *Macromolecular Research*, 22: 58-56.
- Zhou, C., Wang, J., Liu, X., Chen, F., Di, Y., Gao, S., and Shi, Q. (2018). Magnetic and thermodynamic properties of α , β , γ and δ - MnO_2 . *New Journal of Chemistry*, 42(11), 8400–8407.
- Zhu J., Li H., Xioung Z., Shen M., Conti P.S., Shi X. and Chen K. 2018. Polyethyleneimine-Coated Manganese Oxide Nanoparticles for Targeted Tumor PET/MR Imaging. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 10 (41): 34954-34964.
- Zhu, S., Huo, W., Liu, X., Zhang, Y. (2019). Birnessite based nanostructures for supercapacitors: challenges, strategies and prospects. *Nanoscale Advances*, 2, 37-54.
- Zhu, W., Dong, Z., Fu, T., Jingjing, L., Qian, C., Yonggang, L., Ran, Z., Ligeng, X. and Zhuang, L. 2016. Modulation of Hypoxia in Solid Tumor Microenvironment with MnO_2 Nanoparticles to Enhance Photodynamic Therapy. *Advanced Functional Materials*, 26: 5490-5498.

ÖZGEÇMİŞ

MERVE TUNÇ

mervetunc@outlook.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2017-2020	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Antalya
Lisans 2011-2016	Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Samsun

ESERLER

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

- 1-) Tunc M. (2019). Manganese- Dioxide (MnO_2) nanorods: Synthesis, Characterization and Electrical Behaviour. 4th International Porous Powder Materials Symposium and Exhibition.
- 2-) Tunc M. (2019). MnO_2 , Mn_3O_4 and Mn_2O_3 Nanoparticles in Biomedical Applications. 15th Nanoscience and Nanotechnology Conference.
- 3-) Tunc M. (2020). Akrilat Esaslı Silan ile Modifiye Edilmiş Partikül Yüzeylerinin İncelenmesi ve Mevcut Ticari Ürünler ile Eğme Davranışlarının Karşılaştırılması. 32. Online Ulusal Kimya Kongresi.