

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GRAFEN KUANTUM NOKTA İÇEREN NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ
ve KARAKTERİZASYONU**

Ceren GÖKALP

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2019**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Ceren GÖKALP tarafından hazırlanan "**Grafen Kuantum Nokta İçeren Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu**" adlı tez çalışması 30/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Nuray YILDIZ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri:

Başkan : Prof. Dr. Nihal AYDOĞAN
Hacettepe Üniversitesi Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Nuray YILDIZ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Doç. Dr. Ayşe KARAKEÇİLİ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM

Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi sırasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları ise atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

30.09.2019



Ceren GÖKALP

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GRAFEN KUANTUM NOKTA İÇEREN NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Ceren GÖKALP

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

Tez çalışması kapsamında grafen kuantum noktalar aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımları ile sentezlenerek iki ve üç bileşenli kompozitleri elde edilmiştir. Grafen kuantum nokta (GKN), polipirol (PPy) ve Fe_3O_4 içeren kompozitlerinin (Fe_3O_4 -PPy, PPy@N-GKN ve Fe_3O_4 -PPy@N-GKN) floresans, fototermal, süperparamanyetik, ilaç yükleme ve salım özellikleri incelenmiştir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile GKN sentez ortamında kullanılan H_2O_2 (0.54-5.4 ml) ve NH_3 (0-0.54 ml) miktarının kuantum verimliliğine etkisi araştırılmış ve en yüksek kuantum verimliliği %9.7 olan yapının mavi renk ışına yaptığı gözlenmiştir. Aşağıdan yukarıya yaklaşım ile sitrik asit kullanılarak sentezlenen 2-5 nm boyutlarına sahip N-GKN yapılarının kuantum verimi ise %61.9 olarak belirlenmiş ve yapılar daha belirgin floresans emisyonu sergilemişlerdir. Yüksek kuantum verimine sahip N-GKN kullanılarak hazırlanan PPy@N-GKN ve Fe_3O_4 -PPy@N-GKN nanokompozitlerinin kuantum verimleri ise sırasıyla %3 ve %6.5 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, sentezlenen kompozitlerin de floresans özellik gösterdiğini ortaya koymuştur. Fototermal performansının belirlenmesi için farklı derişimlerdeki PPy@N-GKN ve Fe_3O_4 -PPy@N-GKN çözeltileri (0.05-0.2 mg/mL) farklı güç yoğunluklarında (1.5-2.5 W/cm²) 808 nm dalga boyundaki NIR lazer ışınlarıyla uyarılmış, 2.5 W/cm² güç yoğunluğu ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda 0.1 mg/ml derişimli PPy@N-GKN ve Fe_3O_4 -PPy@N-GKN çözeltilerinin sıcaklıkları sırasıyla 86.1°C ve 59°C'e ulaştığı saptanmıştır. İlaç yükleme ve salım çalışmaları ise usnik asit (UA) ve doksorubisin (DOX) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 10 gün sonunda DOX'a ait kümülatif salım miktarının pH 5.5 ve 7.4'de sırasıyla %33.75±0.24 ve %20.96±0.47, UA'ya ait kümülatif salım miktarının pH 5.5 ve 7.4'de sırasıyla % 18.75±0.002 ve % 23.95±0.017 olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar sentezlenen kompozitlerin floresans, fototermal ve süperparamanyetik özellik taşıdığını ve potansiyel bir ilaç salım sistemi olabileceğini göstermiştir.

Eylül 2019, 177 sayfa

Anahtar Kelimeler: Grafen, grafen kuantum nokta, nanokompozit, kemoterapi, ilaç yükleme, fototermal kemoterapi

ABSTRACT

Master D. Thesis

SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of NANOCOMPOSITES CONTAINING GRAPHENE QUANTUM DOTS

Ceren GÖKALP

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

Within the scope of thesis, graphene quantum dots were synthesized with bottom-up and top-down approaches to obtain their two- and three-component composites. Fluorescence, photothermal and superparamagnetic properties of Fe_3O_4 -PPy, PPy@N-GQDs and Fe_3O_4 -PPy@N-GQDs composites containing graphene quantum dot (GQD), polypyrrole (PPy) and Fe_3O_4 were investigated. The effect of the amount of H_2O_2 (0.54-5.4 ml) and NH_3 (0-0.54 ml) used in the GQDs synthesis medium on quantum yield was investigated with top-down approach and it was observed that the structure with the highest quantum efficiency of 9.7% has blue emission. The quantum yield of N-GQDs structure with 2-5 nm sizes synthesized using citric acid by bottom-up approach was determined as 61.9% and structures exhibited more pronounced fluorescence emission. The quantum yields of PPy@N-GQDs and Fe_3O_4 -PPy@N-GQDs nanocomposites prepared using high quantum yield N-GQDs were calculated as 3% and 6.5%, respectively. This result revealed that the synthesized composites also showed fluorescence property. For the determination of photothermal performance, PPy@N-GQDs and Fe_3O_4 -PPy@N-GQDs solutions with different concentrations (0.05-0.2 mg/mL) were stimulated with NIR laser beams of 808 nm wavelength at different power densities (1.5-2.5 W/cm²) and as a result of the studies carried out with a power density of 2.5 W/cm², it was found that the temperatures of PPy@N-GQDs and Fe_3O_4 -PPy@N-GQDs solutions with concentration of 0.1 mg/ml reached to 86.1°C and 59°C, respectively. Drug loading and release studies were performed using usnic acid (UA) and doxorubicin (DOX). After 10 days, the cumulative release amount of DOX was 33.75 ± 0.24 and $20.96 \pm 0.47\%$ at pH 5.5 and 7.4, respectively, and the cumulative release amount of UA at pH 5.5 and 7.4 was 18.75 ± 0.002 and $23.95 \pm 0.017\%$, respectively. The results showed that the synthesized composites had fluorescence, photothermal and superparamagnetic properties and could be a potential drug delivery system.

September 2019, 177 pages

Key Words: Graphene, graphene quantum dot, nanocomposite, chemotherapy, drug loading, photothermal chemotherapy

ÖN SÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren ve destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nuray YILDIZ'a (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), yardımlarını asla esirgemeyen ve elde ettiğim sonuçların yorumlanmasında her zaman yol gösterici fikirleriyle destek olan Sayın Araş. Gör. Zafer ÇIPLAK'a (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), ilaç yükleme ve salım çalışmalarında karşılaştığım sorunlarda fikirlerini paylaşarak sorunların çözümünde destek olan Araş. Gör. Dr. Ceren ATILA DİNÇER'e (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), pozitif duruşuyla analizlerim sırasında yardımlarını esirgemeyen Öğr. Üyesi Dr. Furkan SOYSAL'a (Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi) ve floresans özelliklerin belirlenebilmesi adına yapılan çalışmalarda laboratuvar ve cihazlarını kullanımına açarak maddi manevi destek olan Doç. Dr. Mehmet Gökhan ÇAĞLAYAN'a (Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü), çalışmalarım boyunca fikirleriyle ve yardımlarıyla yanımda olarak enerji veren en büyük destekçim can arkadaşım Bengü GETİREN'e, kardeş laboratuvarımızda çalışan can arkadaşım Özge TOPRAK'a, son olarak her sıkıntımı paylaştığımda yanımda olduklarını tüm benliğimle hissettiğim varlıkları güç kaynağım olan canım aileme en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez çalışması, TÜBİTAK "NIR duyarlı, grafen kuantum noktası (GKN) içeren nanokompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve fototermal kemoterapi etkinliklerinin incelenmesi" konulu proje tarafından desteklenmiştir (TÜBİTAK; Project No: 117M232).

Ceren GÖKALP
Ankara, Eylül 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ ve TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Grafen	3
2.2 Grafen Üretim Yöntemleri	6
2.3 Grafenin Özellikleri	7
2.3.1 Grafenin elektronik özellikleri	7
2.3.2 Grafenin mekanik özellikleri	7
2.3.3 Grafenin ısı özellikleri	8
2.3.4 Grafenin optik özellikleri	8
2.4 Grafen ve Türevleri	10
2.5 Kuantum Noktalar	12
2.5.1 Kuantum Noktaların Üretim Prosesleri	12
2.5.2 Kuantum Noktaların Özellikleri	14
2.6 Grafen Kuantum Noktalar	16
2.6.1 Grafen Kuantum Noktaların Üretim Prosesleri	17
2.6.2 Grafen Kuantum Noktaların Özellikleri	23
2.6.2.1 Yapısal özellikleri	24
2.6.2.2 Elektronik özellikleri	24
2.6.2.3 Optik özellikleri	27
2.7 Katkılı Grafen Kuantum Noktalar	31
2.8 Manyetik Nanopartiküller	32
2.8.1 Manyetik nanopartiküllerin sentez yöntemi	35
2.9 Polimer	36
2.9.1 İletken polimerler	37
2.10 Fototermal Etkinlik	44
2.11 Kanser Tedavisi	45
2.12 Kaynak Araştırması	46
3. MATERYAL ve YÖNTEM	54
3.1 Materyal	54
3.2 Yöntem	54
3.2.1 Grafit oksitten grafen oksit sentezi	54
3.2.2 Grafit oksitten GKN sentezi	55
3.2.3 N-GKN sentezi	55
3.2.4 Fe ₃ O ₄ sentezi	56
3.2.5 N-GKN/Fe ₃ O ₄ sentezi	56
3.2.6 PPy sentezi	56
3.2.7 Fe ₃ O ₄ -PPy sentezi	57
3.2.8 N-GKN/PPy sentezi	58

3.2.9 N-GKN/Fe ₃ O ₄ /PPy sentezi	59
3.3 Nanokompozitler Üzerine Doksorubisin (DOX) Yükleme ve Salım Çalışmaları	60
3.4 Nanokompozitler Üzerine Usnik Asit (UA) Yükleme ve Salım Çalışmaları	60
3.5 Karakterizasyon	61
3.6 Nanokompozitlerin Floresans Özelliklerinin Belirlenmesi	62
3.7 Nanokompozitlerin Fototermal Özelliklerinin Belirlenmesi	63
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	65
4.1 Grafit Oksitten Grafen Oksit Eldesi	65
4.2 GKN Sentezi	68
4.3 N-GKN Sentezi	82
4.4 Fe ₃ O ₄ Nanotaneciklerinin Sentezi	89
4.5 GKN-Fe ₃ O ₄ Nanokompozitlerinin Sentezi	94
4.6 N-GKN-Fe ₃ O ₄ Nanokompozitlerinin Sentezi	100
4.7 Polipirol Sentezi	106
4.8 Fe ₃ O ₄ -PPy Nanokompozitlerinin Sentezi	111
4.9 N-GKN-PPy Nanokompozitlerinin Sentezi	116
4.10 N-GKN-Fe ₃ O ₄ -PPy Nanokompozitlerinin Sentezi	125
4.11 N-GKN Temelli Nanoyapıların Fototermal Özellikleri	135
4.12 Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1-0.1) Nanokompoziti Üzerine DOX Yükleme ve Salım	148
4.13 Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1-0.1) Nanokompoziti Üzerine UA Yükleme ve Salım	151
5. SONUÇLAR	153
6. ÖNERİLER	156
KAYNAKLAR	157
EKLER	167
EK 1 Kuantum Veriminin Hesaplanması	168
EK 2 Çekirdek-kabuk yapılı kompozitlere ait kaplama oranı hesabı	169
EK 3 Fototermal Dönüşüm Veriminin Hesaplanması	170
EK 4 DOX'a ait İlaç İçeriği ve Enkapsülasyon Etkinliğinin Belirlenmesi	171
EK 5 DOX'a ait Kümülatif Salım Hesaplamaları	172
EK 6 UA'ya ait Kümülatif Salım Hesaplamaları	174
ÖZGEÇMİŞ	176

SİMGELER DİZİNİ

°C	Santigrat
Fe ₃ O ₄	Demir oksit
FeCl ₂ .4H ₂ O	Demir (II) klorür tetrahidrat
FeCl ₃ .6H ₂ O	Demir (III) klorür hekzahidrat
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
HCl	Hidroklorik asit
NH ₃	Amonyak
Rpm	Dakikada devir

Kısaltmalar

APS	Amonyum persülfat
DOX	Doksorubisin
FTIR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
GKN	Grafen kuantum nokta
GO	Grafen oksit
N-GKN	Azot katkılı grafen kuantum nokta
NIR	Yakın infrared ışını
PL	Fotoluminesans
PLE	PL uyarım spektrumu
PPy	Polipirol
PVA	Polivinil alkol
SDBS	Sodyum dodesilbenzensulfonat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SiC	Silisyum karbür
SPM	Süperparamanyetik
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
UA	Usnik asit
VSM	Titreşimli örnek magnetometresi
XPS	X- ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X ışınımı kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Grafen temelli yapılar a. Fulleren (0D), b. Nanotüp (1D), c. Grafit (3D) yapısı	4
Şekil 2.2 İki boyutlu grafen yapısı	5
Şekil 2.3 Grafene ait altıgen kafes yapısı	5
Şekil 2.4 Grafen tabakalarının düzlemine dik π orbitallerinin ve düzlem içi σ bağlarının şematik gösterimi	5
Şekil 2.5 Çeşitli şekillerde gerçekleştirilen grafen üretim yöntemleri (Üretim prosesindeki G: grafen kalitesi, C: maliyet, S: ölçeklenebilirlik, P: saflık, Y: verim)	6
Şekil 2.6 Esnek grafen film görüntüsü	8
Şekil 2.7 Grafenin şeffaflığı	9
Şekil 2.8 Grafenin teorik şeffaflığı	10
Şekil 2.9 Grafen temelli malzemeler Grafen oksit yapısındaki epoksit, karboksil, karbonil ve hidroksil fonksiyonel grupları	11
Şekil 2.10 GKN sentezinde kullanılan yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentez yöntemlerinin şematik gösterimi	18
Şekil 2.11 Elektron demet litografisi adımlarının şematik gösterimi	20
Şekil 2.12 GO tabakalarının foto-fenton tepkimeu için önerilen mekanizmasının şematik gösterimi	21
Şekil 2.13 Sitrik asit	23
Şekil 2.14 Farklı sentez yöntemleri kullanılarak sentezlenmiş GKN'lara ait partikül şekil ve boyutlarını gösteren HRTEM görüntüleri	24
Şekil 2.15 Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant yapısı	25
Şekil 2.16 a. Bohr uyarım yarıçapından büyük malzemelerde bant boşluğu mesafesi, b. Bohr uyarım yarıçapından küçük malzemelerde bant boşluğu mesafesi	26
Şekil 2.17 Elektronun uyarım sonucunda iletkenlik bandına geçip tekrardan değerlilik bandına dönüş çevrimi	28
Şekil 2.18 Farklı boyutlara göre GQD'lara ait PL spektrumu	29
Şekil 2.19 GKN, m-GKN ve r-GKN'ların bant boşluğu değişiminin şematik gösterimi	30
Şekil 2.20 Manyetik malzemelerde gözlenen manyetik dipoller	34
Şekil 2.21 Süper paramanyetik (SPM) ve ferro veya ferromanyetik nanopartiküller (FM) için manyetik alan-teorik mıknatıslanma grafiği	34
Şekil 2.22 Manyetik nanopartiküllerin koersivitesinin (H_C) boyut ile değişimi	35
Şekil 2.23 a. Konjuge iskeletin basitleştirilmiş şeması, b. İletken polimerlerin elektrik iletkenliğinin basitleştirilmiş şeması	39
Şekil 2.24 Elektrokimyasal sentez yönteminin şematik gösterimi	40
Şekil 2.25 İletken polimerler ve iletken polimerik kompozitlerin iletkenlik aralığı	41
Şekil 2.26 a. Pürol monomerinin, b. Polipirolün yapısal formülü	41
Şekil 2.27 A. Doğal PPy zinciri, B. Polaron, C. Bipolaron. PPy'nin katkılanması sonrası D. Doğal polimer, E. Düşük katkılama seviyesi, polaron oluşumu, F. Orta katkılama seviyesi, bipolaron oluşumu ve G. Yüksek katkılama seviyesi, bipolaron bantları	43

Şekil 2.28 “Knife-Edge” yönteminin şematik gösterimi	45
Şekil 3.1 Fototermal ölçümde kullanılan NIR lazer deney düzeneği	63
Şekil 4.1 Grafen oksit örneğinin UV-vis spektrumu	66
Şekil 4.2 Grafen oksitin FTIR spektrumu	66
Şekil 4.3 Grafen oksitin SEM görüntüleri	67
Şekil 4.4 Grafen oksitin XRD kırınım deseni	67
Şekil 4.5 GKN örneklerinin UV spektrumları (H_2O_2 miktarı: 0.675 ve 1.08 ml, tepkime süresi: 2 saat)	69
Şekil 4.6 GKN yapılarının TEM görüntüleri (H_2O_2 miktarı: 0.675 ml tepkime süresi: 2 saat)	70
Şekil 4.7 GKN yapılarının TEM görüntüleri ve boyut dağılımı histogramı (H_2O_2 miktarı: 1.08 ml, tepkime süresi: 2 saat)	71
Şekil 4.8 GKN yapılarının TEM görüntüleri (H_2O_2 miktarı: 1.08 ml, tepkime süresi: 4 saat)	72
Şekil 4.9 GKN yapılarına ait PL spektrumu (H_2O_2 miktarı: 1.08 ml, tepkime süresi: 4 saat)	73
Şekil 4.10 GO tabakalarının parçalanması sonucunda GKN oluşumunun şematik olarak gösterimi	73
Şekil 4.11 GKN’ların UV-Vis spektrumları a. 1.8 ml ve 5.4 ml H_2O_2 kullanıldığında (GO: 40 mg, NH_3 : 0.27 ml, tepkime süresi: 8 saat), b. 0.27 ml ve 0.54 ml NH_3 kullanıldığında (GO: 40 mg, H_2O_2 : 1.8 ml, tepkime süresi: 8 saat), c. 1.8 ml ve 3.6 ml H_2O_2 kullanıldığında (GO: 40 mg, NH_3 : 0.54 ml, tepkime süresi: 4 saat)	75
Şekil 4.12 GKN’lere ait PL spektrumları (GO miktarı: 40 mg, NH_3 miktarı: 0.27 ml, H_2O_2 miktarı: 1.8 ve 5.4 ml, tepkime süresi: 8 saat, uyarım dalga boyu: 340 nm)	76
Şekil 4.13 GKN yapılarının TEM görüntüleri a-c. 40 mg GO, 1.8 ml H_2O_2 , 0.27 ml NH_3 , 8 saat tepkime süresi ve d-f. 40 mg GO, 1.8 ml H_2O_2 , 0.54 ml NH_3 , 8 saat tepkime süresi	77
Şekil 4.14 GKN yapılarının boyut dağılım grafikleri a. 40 mg GO, 1.8 ml H_2O_2 , 0.27 ml NH_3 , 8 saat tepkime süresi ve b. 40 mg GO, 1.8 ml H_2O_2 , 0.54 ml NH_3 , 8 saat tepkime süresi	77
Şekil 4.15 GKN’lerin PL spektrumu (GO miktarı: 40 mg, H_2O_2 miktarı: 1.8 ml, NH_3 miktarı: 0.27 ve 0.54 ml, tepkime süresi: 8 saat)	78
Şekil 4.16 GKN’lere ait PL spektrumları (tepkime süresi 4 saat, GO miktarı: 40 mg, NH_3 miktarı: 0.54 ml, H_2O_2 miktarı: 1.8 ve 3.6 ml, uyarım dalga boyu 340 nm)	79
Şekil 4.17 GKN yapısının a. UV-Vis spektrumu (40 mg GO, 3.6 ml H_2O_2 , 0.54 ml NH_3 , sentez süresi 4 saat), b. Sulu çözeltisinin görseli c) Çözeltisinin 366 nm dalga boyundaki UV ışını altındaki görseli	80
Şekil 4.18 GKN örneğinin FTIR spektrumu (GO miktarı: 40 mg, H_2O_2 miktarı: 3.6 ml, NH_3 miktarı: 0.54 ml ve sentez süresi: 4 saat)	81
Şekil 4.19 Farklı dalga boylarında (300 -420 nm) uyarılmış olan GKN (GO: 40 mg, H_2O_2 : 3.6 ml, NH_3 : 0.54 ml, sentez süresi: 4 saat) örneğinin PL spektrumu	82
Şekil 4.20 N-GKN (SA) örneğine ait FTIR spektrumu	83
Şekil 4.21 N-GKN (SA) yapısına ait XRD kırınım deseni	84

Şekil 4.22 N-GKN (SA) örneğinin XPS analizinden elde edilmiş olan survey spektrumu	84
Şekil 4.23 Hidrotermal sentez ile sitrik asitten N-GKN (SA) sentezi prosesinin şematik gösterimi	85
Şekil 4.24 N-GKN (SA) örneğinin a. N1s ve b. C1s spektrumu	86
Şekil 4.25 N-GKN (SA) örneğine ait a-b. HR-TEM görüntüleri ve c. Tanecik boyut dağılımı histogramı	87
Şekil 4.26 N-GKN (SA)'ye ait a. UV-vis spektrumu, b. PL (340 nm uyarım) ve PLE (440 nm uyarım) spektrumları, c. farklı dalga boylarında (280-380 nm) uyarılmış PL spektrumu	88
Şekil 4.27 Fe ₃ O ₄ nanotaneciklerinin a. UV-Vis ve b. FTIR spektrumu	90
Şekil 4.28 a-b. Fe ₃ O ₄ nanotaneciklerinin TEM görüntüleri	91
Şekil 4.29 Fe ₃ O ₄ nanotaneciklerinin a-b. FE-SEM görüntüleri ve c. EDX spektrumu	92
Şekil 4.30 Fe ₃ O ₄ nanotaneciklerinin XRD kırınım deseni	93
Şekil 4.31 Sentezlenmiş Fe ₃ O ₄ nanotaneciklerinin VSM analiz sonucu	93
Şekil 4.32 Farklı Fe tuzu miktarları kullanılarak hazırlanan GKN-Fe ₃ O ₄ (2-1) (GKN:Fe tuzları 2:1), GKN-Fe ₃ O ₄ (1-1) (GKN:Fe tuzları 1:1), GKN-Fe ₃ O ₄ (1-2) (GKN:Fe tuzları 1:2) ve GKN-Fe ₃ O ₄ (1-4) (GKN:Fe tuzları 1:4) nanokompozitlerinin UV-vis spektrumu	95
Şekil 4.33 GKN ve farklı Fe tuzu miktarları kullanılarak hazırlanan GKN-Fe ₃ O ₄ (1-2) (GKN:Fe tuzları 1:2) ve GKN-Fe ₃ O ₄ (1-4) (GKN:Fe tuzları 1:4) nanokompozitlerinin FTIR spektrumları	96
Şekil 4.34 GKN-Fe ₃ O ₄ (2-1) (GKN:Fe tuzları 2:1) nanokompozitinin a-d. HR-TEM görüntüleri e. EDX spektrumu	97
Şekil 4.35 GKN-Fe ₃ O ₄ örneklerinin PL spektrumu a. 2-1, b. 1-1, c. 1-2 ve d. 1-4 (uyarım dalga boyu 320-380 nm)	98
Şekil 4.36 a. 2-1, b. 1-1, c. 1-2 ve d. 1-4 oranlarında GKN-Fe ₃ O ₄ nanokompozitlerinin sulu çözeltilerinin 366 nm dalga boyundaki UV ışını altındaki görüntüleri	99
Şekil 4.37 N-GKN (SA), N-GKN (SA)-Fe ₃ O ₄ (1-1) (mg N-GKN: mg Fe tuzları 1:1) ve N-GKN (SA)-Fe ₃ O ₄ (1-8) (mg N-GKN: mg Fe tuzları 1:8) kompozitlerinin UV-vis spektrumu	101
Şekil 4.38 N-GKN ve N-GKN (SA)-Fe ₃ O ₄ (1-8) yapılarına ait FTIR spektrumu	102
Şekil 4.39 a. Saf Fe ₃ O ₄ ve b. N-GKN (SA)-Fe ₃ O ₄ (1-8) nanotaneciklerine ait VSM analiz sonucu	103
Şekil 4.40 N-GKN-Fe ₃ O ₄ (1-1) kompozitine ait HR-TEM görüntüsü	104
Şekil 4.41 N-GKN-Fe ₃ O ₄ örneklerine ait PL spektrumu a. 1-1, b. 1-8 oranlarında farklı dalga boylarında (320-380 nm) uyarılma, c. 340 nm'de uyarım	105
Şekil 4.42 Farklı yaklaşımlar ile sentezlenmiş PPy numunelerine ait UV spektrumları	106
Şekil 4.43 PPy-HCl, PPy-PVA ve PPy-PVA/SDBS örneklerinin FTIR spektrumu	107
Şekil 4.44 Farklı yöntemler ile sentezlenmiş olan PPy-HCl, PPy-PVA ve PPy-PVA/SDBS örneklerinin XRD kırınım desenleri	108
Şekil 4.45 SEM görüntüleri a-b. PPy-PVA örneklerine, c-d. PPy-PVA/SDBS	109
Şekil 4.46 a-d. PPy-PVA/SDBS örneklerine ait olan TEM görüntüleri e. tanecik boyut dağılımı histogramı	110

Şekil 4.47 Saf Fe_3O_4 , PPy-PVA/SDBS ve Fe_3O_4 -PPy (1:4) (Fe_3O_4 :pirol 1:4) örneklerinin UV-vis spektrumları	111
Şekil 4.48 Saf Fe_3O_4 , PPy-PVA/SDBS ve Fe_3O_4 -PPy (1:4) (Fe_3O_4 :pirol 1:4) nanokompozitlerinin FTIR spektrumu	112
Şekil 4.49 Fe_3O_4 -PPy (1:4) (Fe_3O_4 :pirol 1:4) nanokompozitinin XRD kırınım deseni	113
Şekil 4.50 Fe_3O_4 -PPy (1:4) (Fe_3O_4 :pirol 1:4) örneğinin a,b. FE-SEM görüntüleri, c. EDX spektrumu	114
Şekil 4.51 a-d. Fe_3O_4 -PPy (1:4) nanokompozitinin TEM görüntüleri	115
Şekil 4.52 Fe_3O_4 -PPy (1:4) (Fe_3O_4 :pirol 1:4) nanokompozitinin VSM analiz sonucu	116
Şekil 4.53 PPy, N-GKN (SA) ve N-GKN (SA)-PPy (1-4) (mg N-GKN/ mg pirol 1:4) nanokompoziti örneklerinin UV-Vis spektrumu	117
Şekil 4.54 N-GKN (SA) ve N-GKN (SA)-PPy (1-4) yapılarına ait FTIR spektrumu.....	118
Şekil 4.55 N-GKN (SA), PPy ve N-GKN (SA)-PPy (1-4) örneklerine ait XRD kırınım deseni.....	119
Şekil 4.56 a. PPy-PVA/SDBS, b-c. N-GKN (SA)-PPy (1-1) nanokompozitinin SEM görüntüleri	120
Şekil 4.57 N-GKN (SA)-PPy (1:1) nanokompozitinin farklı dalga boyları (320-380 nm) ile uyarılması sonucunda elde edilen PL spektrumu ve UV ışını altındaki görüntüsü.....	121
Şekil 4.58 Farklı oranlara sahip PPy@N-GKN (SA) nanokompozitlerinin UV-Vis spektrumu	122
Şekil 4.59 Saf PPy, PPy@N-GKN (SA) (1:0.03) ve PPy@N-GKN (SA) (1:0.0014) nanokompozitlerinin FTIR spektrumu	123
Şekil 4.60 PPy@N-GKN (SA) (1:0.03) nanokompozitinin TEM görüntüleri	124
Şekil 4.61 PPy@N-GKN (SA) (1:0.1) nanokompozitinin a. Farklı dalga boyları (320-380 nm) ile uyarılması sonucunda elde edilen PL spektrumu, b. UV ışını altındaki görüntüsü ve PPy@N-GKN (SA) (1:0.038) nanokompozitinin a. Farklı dalga boyları (320-380 nm) ile uyarılması sonucunda elde edilen PL spektrumu, b. UV ışını altındaki görüntüsü	124
Şekil 4.62 PPy, N-GKN (SA)- Fe_3O_4 -PPy (1-2) (mg N-GKN/ mg pirol 1:2) ve N-GKN (SA)- Fe_3O_4 -PPy (1-4) (mg N-GKN/ mg pirol 1:4) nanokompozitlerinin UV-vis spektrumu	126
Şekil 4.63 N-GKN (SA)- Fe_3O_4 -PPy (1-2) ve N-GKN (SA)- Fe_3O_4 -PPy (1-4) nanokompozitlerinin FTIR spektrumu	127
Şekil 4.64 N-GKN (SA)- Fe_3O_4 -PPy (1-1) (mg N-GKN/ mg pirol 1:1) nanokompozitine ait SEM görüntüsünde	128
Şekil 4.65 N-GKN (SA)- Fe_3O_4 -PPy (1-2) (N-GKN (SA)- Fe_3O_4 / mg pirol 1:2) nanokompozitinin HR-TEM görüntüleri	129
Şekil 4.66 N-GKN (SA)- Fe_3O_4 -PPy (1-1) nanokompozitinin farklı dalga boyları (320-380 nm) ile uyarılması sonucunda elde edilen PL spektrumu	130
Şekil 4.67 Fe_3O_4 -PPy@N-GKN (SA) (1:0.02) ve Fe_3O_4 -PPy@N-GKN (SA) (1:0.1) kompozitlerinin UV-vis spektrumları	131

Şekil 4.68 Saf PPy, Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1:0.001) ve Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1:0.02) ve Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1:0.1) nanokompozitlerinin FTIR spektrumu	132
Şekil 4.69 Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1:0.1) nanokompozitinin XRD kırınım deseni	132
Şekil 4.70 Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1:0.1) nanokompozitinin TEM görüntüleri	143
Şekil 4.71 Sentezlenmiş Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1:0.1) nanokompozitinin VSM analiz sonucu	134
Şekil 4.72 Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1:0.001 w/w) nanokompozitinin a. Farklı dalga boyları (320-380 nm) ile uyarılması sonucunda elde edilen PL spektrumu ve UV ışını altındaki görüntüsü, Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1:0.02 w/w) nanokompozitinin b. Farklı dalga boyları (320-380 nm) ile uyarılması sonucunda elde edilen PL spektrumu ve UV ışını altındaki görüntüsü, Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1:0.1 w/w) nanokompozitinin c. Farklı dalga boyları (320-380 nm) ile uyarılması sonucunda elde edilen PL spektrumu ve UV ışını altındaki görüntüsü	134
Şekil 4.73 0.1 mg/mL ve 2.5 mg/mL derişime sahip N-GKN (SA) sulu çözeltilerinin a. UV-vis spektrumları ve b. 2.5 W/cm ² güç yoğunluğunda 10 dk lazer ışıması sonucunda elde edilen sıcaklık değişim profilleri	136
Şekil 4.74 0.1 mg/mL derişimdeki N-GKN (SA), Fe ₃ O ₄ ve N-GKN (SA)-Fe ₃ O ₄ (1:8) sulu çözeltilerinin a. UV-vis spektrumları ve b. 2.5 W/cm ² güç yoğunluğundaki lazer ışımasında 10 dk tutulan sulu çözeltilerinin sıcaklık değişim profilleri	137
Şekil 4.75 a. 1.5 W/cm ² , b. 2.5 W/cm ² güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ısınlanan 0.1 mg/mL derişimdeki PPy/PVA/SDBS, Fe ₃ O ₄ -PPy (1-4), PPy@N-GKN (SA) ve Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) nanokompozit örneklerinin zamana bağlı sıcaklık değişim profilleri	139
Şekil 4.76 a. 2.5 W/cm ² güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ısınlanan farklı derişimlerdeki (0.025 - 0.2 mg/mL) Fe ₃ O ₄ -PPy (1-4) nanokompozit örneklerinin zamana bağlı sıcaklık değişim profilleri, b. farklı güç yoğunluklarında (1.5 – 2.5 W/cm ²) 808 nm dalgaboyunda lazer ile ısınlanan 0.1 mg/mL Fe ₃ O ₄ -PPy (1-4) nanokompozit örneklerinin zamana bağlı sıcaklık değişim profilleri, c. farklı derişimlerdeki (0.01 - 0.2 mg/mL) Fe ₃ O ₄ -PPy (1-4) nanokompozit sulu çözeltilerinin UV-vis spektrumu, d. farklı derişimlerdeki (0.01 - 0.2 mg/mL) Fe ₃ O ₄ -PPy (1-4) nanokompozit sulu çözeltilerinin 808 nm dalga boyundaki derişim-absorbans ilişkisi	140
Şekil 4.77 Farklı güç yoğunluklarında (1.5 – 2.5 W/cm ²) 808 nm dalgaboyunda lazer ile ısınlanan 0.1 mg/mL PPy@N-GKN (SA) (1:0.03) örneklerinin zamana bağlı sıcaklık değişim profilleri	141
Şekil 4.78 a. 1.5 W/cm ² ve b. 2.5 W/cm ² güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ısınlanan 0.1 mg/mL derişimdeki farklı kaplama oranlarına sahip Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) nanokompozit örneklerinin zamana bağlı sıcaklık değişim profilleri	143

Şekil 4.79 a. 1.5 W/cm ² , b. 2.5 W/cm ² güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ışınlanan farklı derişimlerdeki Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1:0.1) örneklerinin zamana bağılı sıcaklık değışim profilleri, c) farklı derişimlerdeki (0.05 - 0.2 mg/mL) Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) nanokompozit sulu çözeltilerinin UV-vis spektrumu, d) farklı derişimlerdeki (0.05 - 0.2 mg/mL) Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) sulu çözeltilerinin 808 nm dalga boyundaki derişim-absorbans ilişkisi, e. 2.5 W/cm ² güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ışınlanan 0.1 mg/mL derişimdeki Fe ₃ O ₄ -PPy@ N-GKN (SA) nanokompozit sulu dispersiyonunun farklı sürelerdeki termal kamera görüntüleri	144
Şekil 4.80 a. 2.5 W/cm ² güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ışınlanan 0.1 mg/mL derişimdeki Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) nanokompozitin sulu çözeltilisine ait ısınma ve soğuma periyodu (600 s süren ışınlamanın ardından lazer kapatılmıştır), b. t-(-lnθ) grafiğı	145
Şekil 4.81 2.5 W/cm ² güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ışınlanan 0.1 mg/mL derişimdeki derişimdeki Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1-0.1) nanokompozitin sulu çözeltilisine ait ısıtma (lazer açık)-soğutma (lazer kapalı) döngülerindeki sıcaklık değışim profilleri	148
Şekil 4.82 Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1:0.1) ve Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN-DOX nanokompozitlerinin FTIR spektrumu	150
Şekil 4.83 Farklı pH'larda DOX'un Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) nanokompozitleri üzerinden salım grafiğı	150
Şekil 4.84 Farklı pH'larda UA'nın Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) nanokompozitleri üzerinden salım grafiğı	152

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Farklı karbon kaynakları kullanılarak hidrotermal yöntem ile GKN sentez çalışmaları	47
Çizelge 2.2 Farklı karbon kaynakları kullanılarak hidrotermal yöntem ile N-GKN sentezi çalışmaları	49
Çizelge 2.3 Farklı karbon kaynakları kullanılarak hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş GKN ve N-GKN kompozitleri ile ilgili çalışmalar	52
Çizelge 4.1 GKN sentezi için uygulanmış olan sentez parametreleri	68
Çizelge 4.2 GKN sentezinde anlamlı sonuçların elde edildiği sentez parametreleri	69
Çizelge 4.3 Farklı sentez koşullarında elde edilen GKN örneklerinin kuantum verimleri	74
Çizelge 4.4 Kinin sülfatın referans olarak kullanıldığı N-GKN (SA)'ye ait Kuantum verimi	89
Çizelge 4.5 GKN ve farklı oranlara sahip kompozitlerine ait kuantum verimleri	100
Çizelge 4.6 Kinin sülfatın referans olarak kullanıldığı N-GKN (SA) ve kompozitlerine ait kuantum verimleri	105
Çizelge 4.7 Literatürde N-GKN nanoyapılarını temel alan fototermal terapi çalışmaları	136
Çizelge 4.8 Litertürde PPy nanotancikleri ve modifiye PPy nanoyapılarını temel alan fototermal terapi çalışmaları	138
Çizelge 4.9 Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ örneğine ait fototermal performans verileri	141
Çizelge 4.10 Sentezlenen örneklerden elde edilen fototermal performans verileri ve fototermal dönüşüm verimi değerleri	147

1. GİRİŞ

Günümüzde ortaya çıkan ihtiyaçların (kanser tedavisi, çabuk ısınan elektronik cihazlar gibi) giderilmesi için geliştirilen nanoteknolojik ürünlere yoğun ilgi nedeni ile bu konuda yapılan çalışmalar hızla artmaktadır. Son yıllarda grafen, kuantum noktalar ve grafen kuantum noktalar üzerinde yoğun olarak çalışılan nanoyapıların başında gelmektedir (Li vd. 2013). Bu yapılar arasında yer alan çok geniş yüzey alanına sahip grafenin yüzey modifikasyonları kolaylıkla yapılabilmekte bunun yanı sıra polimerlerle biyouyumlu hale getirilebilmekte ve yakın infrared ışınları (Near Infra Red, NIR) ile uyarılabilmektedirler. Üstün elektronik, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip 2 boyutlu olan bu yapı süperkapasitörler, biyosensörler, görüntüleme ve ilaç salımı gibi çeşitli alanlarda kullanılabilmektedir (Nurunnabi vd. 2015).

Boyutları 10 nm'nin altında olan kuantum noktalar ise fotodiyot, analitik kimya, elektronik gibi alanlarda uygulama bulabilirken sağlıklı hücreler üzerinde toksik etki göstermeleri nedeni ile medikal alanlarda uygulamaları kısıtlanmaktadır. Bu nedenle benzer özelliklere sahip farklı yapılar geliştirilmiş ve grafen kuantum noktalar (GKN) sentezlenmiştir (Joshi vd. 2016). Hem grafen hem de kuantum nokta özelliklerine sahip bu yapılar yüksek şeffaflık ve kimyasal inertlik göstermenin yanı sıra eşsiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip nanoyapılardır (Joshi vd. 2016, Li vd. 2013).

Grafen kuantum noktalarının boyutlarının ve Bohr uyarım çaplarının kullanım alanları için önemli olduğu bilinmektedir. Benzer şekilde ayarlanabilir fotolüminesansa ve düşük sitotoksositeye sahip olmalarının yanı sıra çevre dostu, biyouyumlu olmalarından dolayı biyogörüntüleme, ilaç salımı, biyosensör, iyon algılama, enerji ve elektronik gibi çeşitli alanlarda uygulamalara sahiptir (Li vd. 2013). Küçük boyutları, geniş yüzey alanları sayesinde üzerlerine yüklenen ilaç miktarı arttığından ve fotolüminesans özelliklerinin sağlıklı hücreler üzerinde olumsuz etkisi olmadığından özellikle tanı ve tedavide (teranostik) umut vaat eden malzemeler arasındadır (Joshi vd. 2016).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda GKN'lere istenilen özelliklerin kazandırılabilmesi adına hem manyetik hem de elektriksel olarak iletken olan malzemelerle kompozit

olarak sentezleri gerçekleştirilebilmektedir. Demirli bileşikler (γ -Fe₂O₃, maghemit; Fe₃O₄ manyetit) kullanılarak süperparamanyetik özeliğe sahip olan GKN-demir oksit nanoyapısı manyetik hedeflendirme ile istenilen bölgeye ulaştırılarak sağlıklı hücreler üzerinde olumsuz etki yapmadan ilaç salımı kontrollü bir şekilde gerçekleştirebileceğinden kanser tedavilerinde potansiyel kullanıma sahip yapılardır (Zhang vd. 2013).

İletken polimerler (polipirol, polianilin, poli-(3,4-etilenedioksitiyofen):poli(4-stirensülfonat) (PEDOT:PSS) vd.) piller, elektronik cihazlar, biyolojik ve kimyasal gibi uygulamalarda tercih edilen polimerlerdir (Wuang vd. 2007). Özellikle polipirol (PPy) yüksek iletkenliğinin ve olağanüstü kararlılığının yanı sıra NIR bölgesinde absorpsiyon gücünün çok yüksek olması nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Zha vd. 2013, Yang vd. 2012). Bu sebeple GKN ve iletken polimerler kullanılarak elde edilen kompozit yapıları metalik nanopartiküllerle (Au, Ag NP gibi) karşılaştırıldığında biyoyumlu olmaları nedeniyle uzun süreli toksisite göstermemeleri, yüksek fototermal dönüşüm verimine ve fototermal kararlılığa sahip olmalarının yanı sıra yüksek yükleme kapasiteleri sayesinde umut vaat eden fototermal kemoterapi ajanı olarak görülmektedirler (Xu vd. 2014).

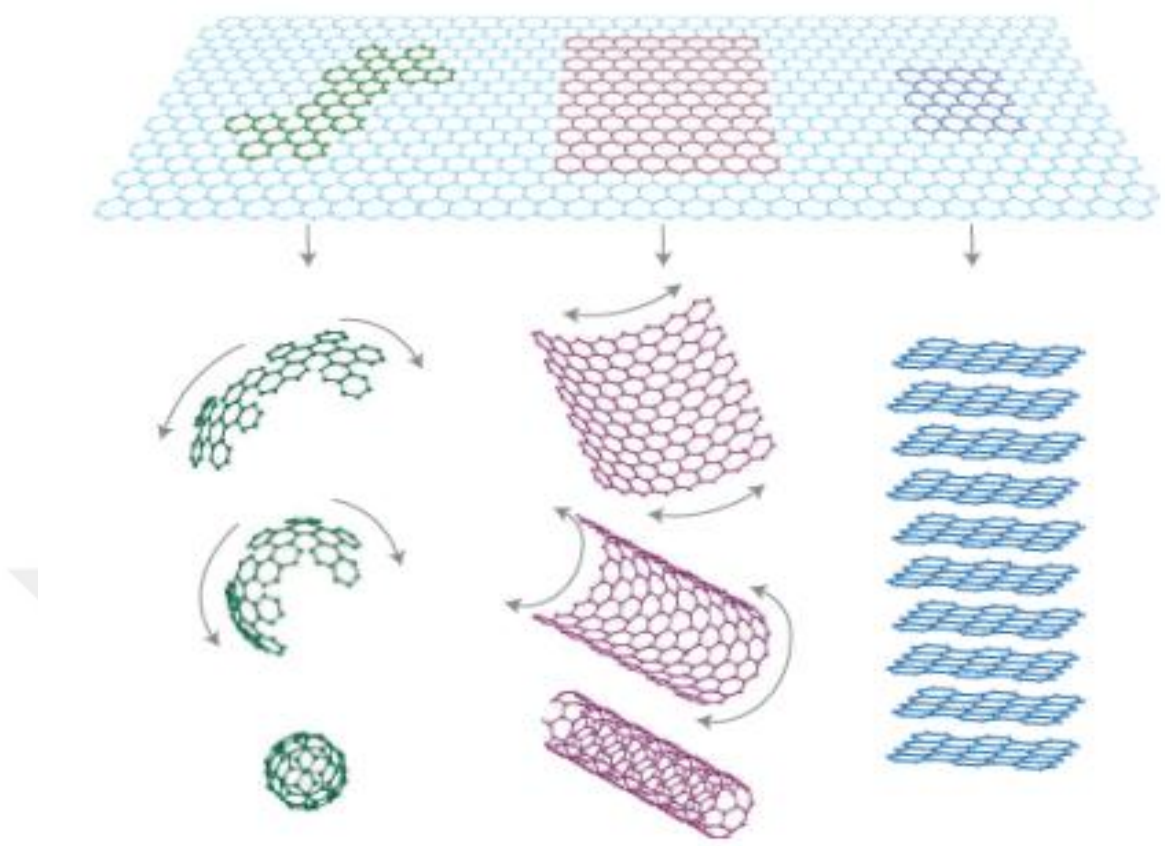
Bu çalışmada üstün özelliklerinden dolayı farklı sentez yöntemleri ve koşullarında GKN ve N-GKN sentezi gerçekleştirilerek iki ve üç bileşenli (PPy@N-GKN ve Fe₃O₄-PPy@N-GKN) kompozitleri sentezlenmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin floresans, fototermal ve süperparamanyetik özellikleri incelenerek, görüntüleme, fototermal terapi ve hedefli ilaç salımı için potansiyel kullanıma sahip yapılar elde edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Grafen

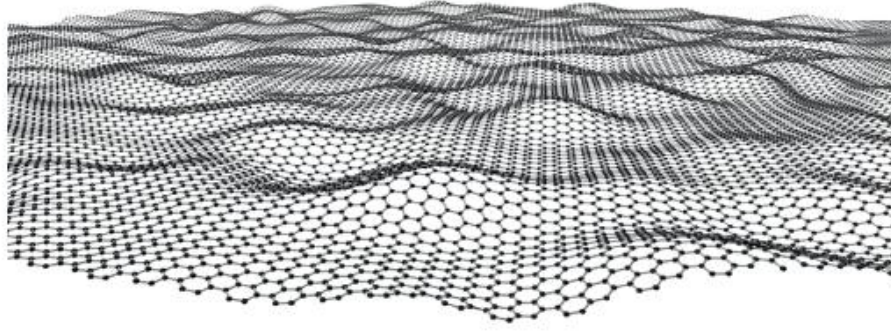
1777 yılına kadar doğası tam olarak bilinmeyen grafitin yapısını oluşturan grafen, 1940 yılından beri üzerinde çalışılan, 1960 yılında varlığı bilinmiş ve 2004 yılında Geim ve Novoselov tarafından keşfedilmiş bir malzemedir (Rowley-Neale vd. 2018, Wei ve Liu 2010, Avouris 2010). Grafen, karbon atomlarının bal peteği şeklinde dizilimi sonucu oluşan bir atom kalınlığında ve iki boyutlu (2D) bir yapıdır (Wei ve Liu 2010). Özellikle 2004-2005 yıllarından beri üzerine yapılan çalışmaların katlanarak artmasının nedeni ise bu tek atom kalınlığında çok ince olan yapının ilgi çekici mekanik, optik, elektronik ve ısı özelliklere sahip olmasıdır (Wei ve Liu 2010). Aynı zamanda geniş yüzey alanına, yüksek elektrik iletkenliğine ve mekanik dayanıma sahip kolaylıkla fonksiyonelleştirilebilen kristal kafes yapılı grafen diğer grafitik temelli yapıların temelini oluşturmaktadır (Wei ve Liu 2010). Şekil 2.1’de görüldüğü gibi grafen yapısı sarmalandığında sıfır boyutlu küresel fullerenlere, katlandığında bir boyutlu karbon nanotüplere ve grafen tabakaları birbiri üstüne istiflendiğinde üç boyutlu grafit yapılarını oluşturabilir (Wei ve Liu 2010, Dubois vd. 2009).

Grafen, sp^2 bağlarına sahip karbon atomlarının benzen halkası şeklinde dizilmesi sonucu oluşan yapıdır (Şekil 2.2) (Dubois vd. 2009). Bir karbon atomundan oluşmuş süper ince ve hafif malzeme olan grafen 0.77 mg/m^2 ’lik düzlem yoğunluğuna ve birim yapısı 0.052 nm^2 ’lik bir alana sahiptir. Grafeni oluşturan karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu ise 0.142 nm ’dir (Şekil 2.3) (Zhen ve Zhu, Mohan vd. 2018).

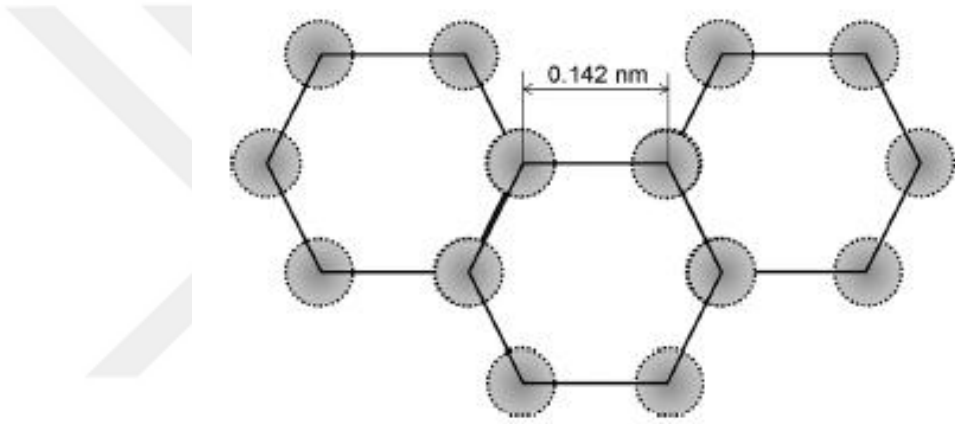


Şekil 2.1 Grafen temelli yapılar a. Fulleren (0D), b. Nanotüp (1D), c. Grafit (3D) yapısı (Geim ve Novoselov 2007)

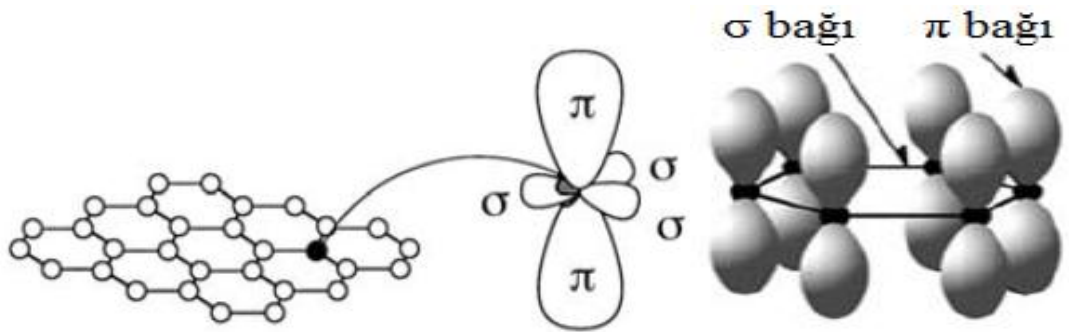
Ondan fazla katman içeren grafen yapıları kalın grafen tabakası olarak bilinir. İnce grafen yapıları ile karşılaştırıldığında bilimsel çalışmalarda kullanımı daha az tercih edilmektedir. Şekil 2.4’de de görüldüğü üzere grafen yapısı düzlem içinde üç σ bağı ve düzleme dik π orbitaline sahiptir. σ bağları altıgen yapının omurgasını oluştururken π bağları ise diğer grafen tabakaları ile arasındaki etkileşime neden olmaktadır (Choi vd. 2010). Elmasakilerden bile daha güçlü olan σ bağları güçlü kovalent bağları olmalarının yanı sıra grafen tabakasının elastik özelliklerinden ve bağlayıcı enerjinin büyük çoğunluğundan sorumludur (Dubois vd. 2009, Mohan vd. 2018). İki π bağı ise grafen ve grafit yapılarının elektronik özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir (Dubois vd. 2009).



Şekil 2.2 İki boyutlu grafen yapısı (Zhen ve Zhu)



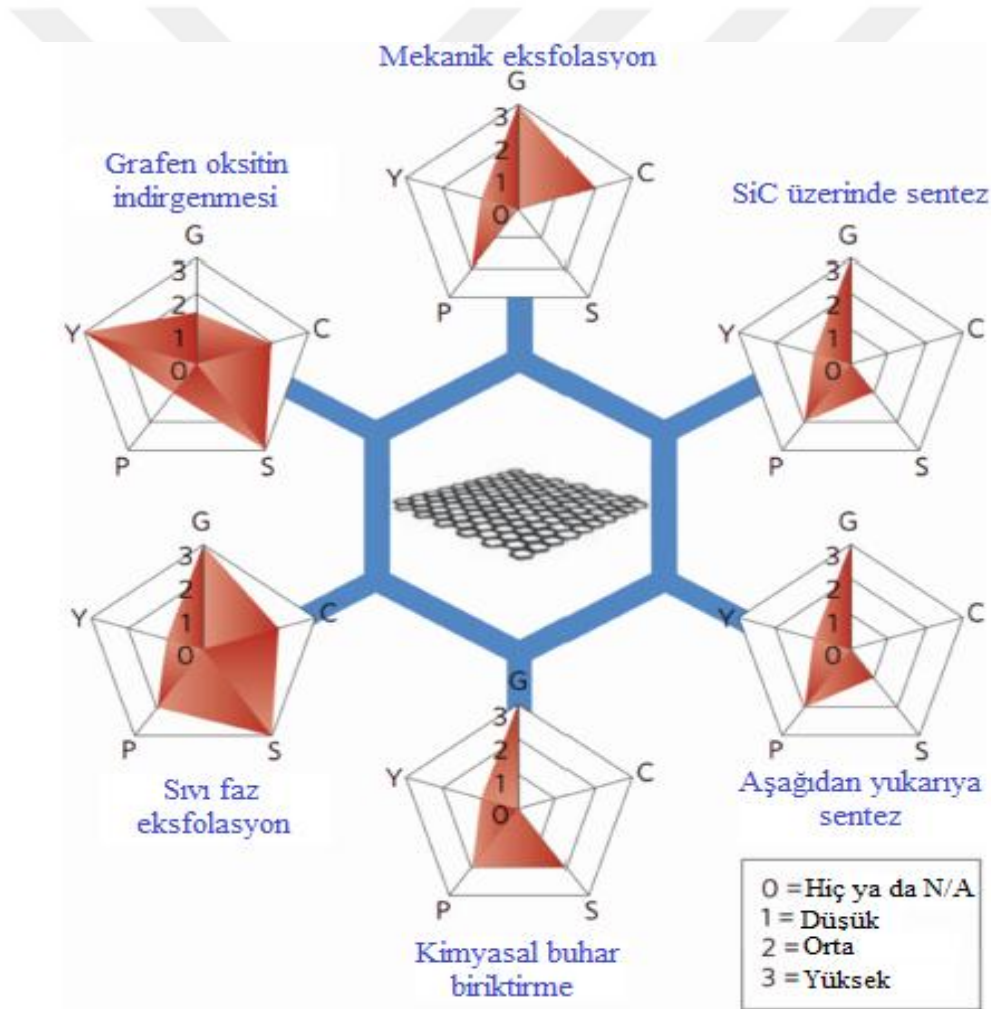
Şekil 2.3 Grafene ait altıgen kafes yapısı (Zhen ve Zhu)



Şekil 2.4 Grafen tabakalarının düzlemine dik π orbitallerinin ve düzlem içi σ bağlarının şematik gösterimi (Dubois vd. 2009, Choi vd. 2010)

2.2 Grafen Üretim Yöntemleri

Genel olarak grafen sentezi yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımları ile gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi grafen üretimi çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. Yukarıdan aşağıya sentez yöntemleri arasında yer alan eksfolasyon, bilyeli öğütme, GO'in indirgenmesi, grafitin interkalasyonu, nanotüp slicing (dilimleme), piroliz yöntemi, radyasyon temelli yöntemler yer alırken aşağıdan yukarıya sentez yöntemleri arasında ise metal-karbon eriginden grafen eldesi, SiC'de sentez ve kuru buz yöntemi yer almaktadır (Wei ve Liu 2010, Shams vd. 2015).



Şekil 2.5 Grafen üretim yöntemleri (Üretim prosesindeki G: grafen kalitesi, C: maliyet, S: ölçeklenebilirlik, P: safılık, Y: verim) (Rowley-Neale vd. 2018)

2.3 Grafenin Özellikleri

2.3.1 Grafenin elektronik özellikleri

Grafen, optik saydamlık, elektrik ve ısı iletkenliği, mekanik mukavemet açısından birçok üstün özelliğe sahiptir (Zhen ve Zhu). Bilindiği üzere grafende bulunan π bağları elektronik özelliklerinin çoğundan sorumludur ((Dubois vd. 2009, Zhen ve Zhu). Elektrik iletkenliği 1738 siemens/m olan grafen mükemmel bir iletken malzemedir (Yang vd. 2013). Aynı zamanda tek atom kalınlığında birbirleriyle etkileşmeyen π ve π^* durumları nedeni ile grafende ideal bir 2D sistemi sağlanır (Avouris 2010). Grafenin iletkenliği, bir altıgen kafes kırılması olmaksızın, her bir karbon atomuna bir hidrojen atomu bağlanarak düşürülebilir ve böylece yalıtkan grafen temelli malzeme elde edilebilir (Zhen ve Zhu).

2.3.2 Grafenin mekanik özellikleri

Elmas, grafit ve karbon nanotüp mekanik dayanımı, Young modülü ve sertliği yüksek karbon temelli malzemelerdir. Grafitin yapı taşı olan grafen, yüksek mukavemeti ve sertliği ile karbon nanotüpleri geride bırakmaktadır (Zhen ve Zhu, Dasari vd. 2017). Bu özelliklerinin yanı sıra esnek ve bükülebilir bir malzemedir (Şekil 2.6). Grafenin gerilme mukavemeti ve elastik modülü sırasıyla 125 GPa ve 1.1 TPa'dır (Zhen ve Zhu). Lee vd.'nin yaptığı çalışmada AFM ile yapılan hesaplamalarda tek, iki ve üç tabakalı grafen için sırasıyla Young modülleri 1.02 TPa, 1.04 TPa ve 0.98 TPa kırılma mukavemeti ise 130 GPa, 126 GPa ve 101 GPa olarak belirlenmiştir. Bu sonuç katman sayısının artmasına bağlı olarak kayma eğiliminin artması nedeni ile yapıya ait mekanik özelliklerin zayıfladığını göstermektedir (Dasari vd. 2017). Grafenin güç dayanım limiti ise 42 N / m'ye ulaşmaktadır. Aynı kalınlıkta, grafenin mukavemeti çeliğin mukavemetinin yaklaşık 100 katıdır. 1m² grafen 4 kg ağırlığa dayanabilmektedir (Zhen ve Zhu).



Şekil 2.6 Esnek grafen film görüntüsü (Compton ve Nguyen vd. 2010)

2.3.3 Grafenin ısı özellikleri

Grafenin keşfine kadar termal iletkenlikleri sırasıyla 3500 W / mK ve 3000 W / mK olan tek duvarlı (SWCNT) ve çok duvarlı CNT'lerin (MWCNT)'in en yüksek iletkenliğe sahip oldukları bilinmekteydi. Grafenin keşfinden sonra elektrik iletkenliğinin yüksek olduğunun bilinmesi bu alanda yapılan çalışmaları ve uygulama alanlarını arttırmıştır (Dasari vd. 2017).

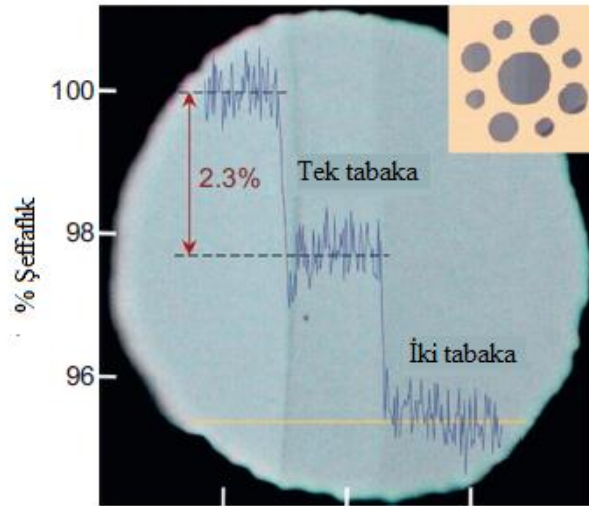
Deneyisel çalışmalar grafenin oda sıcaklığında ısı iletkenliğinin 5000 W / mK olduğunu göstermiştir (Zhen ve Zhu, Defino 2012). Grafenin ısı iletkenliği bakırın (401 W / mK) ısı iletkenliğinden 10 kat daha büyüktür. Grafenin elektrik iletkenliği katman sayısı, yapıdaki kusurlar ve izotropik katkılamaya bağlıdır (Dasari vd. 2017). Grafen yüksek spesifik yüzey alanı (2630 m²/g) ve ısı iletkenliğinden dolayı gaz molekülleri için mikro dedektörler ve benzeri farklı uygulamalarda tercih edilebilmektedir (Zhen ve Zhu).

2.3.4 Grafenin optik özellikleri

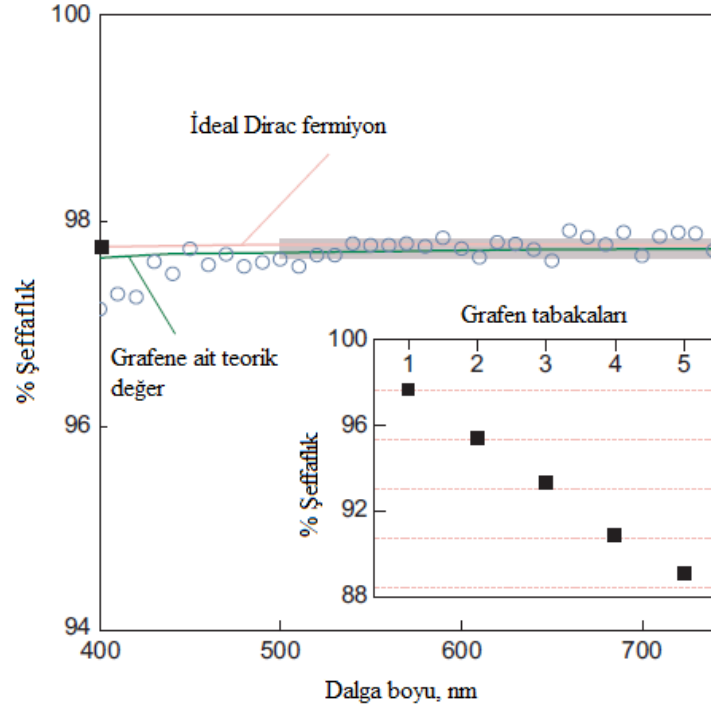
Bir atomik kalınlıkta olan grafen bu özelliği sayesinde görünür ışığın sadece % 2.3'ünü absorplar. Bu durum grafenin % 97.7'ye varan çok yüksek bir şeffaflığa sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 2.7'de bir substrat üzerindeki tek ve iki tabakalı grafen yapısı görülmekte ve aralarındaki saydamlık farkı % 2.3 olarak verilmektedir. Grafen tabakası sayısı, grafenin şeffaflığı üzerine etki eden önemli bir parametredir (Şekil 2.8). Hem

teorik hem de deneysel çalışmalar grafenin kalınlığına bağlı olarak değişen mkemmeksel optik özelliğe sahip olduğunu göstermiştir. Işığın kırılması ve karışmasına göre çok tabakalı grafen farklı renkler ve kontrastlar sergilemekte böylece grafen tabakaları ayırt edilebilmektedir.

Yüksek iletkenliği ile birlikte grafen, indiyum kalay oksit (ITO), flor katkılı kalay oksit (FTO) gibi birçok geleneksel filmin yerini alabilecek şeffaf iletken bir filmidir. Bu nedenle grafen, kırılganlık, evre kirliliği ve indiyum kaynaklarının sınırlılığı gibi sorunların üstesinden gelebilecek önemli bir malzemedir. Grafen temelli membranlar, boya duyarlı güneş hücrelerinde ve LED'lerde kullanılabilmektedir. Birtakım modifikasyonlarla (katkılama gibi) grafen optoelektronik cihazların dışında süperkapasitörlerde de elektrot olarak tercih edilebilmektedir.



şekil 2.7 Grafenin şeffaflığı (Zhen ve Zhu)



Şekil 2.8 Grafenin teorik şeffaflığı (Zhen ve Zhu)

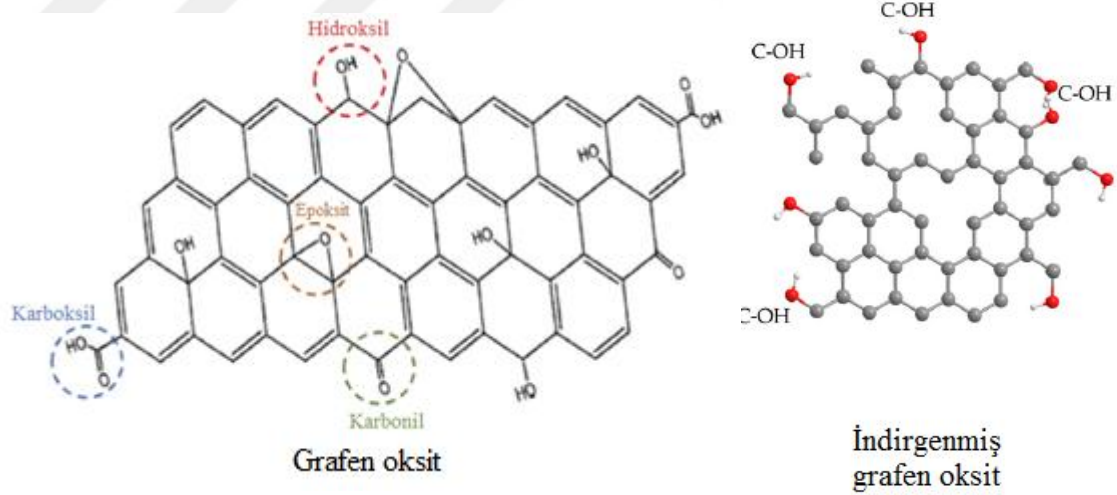
2.4 Grafen ve Türevleri

Yüksek ısı iletkenliğe, mukavemete, optik geçirgenliğe (Mohan vd. 2018), kimyasal kararlılığa, geniş yüzey alanına sahip sp^2 bağlı karbon atomlarının bir araya gelerek oluşturduğu “evrenimizdeki en ince malzeme” olarak tanımlanan grafen bu üstün özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir (Li vd. 2012, Yang vd. 2012). Ancak üretiminde endüstriyel ölçeklendirmenin zor olması ve buna bağlı olarak yüksek maliyetlere ulaşılması nedeniyle grafen türevlerine odaklanılmış ve bu doğrultuda çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Rowley-Neale vd. 2018, Dasari vd. 2017).

Üzerinde en çok çalışmanın yapıldığı grafen türevleri grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksittir (rGO) (Şekil 2.9). En önemli türevlerinden olan GO, kenarlarında karboksilik gruplara ve bazal düzleminde fenol, hidroksil ve epoksit gruplarına sahip bir grafen tabakadır (işlevselleştirilmiş ve kusurlu GO tabakalarının oksitlenmiş halkaları bol C-O-C (epoksit) ve C-OH grupları içerirken, tabaka kenarlarında C-OH ve COOH bulunur (Şekil 2.9) (Liu vd. 2011, Li vd. 2012). GO, 3:1'den daha düşük ve genellikle 2:1'e daha yakın olan bir C/O oranı ile karakterize edilen yüksek oksijen içeriğine sahip

bir yapıdır (Rowley-Neale vd. 2018). Fonksiyonel gruplardan kaynaklı bu kusurlar yapının elektronik ve kimyasal özelliklerini değiştirebilmektedir. Aynı zamanda GO tabakaları yüksek negatif yük yoğunluğuna sahip hidrofilik yapılardır ve uzun süreli stabilite gösterdiklerinden çözücülerde kolayca dağıtılabilmektedir (Li vd. 2012, Yang vd. 2012, Romero) Hidrofilikliği sağlayan fonksiyonel gruplarda metal iyonları, polimerler ve biyomoleküller gibi pozitif yüklü türlerle etkileşebilmektedir (Yang vd. 2012). Bu nedenle sensör ve elektronik uygulamalarda yaygın yer bulabilmektedir (Li vd. 2012, 1.28).

Bir diğer grafen türevi olan rGO ise GO üzerindeki fonksiyonel grupların kimyasal, termal, mikrodalga, fotokimyasal, fototermal veya mikrobiyal / bakteriyel yöntemlerle indirgenmesiyle elde edilmektedir (Rowley-Neale vd. 2018, Liu vd. 2011). İndirgeme işlemi sırasında oksijen atomları uzaklaştırıldığından GO tabakaları daha az hidrofilik özellik göstermektedirler (Şekil 2.9). Hidrofobik doğasında ötürü ise rGO, aglomerasyon eğilimi göstermektedir (Dasari vd. 2017).



Şekil 2.9 Grafen temelli malzemeler Grafen oksit yapısındaki epoksit, karboksil, karbonil ve hidroksil fonksiyonel grupları (Suvarnaphaet vd. 2017, Hung vd. 2018)

2.5 Kuantum Noktalar

Kuantum noktaların (KN) ya da nanoyapılı yarıiletkenlerin temel özellikleri nanometre ölçeğinde boyuta bağlı olarak değişmektedir (Bera vd. 2010). Kuantum noktalar eşsiz optik ve elektronik özelliklere sahip olan boyutları 2-100 nm arasında değişen yarıiletken nanoyapılardır. Boyutlarına göre sınıflandırıldığında ise 0 boyutlu nanoyapılar arasında yer almaktadır (Hardman 2006, Bera vd. 2010).

2.5.1 Kuantum noktaların üretim prosesleri

Kuantum noktalar, genel olarak nano malzemelerin üretiminde olduğu gibi aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya iki temel yaklaşımla üretilmektedir.

Yukarıdan aşağıya sentez yaklaşımında, yarıiletken olan yığın malzemeden yola çıkılarak kuantum noktalar elde edilir. Bu yöntem içinde elektron demeti litografisi, reaktif-iyon aşındırma veya ıslak kimyasal aşındırma prosesleri yer almaktadır. Elde edilen KN'lar ise genellikle 30 nm çapında olmaktadır. Bu proseslere ek olarak odaklanmış iyon ya da lazer ışınları da kuantum nokta sentezinde kullanılabilmektedir (Bera vd. 2010).

Nanoboyutlu yapıların üretiminde önemli rol oynayan sentezlerin başında aşındırma yöntemi gelmektedir. Kuru aşındırma prosesinde aşındırma bölmesine reaktif gaz gönderildikten sonra gaz moleküllerini daha reaktif hale getiren plazma oluşturmak için bir radyo frekans voltajı uygulanır. Yüksek kinetik enerji türleri, yüzeye çarpar ve örneği aşındırmak için bir uçucu tepkime ürünü oluşturur. Enerjik türler iyon olduğunda ise işlem reaktif iyon aşındırma (RIE) adını almaktadır. Bu yöntemle bor triklorür ve argonun karışımıyla boyutları 40 nm civarında olan GaAs / AlGaAs kuantum yapılarının sentezlendiği literatürde verilmektedir. Kuantum noktaların yüksek yanal hassasiyetle sentezlenmesi sağlayan teknik ise odaklanmış iyon demetidir (FIB). Erimiş bir metal kaynağından (örn. Ga, Au / Si, Au / Si / Be veya Pd / As / B) odaklanmış ışınlar, yarı iletken substratın yüzeyine püskürtülerek doğrudan uygulanır. İyon

demetinin çapının hem laboratuvar hem de ticari sistemler için minimum 8-20 nm olması gerekmektedir. Kuantum noktaların boyutu, şekli ve parçacıklar arası mesafesi ise iyon demetinin büyüklüğüne göre değişiklik göstermektedir. Bu şekilde aşınma ile kuantum nokta boyutlarının 100 nm'den küçük olarak eldesi sağlanabilmektedir. Elektron ışın litografinin kullanılmasıyla aşındırma veya kaldırma işlemlerinin yapılması bir başka yöntemdir. Böylelikle yüksek oranda esnekliğe sahip nanoyapıların tasarımı gerçekleştirilebilmektedir. Bu teknikle kuantum nokta, tel veya halka nanoyapıları elde edilebilmektedir. Üretim esnasında kirliliklerin kuantum noktalar içinde kalması ya da elde edilen yapıların yapısal kusurlara sahip olması yukarıdan aşağıya sentez yöntemlerinde karşılaşılan problemler arasında yer almaktadır (Bera vd. 2010).

Aşağıdan yukarıya yaklaşımı ile sentez ise kendi içinde genel ıslak kimyasal metot ve buhar faz metodu olmak üzere 2'ye ayrılmaktadır (Bera vd. 2010).

Islak kimyasal yöntem: Islak kimyasal yöntem ile sentez, sentez parametrelerinin kontrolü ile geleneksel çöktürme yöntemlerinin izlenmesi temeline dayanır. ktrme işlemi çekirdekleşme ve nanopartiküllerin sınırlı büyümesi basamaklarını içermektedir. ekirdekleme adımı ise homojen, heterojen ve ikincil çekirdekleşme olmak üzere kendi içinde sınıflara ayrılmaktadır. Homojen ekirdekleme sırasında çözünmüş atomlar veya moleküller katı arayüz olmadan ekirdekleir ve kritik boyutlara ulaşır. Elektrostatik ift tabaka kalınlığı, sıcaklık, hammaddelerin derişimleri, anyonik katyonik türlerin ve çözücülerin oranları gibi faktörler değiştirilerek istenilen büyüklüklerde, şekillerde ve bileimde kuantum noktaların elde edilmesi mümkündür. Islak kimyasal yöntemde, sol-jel yöntemi, oda sıcaklığında kuantum nokta sentezi için en sık kullanılan yöntem olan mikroemülsiyon yöntemi, organometalik bileşiğin yaklaşık 300°C gibi yüksek sıcaklıklarda pirolizi ile kuantum nokta üretimini temel alan sıcak çözelti ayırıştırma yöntemi, hidrotermal sentez, mikrodalga ve ultrasonik dalgalardan yararlanılarak senteze olanak tanıyan yöntemler yer almaktadır (Bera vd. 2010).

Buhar faz yöntemi: Kuantum nokta sentezinde kullanılan buhar fazlı yöntemler katmanların atom-atoma büyüme prosesiyle başlar. Bu proseslerde kuantum noktaların büyümesi sırasında substrat kullanılır. Tabakalı yapılar, düzgün bir tabaka olarak bazen çekirdeklenme ile devam eden çoğunlukla epitaksiyal bir tabaka (Frank-van der Merwe mode – FvdM) olarak ve küçük adalar (Volmer-Weber modu –VW) halinde veya substrat üzerinde küçük adalar (Stranski-Krastonow modu – SK) olarak büyür. Arayüz / yüzey enerjilerine ve kafes uyumsuzluğuna bağlı olarak, bu büyüme proseslerinden biri gözlenir. Büyük kafes uyumsuzluğu, uygun küçük yüzey ve arayüz enerjileri olan bir üst katmana sahip substratlarda büyüme FvdM yöntemiyle gerçekleşir. Film, büyük gerinim enerjisini uyarmak için yeterince kalın olduğunda sistem, filmi VW metoduyla bölerek toplam serbest enerjisini düşürür. Buhar fazlı yöntemlerle elde edilen yapıların boyut dağılımı düzenli olmadığından optoelektronik özellikleri ile ilgili değişken sonuçlar elde edilmektedir (Bera vd. 2010).

2.5.2 Kuantum noktaların özellikleri

Kuantum sınırlaması ve bant boşluğu: Kuantum boyutunun azalması bant boşluğunun artmasına neden olmakta bu durumda kuantum sınırlamasını ortaya çıkarmaktadır. Bant boşluğu, değerlik bandının üzerinde bulunan, pozitif ve negatif yükler arasındaki çekim gücü ile oluşan Kolombik etkinin ihmal edilebilir olduğu durumda elektronun iletkenlik bandına çıkabilmesi için gerekli olan enerji seviyesidir. Elektronun iletkenlik bandına geçmesiyle oluşan enerjisi bant boşluğundan birkaç meV daha az olan elektron boşluk çiftine ise eksiton adı verilir. Uyarılmış elektron ile boşluk arasındaki mesafe “exciton” (eksiton) Bohr yarıçapı (r_B) olarak adlandırılır (Bera vd. 2010).

Eşitlik 2.1'de yarı iletken yığın malzeme için eksiton Bohr yarıçapı verilmiştir. Bu eşitlikte m_e ve m_h elektronların ve deliklerin etkin kütlelerini, ϵ optik dielektrik sabitini, $\hbar$ indirgenmiş Planck sabitini ve e elektron yükünü göstermektedir. Elde edilen kuantum noktanın yarıçapı (R) r_B (Bohr yarıçapı) değerine yaklaşırsa elektronları ve boşlukların hareketi KN'nın boyutuna bağlı olarak sınırlanır. Bu durum eksitonik geçiş enerjisinin artmasına ve kuantum nokta lüminesansının maviye kaymasına neden olur. Kuantum nokta yarıçapı eşik değer olarak kabul edilen eksiton Bohr yarıçapından küçük

olduğunda sınırlama özelliği önem kazanmaktadır. Küçük boyutlu KN'lar için eksiton bağlanma enerjisi ve “biexciton” bağlanma enerjisi (eksiton-eksiton etkileşim enerjisi) çok daha büyüktür. Eksiton özelliklerini daha net bir şekilde belirleyebilmek adına etkili kütle yaklaşım modeli (EMA) ve atomik orbital (LCAO) teorisi kullanılmaktadır (Bera vd. 2010).

$$r_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (2.1)$$

LCAO yaklaşımında KN'lar büyük moleküller olarak varsayılır ve atom sayısı arttıkça, ayrık enerji bandı yapısı büyük seviyelerden küçük enerji seviyelerine (sürekli enerji seviyesi) değişir. Değerlik bandı, en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) olarak adlandırılır. HOMO'nun üst noktası ile LUMO'nun alt noktası arasındaki enerji farkı artar ve enerji seviyeleri ayrık bir şekilde davranmaya başlar (Bera vd. 2010, Durmuşoğlu 2011). Fakat bu yaklaşımda matematiksel karmaşıklık ve hesaplama sistemlerinin sınırlamaları olduğundan büyük KN'ların enerji seviyelerini hesaplamak için kullanılamaz. Kuantum sınırlama derecesi ise kuantum nokta yarıçapının eksitonik Bohr yarıçapına (r_B) oranı ile belirlenir (Bera vd. 2010).

Lüminesans özeliği: Dışarıdan bir enerjiyle uyarıldığında elektron temel halden uyarılmış hale geçtiğinden dolayı elektron daha yüksek enerjiye sahip olur. Işının absorplanması sonucunda oluşan bu enerji ise malzemenin elektronik yapısı ile ilgilidir. Dış kaynaklı enerjiyle uyarılmış elektron üst enerji seviyesine geçtiğinde yerinde oluşan boşluğa “exciton” adı verildiğini belirtmiştik. Uyarılmış elektron temel enerji seviyesine dönerek boşluk ile yeniden birleşir. Bu sırada ortaya çıkan enerji ise ışıma olarak kendini gösterir (Bera vd. 2010). Lüminesansa sahip olmasının yanı sıra ayarlanabilir emisyonu, yüksek fotostabiliteye sahip olan kuantum noktalar organik boyalara kıyasla kullanımları daha avantajlı malzemelerdir.

Sahip oldukları avantajlara sahip kuantum noktalar içinde en çok üretimi yapılanlar arasında CdSe, InAs, CdS, GaN, InGeAS, CdTe, PbS, PbSe, ZnS yer almaktadır (Biju

vd. 2008, Durmuşoğlu 2011). Ancak kuantum noktalar hidrofobik olmalarının yanı sıra toksik özellik göstermelerinden dolayı in vivo çalışmalarda doğrudan kullanılamamaktadırlar. Bu durumun üstesinden gelmek adına hem toksisite göstermeyen hem de kuantum noktaların özelliklerine sahip grafen kuantum nokta yapılarının sentezi gerçekleştirilerek kuantum noktaların kullanılmadığı alanlarda (biyomedikal gibi) umut vaat edeceği belirtilmektedir (Valizadeh vd. 2012).

2.6 Grafen Kuantum Noktalar

Grafen kuantum noktalar tek veya birkaç küçük grafen tabakasından oluşan boyutları sentez yöntemine göre değişiklik gösterse de genellikle 20 nm'nin altında olan yapılardır (Song vd. 2014, Fan vd. 2015). Sentez şekline bağlı olarak boyutlarında meydana gelen değişime benzer şekilde yapıların yükseklikleri de 0.5-5 nm arasında değişiklik göstermektedir (Fan vd. 2015). GKN'lar için konjuge etki alanına ve düzenli yapıya sahip özel karbon nanonoktalar da denilebilmektedir. Azot, hidrojen veya oksijen gibi elementler GKN'ların kenarlarında bulunsun bile ana gövde konjuge sp² karbondan oluşmaktadır (Song vd. 2014). GKN'lar karbon noktalardan (KN'lardan) daha iyi kristalliliğe sahiptir ve genellikle tek veya birkaç grafen katmanındaki kristal yapıya benzer şekilde grafen matrisleri içerir (Jegannathan vd. 2018).

İki boyutlu grafenin dönüşümüyle sıfır boyutlu olan GKN'lar elde edilir. Boyutun azalması nedeni ile elektron dağılımı değişir GKN'lar kuantum sınırlaması, yüzey kusurları ve kenar etkileri nedeniyle bant boşluğu göstermeye başlar (Song vd. 2014, Fan vd. 2015, Abbas vd. 2018, Tian vd. 2018). Sıfır bant boşluğuna sahip grafen ile arasındaki temel farklılık bu bant boşluklarıdır (Tian vd. 2018). Kuantum sınırlama ve kenar etkilerine bağlı olarak GKN'ların bant aralığı enerjisi 0 ile 6 eV arasında değiştirilebilmektedir (Chen vd. 2018).

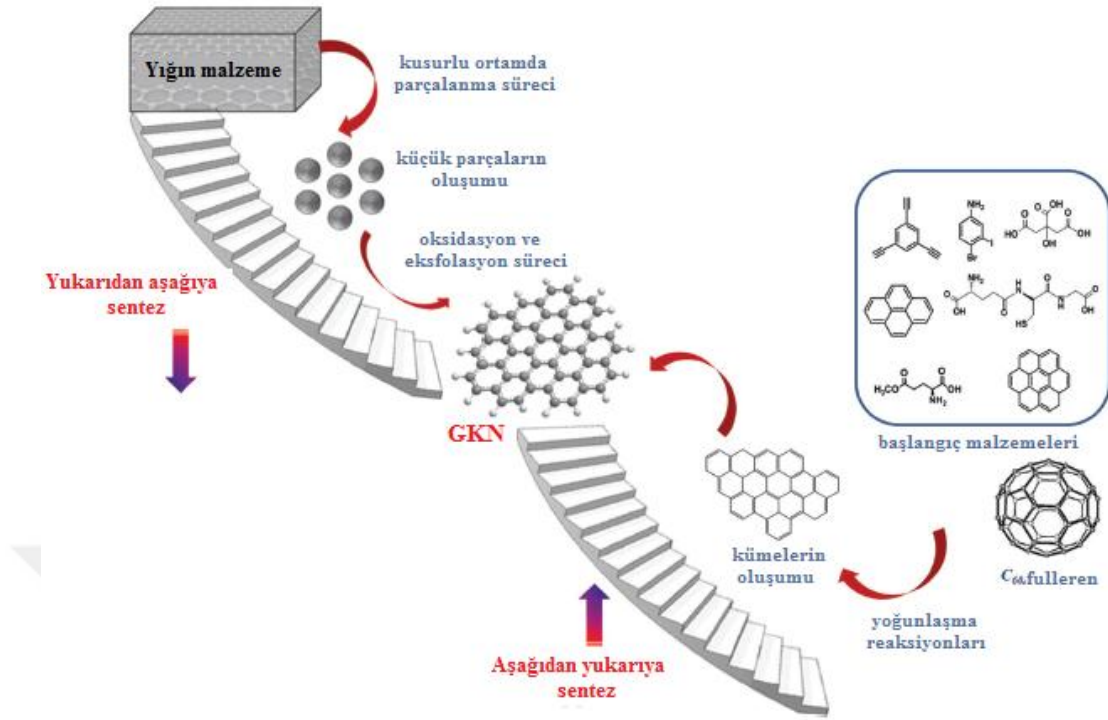
Kuantum sınırlama özelliği nedeniyle mükemmel optik özelliğe, yüksek fotostabiliteye ve suda iyi çözünürlüğe sahip olan GKN'lar, yarı iletken kuantum noktalar ve ışıltama gösteren birçok nanomalzeme gibi lüminesans özellik göstermektedirler (Lin vd. 2015,

Ju ve Chen 2015). Ayrıca ayarlanabilir bant boşluğuna sahip olmaları nedeniyle sahip oldukları floresans özellikleri de ayarlanabilir hale gelmektedir (Abbas vd. 2018). Literatüre göre, fotoluminesans özellikleri kesin olmamakla birlikte, yapıların boyutuna, yüzeydeki kimyasal gruplara ve katkılayıcı atomlara bağlı olarak değişmektedir (Chen vd. 2018).

Bu nedenle lüminesan karbon malzemeler içinde dikkat çekici hale gelen GKN'lar ucuz ve kolay sentez koşullarına sahip olma, hammadde kaynaklarının geniş olması, biyoyumluluk ve düşük toksisite gösterme gibi avantajlara da sahiptir (Lin vd. 2015, Jegannathan vd. 2018). Tüm bu özelliklerinden dolayı her geçen gün üzerine yapılan çalışma sayısı artan GKN'lar tıp, kimya, elektronik gibi çeşitli alanlarda uygulama imkânı bulmaktadır (Lin vd. 2015, Fan vd. 2015).

2.6.1 Grafen kuantum noktaların üretim prosesleri

GKN'lar grafen, fulleren ve karbon nanotüp gibi diğer karbon temelli malzemelerle karşılaştırıldığında farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir. Özelliklerin farklılık göstermesinin temelinde GKN'ların farklı sentez yöntemleriyle elde edilmesi bulunmaktadır. Sentez yöntemleri ise genel olarak aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Tian vd. 2018) (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 GKN sentezinde kullanılan yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentez yöntemlerinin şematik gösterimi (Iannazzo vd. 2017)

Yukarıdan aşağıya sentez, hidrotermal/solvotermal, elektrokimyasal, nanolitografi, asidik oksidasyon, mikrodalga-sonikasyon destekli ve diğer kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir.

Hidrotermal/solvotermal yöntem: Hidrotermal/solvotermal yöntemi GKN sentezinde en sık tercih edilen yöntemlerin başında gelmektedir. Hidrotermal yöntemde karbon kaynaklarını parçalamak için çözücü olarak su ve güçlü asitler (H_2O_2) ya da alkaliler (NaOH, NH_3) gibi oksitleyici ajanlar kullanılmaktadır (Iannazzo vd. 2017). Bu ajanlar GKN'ların boyut ve morfolojisini oldukça etkilemektedir (Joshi vd. 2016). Solvotermal yöntemde ise dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran (THF), aseton, dimetil sülfoksit (DMSO), etanol gibi organik kimyasallar kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal yöntem: Yeşil, kolay ve ölçeklenebilir bir sentez olan elektrokimyasal yöntem ile istenen özelliklere ve kompozisyona sahip yapılar sentezlenebilmektedir (Lin vd. 2014, Iannazzo vd. 2017). Elde edilen GKN'ların boyut ve dağılımlarının homojen

olmamasının yanı sıra prosesin grafen kafes yapısına da zarar vermesi dezavantajları arasındadır (Jegannathan vd. 2018). Buna rağmen sentezde güçlü asit kullanılmaması karmaşık saflaştırma ve ayırma işlemlerine gerek duyulmaması aynı zamanda elde edilen GKN çözeltilerinin yüksek stabilite göstermesi, yöntemin önemli avantajlarıdır (Lin vd. 2014, Chen vd. 2018).

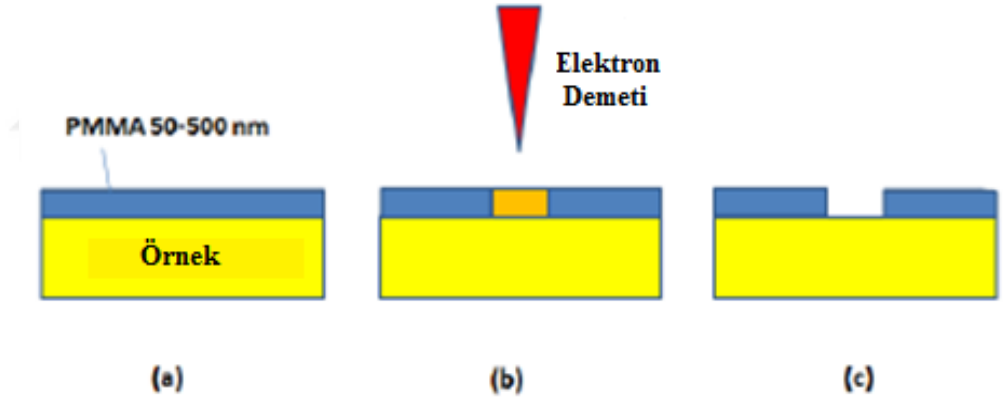
Elektrokimyasal yöntemde genel olarak iki yaklaşım vardır. Birincisi, grafen veya karbon nanotüplerin karbon-karbon bağlarının doğrudan elektrokimyasal oksidasyonla kırılmasıdır. Diğeri, suyun bir hidroksil serbest radikal ($\cdot\text{OH}$) veya oksijensiz bir radikal ($\text{O}\cdot$) haline dönüşmesi için oksitlenmesidir (Chen vd. 2018).

Nanolitografi: Nanoaletler kullanılarak molekül ve atom düzeyindeki malzemelerin bir yüzey üzerine biriktirilmesi ya da yüzeyden uzaklaştırılması yaklaşımına nanolitografi denilmektedir. 30 nm'nin altında nanomalzeme üretmek diğer optik litografi teknikleriyle ekonomik olmazken nanolitografi yöntemi ile çok kısa dalga boylu ışınlar kullanılarak üretim yapmak mümkündür. Bu yöntemde pahalı enstrümanların kullanılması ve düşük verimli yapıların elde edilmesine rağmen elektron demet litografisi sentez için en sık tercih edilen tekniktir (Joshi vd. 2016, Gümüşderelioğlu vd. 2007).

Elektron demet litografisi adından da anlaşılacağı gibi desenlenmek istenen yüzeylerin üzerine elektron demetinin gönderilmesi ile yüzeylerin üzerinde nano boyutlarda desenlerin oluşturulmasında kullanılmaktadır. Bu teknikte şekil 2.11'de gösterildiği gibi ilk olarak tabakalar üzerine polimer kaplanır böylelikle seçili alanların korunması sağlanır. Daha sonra elektron ışınları yüzeyi tarar ve ışınlara maruz kalan alanlarda polimer parçalara ayrılır. Yıkama işlemi yapılarak polimer parçaları yüzeyden uzaklaştırılır. Sonuç olarak yüzey üzerinde desenli alanlar oluşturulur. Bu yöntemde maskeleme işleminin olmaması ve yüksek hassasiyetli olması avantajları arasında sayılsa da pahalı cihazların kullanılması ve GKN üretim verimini düşük olması nedeni ile kullanımı tercih edilmemektedir (Gümüşderelioğlu vd. 2007).

Asidik oksidasyon: Asidik oksidasyon yönteminin büyük ölçekli GKN üretiminde etkili bir yöntem olduğu bilinmektedir (Li vd. 2013, Lin vd. 2014). Sentez sırasında grafen, grafen oksit ve karbon nanotüp gibi yapılar karbon kaynağı olarak kullanılabilir (Chen vd. 2018). Bu yapılardaki C-C bağlarının kırılması için ise H_2SO_4 , HNO_3 vb. gibi oksidantlar kullanılmaktadır (3.16). Fakat fazla miktarda oksidant ajanın kullanılması çözültiden uzaklaştırılmalarını zorlaştırmaktadır (Li vd. 2013).

Mikrodalga-sonikasyon destekli yöntem: Mikrodalga destekli sentez, hidrotermal ve mikrodalga tekniklerin avantajlarını birleştirmektedir. Mikrodalga ışınları hızlı bir ısıtma kaynağı olarak kullanılmaktadır, dolayısıyla bu durum sentez süresini oldukça kısaltmaktadır. Sentezlenen GKN'ların verimi oldukça yüksektir. Sonikasyon yönteminde ultrasonik dalgalar baloncuklar oluşturur ve waderwalls bağların kopmasını sağlamaktadır (Zhuo vd. 2012).

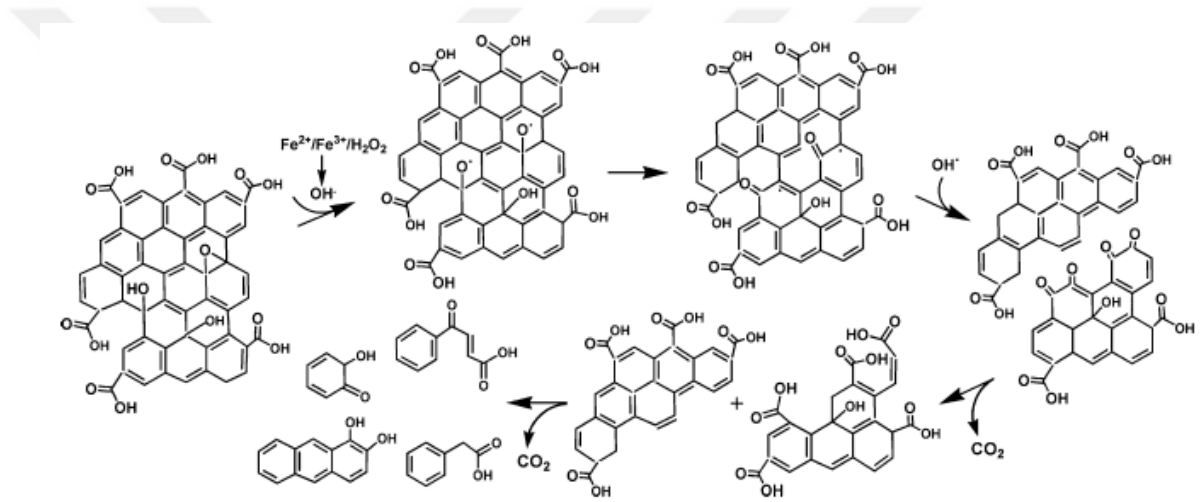


Şekil 2.11 Elektron demet litografisi adımlarının şematik gösterimi (Venugopal ve Kim 2013)

Diğer kimyasal yöntemler: Yukarıda bahsedilen yöntemlere ek olarak Fenton tepkimeleri de GKN sentezinde kullanılmaktadır. Bu yöntem özellikle çevredeki aromatik organik kirliliklerin bozunması için tercih edilmektedir (Ju ve Chen 2015). GO'nin foto-Fenton tepkimesinin, hidroksil ve epoksit gruplarına bağlanan karbon atomlarında başladığı bilinmektedir. UV ışınları altında üretilen hidroksil ve / veya peroksit radikalleri ise C-C / C = C bağlarını kırmakta ve GO tabakalarını yavaş yavaş küçük parçalar halinde parçalamaktadır. Ayrıca oksijen içeren bu gruplar yeni foto-

Fenton tepkime bölgeleri olarak da işlev görmektedir (Şekil 2.12) (Lin vd. 2014, Ju ve Chen 2015).

Asidik oksidasyon ve elektrokimyasal oksidasyonun yanı sıra, farklı ama etkili oksidasyon yöntemleriyle de GKN'ların sentezi gerçekleştirilebilmektedir (Venugopal ve Kim 201). Ozonun yüksek oksidatif kabiliyetinden yararlanılarak ozonlama ön oksidi indirgenmiş grafen oksitten GKN elde edilebilmektedir. Bu yöntemde, sentez sırasında GO, ozonlanmış grafen oksit (O-GO) oluşturmak için hidrojen peroksit ve ozon kullanılarak yeniden oksitlenmektedir (Yang vd. 2012).



Şekil 2.12 GO tabakalarının foto-fenton tepkimeu için önerilen mekanizmasının şematik gösterimi (Zhou vd. 2012)

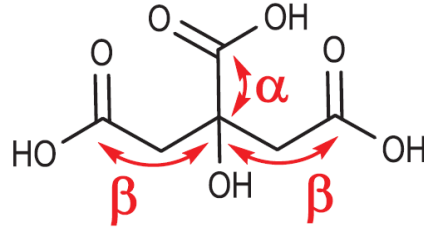
Aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımında, küçük aromatik moleküller, glutamik asit, glukoz ve sitrik asit gibi küçük karbon hammaddelerinden GKN'ların sentezi mümkün hale gelmektedir. Uzun sentez süreleri, zor sentez koşulları ve saflaştırma adımlarına duyulan ihtiyaçlar gibi dezavantajlarının olmasına rağmen bu yöntemle elde edilen GKN'ların morfolojileri kontrol edilebilir ve boyutları homojen dağılım göstermektedir (Iannazzo vd. 2017). Aşağıdan yukarıya sentezde, fulleren açılımına dayanan ve piroliz yöntemleri kullanılmaktadır.

Fulleren açılımı temelli sentez: Fullerenler ilk keşfedilen karbon temelli nanomalzemelerdendir. C_{40} , C_{60} , C_{70} gibi çeşitleri bulunmaktadır. İfadelerdeki alt indisler yapıların kaç karbondan oluştuğunu göstermektedir. En yaygın olarak C_{60} fullereni üzerinde durulmaktadır. Yapısında pentagonlar bulunduğundan eğim kazanırlar bu nedenle futbol topuna benzer yuvarlak bir şekle sahiptirler (Şekil 2.23). Aynı zamanda düşük iletkenliğe sahip, radikal temizleyici ve elektron alıcı olmaları sebebiyle çeşitli alanlarda yapılan deneysel çalışmalarda kullanıma sahiptirler. Bu yöntemde, GKN üretimi fulleren moleküllerinin yüksek sıcaklıkta, bir metal kristal yüzeyinde parçalanması temeline dayanmaktadır.

Piroliz: Piroliz, GKN sentezinde kullanılan en kolay yöntemlerden biridir. Bu yöntemde GKN'lar küçük organik moleküllerin karbonlaştırılması yoluyla sentezlenmektedirler. Kolay bir sentez yöntemi olmasına karşın verimin düşük olması yöntemin bir dezavantajıdır.

Literatürde GKN sentezinde başlangıç maddesi olarak sitrik asit, heksap-peri-heksabenzokoronon (HBC) gibi malzemelerin kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında katkılı GKN yapılarının sentezi sitrik asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Beyaz yarı saydam kristal olarak çökme sonucu elde edilen ve önemli bir organik asit olan sitrik asit (2-hidroksi-1,2,3-propanetrikarboksilik asit) bitki ve hayvanların ortak bir metabolitidir. İlk olarak 1893 yılında Wehmer tarafından şeker ortamında gerçekleştirilen deneyde bir mantar ürünü olarak gözlenen sitrik asit bir α (ve β)-hidroksitrikarboksilik asittir (Şekil 2.13). Oldukça yüksek hidrofilik özellik gösteren bu yapı suda ve bazı organik çözücülerde kolaylıkla çözünmektedir. Dünya genelinde üretimi 2004 yılında 1.4 milyon tona ulaşan sitrik asit düşük toksisiteye sahip olmasından kozmetik, temizlik malzemeleri, yemek endüstrisi gibi alanlarda kullanılmaktadır (Soccol vd. 2006, Fiume vd. 2014). Aynı zamanda kimyasal sentezlerde de kullanıma sahiptir. Bu nedenle tez çalışmasında aşağıdan yukarıya yaklaşımı ile grafen kuantum noktaların sentezinde sitrik asitten yararlanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.13 Sitrilik asit (Fiume vd. 2014)

Endüstriyel ve büyük ölçekli sitrik asit üretimi daha ekonomik ve geniş kullanıma sahip fermentasyon prosesi ile sağlanır. Dünya üzerinde sitrik asit üretiminin %90'dan fazlası üretim prosesinin basit ve kararlı, üretim yerlerinde çok ileri kontrol sistemleri gerektirmemesinin yanı sıra enerji tüketimininde daha az olması gibi avantajları nedeni ile bu yöntem tercih edilmektedir. Fermentasyon ile sitrik asit üretimi ham maddenin hazırlanması, fermentasyon ve ürünün geri kazanılması olmak üzere 3 ana adımdan oluşmaktadır. Fermentasyon yöntemi ise kapalı fermentasyon, yüzey fermentasyonu ve katı hal fermentasyonu olmak üzere 3 farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir (Soccol vd. 2006, Fiume vd. 2014).

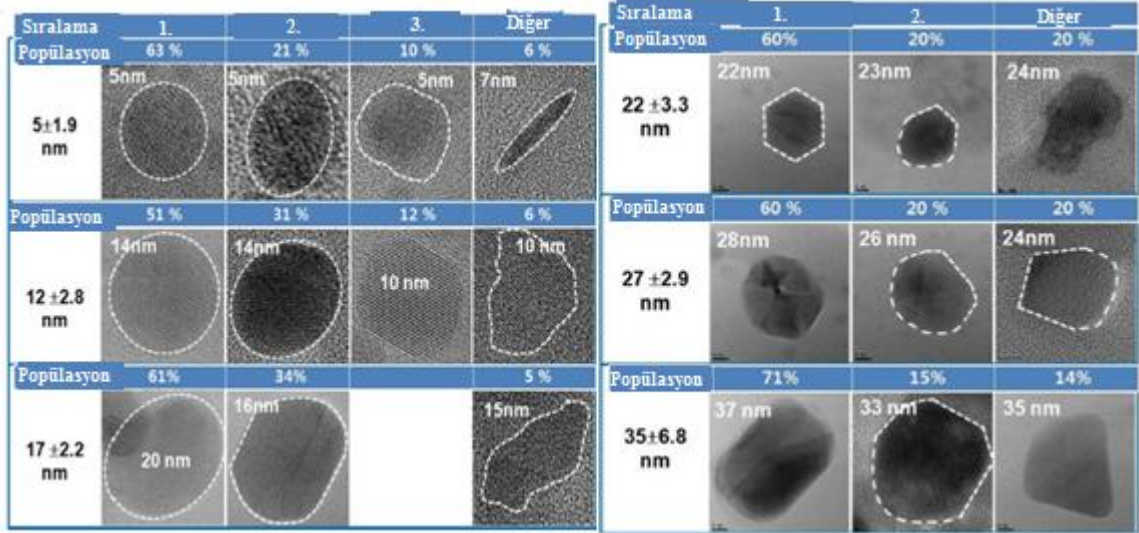
Sentez sırasında karşılaşılan en yaygın problem ise eş zamanlı olarak izositrik asitinde (1-hidroksi-1,2,3-propanetrikarboksilik asit) sentezlenmesidir. İstenmeyen bu sitrik asit türü ise çeşitli kristallendirme yöntemleri kullanılarak ayrılabilir. Yine benzer şekilde üretim sırasında ham maddenin neden olduğu mineralin uzaklaştırılması ve daha iyi sitrik asitin elde edilebilmesi için magnezyum ve azot gibi bileşenlerin eklenmesi gerekebilir. Bileşen içeriğinin kontrolü de yüksek verimli üretimlerin gerçekleştirilebilmesi adına önemlidir (Soccol vd. 2006, Fiume vd. 2014).

2.6.2 Grafen kuantum noktaların özellikleri

GKN'lar, grafen ve diğer kuantum noktalarla karşılaştırıldığında üstün özelliklerinden dolayı daha avantajlıdır. Bohr yarıçapı, kuantum sınırlaması, spektrumu ve fotoluminesans gibi özellikleri GKN'ların farklı uygulamalar için öncelikli tercih nedenleridir (Li vd. 2013, Lin vd. 2014, Choi vd. 2017).

2.6.2.1 Yapısal özellikleri

Farklı sentez yöntemleri kullanılarak boyutları 1.5-60 nm arasında değişen grafen kuantum noktalarının sentezlenebildiği bilinmektedir. Sentezlenen yapının boyutlarına göre şekil, yükseklik ve kenar özellikleri de farklılık gösterebilmektedir. Bu doğrultuda şekil 2.14 GKN'ların boyut ve şekillerinin değişimi verilmiştir. Küçük boyutlara sahip GKN'lar daha çok dairesel veya eliptik şekilli iken büyük boyutlu olanlar ise çokgen (altıgen, dikdörtgen veya üçgen) şeklindedir. Ortalama yüksekliklerinin de boyutla arttığı gözlenmektedir. Yükseklikleri $d \leq 17$ nm olan GKN'lar çoğunlukla bir-üç grafen katmanından oluşurken $d \geq 22$ nm için GKN'ların dört, beş ve daha fazla grafen katmanından oluştuğu bilinmektedir. Kenar özellikleri ise dairesel/eliptik GKN'ların hem zikzak hem de koltuk kenarlı olduğu görülürken çokgen GKN'ların koltuk kenarlı olduğu görülmektedir (Kim vd. 2012, Choi vd. 2017).

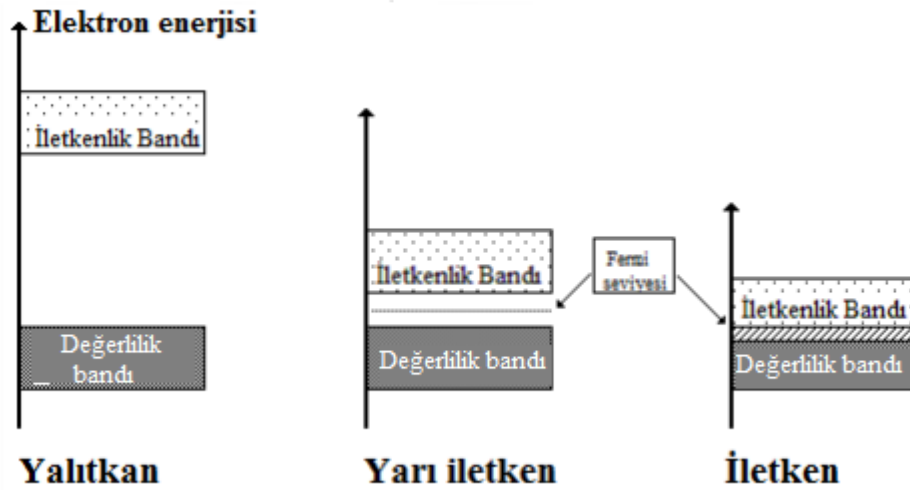


Şekil 2.14 Farklı sentez yöntemleri kullanılarak sentezlenmiş GKN'lara ait partikül şekil ve boyutlarını gösteren HRTEM görüntüleri (Kim vd. 2012)

2.6.2.2 Elektronik özellikleri

Bohr yarıçapı ve kuantum kısıtlamaları GKN'ların elektronik özellikleri üzerinde etkili faktörlerdir (Iannazzo vd. 2017). Yığın haldeki malzemelerde, elektronlar yörüngelerde

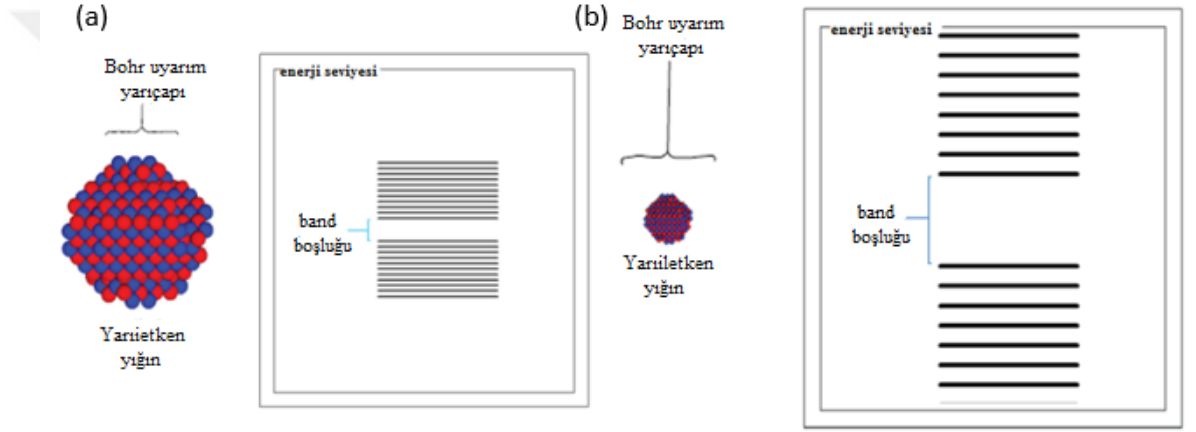
devamlı hareket halindedir. Elektronların hareket halinde oldukları yörüngeler ile atomun çekirdeği arasındaki mesafeye enerji seviyeleri adı verilir. Her atom farklı enerji seviyesi aralıklarına sahiptir. Elektronların bulunduğu bölgeye değerlilik (valans) bandı denir. Değerlik bandı üzerinde elektronların yeterli enerjiye sahip olmadığı için çıkamadığı bölgeye bant boşluğu denir. Aynı zamanda elektronlar için yasaklı bölge olarak tanımlanır. Bant boşluğu üzerindeki enerji seviyesine ise iletkenlik bandı adı verilir. Valans ve iletkenlik bandı sırasıyla HOMO ve LUMO seviyeleri olarak adlandırılır. Bant boşluğu malzemelerin iletkenlik özelliklerinde belirleyici faktörlerdendir (Durmuşoğlu 2011). Şekil 2.15 görüldüğü gibi bant boşluğu olmadığında madde iletken iken aralık arttığında maddeler yarı iletken ya da yalıtkan olarak davranmaya başlarlar.



Şekil 2.15 Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant yapısı (Demir 2011)

Uyarılmış elektronun değerlilik bandındaki yeri boş kaldığı için bu yere boşluk adı verilir ve malzemelerde uyarılmış atom ile boşluk arasındaki mesafeye ‘Bohr Uyarım Yarıçapı’ denir. Elektron, değerlik bandında iletkenlik bandına çıktığında geriye boşluk kalır. Değerlik bandında ise, yükü (+1) ve etkin kütlesi olan bir parçacık olarak düşünülebilecek bir “exciton” (boşluk) kalmaktadır. Eksitonun elektron boşluk çiftinin uzamsal olarak uzaklığını hesaplamak için kullanılan atomun Bohr yaklaşımı eşitlik 2’de verilmiştir ve bu eşitlikten hesaplanan uzaklık ‘Bohr Uyarım Yarıçapı’dır (Demir 2011).

Kuantum kısıtlaması, GKN'ların elektronik özellikleri üzerinde etkili faktörlerden bir diğeridir (Iannazzo vd. 2017). Yığın malzemelerde yarıiletken kristalin boyutları Bohr uyarım yarıçapından çok büyüktür. Bu nedenle enerji seviyeleri belirli bir şekilde durmaktadır. Malzemelerin boyutları Bohr uyarım yarıçapından küçük olduğunda ise elektronların dağılımının değişmesiyle yapı bant boşluğu gibi boyuta bağlı özelliğe sahip olmaktadır. Böylelikle elektronlar orijinal enerji seviyelerini daha küçük bölümlere ayırıp bant açıklığının artmasına sebep olmaktadır (Şekil 2.16) (Durmuşoğlu 2011).



Şekil 2.16 a. Bohr uyarım yarıçapından büyük malzemelerde bant boşluğu mesafesi, b. Bohr uyarım yarıçapından küçük malzemelerde bant boşluğu mesafesi (Durmuşoğlu 2011)

Eksitonun bir veya iki yönde hareket etmekte serbest olduğu kuantum kuyusu ve kuantum teli gibi küçük boyutlara sahip diğer yapıların aksine, GKN'larda 3 boyuttada harekette sınırlama meydana gelir. Çünkü uyarılmış GKN elektronu Bohr uyarım yarıçapı kadar uzağa gitmek isteyecek fakat sınırlandırıldığı için gidemeyecektir. Kuantum Kısıtlaması ifadesi de bu durum sonucunda çıkmıştır (Durmuşoğlu 2011). GKN'ler, belirgin kuantum kısıtlaması ve kenar etkilerinden dolayı ayarlanabilir bant aralığına sahiptir (Li vd. 2013).

2.6.2.3 Optik özellikleri

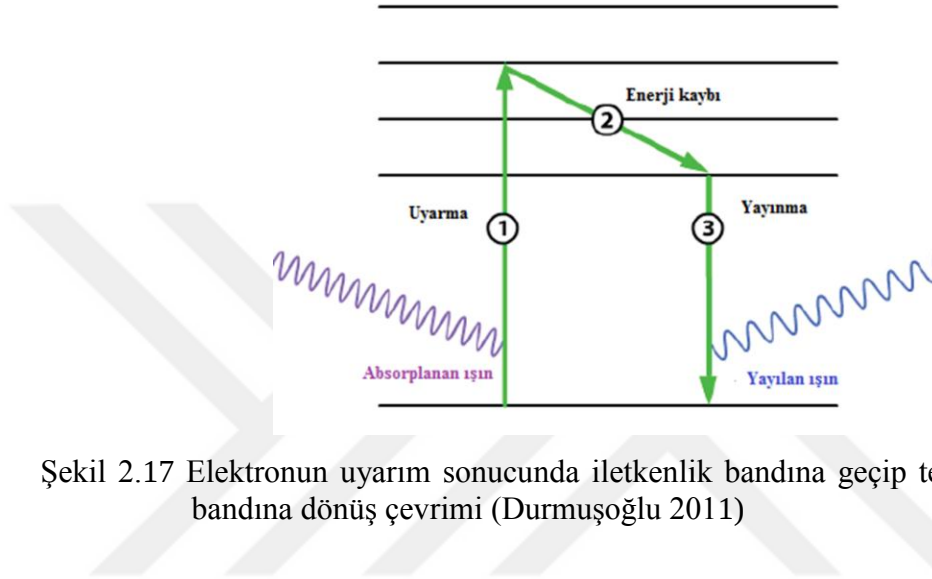
GKN'ların yaptıkları absorptans ve fotolüminesans etkinlikleri, optik özelliklerinin belirlenmesinde önemli kavramlardır. GKN'lar 230 nm ve 270-360 nm'ye denk gelen iki karakteristik pik göstermektedirler. 230 nm'deki pik aromatik sp^2 alanlarının $\pi \rightarrow \pi^*$, 270-360 nm'deki pik ise C = O bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Song vd. 2014, Lin vd. 2014). Ancak, yapıların UV spektrumlarındaki absorptans değerleri ve piklerinin yerleri sentez yöntemi ve kuantum kısıtlaması özelliklerinden dolayı, boyutlarına bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir (Li vd. 2013, Lin vd. 2014).

Farklı sentez yöntemi ve sentez parametreleri ile çalışıldığında da farklı boyutlara sahip GKN'lerin sentezlendiği bilinmekte buna bağlı olarak GKN'lara ait UV piklerinin şiddetlerinde azalma/artma gelmekte ya da pikler kayabilmektedir (Kim vd. 2012, Li vd. 2013). Literatürde, GKN yapılarının boyutlarında artış gözlemlendiğinde UV spektrumunun 270 nm'den 330 nm'ye kaydığı bilinmektedir (Peng vd. 2012). Tüm bu bilgilere ek olarak GKN'lardaki oksijen içeriğinin değişmesiyle de absorpsiyon pik yerleri değişkenlik göstermektedir (Li vd. 2013).

Elektronlar, atomun çekirdeği elektronlara çekim kuvveti uyguladığından genellikle değerlilik bandında bulunur. Elektronun değerlilik bandından iletkenlik bandına çıkabilmesi için en önemli etken bant boşluğunu geçebilmesine yetecek ya da daha fazlası enerjiye sahip olmasıdır. Doğadaki her şey gibi elektronlarda kararlı hallerine dönmek isterler. Uyarılmış elektron değerlilik bandı yerinden ayrılır daha sonra değerlilik bandına dönerken sahip olduğu enerjiyi harcar. Enerjiyi harcama aşamasında ise ışık saçarlar böylece nesnelerin renklerini görmemiz sağlanır (Şekil 2.17) (Durmuşoğlu 2011).

Fotolüminesans toplam elektron spin değişmemek üzere uyarılmış bir atom ya da molekülün temel haline dönerken yaptığı ışımaya verilen genel isimdir (Morgil ve Küçüköztürk 2007). Fotolüminesans GKN'ların en dikkat çekici özelliğidir. GKN'ların

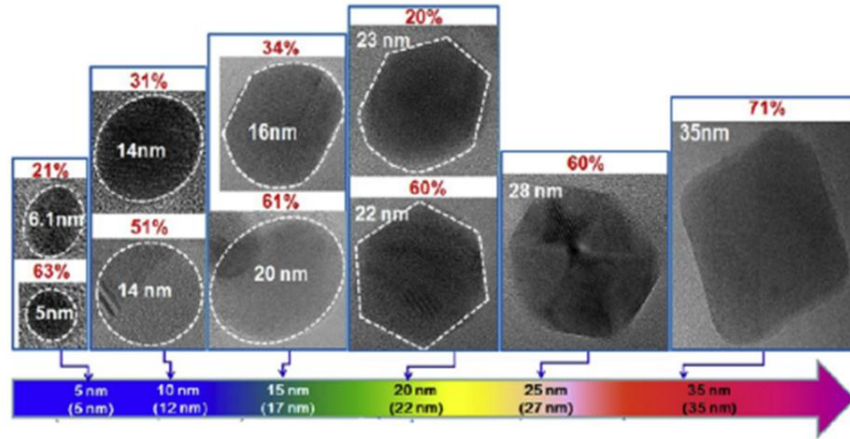
fotoluminesansı tam olarak açıklanamamış olsa bile yüzey enerji tuzaklarından, kuantum büyüklüğü etkisi/zig-zag bölgelerinden, karbon eksitonlarından, kuantum sınırlama etkisinden, aromatik yapılardan, oksijen içeren gruplardan ve kenar kusurlarından dolayı ortaya çıkan hata durum emisyonu ve iç durum emisyonu ile açıklanmaya çalışılmaktadır (Zhu vd. 2012, Li vd. 2013, Fan vd. 2015).



Şekil 2.17 Elektronun uyarım sonucunda iletkenlik bandına geçip tekrardan değerlilik bandına dönüş çevrimi (Durmuşoğlu 2011)

Sentez yöntemine bağlı olarak farklı boyutlara sahip olan GKN'lar mavi, yeşil, sarı ve kırmızı renklerde ışığa gösterebilmektedirler. GKN'ların PL özeliği boyut, uyarım dalga boyu, pH, çözücü polaritesi, yüzey oksidasyon derecesi, yüzey işlevselleşmeleri ve heteroatom katkısı gibi birçok faktörden etkilenmektedir (Li vd. 2013, Fan vd. 2015).

Boyut etkisi: Daha önce bahsedildiği gibi GKN'ların boyutları Bohr yarıçaplarından daha küçük olduğundan kuantum kısıtlaması meydana gelmektedir. Bu durum GKN'ların optik ve spektroskopik özelliklerinin boyuta bağlı olarak değişimine neden olmaktadır. Partiküllerin boyutları azaldığında enerjileri artmaya başlar ve luminesans maviye kayma gösterir. Bu özellikleri şekil 2.18'de görülmekte olup artan boyutla birlikte PL'lerinde kırmızıya kayma gözlenmektedir.



Şekil 2.18 Farklı boyutlara göre GQD'lara ait PL spektrumu (Bak vd. 2016)

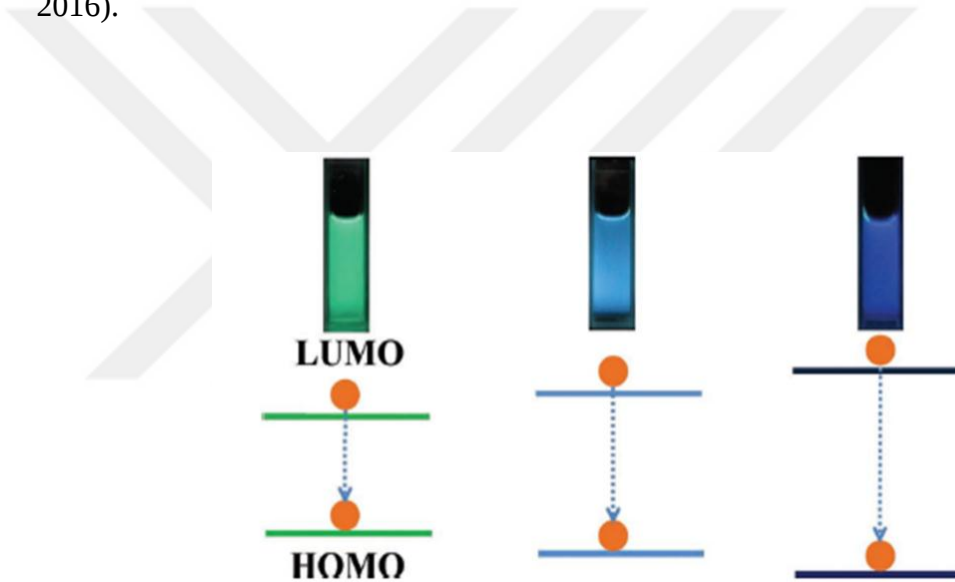
Uyarım etkisi: GKN'ların fotoluminesansında önemli derecede etkisi olan faktörlerden biri uyarım etkisidir. Yapıların yoğunluğunun ve emisyon dalga boyunun uyarım dalga boyuna bağlılığı floresans özeliği gösteren karbon temelli nanoyapılarda sıklıkla görülmektedir. Farklı dalga boylarıyla uyarım sonucunda PL'de görülen farklılıklar sebebiyle GKN'lar farklı alanlarda da kullanımı mümkün olabilmektedir (Zhu vd. 2012).

Literatürde GKN nanoyapıları genellikle 300-550 nm arasında değişen dalga boyları ile uyarıldığında PL pik şiddetleri azalma gösterirken maksimum absorbans yaptıkları dalga boyu daha yüksek değerlere kaymaktadır (Zhu vd. 2011, Liu vd. 2011). Uyarım dalga boyuna bağlı olarak spektrumda gözlenen değişiklik, GKN'ların boyutu ve GKN'larda bulunan farklı yayıcı bölgeler ile doğrudan ilişkilidir (Li vd. 2013).

Fonksiyonel grupların etkisi: GKN'lar oksijen içeren hidroksil, epoksi /eter ve karbonil ve karboksilik asit gibi fonksiyonel gruplara sahiptir. Zhu vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada fonksiyonel grupların GKN'ların PL'si üzerine etkisi incelenmiş, sentezledikleri GKN'lar metilamin bağlanarak modifiye edilmiş ve mavi flüoresan m-GKN'ları elde edilmiştir. Öte yandan GKN'lardaki karbonil, epoksi ve amid gruplarını OH gruplarına dönüştürerek indirgediklerinde maviye kaymanın daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeninin kuantum kısıtlaması ve fonksiyonel gruplara bağlı olarak

LUMO ve HOMO seviyelerindeki değişimin olduğu vurgulanmıştır (Şekil 2.19) (Zhu vd. 2012). Sonuç olarak modifikasyon ve indirgeme işlemleriyle, GKN'ların yüzey gruplarının ayarlanabilmesi ve yaptıkları ışımının (örneğin yeşilden maviye) değiştirilebilmesi mümkün olabilmektedir.

Cözücü etkisi: Sahip oldukları oksijenli fonksiyonel gruplar sayesinde GKN'lar suda ve birçok polar organik çözücülerde çözünmektedir (Li vd. 2013). GKN sentezinde kullanılan çözüye göre yapılar farklı PL yoğunluğuna sahip olmaktadır. Literatürde farklı çözücüler kullanıldığında GKN'ların yaptığı ışım renginin değiştiği, dalga boyunun kırmızıya kaydığı PL şiddetinin azaldığı bilinmektedir (Zhu vd. 2011, Tian vd. 2016).



Şekil 2.19 GKN, m- GKN ve r- GKN'ların bant boşluğu değişiminin şematik gösterimi (Zhu vd. 2012)

Derişim etkisi: GKN'ların derişimi de PL özelliklerinde değişikliklere sebep olmaktadır (3.22). Farklı derişimlere sahip GKN çözeltileri ile çalışıldığında derişimin artmasıyla aglomerasyonların arttığı, aglomerasyonların artması tanecik boyutlarının arttığı ve ışımının kırmızıya kaydığı bilinmektedir (Chen vd. 2012).

pH etkisi: GKN'ların PL özellikleri pH ile de değişiklik gösterebilmektedir (Li vd. 2013). Literatür çalışmalarında alkali koşullarda PL şiddetinin çok güçlü iken asidik koşullar altında PL'nin neredeyse tamamen söndüğü belirtilmektedir (Pan vd. 2010,

Tian vd. 2016). Bu konuda dikkat edilmesi gereken hususlardan biri ise pH'nın PL şiddeti üzerinde büyük bir etkisi varken dalga boyunu neredeyse hiç değiştirmemesidir.

Yukarıda belirtildiği gibi farklı yöntemlerle ve farklı sentez koşullarında elde edilen GKN'lar değişen biyouyumluluk ve floresans özelliklere sahiptir. Yapıların boyutlarına, şekillerine, yapısal kusurlarına bağlı olarak değişiklik gösteren floresans özellikleri heterojen atomlarla katılanmayla da değişiklik gösterebilmektedir (Xuan vd. 2018).

2.7 Katkılı Grafen Kuantum Noktalar

Katkılama işlemi nanoyapıların optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenebilmesinin yanı sıra elektrik yoğunluğunu da değiştirmektedir (Qu vd. 2013). Katkılama etkisiyle GKN'larda küçük bant aralıkları açılabilmekte buna bağlı olarak floresans özellikleri değişiklik gösterebilmektedir (Qu vd. 2013, Kundu vd. 2015). Bu alanda yapılan çalışmalar sınırlı olsada katkılama işlemlerinde bor (B), azot (N), kükürt (S) ve flor (F) gibi heteroatomlar kullanılabilirken genellikle N ile katkılama sentezleri gerçekleştirilmektedir (Qu vd. 2013, 3 Kundu vd. 2015).

Azot (N) atomlarının yaygın olarak kullanılma nedeni arasında, bulundurduğu beş değerlik elektronu sayesinde karbon atomlarıyla bağlanabilmesi ve C atomuyla karşılaştırılabilir büyüklükte (elektronik yarıçap: N - 56 pm, C - 70 pm) olmasıdır (Tam vd. 2014, Kundu vd. 2015). Bu da N ile katkılama işlemini kolaylaştırmaktadır.

N-GKN sentezi elektrokimyasal ve çözelti kimyası yaklaşımları gibi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir (Ju ve Chen 2014). GKN yapısında azotla yer değiştirme sonucu elde edilen N-GKN nanoyapıları kimyasal ve elektronik özellikleri değiştiğinden daha aktif bölgelere sahip olmakta, böylece biyogörüntüleme, fotokataliz, sensör, elektrokataliz, enerji dönüşüm ve depolama malzemelerinde kullanılabilir (Qu vd. 2013, Tam vd. 2014, Xuan vd. 2018).

2.8 Manyetik Nanopartiküller

Demir oksit, diğer manyetik malzemelerle karşılaştırıldığında daha fazla biyouyumluluk göstermesi nedeni ile biyomedikal çalışmalarda önem kazanmış ve üzerine yoğun çalışmalar yapılan bir malzeme haline gelmiştir. Doğada birçok demir oksit türü bulunmasına karşın biyomedikal uygulamalarda düşük toksisite göstermelerinin yanı sıra yüksek manyetik momente ve kimyasal stabiliteye sahip olduklarından maghemit ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$) ve manyetit (Fe_3O_4) en fazla kullanıma sahip demir oksit türleridir (Figuerola vd. 2010).

Manyetik malzemeler, maddedeki atom veya moleküllerin belirli koşullarda dış manyetik alan etkisi sonucunda oluşan manyetik dipollerin varlığı ile karakterize edilir. Elektronların kristal kafeste paralel veya antiparalel olarak hizalanması sonucu elde edilen manyetik özelliklere göre malzemeler paramanyetik, ferromanyetik, antiferromanyetik, ferrimanyetik ve diyamanyetik olmak üzere sınıflandırılabilir (Figuerola vd. 2010, Tuncel 2014). Bununla birlikte bu manyetik davranışlar boyutla yakından ilgili olduğundan boyutun belirli bir değerin altına düşürülmesiyle manyetik davranışı değiştirilebilmektedir (Figuerola vd. 2010).

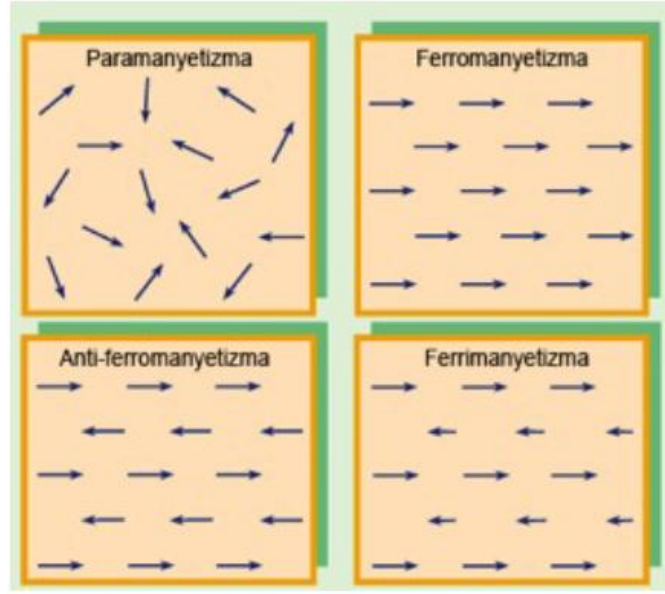
Paramanyetik maddeler rastgele yönlendirilmiş (veya eşleşmemiş) manyetik dipollere sahiptir. Çok zayıf mıknatıslanma gösterirken manyetik alan uygulandığında mıknatıslanması bu alan yönünde görülür ve kuvvetli bir mıknatıs tarafından hafifçe çekilirler. Dışarıdan uygulanan manyetik alan kaldırıldığında manyetik dipolleri tekrar eski haline gelerek kalıcı manyetiklik göstermeyen nanopartiküllere süperparamanyetik (SPM) malzeme denir (Figuerola vd. 2010, 5.3) (Şekil 2.20). Bu tür manyetik malzemeler ferromanyetik ve paramanyetik maddelerin özeliğini taşımaktadır.

Ferromanyetik maddeler birbirine paralel iç manyetik dipollere sahiptir ve bu durum dış manyetik alanın kaldırılması durumunda bile maddenin mıknatıslanmasına sebep olmaktadır. Demir, nikel, kobalt gibi maddeler ferromanyetik olduklarından sürekli mıknatıs yapımında kullanılabilirler. Şekil 2.21’de de görüldüğü gibi mıknatıslanma üç parametre ile tanımlanabilmektedir. Burada mıknatıslanmanın tersine

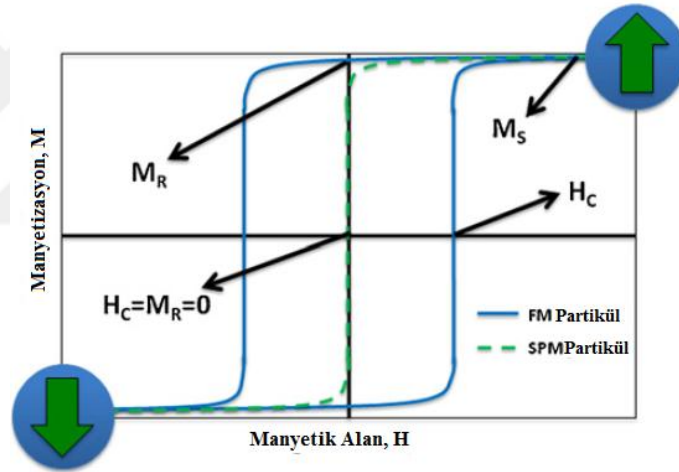
çevrilmesi için gerekli minimum enerjiyi gösteren zorlayıcı alan (HC), mıknatıslanmayı sıfıra indirebilmek için gerekli olan karşıt işaretin dış alanıdır. Doygunluk mıknatıslanması olan MS ise ikinci parametredir. Yüksek manyetik alanların etkisinde ulaşılacak maksimum mıknatıslanma değerini göstermektedir. Uygulanan dış alan kaldırıldığında kalan mıknatıslanma olan MR ise üçüncü parametredir. Bu 3 parametrede yapılan analizler sonucu elde edilen histerezis döngüsünde belirlenebilmektedir (Şekil 2.21).

Ferromanyetik maddelerde görülen paralel dizilimin aksine iç dipol momentler antiparalel olarak dizildiğinde maddeler Antiferromanyetik maddeler olarak adlandırılırlar. Bu dizilim ise düşük manyetik duyarlılık göstermelerine neden olur. Ferrimanyetik malzemelerin ferromanyetik malzemelere benzer manyetik duyarlılık büyüklüğüne sahip olmasına rağmen şekil 2.20’de görüldüğü üzere iç dipol moment dizilimleri farklılık göstermektedir. Diyamanyetik maddeler ise zayıf mıknatıslama göstermelerinin yanı sıra uygulanan dış manyetik alan ile zıt yönlü olarak mıknatıslanma gösterirler. Bakır, gümüş gibi metaller diyamanyetiktir (Figuerola vd. 2010, Tuncel 2014).

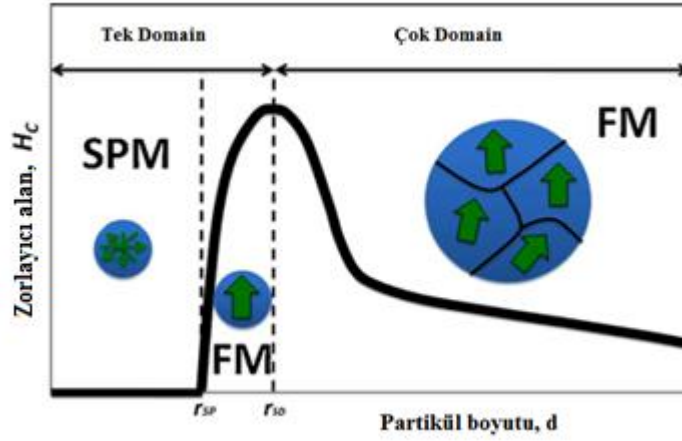
Daha öncede belirtildiği gibi nanopartiküllerin boyutlarının küçültülmesiyle manyetik parametreler değiştirilerek süperparamanyetik hale getirilebilmektedir. Şekil 2.22 nanoparçacıkların koersivitesinin (zorlayıcı alan), boyutun azalmasıyla nasıl değiştiğini açıkça göstermektedir. Bunun yanı sıra Curie sıcaklığı adı verilen kritik sıcaklığın üzerine çıkıldığında da ferro ve ferrimanyetizma gibi özellikler bozulduğundan madde süperparamanyetik özellikler göstermeye başlamaktadır. Bu durum özellikle tanı ve tedavi uygulamalarında büyük avantaj sağlamaktadır. Çünkü manyetik nanomalzemelerin in vivo çalışmalarda kullanılması sonucunda uygulanan manyetik alan kaldırıldığında net manyetik moment sıfır olduğundan nanoyapılarda birleşme olmayacağından damarlarda emboli oluşumuna olanak vermeyecektir.



Şekil 2.20 Manyetik malzemelerde gözlenen manyetik dipoller (Tuncel 2014)



Şekil 2.21 Süper paramanyetik (SPM) ve ferro veya ferromanyetik nanopartiküller (FM) için manyetik alan-teorik mıknatıslanma grafiği (Figuerola vd. 2010)



Şekil 2.22 Manyetik nanopartiküllerin koersivitesinin (H_c) boyut ile değişimi (Figuerola vd. 2010)

2.8.1 Manyetik nanopartiküllerin sentez yöntemi

Manyetik nanopartiküllerin sentezinde birlikte çöktürme, hidrotermal, sol-jel, poliol, elektrokimyasal, mikroemülsiyon, termal bozunma ve aerosol/buhar yöntemlerini içeren çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Aşağıda sentez sırasında kullanımı en sık tercih edilen birlikte çöktürme yöntemi detaylı bir şekilde verilmiştir (Tartaj vd. 2003, Lu vd. 2007, Larent vd. 2008).

Birlikte çöktürme yöntemi: Birlikte çöktürme yöntemiyle manyetik nanoyapıların eldesi en basit ve etkili yöntemlerin başında gelmektedir. Bu yöntemle elde edilen nanoyapılar biyomedikal uygulamalarda kolaylıkla kullanılabilir (Larent vd. 2008, Tartaj vd. 2003). Aşağıda verilen tepkimede görüldüğü üzere tepkime Ferroz (Fe^{2+}) ve Ferrik (Fe^{3+}) tuzlarının sulu ortamda baz eklenerek oda ya da daha yüksek sıcaklıklarda azot ortamında çöktürülmesiyle gerçekleşmektedir (Lu vd. 2007, Larent vd. 2008).



Fe_3O_4 'ün tamamen çökebilmesi için pH'ın 8-14, Fe^{3+}/Fe^{2+} stokiyometrik oranının ise 2:1 olması gerekmektedir (Larent vd. 2008). Bu koşullar sağlandığında elde edilen Fe_3O_4

nanotaneciklerinin boyut ve şekil özellikleri sentezde kullanılan demir tuzlarının oranına, türüne (klorür, sülfat, nitrat gibi), tepkimenin gerçekleştiği sıcaklığa ve pH'a göre değişiklik gösterebilmektedir (Lu vd. 2007).

Maghemit ferrimanyetik bir malzeme olduğundan oksidasyon problemi ile sık karşılaşmaz. Buna karşın, çevre koşullarında manyetit (Fe_3O_4) yüksek kararlılık göstermez ve oksijene maruz kaldığında maghemite (γFe_2O_3) dönüşür (Lu vd. 2007, Larent vd. 2008). Bu nedenle sentezin inert ortamda yapılmasına gerekmektedir.



Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezde iki aşama vardır. İlk olarak türlerin derişimi kritik süper doyunluğa ulaştığında çekirdeklenme başlamakta, sonrasında çözünenlerin kristalin yüzeyine difüzyonu ile çekirdekte yavaş bir büyüme gerçekleşmektedir. Ancak monodispers Fe_3O_4 taneciklerinin sentezi için büyüme evresinde çekirdeklenmeden kaçınılarak iki aşama birbirinden ayrılmalıdır. Bu yöntemle elde edilen taneciklerinin boyut kontrolünde problem yaşanmakla birlikte, büyük ölçekli manyetik nanoyapıların sentezinde avantajlıdır (Larent vd. 2008).

2.9 Polimer

Polimer, monomer adı verilen çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbiriyle ya da başka bir molekül ile birleştirilmesi sonucu oluşan yüksek molekül ağırlığına sahip yapılardır. Makromoleküller olarak da adlandırılabilirler (Krevelen ve Nijenhuis 2009). Nişasta, protein olarak yiyeceklerimizde, naylon, polyester olarak kıyafetlerimizde, polinükleik asitler olarak vücudumuzda bulunan ve çeşitli alanlarda evimizde kullandığımız polimerler varlığımızın devamı için oldukça önemli molekülüdür (Harris 1981).

İhtiyaç koşullarına göre hafif, ağır, yumuşak veya sert vb. şekilde sentezlenebilen polimerlerin sentez yöntemlerini genel olarak 2'ye ayırmak mümkündür (Harris 1981). Basamak (kondenzasyon) polimerizasyonu ve zincir katılma polimerizasyonu olarak adlandırılan bu sentez yöntemleri arasındaki en önemli farklılık ise tepkime kinetiklerindeki farklılıklardır. Çünkü basamak polimerizasyonunda iki veya daha fazla fonksiyonlu grup içeren monomerlerin tepkimeleri sonucunda su gibi daha küçük bir molekül ayrılırken zincir katılma polimerizasyonunda ise çift bağ içeren monomerlerin çift bağlarının açılıp birbirine bağlanması sonucu polimerler elde edilir (Harris 1981).

Kullanılan kaynak maddesine göre polimerler doğal ya da sentetik polimer olarak sınıflandırılmaktadır. Pamuk, kauçuk gibi yapılar doğal kaynaklardan elde edildiğinden doğal polimerler grubunda yer alırken etilen, fenol gibi düşük molekül ağırlıklı malzemelerden elde edilen polietilen, polistiren gibi yapılar ise sentetik polimerler grubunda yer almaktadır. Böceklerle, mantarlara, korozyona karşı direnç göstermelerinin yanı sıra istenilen özelliklere göre üretililebilen polimerleri daha detaylı sınıflandırmakta mümkündür (Anonymous 2015).

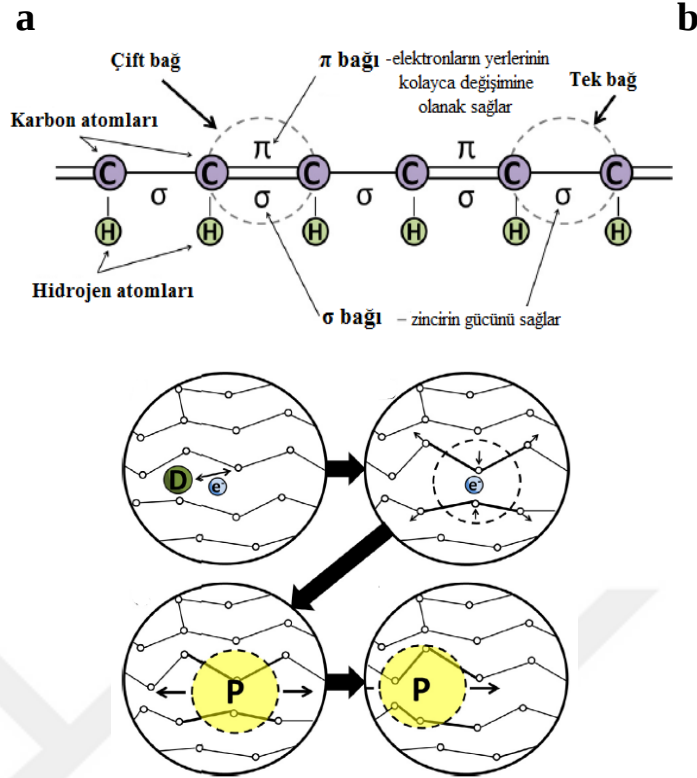
2.9.1 İletken polimerler

İletken polimerler hem elektriksel hem de optik özellik olarak metal ve inorganik yarı iletkenlere benzeyen polimerlerdir. İlk olarak 1970'lerin ortalarında sentezlenen bu yapılar düşük maliyet ile kolaylıkla sentezlenebilmektedir. 1980'lerde geliştirilen polipirol (PPy), polianilin (PANI), poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), politiyofen (PTh) gibi aromatik iletken polimerlerin süperkapasitörler, biyosensörler ve elektrokimyasal sensörler olmak üzere pek çok elektrokimyasal uygulama için yüksek potansiyele sahiptirler. Ayrıca, kararlılık ve iletkenlik özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalarda kullanım potansiyelleri bulunmaktadır (Guimard vd. 2007, Kaur vd. 2015).

İletken polimerler, elektronların polimer zincirleri içinde ve arasında kolaylıkla yer değiştirebilmeleri nedeniyle yük taşıyabilirler. Polimerlerin iletkenliğini artırmanın tek

yöntemi olan katkılama işlemi en önemli işlemlerden biridir. Katkılama, polimerin oksitlenip pozitif bir yüke sahip olduğu p-tipi katkılama ve polimerin indirgenip negatif bir yüke sahip olduğu n- tipi katkılama olmak üzere iki türlü gerçekleşebilmektedir (Guimard vd. 2007, Balint vd. 2014, Kaur vd. 2015).

Şekil 2.23’de görüldüğü üzere polimerler tek ve çift bağla oluşturulmuş konjuge bir iskelet yapısına sahiptir. Hem tek hem de çift bağlar kimyasal olarak güçlü σ bağı içerirken, çift bağlar da daha az kuvvetli π bağına da içerir. π -bağ serisindeki p-orbitalleri birbirleriyle eşleşerek elektronların daha kolay bir şekilde yer değiştirmesini ve atomlar arasında serbestçe hareket etmelerini sağlar. Bu aşamayı takip eden son basamak ise katkılamadır. Sadece katkılayıcı molekül ile oksitlenmiş ve iletken formunda sentezlenmiş polimerin iskeleti stabilize edilir ve yükü nötralleştirilir. Katkılayıcı, elektronları polimer zincirinden çıkararak ya da zincire ekleyerek onları polaron ve bipolaron olarak yeniden konumlandırıp yük taşıyıcı haline getirir. Elektriksel bir potansiyel uygulandığında, katkılayıcılar polariteye bağlı olarak polimerin içine veya dışına doğru hareket etmeye başlar. Bu durum kararlı iskeleti bozar yükün polaronlar ve bipolaronlar şeklinde polimer boyunca geçmesine izin verir (Guimard vd. 2007, Balint vd. 2014, Kaur vd. 2015).



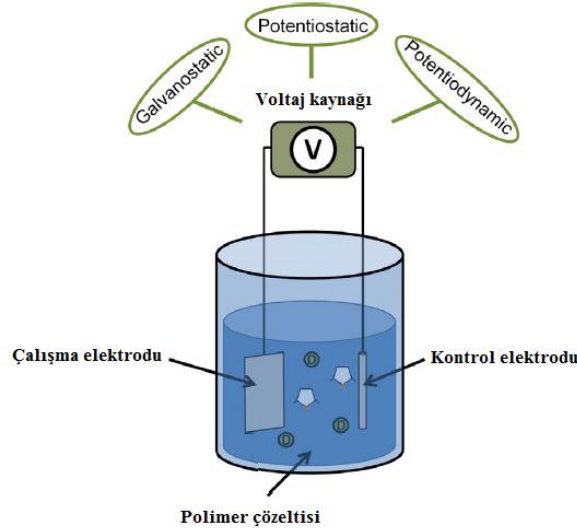
Şekil 2.23 a. Konjuge iskeletin basitleştirilmiş şeması, b. İletken polimerlerin elektrik iletkenliğinin basitleştirilmiş şeması (Balint vd. 2014)

Katkılayıcılar ise moleküler boyutlarına göre küçük katkılayıcılar (örn. Cl) ve büyük katkılayıcılar (örneğin sodyum polistirensülfonat, PSS) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Balint vd. 2014, Kaur vd. 2015). Her iki katkılayıcı türünde polimerin iletkenliğini ve yapısal özelliklerini etkilemektedir. Ancak, büyük boyutlara sahip katkılayıcılar polimere daha fazla entegredir ve elektriksel bir uyarım veya zamanla bozulma göstermemekle birlikte malzeme özelliklerini belirgin şekilde etkilemektedir. Küçük boyutlu katkılayıcılar ise iletken polimerlerin ilaç salım uygulamalarının temelini oluşturan elektrik uyarımı ile polimerden ayrılıp tekrar girebilir. Bu aynı zamanda polimerin fiziksel özelliklerinin kontrol edilmesini sağlar (Balint vd. 2014).

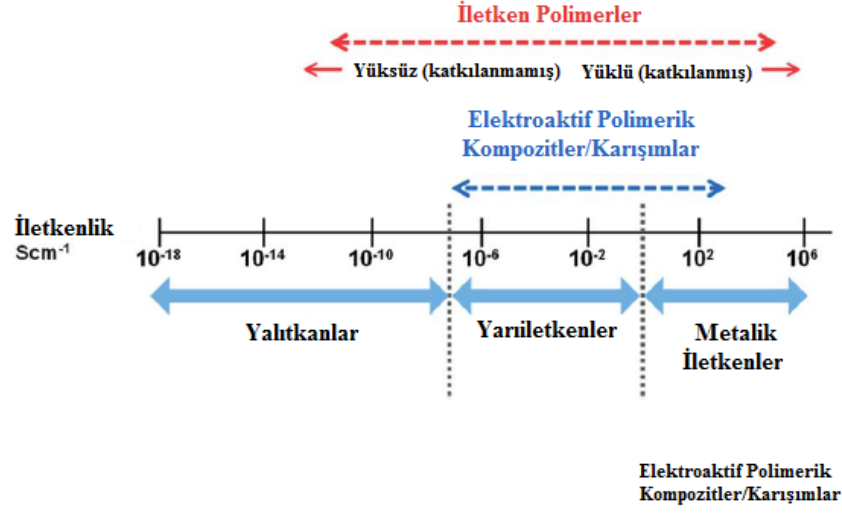
Katkılama işleminin gerçekleştiği iletken polimerlerin sentezi kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki yöntemle yapılabilmektedir (Balint vd. 2014, Kaur vd. 2015). Kimyasal sentez sırasında monomer çözeltisi ferrik klorür, amonyum persülfat gibi oksitleyici ajanla karıştırılır. Bu yöntem büyük ölçekli üretimlere de olanak sağlarken toz veya kalın bir polimer filmi halinde çeşitli iletken polimerlerin sentezinde

kullanılmaktadır. Kimyasal polimerizasyonun avantajları arasında elektrokimyasal senteze göre daha kolay olması ve bu yöntemle sentezlenemeyen bazı yeni iletken polimerler de dahil olmak üzere tüm iletken polimer türlerini elde etmek için kullanılabilmesi sayılabilmektedir. Ancak elde edilen iletken polimerlerin iletkenlikleri elektrokimyasal sentez ile hazırlanmış polimerlere kıyasla daha düşüktür (Balint vd. 2014, Kaur vd. 2015).

Galvanostatik, potansiyostatik ve potansiyodinamik yöntem tekniklerinin kullanıldığı elektrokimyasal polimerizasyon ise monomeri, çözücüyü ve katkılayıcı ajanı içeren bir çözeltiye yerleştirilen elektrotlar yoluyla bir elektrik akımı uygulayarak gerçekleştirilir. Elektrik akımı, monomerin pozitif yüklü çalışma elektrodu üzerinde birikmesine ve oksitlenmesine neden olup çözünmeyen polimer zincirleri oluşturur (Şekil 2.24). Bu yöntemle, kalınlığı kontrol edilebilen (20 nm'ye kadar) ince bir polimer film tabakası elde edilebilir. Sentezlenen filmin özellikleri biriktirme yükü ve süresi, sıcaklık, çözücü, doping maddesi ve elektrot sistemi ile ilgilidir (Balint vd. 2014, Kaur vd. 2015). Bu yöntemlerle elde edilen iletken polimerler şekil 2.25'de görüldüğü üzere geniş bir iletkenlik yelpazesine sahiptirler (Kaur vd. 2015).

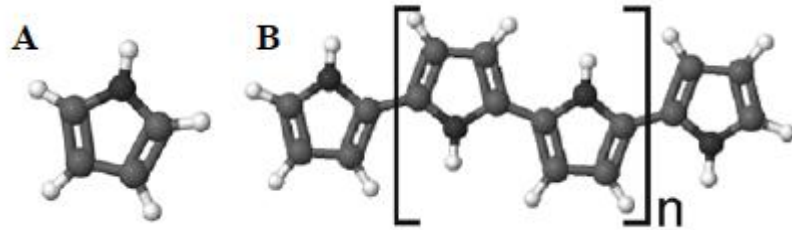


Şekil 2.24 Elektrokimyasal sentez yönteminin şematik gösterimi (Balint vd. 2014)



Şekil 2.25 İletken polimerler ve iletken polimerik kompozitlerin iletkenlik aralığı (Kaur vd. 2015)

Polipirol (PPy): Polipirol (PPy), pirol (Py) moleküllerinin polimerizasyonu ile oluşan organik bir polimerdir (Şekil 2.26) (Mikoliünaité vd. 2015). Yüksek elektriksel iletkenlik, biyouyumluluk, stabilite ve elverişli fiziko-kimyasal özellik göstermeleri yanında birçok iletken polimerin de gösterdiği kolay deforme olmama özellikleri nedeni ile PPy üzerine en çok çalışma yapılan iletken polimerlerin başında gelmektedir (Han vd. 2001, Mikoliünaité vd. 2015). Aynı zamanda çeşitli ortak organik çözücülerde ve suda gerçekleşen sentez adımlarının kolay olması da çalışmalarda tercih edilmesindeki nedenlerden biridir (Mikoliünaité vd. 2015, Kaur vd. 2015).



Şekil 2.26 a. Pirol monomerinin, b. Polipirolün yapısal formülü (Mikoliünaité vd. 2015)

PPy'nün elektriksel, elektrokimyasal, mekanik ve morfolojik özellikleri, hazırlama koşullarına bağlıdır. Bu farklı faktörler içinde karşıt iyon veya katkı maddesi anyonu en

önemli rolü oynamaktadır (Mikoliūnaitė vd. 2015). PPy'nin elektriksel ve fiziksel özelliklerinin, türevleri, kopolimerler veya spesifik karşı anyonlarla değiştirilip katkılanabilir hale getirilebilmesiyle istenen özelliklere sahip olabilmesi bir diğer avantajıdır (Mikoliūnaitė vd. 2015, Kaur vd. 2015).

Yüksek stabilite sergilemesinden dolayı PPy'nin hücre yapışmasını engelleme ve çeşitli hücre tiplerinin büyümesini destekleme gibi özelliklerinin olduğu da bilinmektedir. Bu nedenle doku mühendisliği, biyosensörler, ilaç salımı gibi kullanımları da giderek yaygınlaşmaktadır (Kaur vd. 2015).

Bu tez çalışmasında da yüksek iletkenlik ve kararlılık göstermesinin yanı sıra biyoyumlu olması nedeni ile kompozit sentezlerinde PPy kullanımı tercih edilmiştir. Elde edilen yapılar için yüksek fototermal dönüşüm verimleri bulunmuştur.

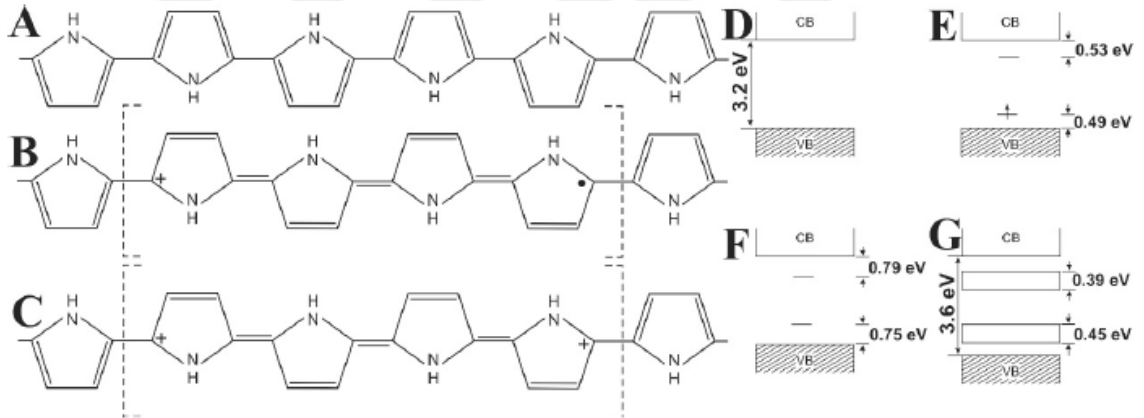
Yüksek iletkenlik ve stabilite gibi dikkat çekici özelliklerinde bahsedilen PPy'nin bu özellikleri sentez yöntemleriyle ilgilidir. Sentez yöntemleri ise kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon olmak üzere temel olarak ikiye ayrılmaktadır. Bu tez çalışmasında PPy sentezi kimyasal polimerizasyon ile gerçekleştirilmiştir.

Son zamanlarda kimyasal sentez yöntemiyle PPy sentezi üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Bu sentez monomerin oksidasyonu temeline dayanmaktadır. Bu nedenle monomer çözeltisi demir klorür, amonyum persülfat gibi oksitleyici ajanlar ile karıştırılmaktadır. Kimyasal polimerizasyon mekanizmasında ilk adım pirolün, radikal bir katyon vermek üzere oksitlenmesidir (Balint vd. 2014, Huang vd. 2016). Radikal katyon, nötr bir monomer ile tepkimeye girer, ardından oksidasyon ve deprotonasyon işlemleri gerçekleştirilir. Bu adım sonucunda dimer (iki monomerin bir oligomeri) oluşur. Dimer oksitlenir ve bir dimerik radikal katyon verir. Bu, bir trimer (üç monomerin bir oligomeri) sağlayan yeni bir nötr monomer ile birleşir. Bu tepkime devam eder ve zincir, monomerlerin eklenmesi ile büyür (Balint vd. 2014).

Pirol molekülü UV bölgesinde değerlik içi geçişten (210 nm) ve 1^1B_1 ve 2^1B_2 durumundan (165 nm'de) kaynaklanan absorpsiyon bantlarına sahiptir. Polimerizasyon

işlem, sonrasında elde edilen saf polipirol yapısının bant boşluğu 3.2 eV'dir ve şekil 2.27 D'de görüldüğü üzere HUMO-LUMO geçişini göstermektedir. Polimerdeki bu durum kararsız olduğundan karşıt iyonun varlığı ve depolama koşullarına göre değişiklik gösterebilmektedir. Polaron varlığında HOMO'nun yukarı LUMO'nun aşağıya kayması ile boşluktaki lokalize elektronik durumlar ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.27 B, E). Bu polaronlar radikal iyon olarak da bilinmektedir (Mikoliünaitė vd. 2015).

3.2 eV (388 nm) bant boşluğu ile birlikte, kısmen oksitlenmiş PPy durumu 0.7 eV (1771 nm), 1.4 eV (885 nm) ve 2.1 eV (590 nm) 'de boşluk bölgesi içinde polaron oluşumuna ait olan üç ek özelliğe sahiptir. 0.7 ve 2.1 eV absorpsiyonları ise değerlik bandından (VB), sırasıyla alt ve üst polaron seviyelerine geçiş olarak yorumlanmaktadır. 1.4 eV'deki emilim ise, şekil 2.27 E'de görüldüğü üzere boşluktaki iki polaron seviyesi arasındaki geçişe karşılık gelmektedir (Mikoliünaitė vd. 2015).



Şekil 2.27 A. Doğal PPy zinciri, B. Polaron, C. Bipolaron. PPy'nin katkılanması sonrası D. Doğal polimer, E. Düşük katkılama seviyesi, polaron oluşumu, F. Orta katkılama seviyesi, bipolaron oluşumu ve G. Yüksek katkılama seviyesi, bipolaron bantları (Mikoliünaitė vd. 2015)

Elektronik iletkenlik, yüklü polaronların ve bipolaronların polimer zinciri boyunca hareket etmesi sonucunda oluşmaktadır. Polaronik yapı, nötr bir Ppy'nin kısmi oksidasyonu veya bir elektronun bir bipolaronik yapıya enjekte edilmesiyle oluşturulabilmektedir. Bipolaronik yapı ise tamamen okside olmuş Ppy'de baskın iken, polaronik yapı kısmen indirgenmiş PPy'de baskındır (Mikoliünaitė vd. 2015).

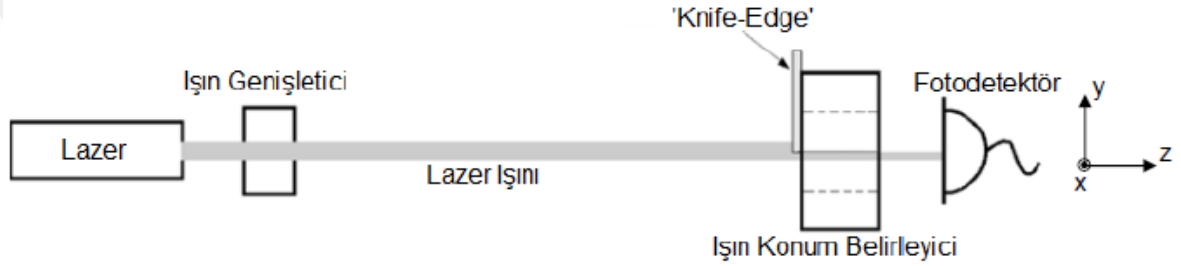
Optik, elektronik özellikleri sebebiyle diğer iletken polimerler ile birlikte PPy’de süperkapasitörlerde, sensör ve biyosensörlerde, yüzey korumada veya transistörlerde kullanım bulabilmektedir (Mikoliünaité vd. 2015). Ayrıca polipirolün, bu özelliklerinin yanı sıra fototermal etkinliklerinden dolayı son yıllarda, fototermal tedavide uygulamaları üzerine çalışmalar yürütülmektedir.

2.10 Fototermal Etkinlik

Nanoteknolojinin ilerlemesi ile geliştirilen nanoyapılar fototermal tedavi (PTT) uygulamalarında büyük ilgi görmektedir. Bu tedavi yöntemi radyoterapi ve kemoterapi gibi geleneksel tedavi yöntemleriyle karşılaştırıldığında tümörlerin yok edilmesinde oldukça etkili bir yöntem olmasının yanında, sağlıklı dokulara minimum zarar vermektedir. (Zhang vd. 2015, Song vd. 2014, Kim vd. 2015). Fototermal tedavi uygulamalarında dış enerji kaynağından (manyetik alan, lazer, radyofrekansı, mikrodalga, ultrases gibi) elde edilen enerji ısıya dönüştürülmektedir. Dönüşümün en yüksek bir verimle gerçekleşmesi için nanomalzemelerin kullanımı büyük önem taşımaktadır.

Dokuların derinliklerine nüfuz edebilme, biyolojik doku içerisinde minimum birikim ve üstün konumsal/geçici kararlılık gibi avantajları nedeniyle çalışmalarda dış enerji kaynağı olarak çoğunlukla yakın infrared ışını (NIR; $\lambda = 700-1200$ nm) kullanılmaktadır. Fototermal tedavide enerjiyi etkin bir şekilde ısı enerjisine dönüştürerek yüksek fototermal dönüşüm verimi sergilemesi beklenen nanomalzemeler NIR dalga boyunda yüksek absorpsiyon yapabilen ayrıca geniş spesifik yüzey alanı nedeniyle yüksek miktarda ilaç yükleme ve salım kapasitesine sahip olmalıdır. Bu kapsamda grafen temelli nanoyapılar (grafen oksit, grafen kuantum noktalar) gibi karbon malzemeler, altın nanoçubuklar ile birlikte iletken polimerler (polipirol, polianilin vd.) fototermal kemoterapi uygulaması için üstün performans nanoplatformları olarak ön plana çıkmaktadır (Zhang vd. 2013, Wang vd. 2015).

NIR duyarlı malzemelerin fototermal etkinliklerinin belirlenmesinde, dış enerji kaynağı olarak kullanılan lazer ışınlarının güç yoğunluğunun doğru belirlenmesi önem taşımaktadır. Literatürde lazer güç yoğunluğunun belirlenmesinde yaygın olarak “Knife-Edge” prensibi kullanılmaktadır. “Knife-Edge” yönteminde keskin ve düz kenarlara sahip bıçak kenarı veya bıçak, x ve y eksenlerinde hareket ettirilerek lazer ışının bir kısmı bloke edilirken ışının iletilen kısmının gücü dedektörden ölçülür ve ışın tamamen bloke olana kadar devam edilir (Şekil 2.28). Bu işlem hem x hem de y yönü için tekrarlanır ve gelen ışının bir Gauss ışını profiline sahip olduğu varsayımı ile ışının ışın profili oluşturularak genişliği hassas bir şekilde hesaplanır (Amran vd. 2018).



Şekil 2.28 “Knife-Edge” yönteminin şematik gösterimi (Tomaru vd. 2006)

2.11 Kanser Tedavisi

İnsan ölümlerinin en büyük nedenlerinden olan kanser tedavisinde en sık kullanılan yöntem kemoterapidir. Bu amaçla hastalıklı hücrelerin yayılmasını önlemek ve varolan hastalıklı hücrelerin de yok edilip hastalığın sonlandırılması amacıyla kemoterapi ilaçları kullanılmaktadır. Kullanılan antikanser ajanları kanserli hücrelere özgü olmadığından, kanserli ve normal hücreler ayırt edilememekle birlikte düşük suda çözünürlüğe ve biyoyumluluğa sahiptir. Bu nedenle sistemik toksisite ve yan etkiler oluşmaktadır. Seçimli olamayan bu tedavi sırasında vücutta normal şekilde büyümesi gereken hücreler de zarar görebilir ve bağışıklık sisteminin zarar görmesi ve hormonal bozukluklar gibi pek çok yan etki ortaya çıkmaktadır. Kanser türüne, ilaç alım sıklığı ve yerine göre kemoterapi son derece yüksek maliyetlere ulaşmaktadır (Dong vd. 2018).

Son yıllarda bu olumsuz yönlerin üstesinden gelebilmek, kanser dokularında veya hücrelerinde kanser ilacının etkisini artırmak için nano boyutlu yapıların kullanımı dikkat çekmiştir (Dong vd. 2018). Özellikle floresans boyalara ihtiyaç duyulmaksızın görüntüleme ve ilaç salım görevlerini yerine getirebilen fonksiyonel nano yapıların sentezine yönelinmiştir. Bu nedenle küçük boyutlu GKN'lar yüksek biyouyumluluk, fotostabilite ve fotolüminesans özelliklerinin yanı sıra karboksil, hidroksil, karbonil ve epoksi grupları gibi çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olması sebebiyle kanser tedavisinde dikkat çeken yapılar olmuştur (Dong vd. 2018, Ju vd. 2019). GKN yüzeyindeki bu gruplar, çoklu konjugasyona izin vererek, kanser hücrelerinin eşzamanlı tedavisi ve takibi için ideal taşıyıcılar olmasını sağlamaktadır (Dong vd. 2018, Iannazzo vd. 2017)

Fototermal kemoterapi uygulamasının etkinliğini belirleyen en önemli parametrelerden biri de terapi ajanlarının kanserli dokuya yüksek verimde ulaştırılmasının sağlanması olduğundan tez kapsamında sentezlenecek GKN yapılarının üzerine kanser tedavisi en etkili antibiyotiklerden olan doksorubisin (DOX) ve literatürde antikanser etkinliği vurgulanmış olan doğal kaynaklı bir etken madde olan usnik asit yüklenecektir.

2.12 Kaynak Araştırması

Bu bölümde, GKN, N-GKN, metal/metal oksit, polimerlerle oluturdukları kompozitleri ve uygulamalarına yönelik çalışmalara yer verilmiştir.

Çizelge 2.1'de başlangıç maddesi olarak çoğunlukla GO kullanılarak sentezlenmiş GKN yapıları içeren çalışmalar, kullanılan karbon kaynağı, elde edilen boyutları ve belirlenen kuantum verimleri görülmektedir.

Çizelge 2.1 Farklı karbon kaynakları kullanılarak hidrotermal yöntem ile GKN sentez çalışmaları

	Çalışma	Sentez Yöntemi	Sentezlenen Yapı	Karbon Kaynağı	Boyut, nm	Kuantum Verimi, %
1	Pan vd. 2010	Hidrotermal yöntem	GKN	GO	5-13	6.9
2	Pan vd. 2012	Hidrotermal yöntem	GKN	GO	1.5-5	7.5
3	Zhang ve Wu 2012	Hidrotermal yöntem	GKN	GO	2.5-4.5	-
4	Kim vd. 2012	Hidrotermal yöntem	GKN	GO	5, 12, 20, 35	-
5	Tang vd. 2012	Mikrodalga destekli hidrotermal yöntem	GKN	Glikoz	3.4±0.5	7-11
6	Tian vd. 2016	Hidrotermal yöntem	GKN	GO	60	3.6-5.3
7	Xie vd. 2017	Hidrotermal yöntem	GKN	GO Karbon siyahı Karbon nanotüp	1.56 2.30 2.88	-

Pan vd. (2010) başlangıç maddesi olarak GO tabakalarını kullanarak hidrotermal yöntem ile GKN sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen yapıların boyutlarının genellikle 5-13 nm (9.6 nm ortalama çap) arasında değiştiği belirlenmiştir. Topografik yükseklikleri ise 1-2 nm arasında olduğundan yapının 1 ile 3 grafen katmanından oluştuğu görülmüştür. Floresans analizleri sonucunda ise yapının mavi renk ışıma yaptığı, 320 nm dalga boyunda uyarım sonucunda elde edilen spektrumda yapının 430 nm’de güçlü bir pik gösterdiği saptanmıştır. Uyarım dalga boyu 320-420 nm arasında değiştirildiğinde ise PL pikinin uyarım dalga boyunun artmasıyla zayıflayarak sağa kaydığı gözlenmiştir. Aynı yapının PLE spektrumunda ise 257 ve 320 nm’lerde iki pik görülmüştür. UV spektrumuyla karşılaştırıldığında 320 nm’deki pikin yine 320 nm’deki pike karşılık gelirken 257 nm’deki pikin ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklı absorpsiyon bandına karşılık geldiği yorumu yapılmıştır. Elde ettikleri PL spektrumundan yararlanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda ise kuantum verimini %6.9 olarak bulmuşlardır (Pan vd. 2010).

Pan vd. (2012) sentezlerini daha da geliştirebilmek adına ilk çalışmalarından farklı olarak termal indirgemeyi 600°C'de gerçekleştirerek GKN sentezi sırasında pH'ı $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ile 12'den daha yüksek değere ayarlamış ve sentez süresini 10-12 saat olarak belirlemişlerdir. Yapılan analizler ile iyi kristalize edilmiş boyutları 1.5-5 nm (ortalama 3 nm çapında) arasında değişen yapıların sentezlendiği belirlenmiştir. GKN yapısının optik özellikleri incelenmiş parlak yeşil renkte ışıma yaptığını bulmuşlardır. Farklı dalga boylarında uyarım sonucu elde ettikleri PL spektrumunu ile de ilk çalışmalarında olduğu gibi piklerin uyarım dalga boyuyla sağa kaydığını saptamışlardır. Sentezledikleri yapının kuantum veriminin %7.5 olduğunu belirlemişler ve GKN verimi üzerine termal indirgeme sıcaklığının etkili olduğunu vurgulamışlardır. Ayrıca HeLa hücresi kullanılarak konfokal mikroskobuyla elde edilen görüntülerden hücre çekirdeklerinin çevresinde ışıma gözlendiğinden GKN'lerin hücrelere nüfuz ettiği yorumunu yapmışlardır. 10 dakika süren ışıma boyunca yapılar floresans özellikleri kaybetmediklerinden stabilite gösterdikleri bu nedenle biyolojik uygulamalarda floresans boyaların yerine kullanılabilecekleri sonucuna varmışlardır.

Kim vd. (2012) yaptıkları çalışmada hidrotermal yöntemle GKN sentezi gerçekleştirmişler, analiz sonuçlarına göre kullanılan membran türüne bağlı olarak boyutları 5-35 nm arasında değişen GKN'leri elde etmişlerdir. Fotoluminesans analizlerinden, GKN'ların boyutlarına bağlı olarak PL spektrumunun şeklinin ve yaptıkları ışıma renginin değiştiğini bulmuşlardır. 17 nm boyutlarındaki GKN'ler 300-470 nm dalga boyu arasında uyarıldığında, PL piki daha yüksek dalga boylarına kaymış ve benzer trendi sentezlenmiş tüm GKN'ler için gözlemişlerdir.

Karbon kaynağı olarak GO tabakaları kullanılarak Tian vd. (2016) tarafından GKN sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen iki örneğin (sentez süresi GKN1: 60 dk, GKN2: 80dk) UV-vis analizi sonucunda GO yapısında 230 nm'de görülen pikin GKN'de 225 nm'ye kaydığı görülmüştür. Aynı zamanda GKN yapıları iki karakteristik pik sergilemişlerdir. Bunlardan ilki C=C bağının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklı 225 nm'deki pik, diğeri ise C=O bağının $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklı 300 nm'deki omuzdur. TEM görüntülerinden, tepkime süresinin artmasıyla sentezlenen GKN yapılarının ortalama boyut büyüklüğünün azaldığı belirlenmiştir. Bu durumla uyumlu olarak GKN1 ve

GKN2 yapılarının sırasıyla yeşil ve mavi renk ışıma yapmıştır. Yapıların 330-370 nm aralığında değişen dalga boylarında uyarımıyla elde edilen PL spektrumunda ise pikin 450nm'den 510 nm'ye kaydığı belirlenmiştir. Bu duruma GKN'ların farklı boyutlara ve emisyon konumlarına sahip olmasından kaynaklanabileceği sonucuna varmışlardır. Kuantum verimleri ise GKN1 ve GKN2 için sırasıyla %3.6 ve %5.3 olarak belirlemişlerdir.

2013-2019 yılları arasında, başlangıç maddesi olarak GO ve sitrik asit kullanılarak azot katkılı GKN sentezi üzerine yapılmış çalışmalar Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Farklı karbon kaynakları kullanılarak hidrotermal yöntem ile N-GKN sentezi çalışmaları

	Çalışma	Sentez Yöntemi	Sentezlenen Yapı	Karbon Kaynağı	Boyut, nm	Kuantum Verimi, %
1	Hu vd. 2013	Hidrotermal yöntem	N-GKN	GO	2-6	24.6
2	Qu vd. 2014	Hidrotermal yöntem	N-GKN	Sitrik asit	2.45±0.26 2.58±0.34 4.3±0.7 5.26±0.78 7.11±1.06	58 78 80 81 82
3	Ogi vd. 2014	Hidrotermal yöntem	N-GKN	Sitrik asit	1-5	32.6
4	Tam vd. 2014	Hidrotermal yöntem	N-GKN	Sitrik asit	2-8	30.7
5	Geng vd. 2018	Hidrotermal yöntem	N-GKN	GO	4-6	-
6	Xuan vd. 2018	Hidrotermal yöntem	N-GKN	Sitrik asit	~ 5	49.75
7	Fu vd. 2019	Elektrokimyasal sentez	N-GKN	Grafit çubuk	ort. 20	18.95
8	Liu vd. 2019	Hidrotermal yöntem	N-GKN	Sitrik asit	-	26.0

Hu vd. (2013) tarafından amonyak varlığında hidrotermal yöntem ile N-GKN sentezi gerçekleştirilmiştir. TEM analizi sonucunda elde edilen görseller incelendiğinde boyutları 2-6 nm ve ortalama tanecik boyutu 3.5 nm olan N-GKN yapısının sentezlendiği belirlenmiştir. PL analizinde ise farklı dalga boylarında (280-480 nm)

uyarım gerçekleştirilmiştir. Elde edilen spektrumda sentezlenen yapıların emisyon piklerinin uyarıma bağlı olarak kaydığı gözlenmiştir. En şiddetli pik ise 340 nm uyarım sonucunda elde edildiğinden bu pik kullanılarak kuantum verimi %24.6 olarak hesaplanmıştır. Yapıların başarıyla sentezlendiği belirlendikten sonra sentezlenen N-GKN yapıları HeLa hücrelerinin biyogörüntülemesinde ve sitotoksosite çalışmalarında kullanılmıştır. Kontrol hücreleriyle karşılaştırıldığında N-GKN yapılarının yüksek toksisite sergilemediği gözlenmiştir. Konfokal mikroskobu kullanılarak elde edilen biyogörüntülerinde ise yapıların HeLa hücrelerine girdiği belirlenmiştir. Özellikle hücrelerin sitoplazmasında bulunan yapılar yeşil renk floresans sergilediğinden biyogörüntüleme, hastalık teşhisi gibi alanlarda umut vaat edeceği yorumu yapılmıştır.

Qu vd. (2014), hidrotermal yöntem ile sentezlenen N-GKN'nin özelliklerine sentez süresinin etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada karbon kaynağı olarak sitrik asit kullanılmıştır. 2, 4, 6, 8 ve 24 saat sentez süreleriyle sentezlenen yapılara ait TEM görüntülerinden sırasıyla bu yapılara ait ortalama boyutların 2.45 ± 0.26 , 2.58 ± 0.34 , 4.3 ± 0.7 , 5.26 ± 0.78 and 7.11 ± 1.06 nm olduğu belirlenmiştir. Tepkime süresinin artmasıyla N-GKN boyut dağılımının arttığı görülmüştür. Farklı sürelerde sentezlenmiş N-GKN'lerin PL analizi sonucunda elde edilen spektrumların uyarım dalga boyuna bağlı olmadığı gözlenmiş ve bu durumun yapıların boyutlarının homojen olmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Bu spektrumlardan yararlanılarak kuantum verimleri ise 2, 4, 6, 8 ve 24 saatlik sentezler için sırasıyla %58, %78, %80, %81 ve %82 olarak elde edilmiştir.

Tam vd. (2014), hidrotermal sentez ile GKN ve N-GKN elde ederek yapıları karşılaştırmışlardır. Sentezlenen N-GKN yapılarında aglomerasyona rastlanmamış boyutlarının 2-8 nm arasında değiştiği ve ortalama boyutlarının 3.5 nm olduğu saptanmıştır. GKN yapılarının ortalama boyutlarının ise 4.6 olduğu belirlenmiştir. Bu veriler sonucunda N ile katkılamanın boyut üzerine önemli bir etkisinin olmadığı vurgulanmıştır. UV spektrumları incelendiğinde ise GKN yapısı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklı 330 nm'de pik sergilerken N-GKN yapısında bu pik 15 nm kayarak 315 nm'de gözlenmiştir. Elde edilen spektrumlar sonucunda N katkılamanın absorpsiyon özelliklerini etkilediği yorumu yapılmıştır. PL özelliklerinin belirlenmesi için yapılan

Çalışmalarda da her iki yapının 325 nm UV lambası altında uyarıldığında ışıma yaptığı görölmüştür. PL spektrumundaki yoğunlukları karşılaştırıldığında ise N-GKN'nin GKN'ye göre 1.5 kat daha şiddetli olduğu açıkça görölmüştür. Aynı zamanda GKN yapısındaki pik 530 nm'de görölürken N-GKN'de bu pik 450 nm'ye kayarak mavi ışıma yaptığı belirlenmiştir. Kuantum verim hesabı sonucunda ise GKN ve N-GKN için sırasıyla %4.5 ve %30.7 değerleri bulunmuştur.

Xuan vd. (2018), hidrotermal yöntemle N-GKN sentezinin gerçekleştirmiş ve bu yapıları sitotoksosite, fototermal terapi çalışmalarında kullanmışlardır. TEM analizi sonunda düzenli yapıların ortalama boyutlarının 5 nm olduğu belirlenmiştir. N-GKN'ların 445 nm ve 830 nm'de iki floresans emisyon pikine sahip olduğu belirlenmiştir. Farklı derişimlerdeki N-GKN'ler NIR ışınları ile uyarılarak fototermal özellikleri incelenmiştir. Derişimin artmasıyla örneklerin sıcaklıklarında artış gösterdiği saptanmıştır. 2.4 mg/mL'lik derişime sahip örneğin sıcaklığı 5 dk uyarım sonucunda 56.5°C'ye ulaştığı belirlenmiştir. Lazer güc yoğunluğunun artmasıyla N-GKN örneğinin ulaştığı sıcaklığın arttığı gözlenmiştir. Tekrarlı uyarımla fototermal deneyler gerçekleştirildiğinde ise yapıların fototermal stabiliteye sahip olduğu saptanmıştır. Fototermal dönüşüm verimi ise %62.53 olarak bulunduğundan sentezlenmiş N-GKN yapılarının yüksek fototermal dönüşüm yeteneğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Liu vd. (2019) tarafından sentezlenen N-GQD-TryIL nanokompozitine temel oluşturan N-GKN'lerin sentezi de başlangıç maddesi olarak sitrik kullanılarak hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. TEM analizi sonucunda yapıların şekillerinden ve kristal kafes boşluğu değerinin 0.214 nm olmasından yapıların başarıyla sentezlendiği saptanmıştır. Floresans özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen farklı dalga boylarında uyarım sonucunda elde edilen PL spektrumunda ise uyarıma bağlı bir değişimin meydana geldiği görölmüş, referans madde olarak kinin sülfat kullanılarak kuantum verimi hesaplandığında ise değerin %26 olduğu belirlenmiştir.

GKN ve N-GKN kompozitlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi üzerine 2014-2019 yılları arasında yapılan çalışmalar Çizelge 2.3’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.3 Farklı karbon kaynakları kullanılarak hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş GKN ve N-GKN kompozitleri ile ilgili çalışmalar

	Çalışma	Sentez Yöntemi	Sentezlenen Yapı	Karbon Kaynağı	Ortalama Boyut, nm
1	Wu vd. 2014	Birlikte çöktürme	N-GKN/Fe ₃ O ₄	Sitrik asit	30
2	Zhou vd. 2015	Hidrotermal yöntem	PPy/GKN	Sitrik asit	1.43±0.21µm
3	Shi vd. 2016	Hidrotermal yöntem	Fe ₃ O ₄ /N-GKN	Sitrik asit	300
4	Liu vd. 2017	Hidrotermal yöntem	Ppy/GKN	Sitrik asit	3.27
5	Naghshbandi vd. 2018	Piroliz	MFe ₂ O ₄ /GKN (M = Ni, Co)	Sitrik asit	19-22
6	Shen vd. 2019	Hidrotermal yöntem	Fe ₃ O ₄ @N-GKN	Sitrik asit	15

Shi vd. (2016), hidrotermal yöntem ile karbon ve azot kaynağı olarak sırasıyla sitrik asit ve 3,4-dihidroksi-L-fenilalanin (L-DOPA) kullanılarak N-GKN sentezlemişler sonrasında Fe₃O₄/N-GKN nanokompoziti elde etmişlerdir. UV-vis, FTIR, XPS analizleri ile kompozit yapısının başarıyla sentezlendiği saptanmış ve ortalama boyutlarının 300 nm olduğunu belirlemişlerdir.

Naghshbandi vd. (2018), GKN’ları sitrik asit kullanarak piroliz yöntemiyle sentezlemişler, daha sonra kompozitlerini hazırlanmıştır. Yapılan analizler sonucunda sentezlenen NiFe₂O₄/GKN ve CoFe₂O₄/ GKN yapılarının ortalama boyutlarının sırasıyla 19 nm ve 22 nm olduğunu belirlemişlerdir. Fotoluminesans özellikleri incelendiğinde ise GKN’nın emisyon piki 460 nm’de iken NiFe₂O₄/GKN ve CoFe₂O₄/GKN için 340 nm ve 336 nm’ye kaydığını saptamışlardır. Aynı zamanda yapıların p-nitrofenolü indirgemesi de araştırılmış ve çevresel uygulamalarda kullanıma elverişli olduğu belirlenmiştir.

Shen vd. (2019), hidrotermal yöntem ile sentezledikleri N-GKN yapıları kullanarak yüksek basınçlı tek adımlı metod ile FeCl_3 'ün indirgenmesiyle $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{N-GKN}$ kompozitlerini sentezlemişlerdir. Doğal enzim için taşıyıcı görevi gören ve yüksek peroksidaz aktivitesi gösteren küresel $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{N-GKN}$ yapılarının ortalama boyutlarının 15 nm olduğu saptamışlardır.

Zhou vd. (2015) dopamine karşı sensor görevi gören PPy/GKN çekirdek-kabuk yapılı nanokompoziti hidrotermal yöntem ile elde etmişlerdir. Saf GKN yapısına göre daha güçlü floresans emisyonu sergilediği belirlenen nanokompozitin boyutunun 950-1775 nm aralığında ortalama boyutunun ise $1.43 \pm 0.21 \mu\text{m}$ olduğu belirtilmiştir.

Kaynak araştırmasından görüleceği gibi GKN, N-GKN, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-GKN}$ ve PPy/GKN vb. yapıların sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ise literatürden farklı olarak çekirdek- kabuk yapısına sahip $\text{PPy}@\text{N-GKN}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy}@\text{N-GKN}$ nanokompozitleri ilk kez sentezlenerek fototermal performansları incelenmiştir. En uygun olduğu belirlenen kompozit ile ilaç yükleme ve salım çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Tez kapsamında grafen sentezinde kullanılan grafit oksit (30 µm kalınlık, 500 µm ortalama boyut) Grafen Kimya Sanayi Şti.'den, grafen kuantum nokta sentezinde aşındırıcı madde olan hidrojen peroksit (H₂O₂) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından alınırken yardımcı madde olarak kullanılan amonyak (NH₃) (28-30% w/w) Merck (Almanya) firmasından satın alınmıştır. Fe₃O₄ ve kompozitlerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan demir (III) klorür hekzahidrat (FeCl₃.6H₂O) ve demir (II) klorür tetrahidrat (FeCl₂.4H₂O) de Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından alınırken, PPy ve PPy içeren kompozitlerin sentezinde sırasıyla katkılayıcı, oksidan, stabilizör, emülsiyonlaştırıcı, oksitleyici ve monomer olarak kullanılan hidroklorik asit (HCl), amonyum persülfat (APS), polivinil alkol (PVA), sodyum dodesilbenzensülfonat (SDBS), FeCl₃.6H₂O, pirol ve ilaç yükleme salım çalışmalarında uygulanan HPLC ile analiz yönteminde ise asetonitril, orto-fosforik asit (%85) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından alınmıştır. Grafen kuantum noktaların diyalizlenmesi için 3.5 kD, Spectra/Por marka membran kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

Deneyisel çalışmalar, grafit oksitten grafen oksit eldesi, grafen oksitten ve sitrik asitten grafen kuantum nokta (GKN) eldesi, GKN-Fe₃O₄, GKN-PPy ve GKN-Fe₃O₄-PPy nanokompozitlerinin sentezi, sentezlenen nanokompozitlerin fototermal performanslarının incelenmesi, floresans özelliklerin belirlenmesi, nanokompozit üzerine ilaç yükleme-salım ve karakterizasyon aşamalarından oluşmaktadır.

3.2.1 Grafit oksitten grafen oksit sentezi

Grafit oksit tabakaları ayrılarak grafen oksit elde edilmesi için ultrasonik banyo kullanılmıştır (Elmasonic S 70 H, 150 W). Bunun için belirlenen derişimlerde grafit oksit çözeltisi hazırlanmış ve amonyak çözeltisi eklenerek karışımın pH'ı yaklaşık

2.5'den 10'a çıkarılmıştır. Bu işlem sonrasında karışım, oda sıcaklığında bir saat ultrasonik dalgalarla etkileştirilmiştir.

3.2.2 Grafit oksitten GKN sentezi

Bu yöntemde GKN'lar hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilmiştir. GO nanotabakalarının parçalanmasında aşındırıcı madde olarak H_2O_2 , ve tepkime ortamının alkaliliğinin sağlanması amacıyla NH_3 kullanılmıştır (Pan vd. 2010, Liu vd. 2015).

GKN sentezinde farklı miktarlarda grafen oksit kullanılarak daha önce belirtilen şekilde hazırlanan GO çözeltisine farklı miktarlarda H_2O_2 (0.54-5.4 ml) ve NH_3 (0-0.54 ml) eklenerek bir saat süreyle ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Bu süre sonunda çözelti DI su ile 80 ml'ye tamamlanıp 30 dk ultrasonik dalgalarla etkinleştirildikten sonra 100 ml hacimli Teflon astarlı otoklava alınmıştır. 180 °C sıcaklıkta farklı tepkime sürelerinde (2-24 saat) GKN'lar elde edilmiştir.

Tepkime sonrasında oda sıcaklığına kadar soğutulan GKN çözeltisi vakumda filtre membranı (47 mm capında, 0,20 µm gözenek çaplı) ile filtrelenmiş çözeltide kalma ihtimali olan büyük boyutlu grafen nanotaneceklerini (50-200 nm) ve kullanılan kimyasallardan kaynaklı safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla bir diyaliz membran ile (molekül ağırlığı 3500 Da) bir gün boyunca diyalizlenmiş ve GKN dispersiyonunu içeren çözelti elde edilmiştir. Benzer işlemler DI su yerine DMF'nin kullanıldığı ortamda da gerçekleştirilmiş analiz sonuçları karşılaştırılmıştır.

3.2.3 N-GKN sentezi

N-GKN sentezinde başlangıç maddesi olan sitrik asit (SA) karbon kaynağı, azot katkılayıcı olarak da üre kullanılmıştır (Qu vd. 2014). 1.148 g SA ve 2.7 g üre 24 mL DI su üzerine eklenerek berrak bir çözelti oluşturana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmış, elde edilen berrak çözelti 100 mL hacimli Teflon astarlı otoklava eklenip 160 °C sıcaklıkta 12 saat bekletilerek N-GKN elde edilmiştir. Tepkime sonunda oda

sıcaklığına soğutulan karışım süzölmüştür. Safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla diyaliz membran ile (molekül ağırlığı 3500 Da) bir gün boyunca diyalizlenmiş ve N-GKN dispersiyonunu içeren çözelti elde edilmiştir.

3.2.4 Fe₃O₄ sentezi

Fe₃O₄ nanotaneçikleri, birlikte çöktürme yöntemi ile FeCl₃.6H₂O ve FeCl₂.4H₂O kullanılarak tek basamaklı olarak sentezlenmiştir. Sentez için FeCl₂.4H₂O ve FeCl₃.6H₂O tuzlarının molce 1:2 oranında karıştırılması ile hazırlanan sulu çözelti 45 dk boyunca ultrasonik dalgalarla etkileştirilmiştir. Bu süre sonunda elde edilen karışım mekanik karıştırıcıya alınarak azot ortamında 80 °C'ye ısıtılmış ve daha sonra üzerine damla damla 10 ml NH₃ eklenmiştir. Bir saatlik sentez süresi sonunda elde edilen çözeltideki manyetik taneçikler mıknatıs yardımıyla tutulup birkaç kez DI su ile yıkanarak saflaştırma işlemi yapılmıştır.

3.2.5 N-GKN/Fe₃O₄ sentezi

N-GKN/Fe₃O₄ sentezinde sitrik asit temelli N-GKN çözeltisi kullanılmıştır. 50 mg N-GKN içeren 33.33 ml N-GKN çözeltisi 100 ml DI ile seyreltilmiş ve 30 dk boyunca ultrasonik dalgalarla etkileştirilmiştir. Farklı miktarlarda FeCl₂ (13.44-107.50 mg) ve FeCl₃ (36.57-292.50 mg) içeren çözelti N-GKN üzerine damla damla eklenerek 1 saat boyunca soniklenmiştir. Bu süre sonunda mekanik karıştırıcıya alınan çözelti 80 °C ısıtılmıştır. Çözelti bu sıcaklığa ulaştığında 10 ml NH₃ eklenip azot ortamında 1 saat boyunca tepkime devam ettirilmiştir. Elde edilen çözeltideki manyetik taneçikler mıknatıs yardımıyla tutularak birkaç kez DI su ile yıkanarak saflaştırılmıştır.

3.2.6 PPy sentezi

PPy sentezi üç farklı yöntem ile gerçekleştirilmiştir.

Yöntem I (PPy-HCl): PPy sentezi için pirol, 1 M HCl sulu çözeltisine eklenerek derişimi 0.3 M olan 20 ml’lik monomer çözeltisi hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen sonikasyon işlemi sırasında 0.075 M amonyum persülfat içeren çözelti damla damla monomer çözeltisine eklenmiştir. Karışım oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırılmıştır. Polimerizasyon tepkimesi sonucu elde edilen ürün etanol ile seyreltilmiştir. Çöken polimer vakum filtre ile süzölüp su ve etanol ile yıkandıktan sonra 60 °C’de vakumda kurutulmuştur.

Yöntem II (PPy-PVA): Çalışmalar sırasında uygulanan bir başka yaklaşım ise mikroemülsiyon yöntemidir. PVA (5 mg/mL) sulu çözeltisi hazırlandıktan sonra 0.63 g oksidasyon ajanı olarak FeCl₃.6H₂O (pirol: FeCl₃.6H₂O 0.4 n/n) eklenmiştir. Elde edilen çözeltiye 69 µL pirol eklenerek 24 h’lik polimerizasyon süreci başlatılmıştır. Sentez sonunda elde edilen ürün toplanmış, su ve etanol ile yıkanarak 60 °C’de vakumda kurutulmuştur.

Yöntem III (PPy-PVA/SDBS): Tez çalışmasında PPy sentezi için ayrıca bir başka yaklaşım olan PVA’nın stabilizör SDBS’nin ise emülsiyonlaştırıcı rolünü üstlendiği su-metanol ortamında polimerizasyon uygulanmıştır. 30 mg PVA içeren sulu çözelti 75 °C’de ve oda sıcaklığında 2’şer saat olmak üzere 4 saat karıştırılmıştır. Soğuyan çözeltiye 10 mg SDBS eklenmiş elde edilen karışım 45 dk soniklendikten sonra mekanik olarak 150 rpm’de 2 saat çalkalanmıştır. 2 ml metanol ve 40 mikrolitre pirol içeren çözelti PVA/SDBS çözeltisine eklenmiş ve 30 dk daha ultrasonik olarak karıştırılmıştır. Son olarak 40 mg FeCl₃.6H₂O (pirol: FeCl₃.6H₂O 0.4 n/n) içeren sulu çözelti karışıma eklenerek 12 saat polimerizasyon devam ettirilmiştir. Polimerizasyon işlemi sonucunda elde edilen çözelti 14500 rpm’de santrifüjlenerek ve DI su ile birkaç kez yıkanarak saflaştırılmış ve 60 °C’de vakumda kurutulmuştur.

3.2.7 Fe₃O₄-PPy sentezi

Fe₃O₄-PPy nanokompoziti sentezinin ilk aşamasında 30 mg PVA içeren çözelti, 75 °C’de 2 saat karıştırma ve soğutma işlemleri (soğutma sürecinde 2 saat karıştırma) ile

elde edilmiştir. Soğuyan çözeltiye sentezlenmiş 10 mg Fe_3O_4 ve 10 mg SDBS eklenerek 45 dk ultrasonik banyoda tutulmuş bu süre sonunda 2 saat 150 rpm’de çalışan çalkalayıcıya alınmıştır. Daha sonra 40 mikrolitre Py içeren 2 ml’lik metanol çözeltisi PVA çözeltisine eklenerek 30 dk ultrasonik dalgalarla etkileştirilmiştir. Son olarak $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pirol: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.4 n/n) sulu çözeltisi karışıma eklenerek 12 saat süren polimerizasyon başlatılmıştır. Tepkime sonunda sentezlenmiş kompozit mıknatıs ile tutularak DI su ile yıkanıp saflaştırılarak 60 °C’de vakumda kurutulmuştur.

3.2.8 N-GKN/PPy sentezi

Yöntem I (N-GKN/PPy): Yöntem III ile PPy sentezinin gerçekleştirildiği şekilde N-GKN (SA)’nın polimerizasyonu ile N-GKN (SA)-PPy örneği sentezlenmiştir. İlk olarak 30 mg PVA içeren sulu çözelti 75 °C’de ve oda sıcaklığında ikişer saat olmak üzere toplamda 4 saat karıştırılmıştır. Soğuyan çözeltiye 10 mg N-GKN (SA) içeren membran çözeltisi ve 10 mg SDBS eklenerek 45 dk ultrasonik banyoda tutulmuş sonrasında mekanik olarak 150 rpm’de 2 saat çalkalanmıştır. Bu süre sonunda farklı miktarlarda (NGKN:pirol 1:1 – 1:4 w/w) pirol içeren 2 ml metanol çözeltisi N-GKN-PVA/SDBS karışımına eklenerek 30 dk daha ultrasonik banyoda tutulmuştur. Son olarak farklı miktarlarda $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10-40 mg) içeren 2 mL’lik sulu çözelti karışıma eklenerek 12 saatlik polimerizasyon başlatılmıştır. Polimerizasyon işlemi sonunda çözelti 14500 rpm’de santrifüjlenip DI su ile birkaç kez yıkanarak saflaştırılmış 60 °C’de vakumda kurutulmuştur.

Yöntem II (PPy@N-GKN): İkili kompozit sentezinde kullanılan bir diğer yöntem ise “self-assembly” yöntemidir. İstenilen nanokompozitlerin kolay sentezlenmesini sağlayan bu yöntemde oksijenli gruplara sahip olduğundan pozitif yüklü N-GKN ile negatif yüklü polimerik yapı arasında yük değişimi gerçekleşmektedir. Meydana gelen elektronik adsorpsiyon sonucunda N-GKN yapısı yüzeye tutunduğundan çekirdek/kabuk yapısı oluşmaktadır. Benzer şekilde karşıt yüklü yapılar arasındaki $\pi \rightarrow \pi$ etkileşimleri nedeni ile kendiliğinden bir araya gelen yapılar mikrogözenekli yeni yapıları meydana getirmektedir (Jing vd. 2018).

Tez çalışması kapsamında da ilk olarak Yöntem III ile sentelenerek hazırlanmış PPy'den 12.5 mg tartılarak farklı miktarlarda N-GKN (50-200 mg) içeren çözeltisi içerisinde dağıtılmıştır. Elde edilen çözelti 2 saat boyunca buz banyosunda soniklendikten sonra 47 mm çapında, 0,20 µm gözenek çaplı filtre membranı kullanılarak süzölmüştür. Süzme işleminden sonra UV-vis ile spektrumu incelenen yapı 1 saat daha soniklenerek aynı işlemler tekrarlanmıştır. Üç saat sonunda deney sonlandırılarak çekirdek-kabuk yapıli PPy@N-GKN nanokompoziti elde edilmiştir.

3.2.9 N-GKN/Fe₃O₄/PPy sentezi

Yöntem I (N-GKN(SA)-Fe₃O₄-PPy): N-GKN (SA)-Fe₃O₄ örneğinin yüzeyinde pirol monomerinin polimerizasyonu ile N-GKN-Fe₃O₄-PPy nanokompozitinin sentezi gerçekleştirilmiştir. N-GKN-PPy senteziyle benzer şekilde ilk olarak 30 mg PVA içeren sulu çözelti 75 °C'de ve oda sıcaklığında ikişer saat olmak üzere toplamda 4 saat karıştırılmıştır. Oda sıcaklığına soğuyan çözeltiye 10 mg sentezlenmiş N-GKN-Fe₃O₄ (SA) (NGKN:Fe tuzları 1:8) nanokompoziti ve 10 mg SDBS eklenerek 45 dk ultrasonik banyoda tutulmuş sonrasında mekanik olarak 150 rpm'de 2 saat çalkalanmıştır. Bu süre sonunda farklı miktarlarda (NGKN-Fe₃O₄:pirol 1:1 – 1:4 w/w) pirol içeren 2 ml metanol çözeltisi NGKN-Fe₃O₄-PVA/SDBS karışımına eklenmiş ve 30 dk daha ultrasonik olarak karıştırılmıştır. Sentezin son basamağında ise farklı miktarlarda FeCl₃.6H₂O (10-40 mg) içeren 2 mL'lik sulu çözelti karışıma eklenerek 12 saatlik polimerizasyon başlatılmıştır. Polimerizasyon işlemi sonunda elde edilen çözelti 14500 rpm'de santrifüjlenerek DI su ile birkaç kez yıkanmıştır. Saflaştırma işleminden sonra örnek 60 °C'de vakumda kurutulmuştur.

Yöntem II (Fe₃O₄-PPy@N-GKN): Üçlü nanokompozit sentezinde de ikili kompozit sentezinde kullanılan “self-assembly” yöntemi kullanılmıştır. Sentez başlangıcında 12.5 mg Fe₃O₄-PPy kompozitinden tartılarak N-GKN@PPy nanokompoziti sentezinde (Yöntem II) izlenen prosedür aynı şekilde uygulanmıştır. Deney sonunda çekirdek-kabuk yapıli Fe₃O₄-PPy@N-GKN (1:0.001, 1:0.02, 1:0.1 w/w) nanokompoziti elde edilmiştir.

3.3 Nanokompozitler Üzerine Dokсорubisin (DOX) Yükleme ve Salım Çalışmaları

DOX yükleme sırasında ilk olarak 10 mg/ml'lik Fe₃O₄-PPy@N-GKN (1:0.1) kompozit sulu çözeltisinden 10 µl alınarak, 990 µl PBS (pH 9) çözeltisine eklenmiştir. Elde edilen PBS-nanokompozit karışımına, karanlıkta saklanan 1 mg/ml'lik DOX çözeltisinden 100 µl eklenerek çalkalayıcıya alınmış ve bir gece 100 rpm'de karıştırılmıştır. Bu süre sonunda, numuneler alınarak 14500 rpm'de 3 dakika boyunca santrifüjlenip yükleme sıvıları ayrılmış, ilaç yüklü nanoyapılar ise 24 saat boyunca dondurarak kurutulmuştur.

DOX yükleme ve salım çalışmalarında UV-vis cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Analizlerin temelini oluşturması amacıyla kalibrasyon çözeltileri (2-40 µg/mL) PBS kullanılarak hazırlanmıştır.

3.4 Nanokompozitler Üzerine Usnik Asit (UA) Yükleme ve Salım Çalışmaları

İlaç (UA) yükleme ve salım çalışmalarında Fe₃O₄-PPy@N-GKN (1:0.1) nanokompozitinin 5 mg/ml'lik sulu çözeltisi hazırlanmıştır. 10 dk soniklenen karışıma 115 µl 0.015 M NaOH-UA çözeltisi eklenerek bir gece 100 rpm'de karıştırılmıştır. Bu süre sonunda, örnekler alınarak 14500 rpm'de 3 dakika boyunca santrifüjlenip yükleme sıvıları ayrılmış, ilaç yüklü nanoyapılar ise 24 saat boyunca dondurarak kurutulmuştur.

HPLC (Shimadzu HPLC Sistemi) cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiş. Analizler temelini oluşturması amacıyla A ve B hatlarında %0.0025 H₃PO₄-DI ve Asetonitril kullanılarak gradient olarak çalışılmıştır. HPLC kalibrasyon çözeltileri (0.5-50 µg/L) H₃PO₄-DI:Asetonitril (% 30:70) içerisinde hazırlanmıştır. Analizler Shim-Pack CLC-ODS kolon 4.6 x 250 mm, mobil faz H₃PO₄-DI:Asetonitril (% 30:70), akış hızı 0.8 ml / min, kolon sıcaklığı 30°C, enjeksiyon hacmi 20 µL, UV dedektör dalga boyu 245 nm olduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir.

3.5 Karakterizasyon

Grafen oksit, grafen kuantum nokta, polipirrol, Fe_3O_4 tanecikleri, GKN/polianilin, GKN/ Fe_3O_4 ve GKN/ Fe_3O_4 /PPy nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları için SHIMADZU UV 1601 spektrofotometresi kullanılmıştır. Elde edilen çözeltiler deiyonize su ile seyreltilerek analizlenmiştir. Örneklerin UV-görünür bölge spektrumları ise 200-1100 nm dalga boyu aralığında alınmıştır.

Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizi infrared spektrumları SHIMADZU FTIR-8400 S sistemi ile elde edilmiştir. Kurutularak toz haline getirilmiş örnekler potasyum bromür (KBr) ile karıştırılarak tablet haline getirilmiş ve analizler $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi için hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI marka Tecnai G^2 Spirit Biotwin model Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM) ve JEOL marka JEM 2100F model Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (RTEM) kullanılmış ve TEM görüntüleri elde edilmiştir. Analizlenecek olan toz halindeki örnekler, deiyonize su içerisinde dispers edildikten sonra karbon kaplı gride damlatılarak analize hazırlanmışlardır.

QUANTA 400F Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizlenecek olan toz halindeki örnekler, deiyonize su içerisinde dispers edildikten sonra alüminyum kaplı stublara damlatılarak analize hazırlanmışlardır.

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) ile analiz için Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı kullanılmış ve sentezlenen yapılara ait XRD kırınım desenleri elde edilmiştir (tarama aralığı: $5\text{-}100^\circ$ ve tarama hızı $2^\circ/\text{dk}$). Bu analiz için örnekler kurutularak toz haline getirilmiştir.

X-Ray fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizinde PHI 5000 VersaProbe cihazı kullanılmıştır. Toz haline getirilmiş örneklerin kullanılması ile gerçekleştirilen analiz sonucunda survey spektrumları elde edilmiştir.

Magnetik karakterizasyonun gerçekleştirilmesi için Cryogenic Limited PPMS cihazı kullanılarak titreşimli örnek magnetometresi (VSM) analizi yapılmış, Fe₃O₄ içeren örneklerle ait magnetik histeresis eğrileri elde edilmiştir.

3.6 Nanokompozitlerin Floresans Özelliklerinin Belirlenmesi

Tez kapsamında farklı yöntemlerle sentezlenen GKN nanoyapılarına, N-GKN ve nanokompozitlerinin floresans özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla floresans spektrofotometresi (Agilent Carry Eclipse) kullanılmıştır. Bu yöntemde farklı uyarım dalga boylarıyla örnekler etkileştirilerek fotoluminesans (PL) spektrumları elde edilmiştir. Nanoyapılara ait kuantum verimleri ise **eşitlik (3.1)** (Wang vd. 2015) kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılmıştır.

$$\Phi_x = \Phi_{st} \left(\frac{I_x}{I_{st}} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{st}^2} \right) \left(\frac{A_{st}}{A_x} \right) \quad (3.1)$$

Φ ; kuantum verimi

I ; ölçülen toplam emisyon yoğunluğu (measured integrated emission intensity)

η ; çözücünün refraktif indeksi

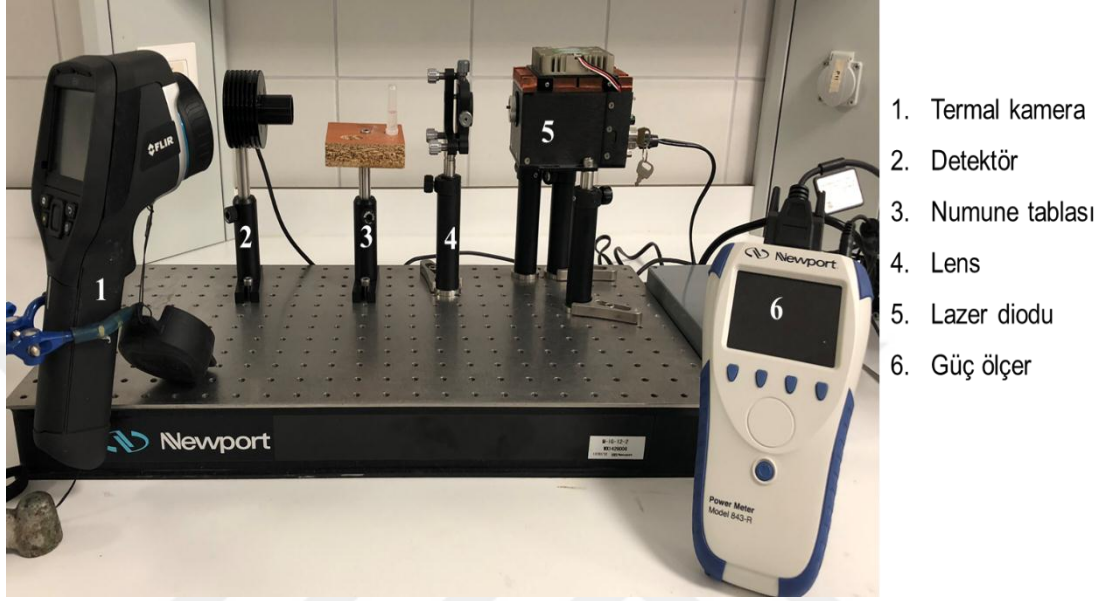
A ; optik yoğunluk (optical density)

“st” alt simgesi kuantum verimi bilinen referans florofor bileşiğini (kinin sülfat) “x” alt simgesi ise kuantum verimi ölçülen örneği ifade etmektedir.

3.7 Nanokompozitlerin Fototermal Özelliklerinin Belirlenmesi

Tez kapsamında sentezlenmiş N-GKN ve nanokompozitlerine ait fototermal analizler farklı güç yoğunluklarında (1.5, 2.0 ve 2.5 W/cm²) NIR dalga boyunda lazer (Newport marka 10 W yüksek güçlü diyot modülü) (808 nm) kullanılarak farklı çözelti

derişimlerinde (0.025 – 0.1 mg/mL) gerçekleştirilmiştir (şekil 3.1). Analizler sırasında 10 dk süren ışıma süresi boyunca örneklerin sıcaklığı termal kamerayla (FLIR E50) kaydedilip soğuma eğrileri çıkartılarak fototermal dönüşüm verimi hesaplanmıştır.



şekil 3.1 Fototermal lmde kullanılan NIR lazer deney düzeneği

Fototermal dönüşüm verimi (η) **eşitlik (3.2)** kullanılarak ölçülebilir.

$$\eta = \frac{hA\Delta T_{\max} - Q_s}{I(1 - 10^{-A_\lambda})} \quad (3.2)$$

η ; fototermal dönüşüm verimi, absorblanan ışık eneręisinden elde edilen ısı eneręisi,

h ; ısı aktarım katsayısı

A ; lm yapılan kabın yüzey alanı

$\Delta T_{\max}$; maksimum yatışkın koşul sıcaklık değeri için sıcaklık farkı

Q_s ; nanoyapı içermeyen saf su için ölçülen çözücü ışık absorbansına bağlı ısı

I ; lazer gücü

A_λ ; nanokompozitlerin 808 nm dalga boyundaki absorbans değeri

Eşitlik (3.3)'den fototermal dönüşüm veriminin hesaplanabilmesi için hA 'nın bulunması gerekmektedir. hA değerinin bulunması için de θ boyutsuz değeri tanımlanmıştır.

$$\theta = \frac{\Delta T}{\Delta T_{maks}} \quad (3.3)$$

ΔT ; Zamana bağlı olan $T - T_{ortam}$ (T ve T_{ortam} sırasıyla çözelti sıcaklığı ve çevre sıcaklığıdır). hA ise **eşitlik (3.4)** kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$hA = \frac{mC_p}{\tau} \quad (3.4)$$

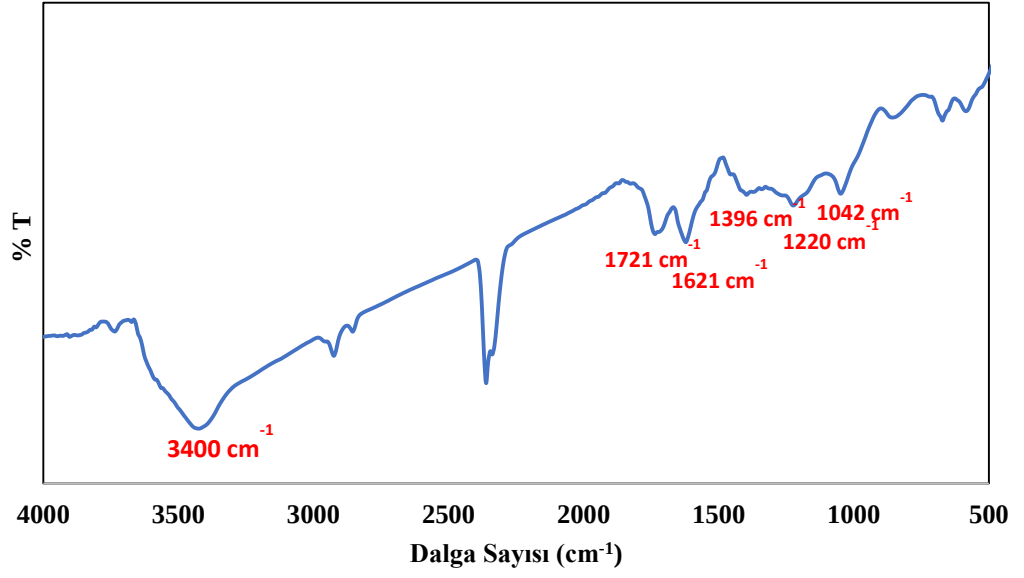
Çizilen $t - (-\ln\theta)$ grafiği ile elde edilen soğuma eğrisinin eğimi τ değerini vermektedir. Burada m ve C_p ise sırasıyla suyun kütlesi ve ısı kapasitesidir (Zhou vd. 2013).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

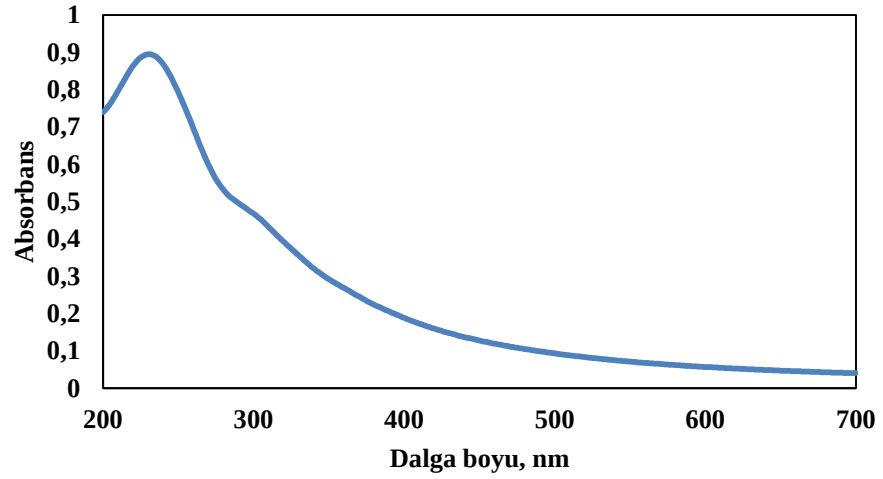
4.1 Grafit Oksitten Grafen Oksit Eldesi

pH değerinin yaklaşık 10'a ayarlanması sonucunda ultrasonik banyoda tabakaların birbirinden ayrılmasıyla grafit oksitten elde edilen grafen oksite ait UV-vis spektrumu şekil 4.1'de görülmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere grafen oksit iki pike sahiptir. 230 nm'de bulunan pik aromatik C-C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanırken 300 nm civarında bulunan omuz şeklindeki pik ise C=O bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyle oluşmuştur (Xu vd. 2011).

Grafen oksitin yapısal karakterizasyonun belirlenmesi için yapılan bir diğer analiz ise FTIR'dır. Şekil 4.2'de verilen grafen oksite ait FTIR spekturumunda 3400 cm^{-1} 'deki (yayvan) ve 1396 cm^{-1} (dar) dalga sayılarındaki pikler -OH gerilme titreşimlerini, 1721 cm^{-1} 'deki pik karboksil C=O gerilme titreşimini, 1621 cm^{-1} piki grafen oksit tabakaları üzerindeki artık suya (residual water) ait olabileceği gibi oksidasyona uğramamış düzlemsel C-C titreşimini, 1220 cm^{-1} bandı epoksi (C-O-C) fonksiyonel gruplarına ait titreşimi ve 1042 cm^{-1} piki C-O gerilme titreşimini göstermektedir (Chu vd. 2014, Sadhukhan vd. 2016).

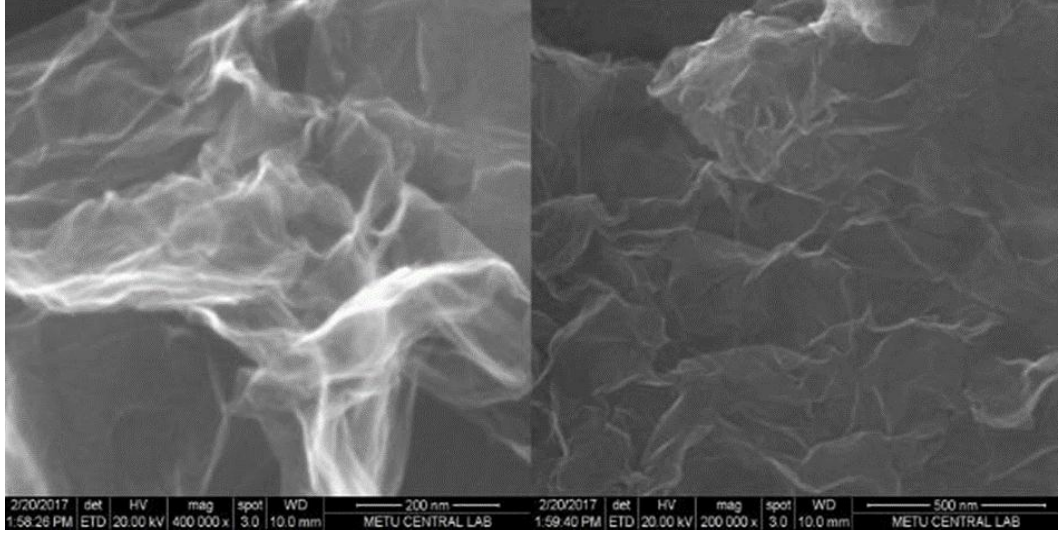


Şekil 4.1 Grafen oksit örneğinin UV-vis spektrumu



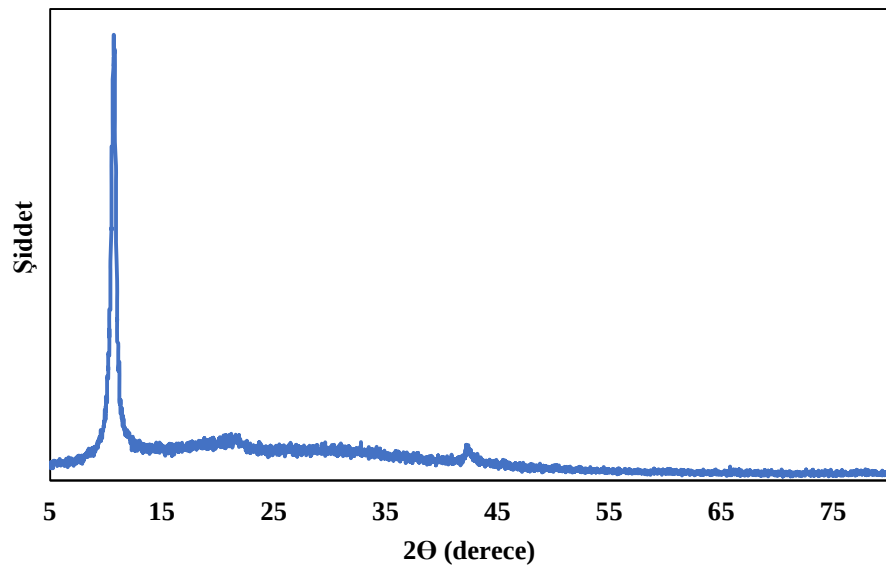
Şekil 4.2 Grafen oksitin FTIR spektrumu

Şekil 4.3'deki FE-SEM görüntülerinde ise grafit oksit tabakalarının ultrasonikasyon sonucu ayrılması ile grafen oksitin elde edildiği açıkça görülmüştür. Elde edilen görüntülerde suda çok iyi dağılmış grafen oksit tabakalarının kıvrımları ve eğri kenarlara rahatlıkla görülebilmektedir.



Şekil 4.3 Grafen oksitin SEM görüntüleri

Elde edilen yapıya ait XRD kırınım deseninde ise kırınım deseni merkezi 10.74° olan GO tabakalarının düzlemsel yansıma (002) yapısına ait ince ve çok şiddetli bir pik görülmektedir (Şekil 4.4). Bu durum grafen tabakaları arasındaki uzaklığın (d-spacing) 0.822 nm olduğuna işaret etmektedir. Saf grafit yapısındaki grafen tabakaları arasındaki uzaklık 0.335 nm iken su moleküllerinin grafit tabakaları arasına girmesinin yanı sıra oksidasyon ile grafit oksit eldesi sırasında tabakaların üzerinde oksijenli fonksiyonel grupların oluşması GO yapısında bulunan tabakalar arasındaki uzaklığın kusursuz grafit yapısına göre artış göstermesine neden olmaktadır (Chu vd. 2014, Upadhyay vd. 2015).



Şekil 4.4 Grafen oksitin XRD kırınım deseni

4.2 GKN Sentezi

GKN sentezinde deneysel çalışmalara hangi çözücünün kullanılacağına karar verilmesi amacıyla DMF ile başlanmış ancak kaynama noktasının yüksek olması (154 °C) sentezin diğer çözücülerin kullanıldığı sentezlere göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesini gerektirmesi ve sentez sonunda GO tabakalarının tam olarak parçalanmaması sebebiyle çalışmaların hidrotermal yöntemle yapılmasına karar verilmiştir. Çizelge 4.1’de hidrotermal sentez yöntemi ile GKN sentezinde incelenen parametreler ve değerleri (GO, H₂O₂, NH₃ miktarı ve tepkime süresi) verilmiştir.

Çizelge 4.1 GKN sentezi için uygulanmış olan sentez parametreleri

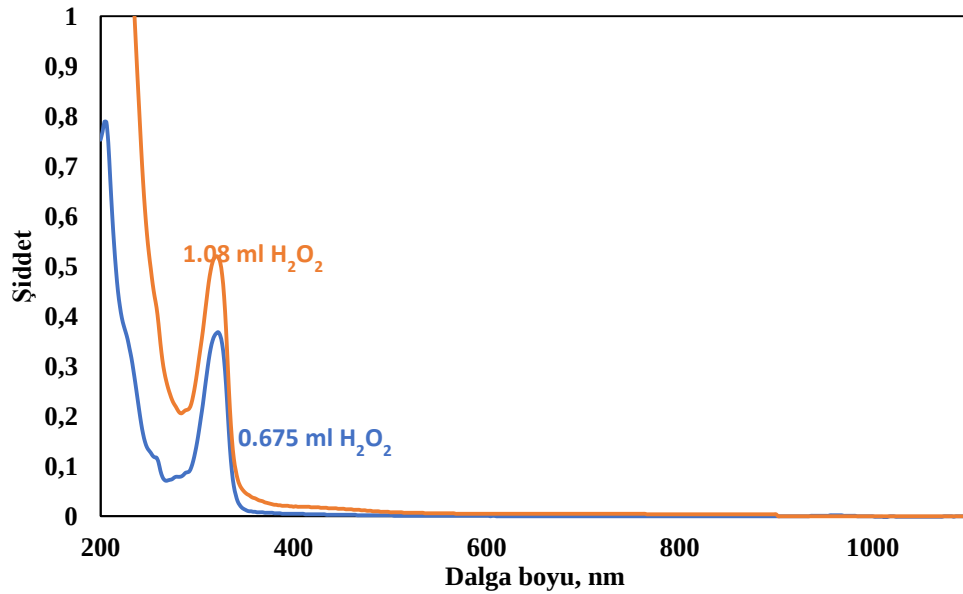
Deney No	GO miktarı, mg	H ₂ O ₂ miktarı, ml	NH ₃ miktarı, ml	Tepkime süresi, saat
1	120	0.54	-	2
2	120	0.675	-	2
3	120	0.81	-	2
4	120	1.08	-	2
5	120	5.4	-	2
6	120	0.675	-	4
7	120	1.08	-	4
8	120	2.16	-	4
9	120	1.08	-	12
10	60	0.54	-	4
11	60	1.08	-	4
12	40	1.8	0.27	8
13	40	5.4	0.27	8
14	40	1.8	0.27	12
15	40	1.8	0.27	24
16	40	1.8	0.54	4
17	40	1.8	0.54	8
18	40	3.6	0.54	4
19	40	3.6	0.54	8

Amonyak kullanılmadan 120 mg GO kullanılarak gerçekleştirilen ve yapılan analizler sonucunda anlamlı sonuçların elde edildiği deneyler çizelge 4.2’de özetlenmiştir. Bu doğrultuda 120 mg GO’ın başlangıç maddesi olduğu ve 0.675 ve 1.08 ml H₂O₂ ile

gerçekleştirilen sentezler sonucu elde edilen yapılara ait UV spektrumları şekil 4.5’de görülmektedir. İki saat tepkime süresi ile farklı H₂O₂ miktarları kullanılarak sentezlenen örneklerle ait absorbans pikleri 320 nm’de maksimum değere sahiptir. Bu pik karboksil gruplarının varlığı nedeni ile C=O bağının n→π* geçişinden kaynaklanmaktadır (Song vd. 2014, Fan vd. 2015, Iannazzo vd. 2017).

Çizelge 4.2 GKN sentezinde anlamlı sonuçların elde edildiği sentez parametreleri

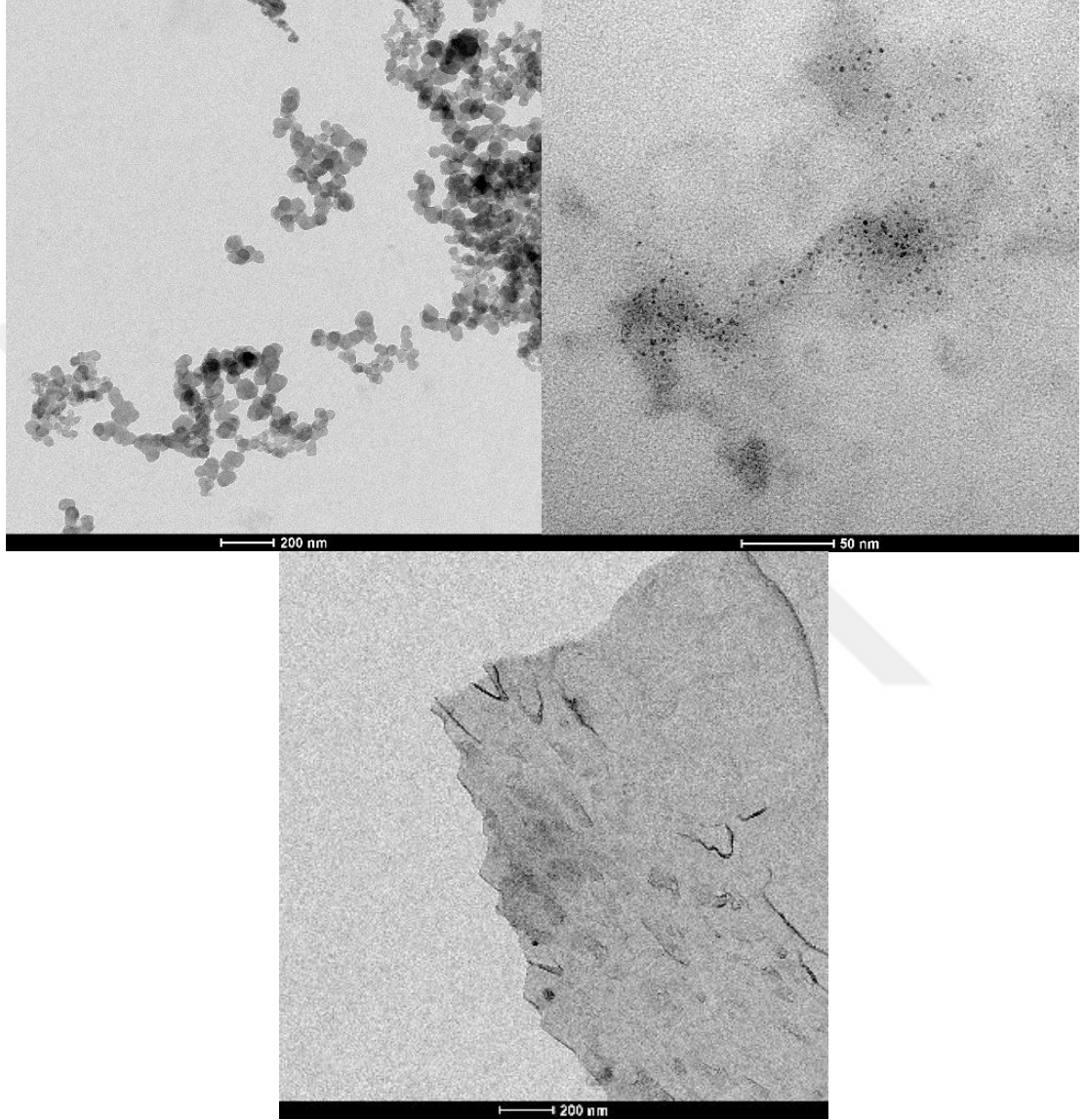
Deney No	GO miktarı, mg	H ₂ O ₂ miktarı, ml	NH ₃ miktarı, ml	Tepkime süresi, saat
1	120	0.675	-	2
2	120	1.08	-	2
3	120	0.675	-	4
4	120	1.08	-	4
5	120	2.16	-	4
6	120	1.08	-	12



Şekil 4.5 GKN örneklerinin UV spektrumları (H₂O₂ miktarı: 0.675 ve 1.08 ml, tepkime süresi: 2 saat)

Şekil 4.6’da ise sentezlenen örneklerin TEM görüntüleri verilmiştir. Görüldüğü üzere düşük miktarda H₂O₂ kullanılan örnekte parçalanmayan GO tabakalarının yanı sıra

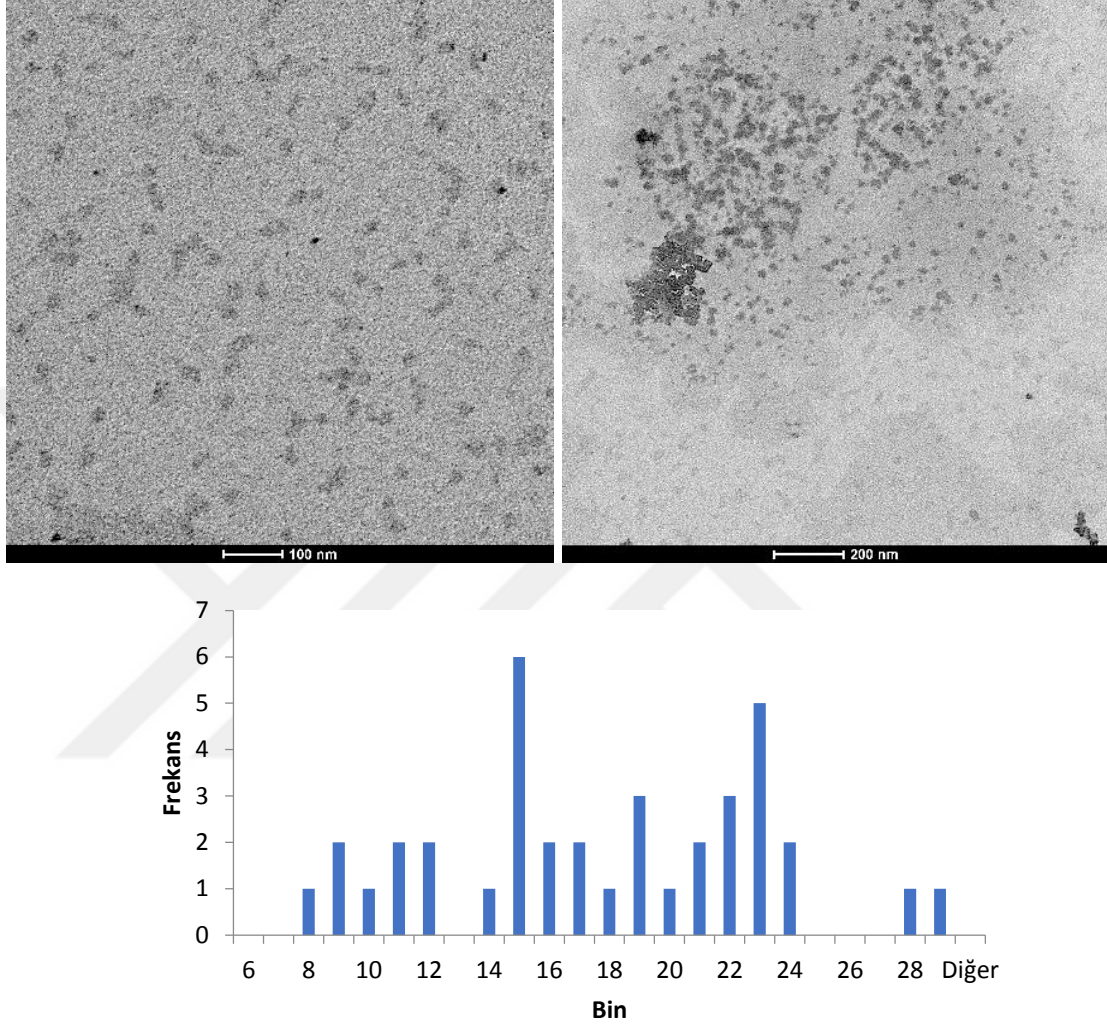
boyutları homojen olmayan ve 3-50 nm arasında değişen tanecikler görölmüştür. Bu nedenle sentezde kullanılan H_2O_2 miktarının yetersiz olduğu düşünölmüş ve miktarının arttırılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.6 GKN yapılarının TEM görüntüleri (H_2O_2 miktarı: 0.675 ml tepkime süresi: 2 saat)

1.08 ml H_2O_2 kullanılarak elde edilen örneğe ait TEM görüntüleri ve boyut histogram dağılımı ise şekil 4.7’de verilmiştir. Aynı sürede düşük miktarda H_2O_2 kullanılarak sentezlenen GKN (Şekil 4.6) ile karşılaştırıldığında GO tabakalarının büyük çoğunluğunun parçalandığı görölmüştür. Aynı şekilde boyut dağılım histogramında

boyutları 9-29 nm arasında değişen daha küçük taneciklerin sentezlendiği belirlenmiştir. Bu nedenle çalışmalara 1.08 mL H₂O₂ kullanılarak devam edilmesine karar verilmiştir.

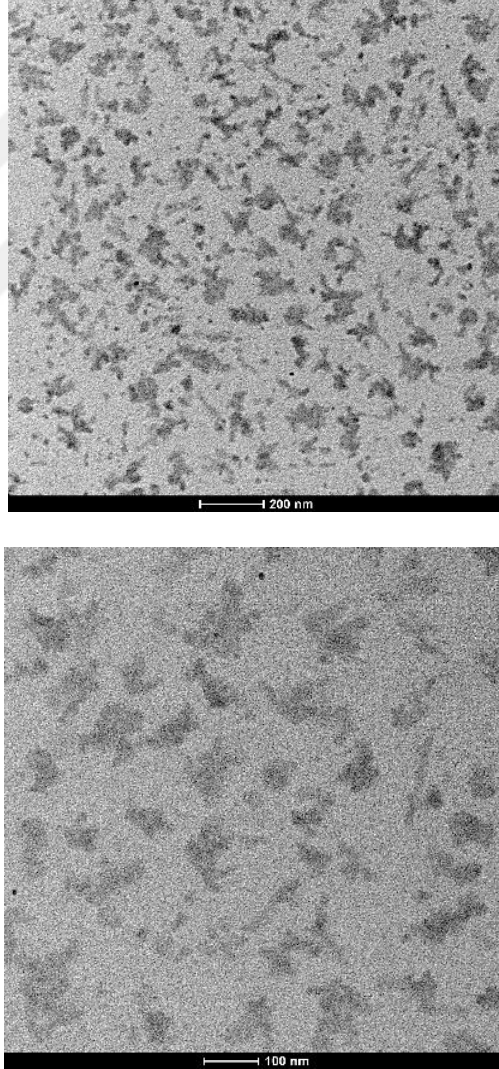


Şekil 4.7 GKN yapılarının TEM görüntüleri ve boyut dağılımı histogramı (H₂O₂ miktarı: 1.08 ml, tepkime süresi: 2 saat)

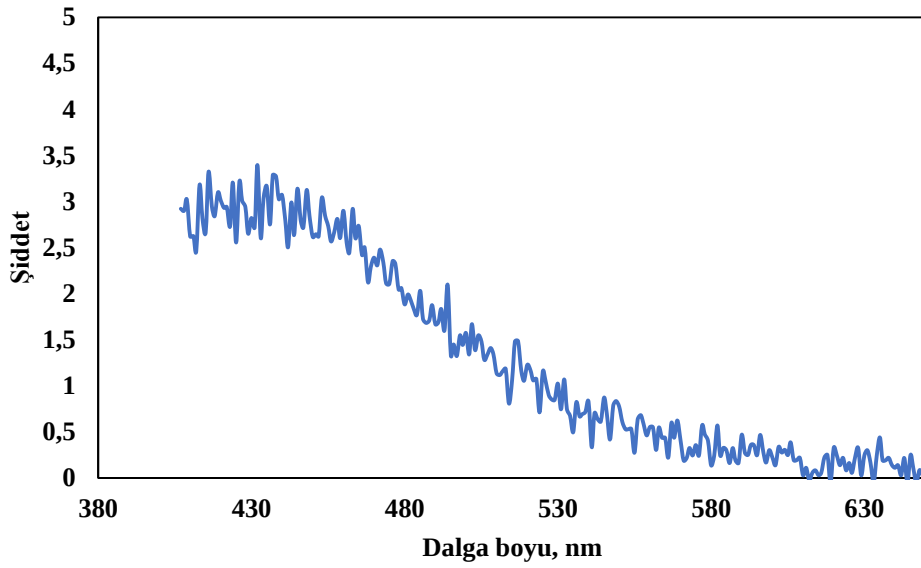
Boyut üzerine H₂O₂'nin etkisinin incelenmesinin ardından çalışmalara farklı sentez sürelerinin etkisi incelenerek devam edilmiştir. H₂O₂ miktarı 1.08 ml iken sentez süresi 2 saatten 4 saate çıkarıldığında GO nanotabakalarının büyük çoğunluğunun GO nanotanciklerine ve GKN'lara dönüştüğü belirlenmiştir (Şekil 4.8). Bunun yanı sıra taneciklerin geniş boyut dağılımına sahip olduğu görülmüştür. İlerleyen çalışmalarda tepkime süresi daha arttırılmış (8-12 saat) ve sentezlenen yapılarda sürenin daha fazla

uzatılmasıyla önemli bir değişimin meydana gelmediği belirlenmiş olup sentezin 4 saatlik tepkime süresiyle gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

1.08 ml H_2O_2 kullanılarak 4 saat süren tepkime ile 120 mg GO'nin parçalanması sonucu elde edilen GKN yapılarına ait PL spektrumu şekil 4.9'da görülmektedir. GKN yapısına ait kuantum verimi **eşitlik (3.1)** kullanılarak hesaplanmış ve %1.3 olarak belirlenmiştir. İlerleyen çalışmalarda kullanılmak üzere sentezlenen GKN'lerin yüksek PL'ye sahip olması istenmektedir. Bu nedenle, sentezlerin H_2O_2 'nin yanı sıra NH_3 'te kullanılarak gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

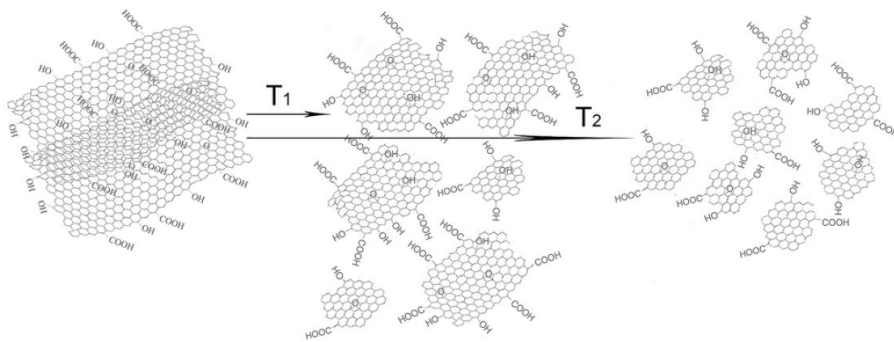


Şekil 4.8 GKN yapılarının TEM görüntüleri (H_2O_2 miktarı: 1.08 ml, tepkime süresi: 4 saat)



Şekil 4.9 GKN yapılarına ait PL spektrumu (H_2O_2 miktarı: 1.08 ml, tepkime süresi: 4 saat)

Yukarıdan aşağıya yaklaşım ile gerçekleştirilen hidrotermal sentez yöntemine ait mekanizma şekil 4.10'da verilmiştir. Hidrotermal sentez sırasında H_2O_2 , hidroksil radikallerine (OH^*) dönüşür ve kimyasal makas rolü üstlenerek GO tabakalarını CO_2 ile birlikte daha küçük parçalara ayırır. Bu yöntemde NH_3 ise H_2O_2 'nin daha fazla OH^* radikale dönüşmesini sağlayarak parçalanmayı daha da arttırmakta ve yüzeyleri pasifleştirmeyi sağlar. Böylelikle NH_3 kullanılmadan sentezlenen yapılarla karşılaştırıldığında daha küçük boyutlu GKN'ler elde edilmektedir (Liu vd. 2015, Tian vd. 2016).

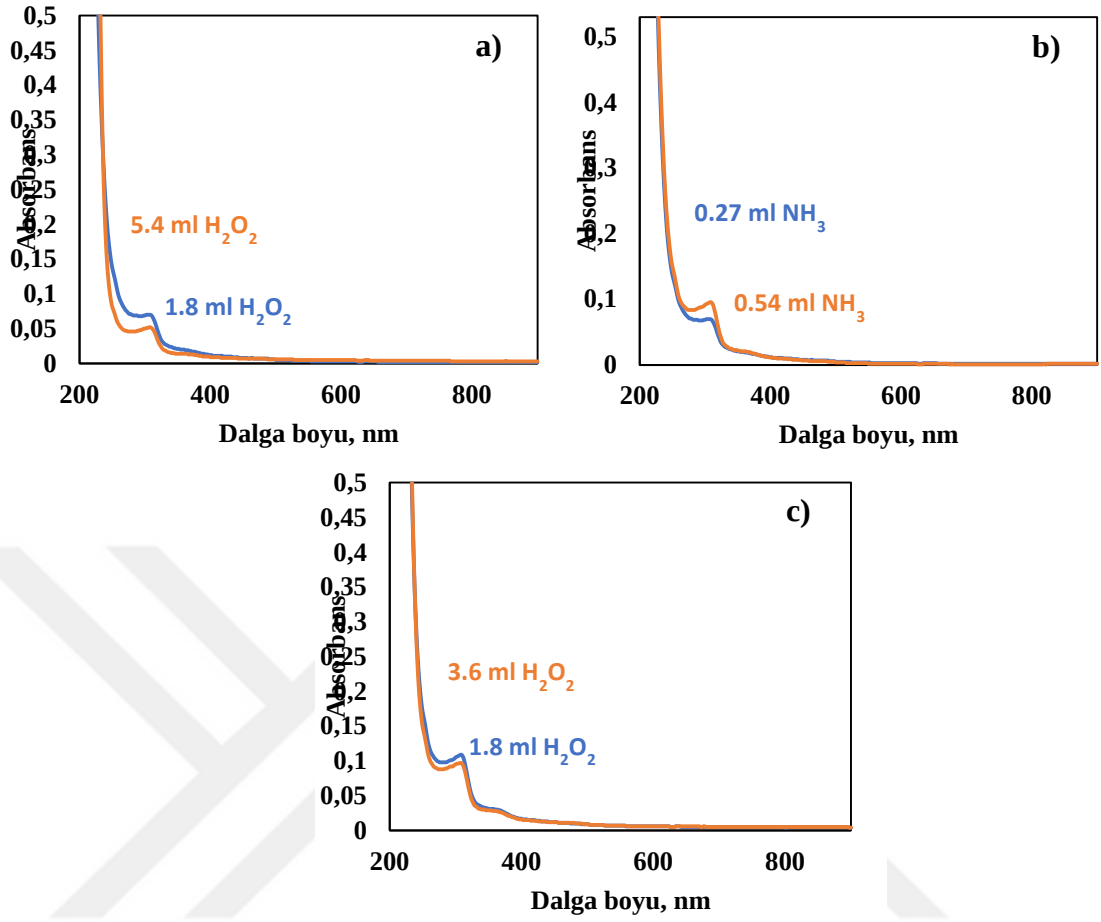


Şekil 4.10 GO tabakalarının parçalanması sonucunda GKN oluşumunun şematik olarak gösterimi (Tian vd. 2016)

Farklı sentez süreleriyle farklı miktarlarda H₂O₂, NH₃ kullanılarak gerçekleştirilen GKN sentezlerine ait deney koşulları ve elde edilen kuantum verimleri çizelge 4.3’de görülmektedir. Şekil 4.11-a’da GO, NH₃ ve tepkime süresi sabit (GO: 40 mg, NH₃: 0.27 ml, tepkime süresi: 8 saat) iken 1.8 ml ve 5.4 ml H₂O₂ kullanılarak, şekil 4.11-b’de GO, H₂O₂ ve tepkime süresi sabit (GO: 40 mg, H₂O₂: 1.8 ml, tepkime süresi: 8 saat) iken 0.27 ml ve 0.54 ml NH₃ kullanılarak, şekil 4.11-c’de ise GO, NH₃ ve tepkime süresi sabit (GO: 40 mg, NH₃: 0.54 ml, tepkime süresi: 4 saat) iken 1.8 ml ve 3.6 ml H₂O₂ kullanılarak sentezlenmiş GKN’lere ait UV spektrumları verilmiştir. Her üç UV spektrumunda da sentezlenen yapılara ait n→ π^* geçişinden kaynaklanan karakteristik pikler 306 nm’de görüldüğünden sentezlerin başarıyla sentezlendiği sonucuna varılmıştır (Pan vd. 2010).

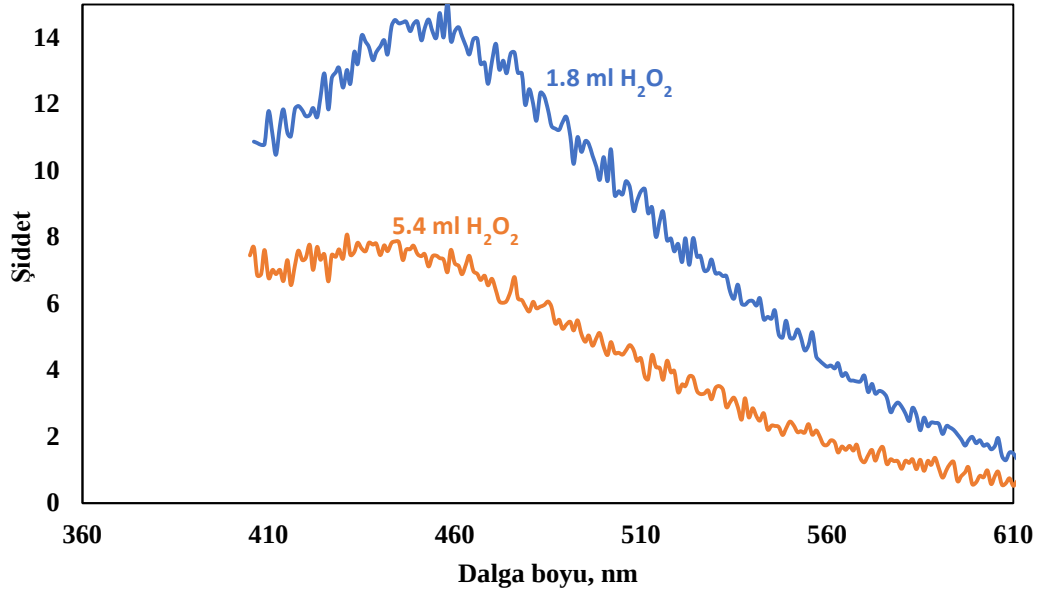
Çizelge 4.3 Farklı sentez koşullarında elde edilen GKN örneklerinin kuantum verimleri

Deney No	GO miktarı, mg	H ₂ O ₂ miktarı, ml	NH ₃ miktarı, ml	Tepkime süresi, saat	Kuantum Verimi, %
1	40	1.8	0.27	8	6.4
2	40	5.4	0.27	8	2.8
3	40	1.8	0.27	12	-
4	40	1.8	0.27	24	-
5	40	1.8	0.54	4	3.07
6	40	1.8	0.54	8	6.8
7	40	3.6	0.54	4	9.7
8	40	3.6	0.54	8	-



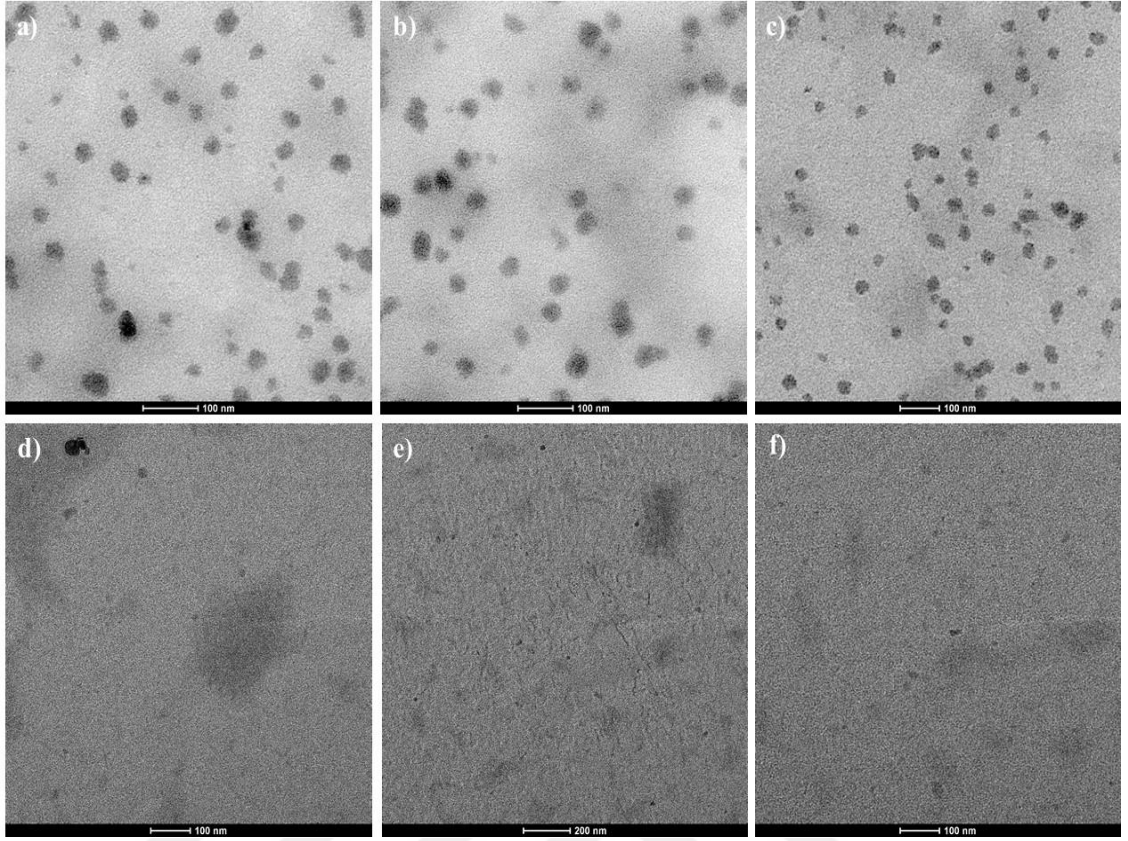
Şekil 4.11 GKN'ların UV-Vis spektrumları a. 1.8 ml ve 5.4 ml H_2O_2 kullanıldığında (GO: 40 mg, NH_3 : 0.27 ml, tepkime süresi: 8 saat), b. 0.27 ml ve 0.54 ml NH_3 kullanıldığında (GO: 40 mg, H_2O_2 : 1.8 ml, tepkime süresi: 8 saat), c. 1.8 ml ve 3.6 ml H_2O_2 kullanıldığında (GO: 40 mg, NH_3 : 0.54 ml, tepkime süresi: 4 saat)

Şekil 4.12'de 40 mg GO, 0.27 ml NH_3 ve farklı miktarlarda H_2O_2 (1.8 ml ve 5.4 ml) ile 8 saat süren tepkime ile sentezlenen GKN'lere ait PL spektrumları verilmiştir. **Eşitlik (3.1)** kullanılarak yapıların kuantum verimleri hesaplanmış ve 1.8 ml ve 5.4 ml H_2O_2 kullanılarak sentezlenen yapılara ait değerler sırasıyla % 6.4 ve % 2.8 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.3).

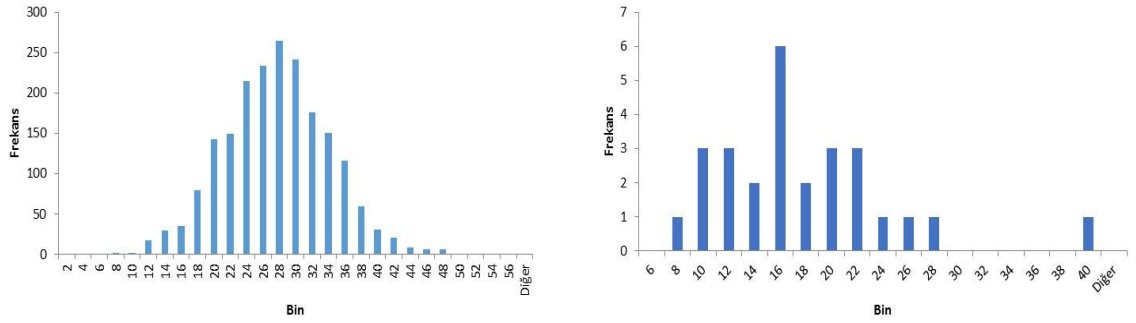


Şekil 4.12 GKN'lere ait PL spektrumları (GO miktarı: 40 mg, NH_3 miktarı: 0.27 ml, H_2O_2 miktarı: 1.8 ve 5.4 ml, tepkime süresi: 8 saat, uyarım dalga boyu: 340 nm)

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, 1.8 ml H_2O_2 kullanılarak yeni sentezlerin yapılmasına karar verilmiştir. Sentezlerde H_2O_2 miktarının yanı sıra GO miktarı (40 mg) ve sentez süresi (8 saat) sabit tutularak 0.27 ml ve 0.54 ml NH_3 kullanılmıştır. Şekil 4.11-b'de her iki yapıya ait karakteristik pik görüldüğünden GKN'ların başarıyla sentezlendiği düşünülmüş ve TEM görüntüleriyle de (Şekil 4.13) desteklenmiştir. Boyut dağılım histogramlarında ise boyut dağılımlarının sırasıyla 12-48 nm ve 8-28 nm arasında değiştiği belirlenmiştir (Şekil 4.14). Yüksek miktarda amonyak kullanıldığında H_2O_2 'nin OH^* radikallerine dönüşme oranındaki artışın parçalanmayı artırması nedeni ile elde edilen GKN'lerin daha küçük boyutlarda sentezlenmiş olması beklenen bir durumdur. Bu doğrultuda çalışmalara 0.54 ml NH_3 kullanılarak devam edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.13 GKN yapılarının TEM görüntüleri a-c. 40 mg GO, 1.8 ml H_2O_2 , 0.27 ml NH_3 , 8 saat tepkime süresi ve d-f. 40 mg GO, 1.8 ml H_2O_2 , 0.54 ml NH_3 , 8 saat tepkime süresi

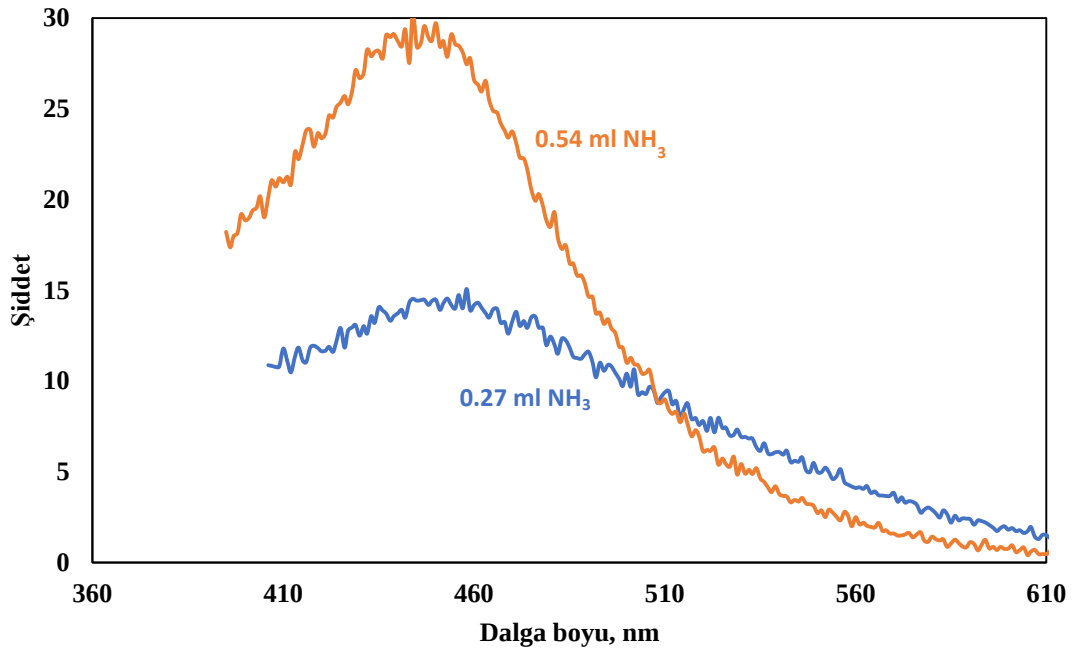


Şekil 4.14 GKN yapılarının boyut dağılım grafikleri a. 40 mg GO, 1.8 ml H_2O_2 , 0.27 ml NH_3 , 8 saat tepkime süresi ve b. 40 mg GO, 1.8 ml H_2O_2 , 0.54 ml NH_3 , 8 saat tepkime süresi

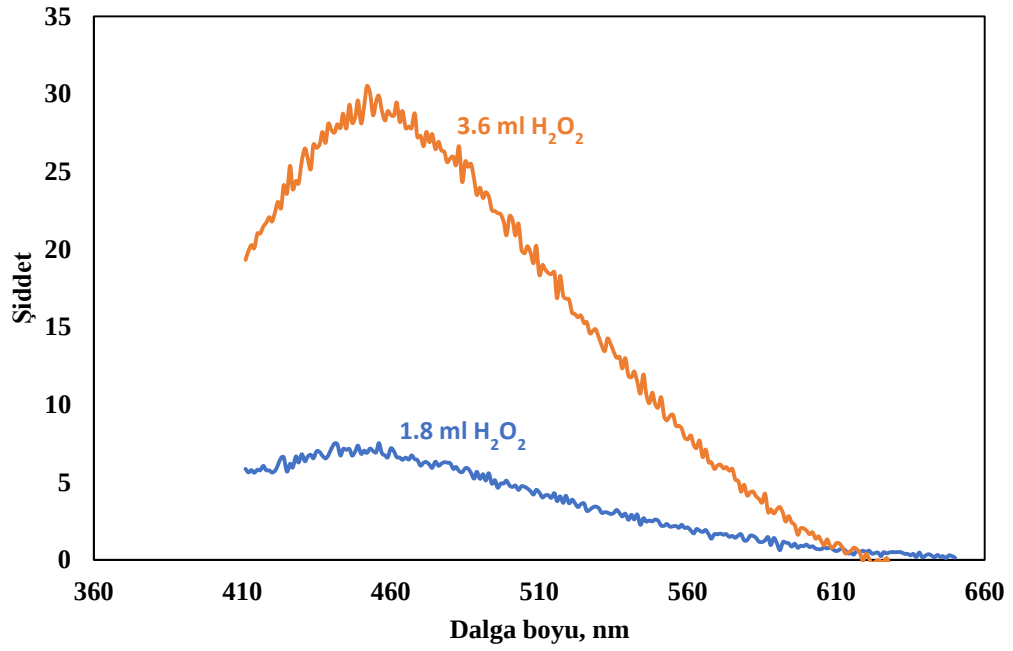
Sentezlenen yapıların PL özellikleri kontrol edildiğinde daha düşük boyutlara sahip GKN'lerin 340 nm uyarım sonucunda daha yüksek PL yoğunluğu sergilediği

gözlenmiştir (Şekil 4.15). Aynı zamanda kuantum verimleri ise 0.27 ml ve 0.54 ml NH_3 kullanılan GKN'ler için sırasıyla % 6.4 ve % 6.8 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.3).

Şekil 4.11-c'de 306-308 nm'de verdikleri pik ile sentezlendiklerine dair ilk göstergeye sahip olan kuantum noktalar 4 saatlik sentez süresinde 40 mg GO, 0.54 ml NH_3 ve sırasıyla 1.8 ml ve 3.6 ml H_2O_2 kullanılarak sentezlenmişlerdir. Şekil 4.16'da ise yapılara ait PL spektrumları verilmiştir. Eşitlik (3.1) kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda yapılara ait kuantum verimleri 1.8 ml ve 3.6 ml H_2O_2 kullanılarak sentezlenmiş GKN için sırasıyla % 3.07 ve % 9.7 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.3).

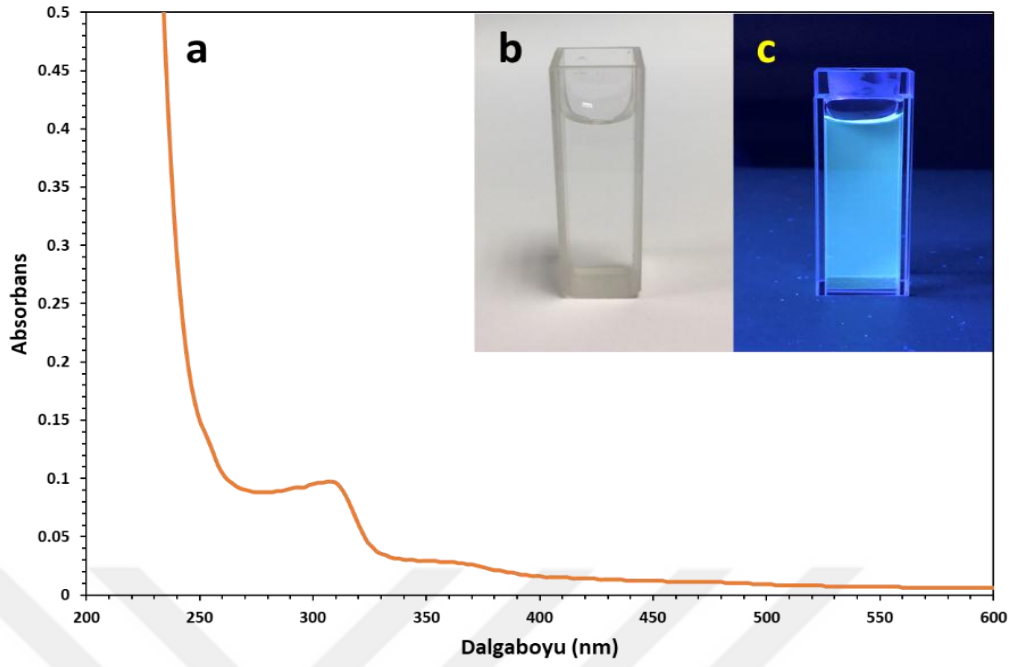


Şekil 4.15 GKN'lerin PL spektrumu (GO miktarı: 40 mg, H_2O_2 miktarı: 1.8 ml, NH_3 miktarı: 0.27 ve 0.54 ml, tepkime süresi:8 saat)



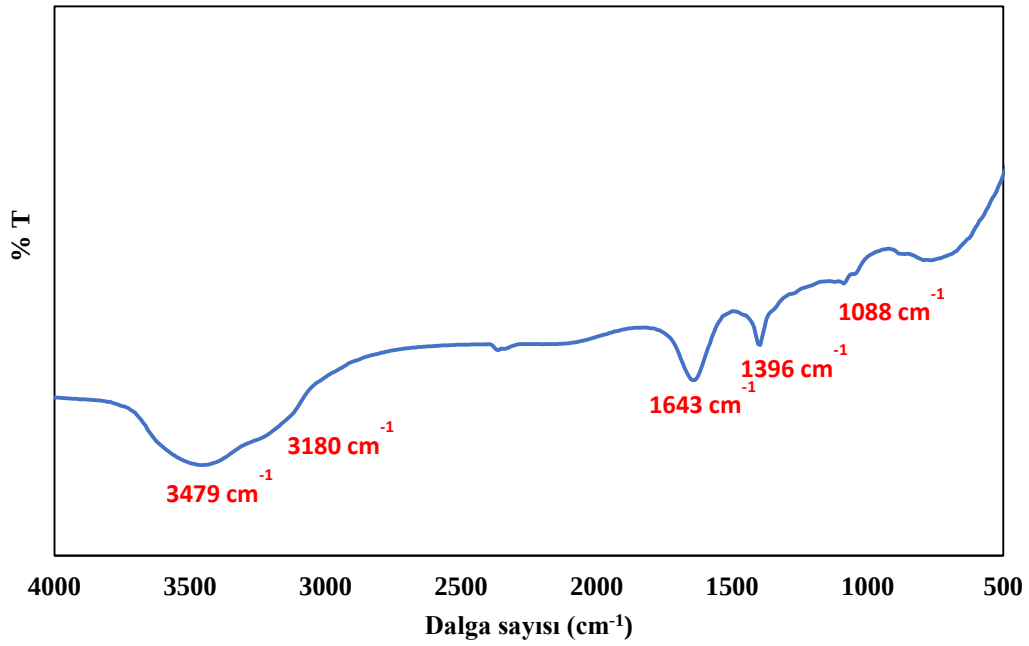
Şekil 4.16 GKN'lere ait PL spektrumları (tepkime süresi 4 saat, GO miktarı: 40 mg, NH_3 miktarı: 0.54 ml, H_2O_2 miktarı: 1.8 ve 3.6 ml, uyarım dalga boyu 340 nm)

Yapılan analizler sonucunda en yüksek kuantum verimine sahip 40 mg GO, 3.6 ml H_2O_2 , 0.54 ml NH_3 kullanılarak 4 saat sentez süresi sonunda elde edilen GKN yapısının en uygun olduğu belirlenmiştir. Bu yapıya ait detaylı UV-Vis spektrumu şekil 4.17'de verilmiştir. Sentezlenen yapının literatürle benzer şekilde 320 ve 360 – 380 nm dalga boylarında iki karakteristik pike sahiptir. ~320 nm dalga boyundaki pik GKN yapısındaki sp^2 bölgelerinin varlığından kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi$ geçişine karşılık gelmektedir. 360 – 380 nm dalga boyu aralığındaki absorpsiyon bandı ise yapıdaki oksijenli fonksiyonel gruplar ve hidrotermal tepkime koşullarında amonyakla etkileşim sonucu oluşabilecek fonksiyonel grupların (amino, amid vb.) varlığından kaynaklanan $n \rightarrow \pi$ bandıdır (Sangam vd. 2018). Şekil 4.17-b'de ise şeffaf renge sahip GKN örneğine ait görsel yer almaktadır. Bu yapı 366 nm dalga boyundaki UV ışını altında tutulduğunda ise gözle görülen mavi luminesans emisyonu sergilemiştir. Bu durum hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş en uygun yapı olduğu saptanan GKN'nin dış bir etken olmadan kendine has fotoluminesans özellik gösterdiğine dair önemli bir bulgudur.



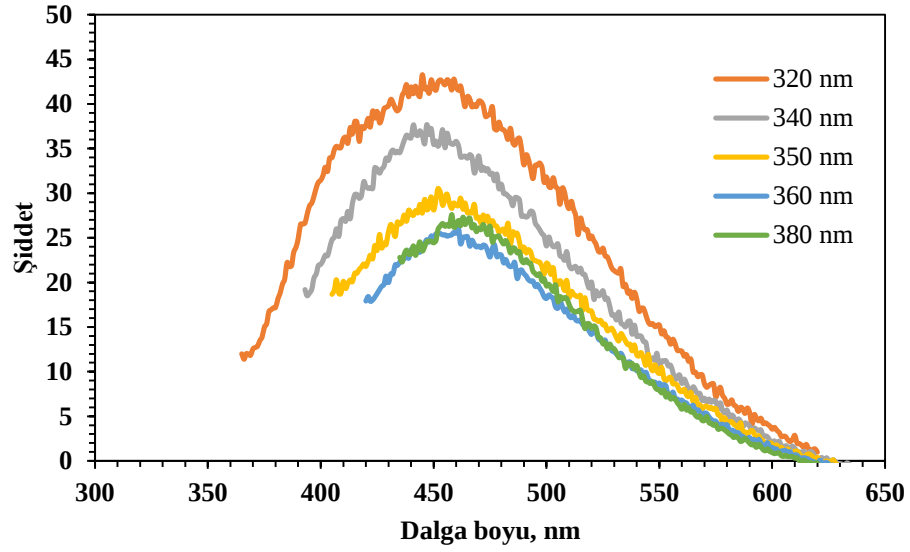
Şekil 4.17 GKN yapısının a. UV-Vis spektrumu (Go miktarı: 40 mg GO, H_2O_2 miktarı: 3.6 ml, NH_3 miktarı: 0.54 ml, sentez süresi: 4 saat), b. Sulu çözeltisinin görseli c) Çözeltisinin 366 nm dalga boyundaki UV ışını altındaki görseli

Şekil 4.18’de ise GKN (GO:40 mg, H_2O_2 : 3.6 ml, NH_3 : 0.54 ml, sentez süresi:4 saat) örneğinin FTIR spektrumu görülmektedir. 1088 cm^{-1} , 1396 cm^{-1} , 1643 cm^{-1} , 3479 cm^{-1} , 3180 cm^{-1} ’deki piklerin sırasıyla yapı yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel grupların varlığından kaynaklanan C-O, C-OH, karbonil grupları (C=O), OH titreşimlerine ve amonyağın GO ile tepkimesi sonucu oluşan amin gruplarının titreşimine karşılık gelmektedir. Bu piklerin varlığı ise kimyasal yapıları literatürle benzer GKN yapılarının sentezlendiğinin göstergesidir (Liu vd. 2015).



Şekil 4.18 GKN örneğinin FTIR spektrumu (GO miktarı: 40 mg, H₂O₂ miktarı: 3.6 ml, NH₃ miktarı: 0.54 ml ve sentez süresi: 4 saat)

GKN yapısına ait fotoluminesans özeliğini daha ayrıntılı inceleyebilmek için farklı dalga boylarında uyarım (320-380 nm) gerçekleştirilmiş ve şekil 4.19'daki PL spektrumu elde edilmiştir. Şekilde de açıkça görüldüğü üzere PL davranışı uyarım dalga boyuna bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Uyarım dalga boyunun artmasıyla emisyon piklerinin daha yüksek dalga boylarına kayması ise kuantum sınır etkisi (quantum confinement effect), boyut etkisi, elementel bileşim, kuantum noktanın kenar yapısının etkisi, yüzey fonksiyonel grupları, karbon yapılarının sahip olduğu kusurlar ve π bölgelerinin etkisi gibi parametrelere bağlıdır. Sentezlenmiş nanoyapılarda ise literatüre benzer şekilde uyarım dalga boyunun 320 nm'den 380 nm'ye yükseltilmesiyle PL pikinin 447 nm'den 468 nm'ye kaydığı saptanmıştır (Li vd. 2011, Sangam vd. 2018). Bu duruma yapının boyutlarındaki düzensizliklerin, bileşiminin, kenar yapısının, yüzey fonksiyonel gruplarının vb. özelliklerinin sebep olduğu bilinmektedir.

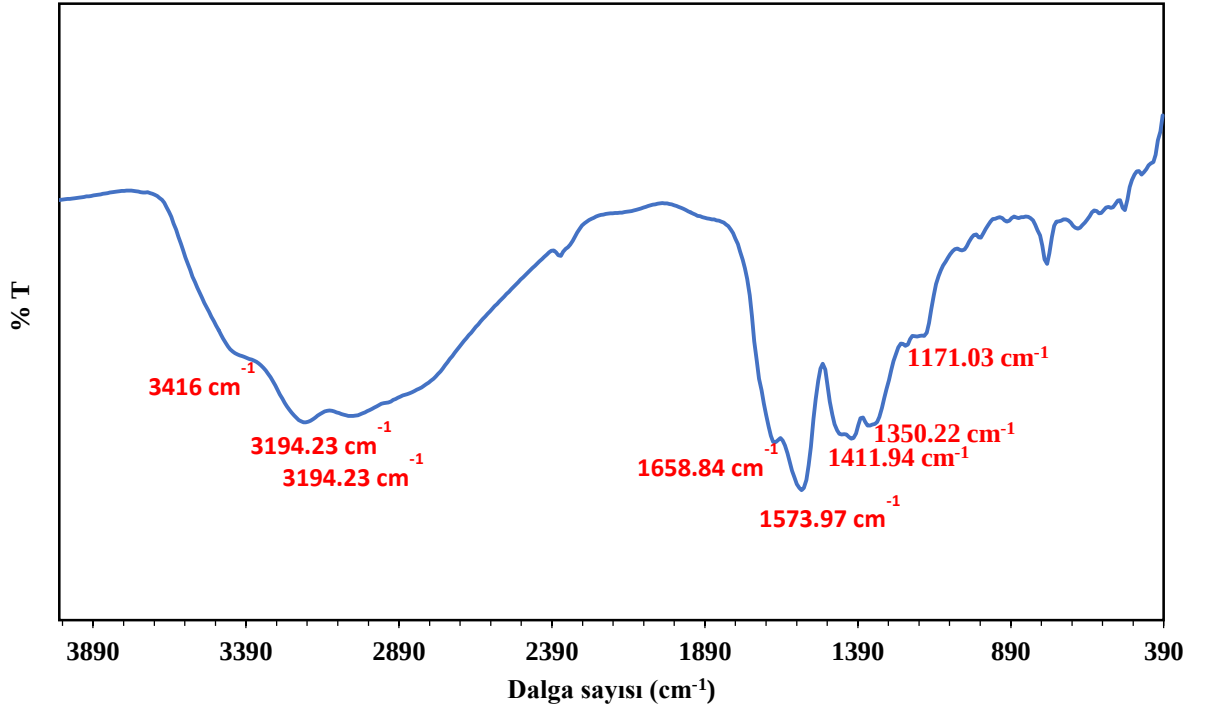


Şekil 4.19 Farklı dalga boylarında (300 -420 nm) uyarılmış olan GKN (GO miktarı:40 mg, H₂O₂ miktarı: 3.6 ml, NH₃ miktarı: 0.54 ml, sentez süresi:4 saat) örneğinin PL spektrumu

4.3 N-GKN Sentezi

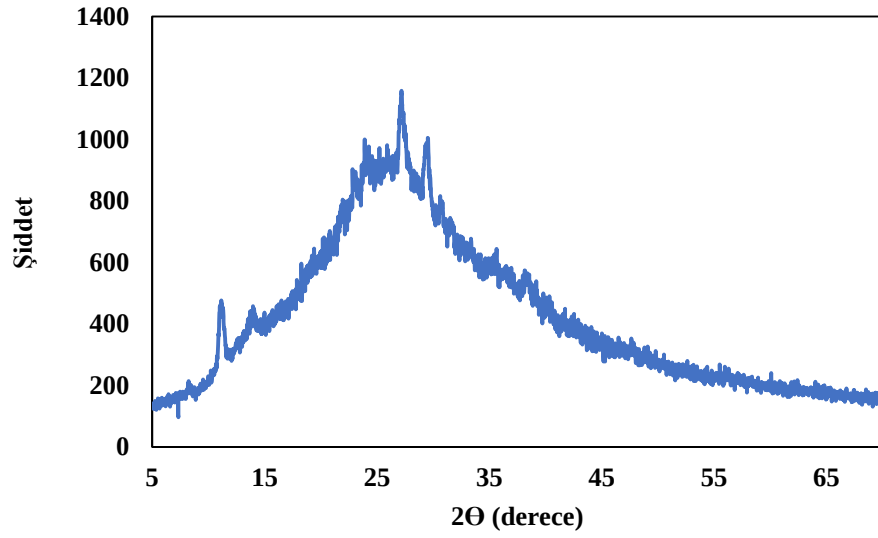
Tez çalışması kapsamında GKN içeren kompozitler hazırlanması amaçlanmıştır. Bu nedenle daha yüksek kuantum verimine sahip N-GKN yapılarına gereksinim duyulmaktadır. Karbon ve azot kaynağı olarak sırasıyla sitrik asit ve üre kullanılarak daha yüksek kuantum verimli N-GKN'lar sentezlenmiştir.

Aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımı ile hazırlanmış N-GKN (SA) yapılarının FTIR analizi Şekil 4.20'de verilmiştir. Spektrumda 3416.98 cm⁻¹, 1350.22 cm⁻¹, 1171.03 cm⁻¹ ve 1573.97 cm⁻¹ dalga sayılarındaki pikler sırasıyla -OH fonksiyonel grubuna ait karakteristik pikine, C-H gerilme titreşimine, C-O gerilme titreşimine ve C=C pikine karşılık gelmektedir (Xuan vd. 2018, Ju vd. 2014, Keshipour vd. 2016, Ganganboina vd. 2017, Alvand vd. 2017). Bu piklerin yanı sıra 3194.23 cm⁻¹, 1658.84 cm⁻¹, 1411.94 cm⁻¹ dalga sayılarında da sırasıyla N-H gerilme titreşimine, COOH'taki C=O titreşimine ve C-N gerilme titreşimine ait pikler gözlenmiştir. Bu piklerin varlığı ise sentezlenmiş yapının yüzeyinde amin gruplarının varlığını ve katkılamanın azotla etkin bir şekilde gerçekleştiğinin bir belirtisidir (Xuan vd. 2018, Ju vd. 2014, Tam vd. 2014, Geng vd. 2018, Ganganboina vd. 2017, Alvand vd. 2017).



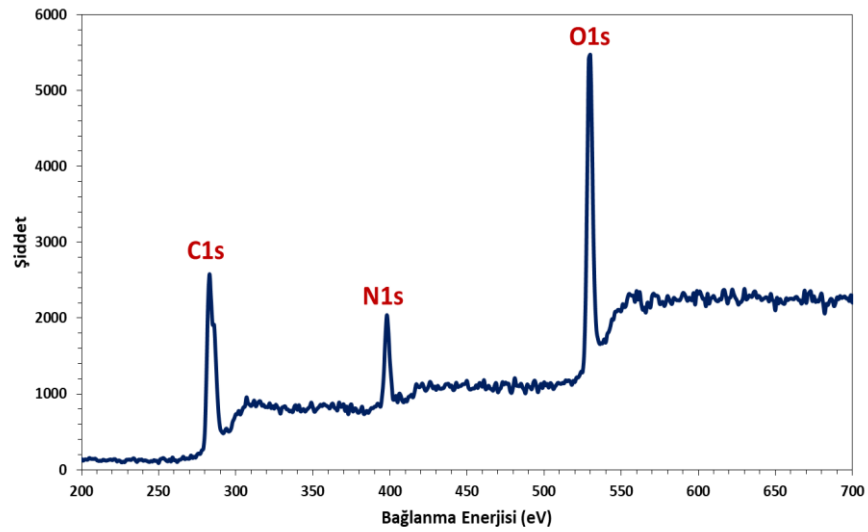
Şekil 4.20 N-GKN (SA) örneğine ait FTIR spektrumu

Şekil 4.21’de verilen XRD kırınım deseninde ise $\sim 25^\circ$ ’de (002) kristal düzlemine ait grafitik karbon yapılarına karşılık gelen karakteristik pik gözlenmiştir (Xuan vd. 2018, Shi vd. 2018, Roy vd. 2014). Bu analizle sentezlenmiş N-GKN (SA) yapılarının grafen kristal yapısına sahip olduğu belirlenmiş, grafitteki gibi tabakalar arası uzaklık (interlayer distance) değerinin ~ 0.34 nm olduğundan küçük boyutlu grafen yapılarının kuvvetli π - π etkileşimlerine işaret ettiği yorumu yapılmıştır (Tang vd. 2014).



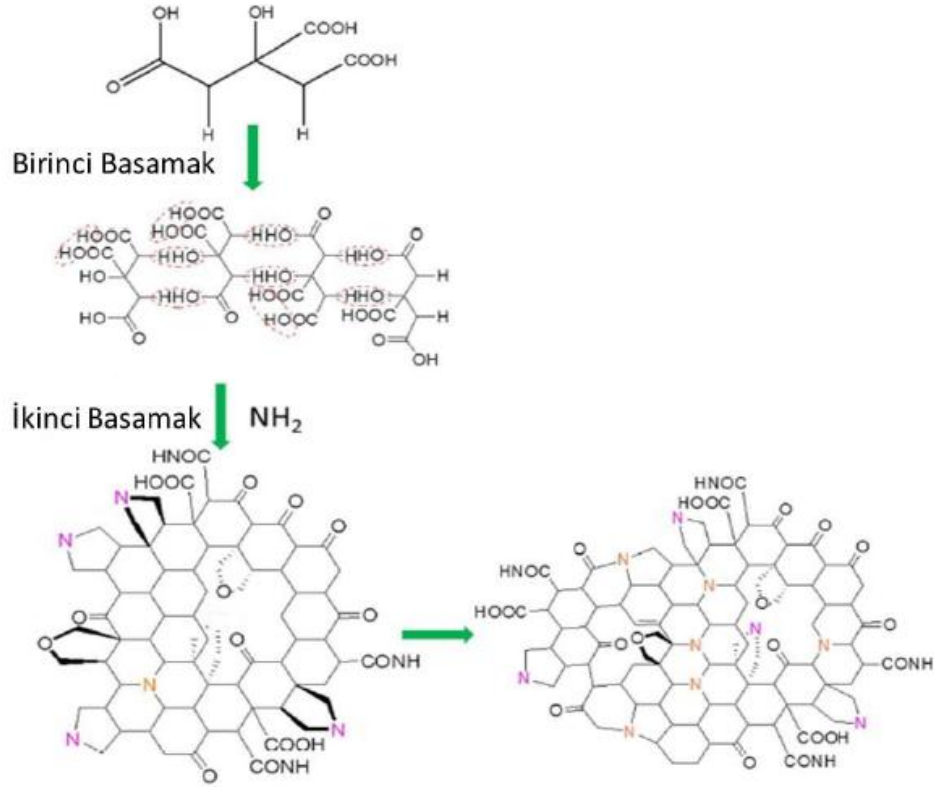
Şekil 4.21 N-GKN (SA) yapısına ait XRD kırınım deseni

Yüzey ve kimyasal yapılarının incelenmesinde önemli bir karakterizasyon yöntemi olan XPS analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen survey spektrumu şekil 4.22’de verilmiştir. Örneğin spektrumu karbon, azot ve oksijen bağlarına karşılık gelen C1s (~ 285 eV), N1s (~ 400 eV) ve O1s (~ 532 eV) piklerinden oluşmaktadır. Aynı zamanda örnek yüzeyinin atomik olarak %14.7 N atomlarından oluştuğu belirlenmiştir. Böylelikle başlangıç maddesi olarak sitrik asitin kullanıldığı sentez ile hazırlanan yapıların N ile etkin bir şekilde katkılındığının ve N-GKN’lerin başarıyla sentezlendiğinin göstergesidir.



Şekil 4.22 N-GKN (SA) örneğinin XPS analizinden elde edilmiş olan survey spektrumu

İki basamakta gerçekleşen sitrik asitten N-GKN sentezinin ilk basamağında hidrotermal koşullarda ürenin parçalanması sonucu oluşan aminler dehidroliz tepkimesinin gerçekleşmesini sağlarlar. Sitrik asit molekülleri kendiliğinden tabaka yapısı oluşturarak dehidroliz prosesi sonucunda ~2 nm boyutundaki grafen iskeletine dönüşürler. Bu proses süresince sitrik asit ve amin arasında amid molekülleri oluşur. Daha sonra amitler molekül içi dehidrolizin ikinci basamağında komşu karboksil gruplar ile tepkimeye girerek beş üyeli C halkasına bağlı pirolik N yapılarını oluştururlar. Tepkime süresinin uzaması ile birlikte N-GKN'lar büyümeye ve daha fazla N atomu grafen yapısına katılmaya devam eder. Ayrıca pirolik N gruplarının bir kısmı üç komşu C atomu ile bağlı olan grafitik N gruplarına dönüşürler (Şekil 4.23).

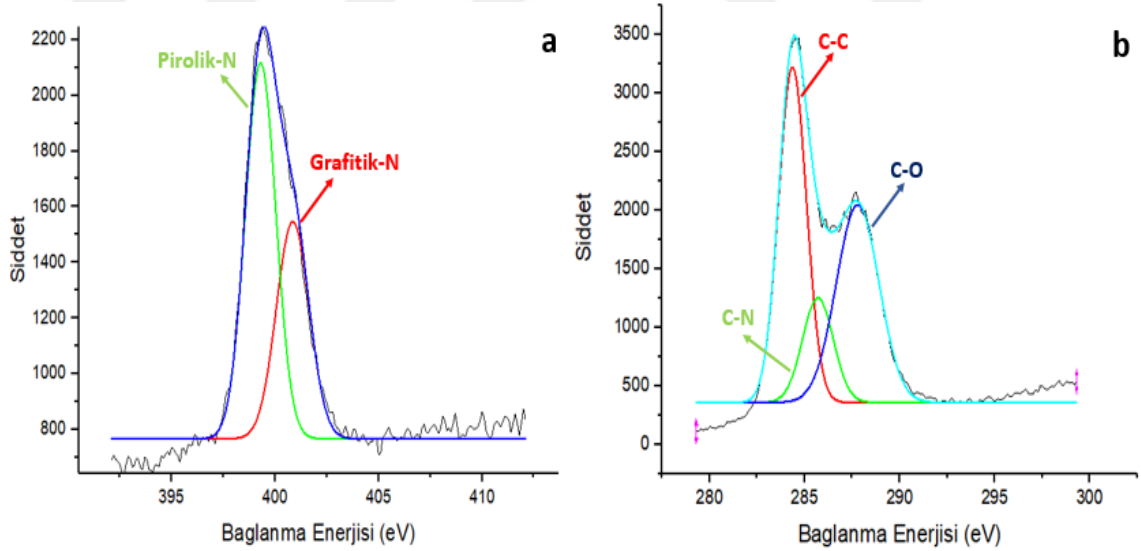


Şekil 4.23 Hidrotermal sentez ile sitrik asitten N-GKN (SA) sentezi prosesinin şematik gösterimi (Qu vd. 2014)

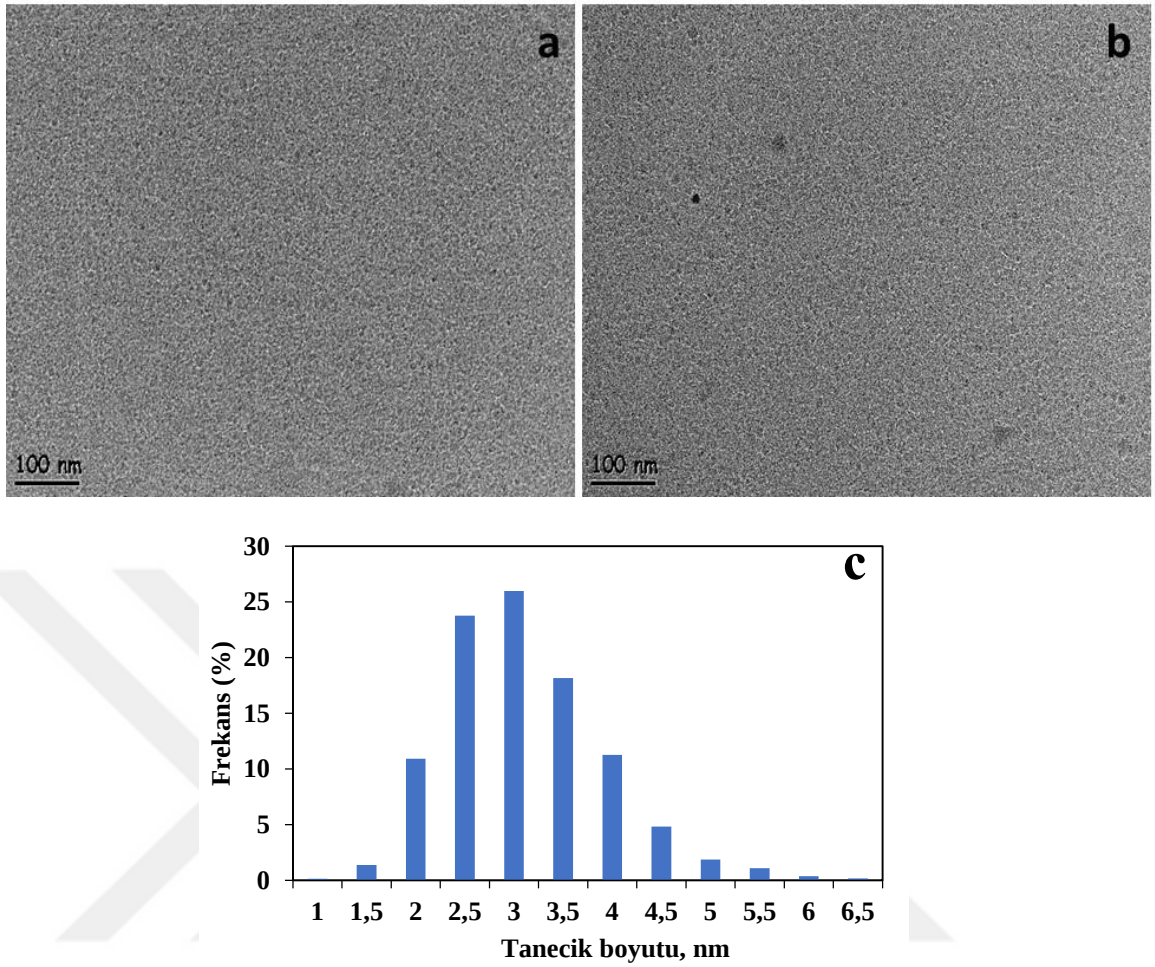
C1s ve N1s spektrumları azot bağı türlerinin ve karbon bağlarının ayrıntılı olarak belirlenmesi amacıyla ise N-GKN (SA) örneğine ait XPS analizleri incelenmiştir. Şekil 4.24-a'da nanoyapıya ait N1s piki görülmektedir. Gözlenen bu N1s pikinin yapının sentez mekanizmasıyla uyumlu olarak Pirolik-N (~ 399.1 eV) ve Grafitik-N (~ 401.2

eV) bağlarından meydana geldiği belirlenirken C1s pikinin ise (Şekil 4.24-b) grafen yapısındaki sp^2 karbon (C-C/C=C), sp^3 karbon (C-O ve C-N) ve karboksil gruplarındaki C=O bağlarına karşılık gelen sırasıyla 284.7 eV, 286 eV ve 288.2 eV piklerinden meydana geldiği belirlenmiştir. Bu karakterizasyon sonucunda da aşağıdan-yukarıya sentez yöntemiyle sentezlenmiş N-GKN (SA) örneğinin başarılı bir şekilde elde edildiği sonucuna varılmıştır.

N-GKN (SA) örneklerine ait HR-TEM görüntüleri Şekil 4.25’de verilmiştir. HR-TEM görüntülerinden yararlanılarak elde edilen boyut dağılımı histogramı incelendiğinde 2-5 nm aralığında tanecik boyutuna ve yaklaşık 4 nm ortalama boyuta sahip yapıların sentezlendiği belirlenmiştir. Bu veriler doğrultusunda grafen yapısına sahip kuantum noktaların aşağıdan yukarıya sentez yöntemiyle başarıyla sentezlendiği yorumu yapılmıştır. Elde edilen nanoyapıların dar tanecik boyut dağılımına ve homojen tanecik yapısına sahip olması N-GKN’lerin yüksek fotoluminesans özelliklere sahip olabileceğine dair önemli bir bulgu olarak görülmüştür.



Şekil 4.24 N-GKN (SA) örneğinin a. N1s ve b. C1s spektrumu

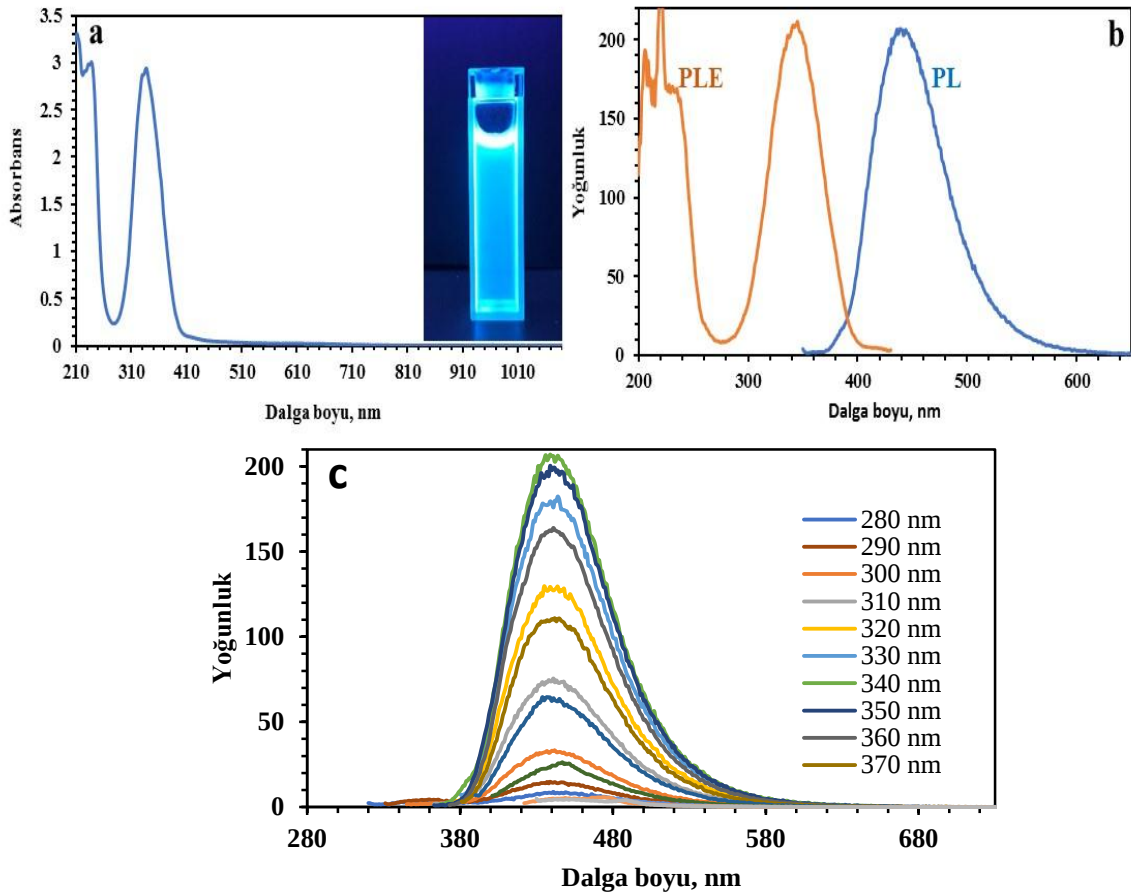


Şekil 4.25 N-GKN (SA) örneğine ait a-b. HR-TEM görüntüleri ve c. tanecik boyut dağılımı histogramı

Sentezlenen N-GKN (SA) örneğine ait UV ve PL spektrumları ise şekil 4.26'da verilmiştir.

234 ve 334 nm'deki iki karakteristik pik UV spektrumunda açıkça görülmektedir. 234 nm'deki pik C=C'un $\pi \rightarrow \pi^*$ ve karboksil gruplarının varlığından 334 nm'deki pik ise C=O bağının $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden meydana gelmektedir (Şekil 4.26-a) (Iannazzo vd. 2017, Pan vd. 2010). Farklı dalga boylarında uyarım gerçekleştirildiğinde elde edilen PL spektrumunda ise N-GKN (SA) PL'sinin (Şekil 4.26-c) uyarımdan bağımsız olduğu görülmektedir. Bu durumun sentezlenmiş yapının hem boyut hem de sp^2 kümelerinin yüzey durumunun düzenli olmasının yanı sıra yapılardaki düzenli yayım bölgeleri nedeni ile meydana geldiği bilinmektedir (Qu vd. 2013, Fan vd. 2015). Farklı uyarım

dalga boylarında maksimum absorbansın elde edildiği 440 nm dalga boyunda uyarım yapıldığında elde edilen PL uyarım spektrumunda (PLE) 220 ve 345 nm’lerde belirgin pikler gözlenmiştir (Şekil 4.26-b). 220 nm’deki PLE piki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle ilgiliyken 345 nm’deki pik 334 nm’deki UV pikine karşılık gelmektedir (Pan vd. 2010). Ayrıca, aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımı ile sentezlenmiş olan N-GKN (SA) örneğinin hem kuvvetli mavi emisyonu sahip hem de katkısız GKN ile karşılaştırıldığında kuantum veriminin önemli oranda arttığı belirlenmiştir (61.9%) (Çizelge 4.4). XPS analizi ile N-GKN (SA) örneğinin pirolük N ve grafitik N konfigürasyonları belirlenmiş ve yapının azot ile etkili bir şekilde katkılındığı yorumu yapılmıştı. Bunun yanı sıra yapının oksijenli fonksiyonel gruplar ile de zengin olduğu belirlenmişti. Bu iki temel durumun yüksek fotoluminesansa neden olduğu ve kuantum verimine katkı sağladığı saptanmıştır (Ju vd. 2014).



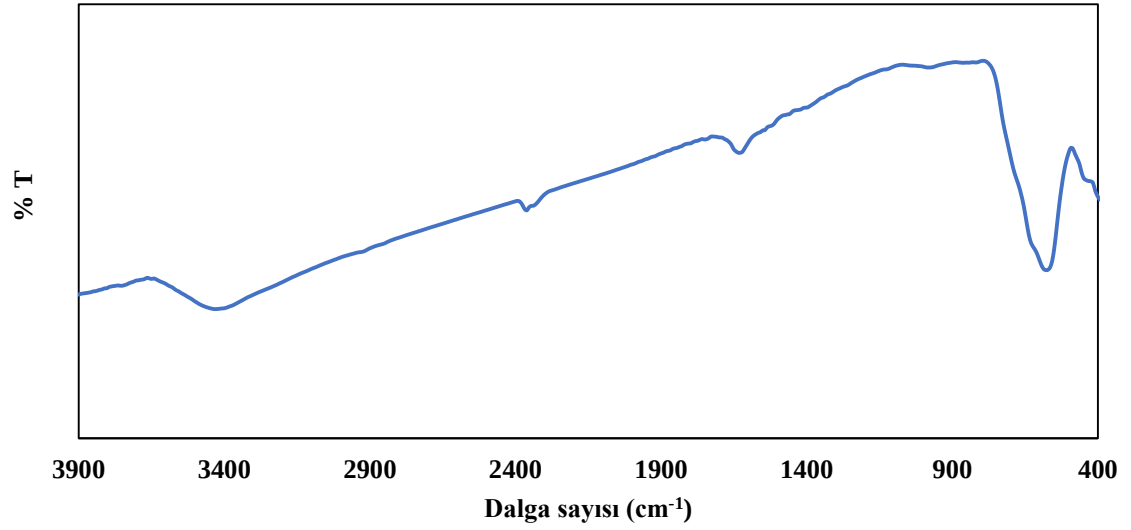
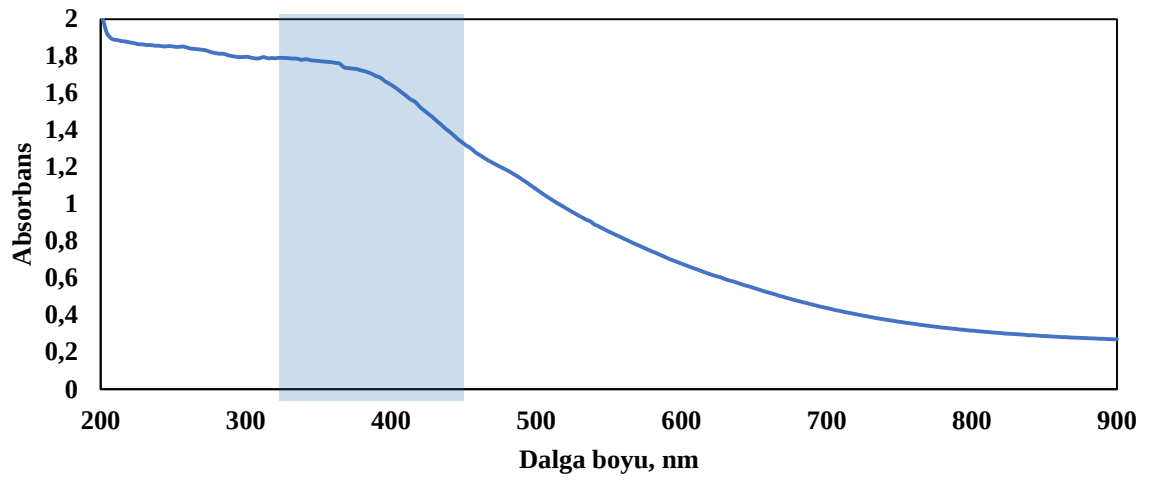
Şekil 4.26 N-GKN (SA)’ye ait a. UV-vis spektrumu, b. PL (340 nm uyarım) ve PLE (440 nm uyarım) spektrumları, c. farklı dalga boylarında (280-380 nm) uyarılma ile elde edilen PL spektrumu

Çizelge 4.4 Kinin sülfatın referans olarak kullanıldığı N-GKN (SA)'ye ait kuantum verimi

Örnek	İntegre Emisyon Yoğunluğu	Absorbans (340 nm)	Çözücünün Refraktif İndeksi	Kuantum Verimi, %
Kinin Sülfat	$8.5337 \cdot 10^4$	0.012904	1.33	54.0
N-GKN (SA)	$1.7405 \cdot 10^4$	0.002295	1.33	61.9

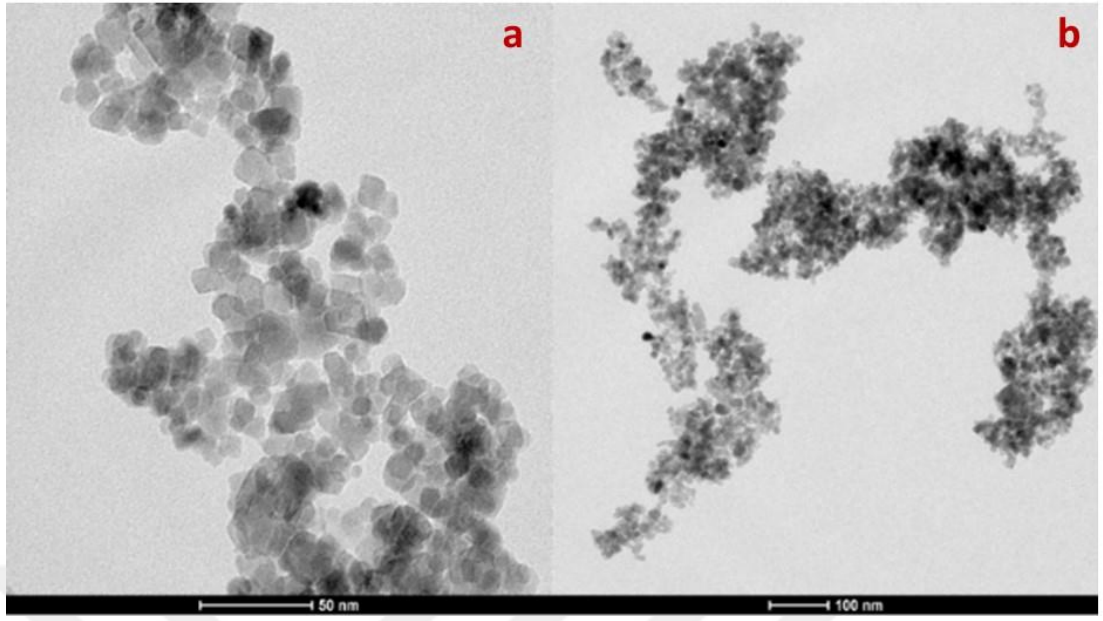
4.4 Fe₃O₄ Nanotaneciklerinin Sentezi

Tez çalışması kapsamında birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış Fe₃O₄ nanotaneciklerine ait UV-vis ve FTIR spektrumları şekil 4.27'de verilmiştir. UV spektrumu incelendiğinde sentezlenmiş Fe₃O₄ yapılarının UV radyasyonunu saçması ve absorplaması sonucunda 330-450 nm arasında oluşan karakteristik band görülmüştür (Rahman vd. 2012, Radon vd. 2017) (Şekil 4.27-a). Benzer şekilde alkali ortamda sentezlenmiş yapıların Fe-O bağı karakteristik pikinin 580 cm⁻¹, -OH fonksiyonel grubuna ait karakteristik pikin 3400 cm⁻¹ civarında olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.27-b). Bu durumda Fe₃O₄ nanotaneciklerinin sentezinin başarıyla gerçekleştirildiğine ait ilk bulgular elde edilmiştir (Alvand vd. 2017).



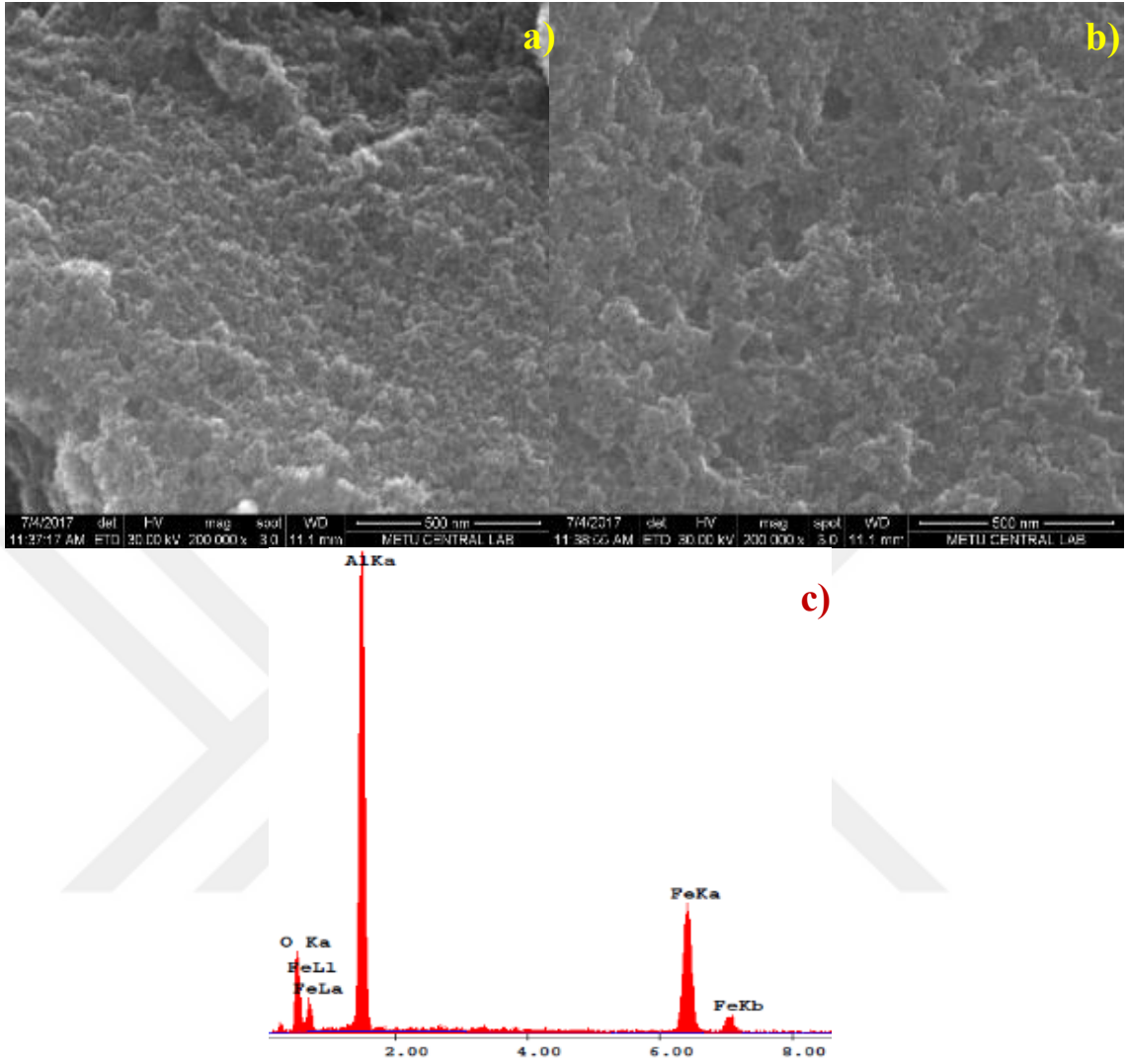
Şekil 4.27 Fe₃O₄ nanotaneceklerinin a. UV-Vis ve b. FTIR spektrumu

Şekil 4.28'deki TEM görüntülerinde sentezlenen Fe₃O₄ nanotaneceklerinin kübik şekle sahip oldukları görülmektedir. Aynı zamanda 8-12 nm tanecik boyut dağılımına sahip küçük boyutlu nanoyapıların başarıyla sentezlendiğini belirlenmiştir.



Şekil 4.28 a-b. Fe₃O₄ nanotaneciklerinin TEM görüntüleri

FE-SEM görüntülerinden (Şekil 4.29) ise TEM görüntüleriyle uyumlu olarak nanoküpler halinde sentezlendiği belirlenmiştir. EDX spektrumu ise genel anlamda Fe ve O elementlerinden oluştuğundan sentezlenen nanotaneciklerin Fe₃O₄ yapısına sahip olduğu doğrulanmıştır. Bu piklerin yanı sıra şiddetli Al pikinin görülmesi ise örneklerin Al kaplı stublara damlatılmasından kaynaklanmaktadır.

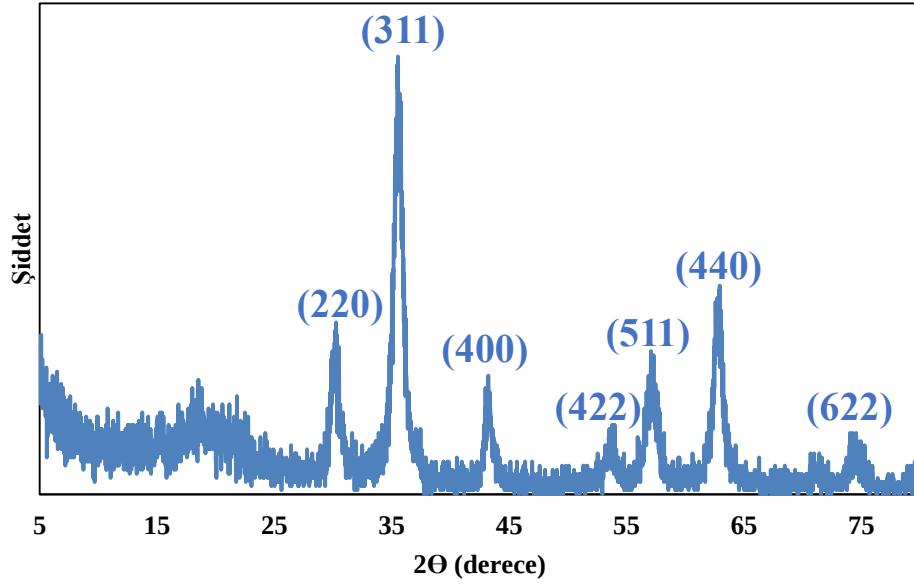


Şekil 4.29 Fe₃O₄ nanotaneciklerinin a-b. FE-SEM görüntüleri ve c. EDX spektrumu

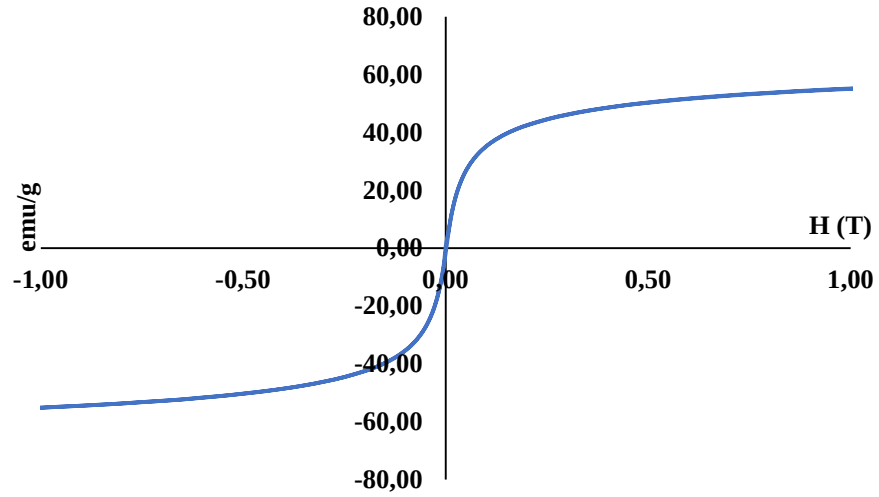
Şekil 4.30'da Fe₃O₄ nanotaneciklerine ait XRD kırınım deseninde sırasıyla 30.34⁰, 35.38⁰, 43.36⁰, 53.84⁰, 57.16⁰, 62.73⁰ ve 74.37⁰ de bulunan pikler Fe₃O₄ nanotaneciklerinin (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (622) kristal düzlemlerini ifade eden yedi karakteristik pik gözlenmiştir. Karakteristik piklerin varlığı Fe₃O₄ nanotaneciklerinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir (Cheng vd. 2013).

Manyetik özelliklerin belirlenebilmesi için yapılmış VSM analizi sonucunda (Şekil 4.31) ise süperparamanyetik maddelerde olması gerektiği gibi zorlayıcı alan (koersivite)

sıfırdır. Sentezlenen nanotaneçiklere ait doygunluk mıknatıslanması ise süreli yayınlarda da (Wei vd. 2012) görülebileceği gibi 58.87 emu/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.30. Fe₃O₄ nanotaneçiklerinin XRD kırınım deseni

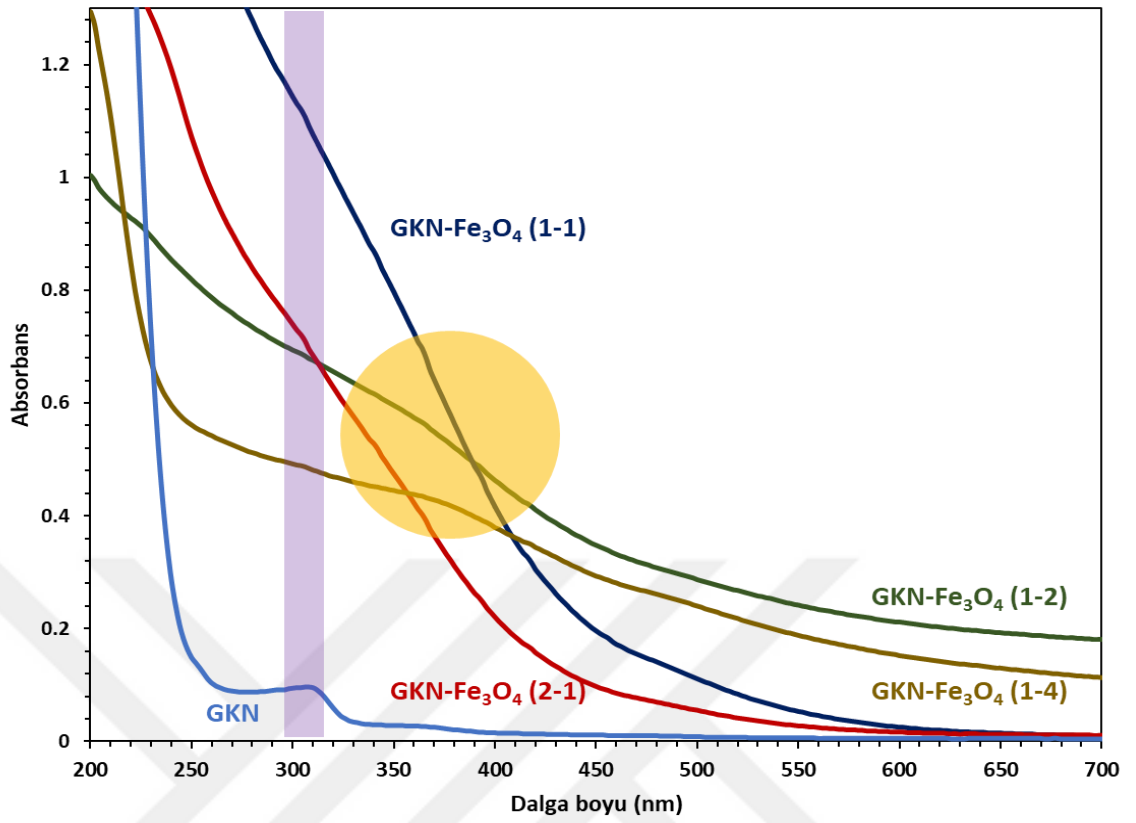


Şekil 4.31 Sentezlenmiş Fe₃O₄ nanotaneçiklerinin VSM analiz sonucu

4.5 GKN-Fe₃O₄ Nanokompozitlerinin Sentezi

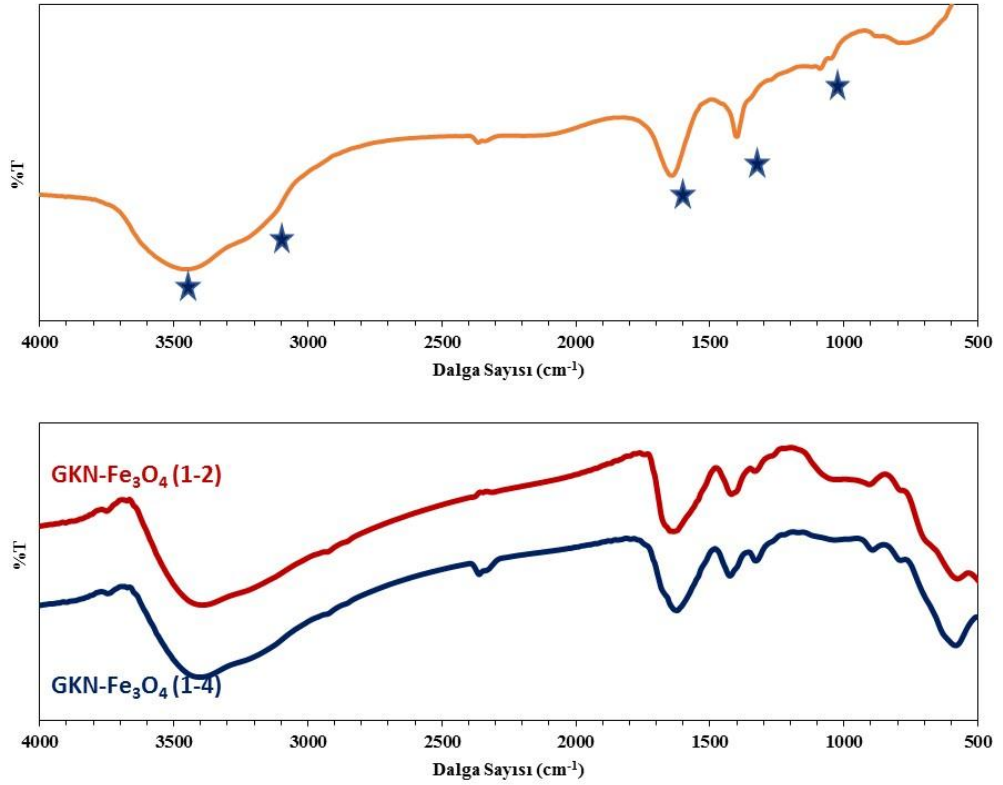
Bu bölümde, gerçekleştirilen farklı sentezler ile en uygun yapı olduğu belirlenen GKN (GO:40 mg, H₂O₂: 3.6 ml, NH₃: 0.54 ml, sentez süresi:4 saat) ile iki bileşenli GKN-Fe₃O₄ nanokompoziti hazırlanmış hem fotolüminesans hem de süperparamanyetik özellik gösteren nanoyapılar elde edilmiştir.

Bu amaç doğrultusunda GKN-Fe₃O₄ nanokompozitleri farklı miktarda Fe²⁺-Fe³⁺ tuzlarının (GKN – Fe tuzları 2:1 – 1:8) GKN yüzeyinde çöktürülmesiyle elde edilmişlerdir. Şekil 4.32’de farklı oranlarda sentezlenmiş GKN-Fe₃O₄ nanokompozitlerine ait UV-vis spektrumu verilmiştir. Spektrumda GKN yapısında da görülen C-C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklı 310-320 nm’deki band görülmektedir. GKN-Fe₃O₄ (1-1) (GKN:Fe tuzları 1:1) ve GKN-Fe₃O₄ (2-1) (GKN:Fe tuzları 2:1) nanokompozitlerinde bu pikin daha belirgin olduğu, Fe tuzu miktarı arttırıldığında ise belirginliğinin azaldığı görülmektedir. Bu durum GKN yapısı üzerine Fe tuzlarının başarılı bir şekilde çöktürüldüğünü düşündürmüştür. Benzer şekilde manyetik Fe₃O₄ nanotaneçiklerinin UV radyasyonunu saçması ve absorplaması sonucunda oluşan 330-450 nm dalga boyu arasında gözlenen bandda Fe tuzu miktarının artması ile daha belirginleşmiştir. Her iki önemli pikinde UV spektrumunda görülmesi istenen manyetik yapının başarıyla sentezlendiğinin bir göstergesidir.



Şekil 4.32 Farklı Fe tuzu miktarları kullanılarak hazırlanan GKN-Fe₃O₄ (2-1) (GKN:Fe tuzları 2:1), GKN-Fe₃O₄ (1-1) (GKN:Fe tuzları 1:1), GKN-Fe₃O₄ (1-2) (GKN:Fe tuzları 1:2) ve GKN-Fe₃O₄ (1-4) (GKN:Fe tuzları 1:4) nanokompozitlerinin UV-vis spektrumu

GKN-Fe₃O₄ nanokompozitinin başarı ile sentezlendiğinin bir diğer göstergesi ise FTIR spektrumu ile elde edilmiştir. Şekil 4.33'de GKN-Fe₃O₄ (1-2) (GKN:Fe tuzları 1:2) ve GKN-Fe₃O₄ (1-4) (GKN:Fe tuzları 1:4) nanokompozitlerine ait FTIR spektrumu verilmiştir. Elde edilen spektrumda GKN yapısına ait karakteristik piklerin (Şekil 4.18) yanı sıra ~ 580 cm⁻¹'de Fe₃O₄ nanotaneceklerine ait karakteristik band görülmektedir. Bu band şiddetinin Fe tuzu miktarının artması ile artış göstermesi ise UV-vis analizi sonucu yapılan yorumu desteklemektedir.

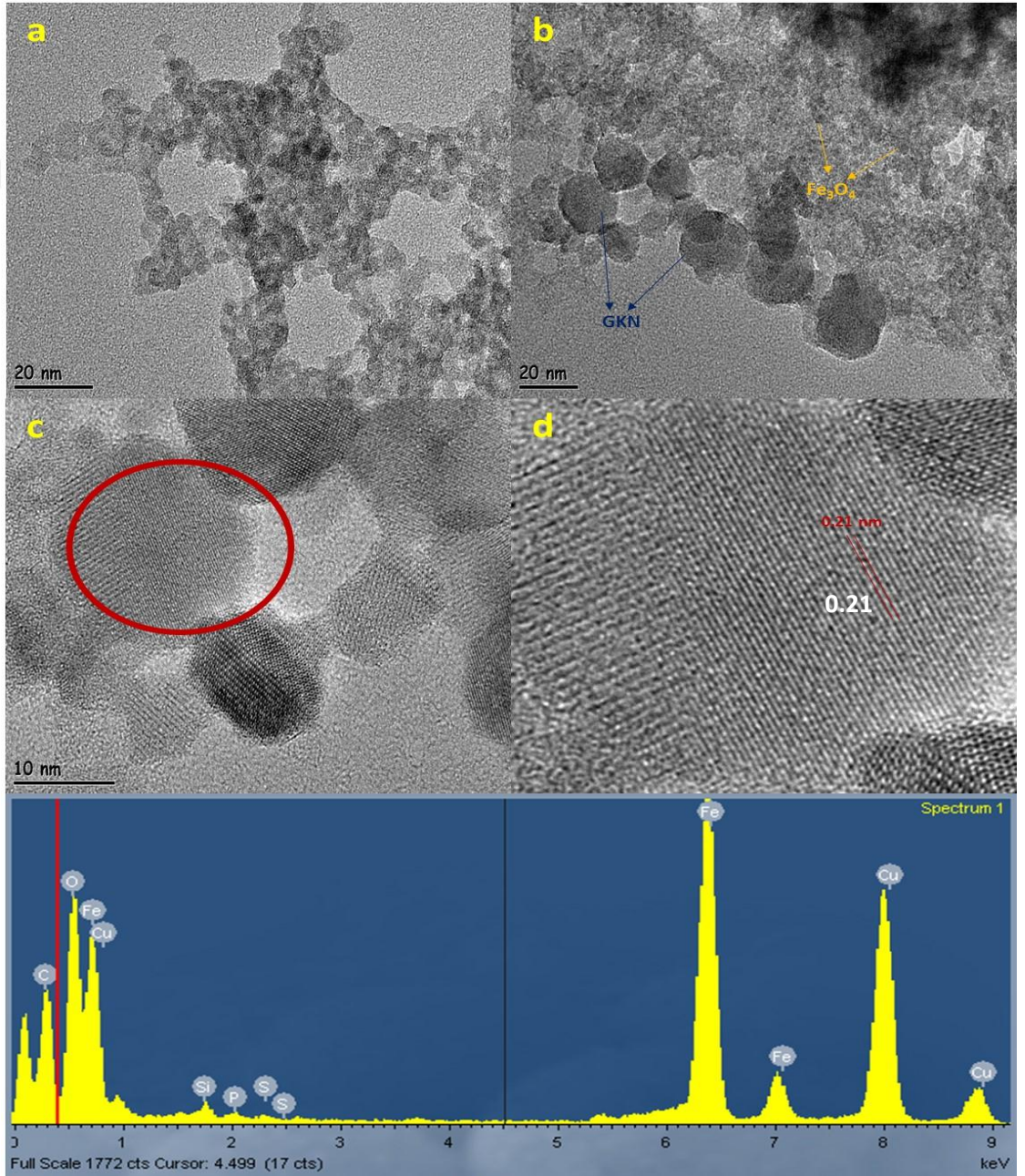


Şekil 4.33 GKN ve farklı Fe tuzu miktarları kullanılarak hazırlanan GKN-Fe₃O₄ (1-2) (GKN:Fe tuzları 1:2) ve GKN-Fe₃O₄ (1-4) (GKN:Fe tuzları 1:4) nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

GKN yüzeyine çöktürülen Fe tuzu miktarı arttırıldığında (GKN-Fe₃O₄ (1:2) ve GKN-Fe₃O₄ (1:4)) GKN yapısı TEM görüntülerinde net bir şekilde gözlenememiştir. Bu nedenle GKN-Fe₃O₄ (2:1) oranında sentezlenen yapıya ait HR-TEM görüntüleri değerlendirilmiştir. SEM ve TEM analizleri nanokompozitin morfolojik karakterizasyonunda yetersiz kalabileceğinden GKN-Fe₃O₄ (2:1) nanokompozitinin analizinde benzer tanecik boyutu ve şekline sahip olan GKN ve Fe₃O₄ nanotaneceklerinin karakterizasyonunun daha iyi yapılması için HR-TEM analizi gerçekleştirilmiş ve şekil 4.34'de elde edilen görüntüler verilmiştir.

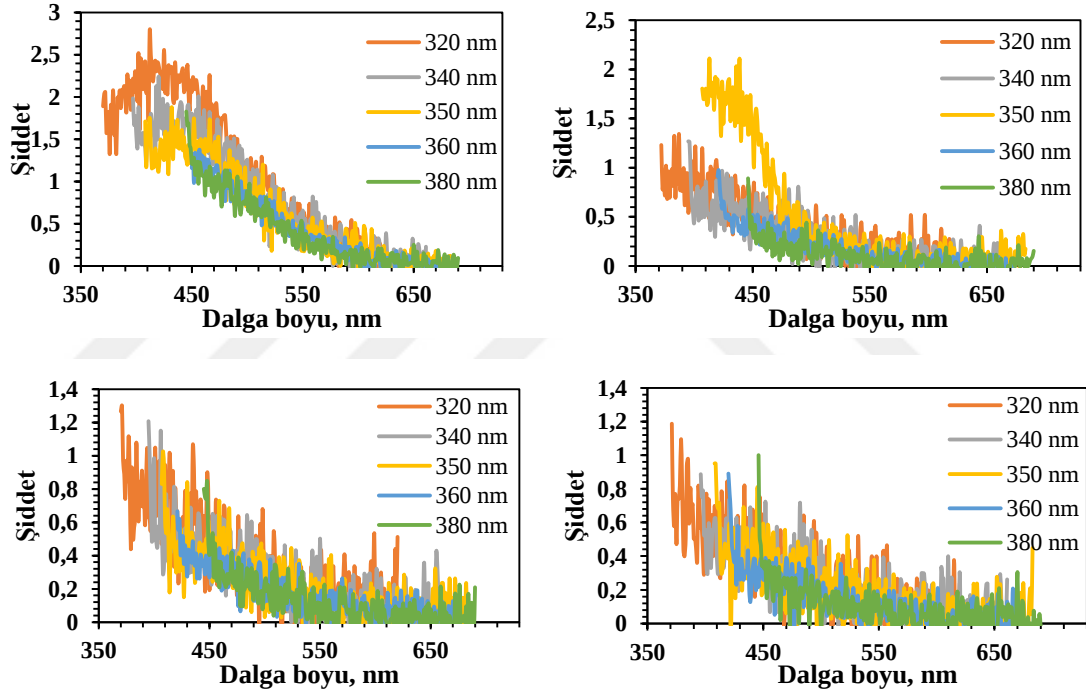
HR-TEM görüntülerinde içiçe geçmiş bir kuantum nokta ağından oluşmuş GKN-Fe₃O₄ (2:1) nanokompoziti görülmektedir. Elde edilen görüntülerle yapıların kafes yapıları da incelenebilmiş ve nanoyapıların kafes aralığının (lattice spacing) 0.21 nm olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.34-d). Literatürlede benzer olan bu sonuç grafitik karbonun (100) düzlemine karşılık gelmektedir. Elde edilen bu sonuçlar sentezlenmiş yapıların GKN

olduğunun bir diğer kanıtıdır. Aynı zamanda şekil 4.34-b’de görüldüğü üzere GKN yapılarının etrafında 4-5 nm büyüklüğünde Fe_3O_4 nanotaneçiklerinin olduğu saptanmıştır. Elde edilen EDX spektrumları da incelendiğinde sentezlenen kompozitin C, O ve Fe elementlerinden meydana geldiği görülmüştür (Şekil 4.34-e). Elde edilen tüm bu sonuçlar GKN- Fe_3O_4 nanokompozit sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin gösteren önemli bulgulardandır.

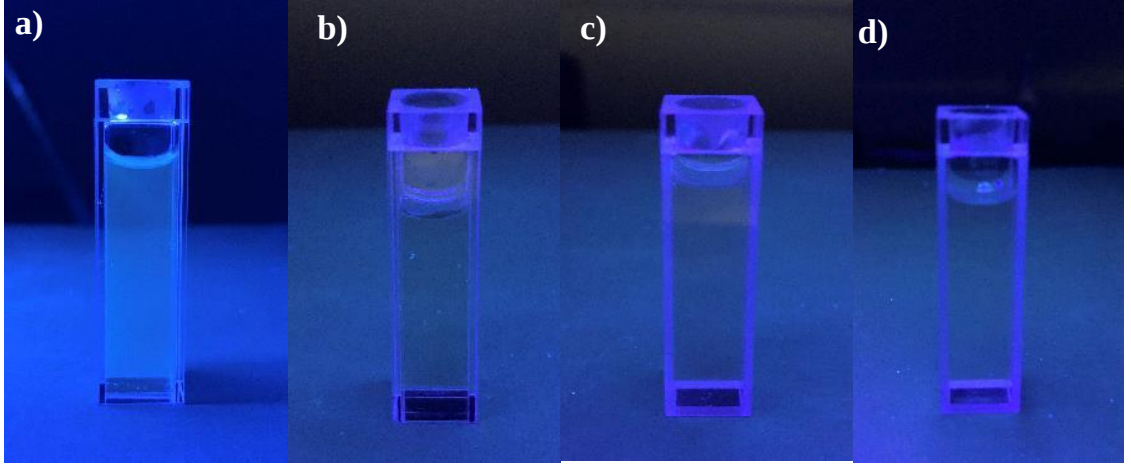


Şekil 4.34 GKN- Fe_3O_4 (2-1) (GKN:Fe tuzları 2:1) nanokompozitinin a-d. HR-TEM görüntüleri, e. EDX spektrumu

GKN-Fe₃O₄ iki bileşenli nanokompozitinin başarılı bir şekilde sentezlendiği belirlendikten sonra fotolüminesans özellikleri incelenmiştir. Farklı miktarlarda Fe tuzu kullanılarak sentezlenen nanokompozitlerin farklı dalga boylarında (320-380 nm) uyarılması sonucu elde edilen PL spektrumları şekil 4.35’de verilmiştir. Spektrumlarda şiddetin düşük olmasından kaynaklanan saçılımlar gözlemlense de yüzeye çöktürülen Fe₃O₄ nanotaneceklerinin miktarının artması ile örneklerin sergiledikleri floresans özelliklerinin sönüğü görülmektedir. 366 nm dalga boyundaki UV ışını altındaki görüntülerde (Şekil 4.36) gözle görülecek belirgin bir emisyon sergilemediğinden bu sonucu doğrulamaktadır.



Şekil 4.35 GKN-Fe₃O₄ örneklerinin PL spektrumu a. 2-1, b. 1-1, c. 1-2 ve d. 1-4 (uyarım dalga boyu 320-380 nm)



Şekil 4.36 a. 2-1, b. 1-1, c. 1-2 ve d. 1-4 oranlarında GKN-Fe₃O₄ nanokompozitlerinin sulu çözeltilerinin 366 nm dalga boyundaki UV ışını altındaki görüntüleri

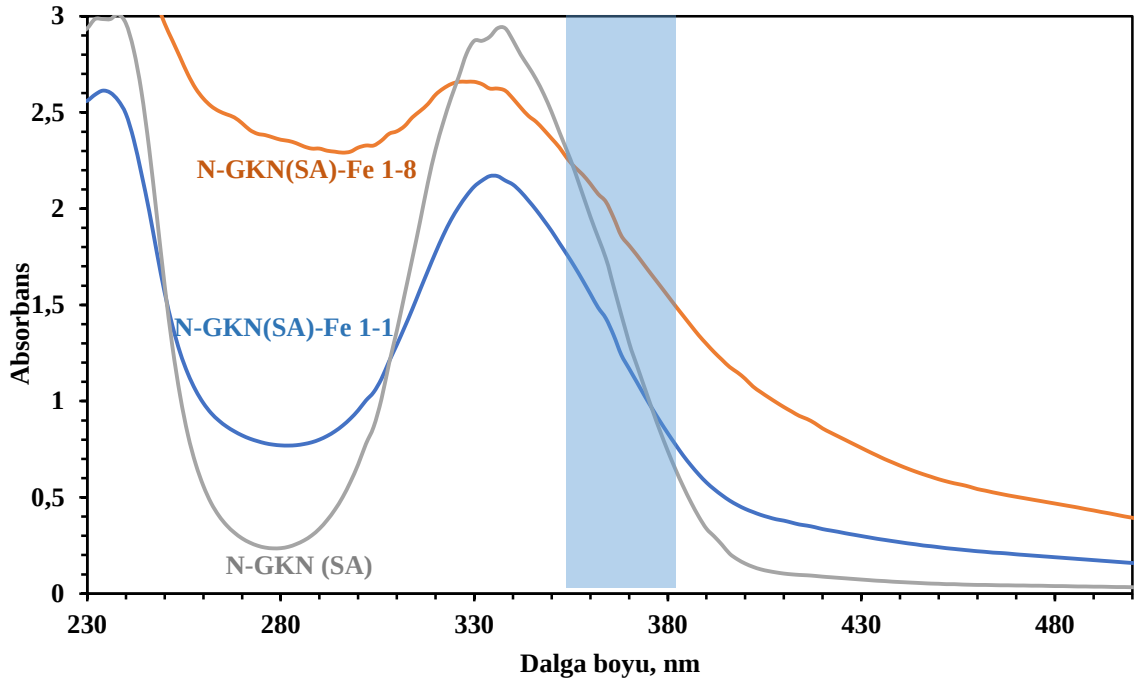
PL spektrumlarından yararlanılarak elde edilen veriler kullanılarak **eşitlik (3.1)** yardımıyla örneklerle ait kuantum verimleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.5). Kuantum verimi % 9.7 olan GKN örneğiyle karşılaştırıldığında GKN-Fe₃O₄ nanokompozitlerinin kuantum verimlerinde belirgin düşüşler gözlenmiştir. Farklı miktarlarda Fe tuzu kullanılarak sentezlenen GKN-Fe₃O₄ (2-1) (GKN:Fe tuzları 2:1), GKN-Fe₃O₄ (1-1) (GKN:Fe tuzları 1:1), GKN-Fe₃O₄ (1-2) (GKN:Fe tuzları 1:2), GKN-Fe₃O₄ (1-4) (GKN:Fe tuzları 1:4) ve GKN-Fe₃O₄ (1-8) (GKN:Fe tuzları 1:8) nanokompozitlerinin kuantum verimlerinin sırasıyla %0.8, %0.79, %0.52, %0.39 ve %0.13 olduğu hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda elde edilen kuantum verimlerinin literatürle karşılaştırılması sonucunda düşük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Başlangıç maddesi olarak GO kullanılarak elde edilen GKN'lar ile hazırlanan bu nanokompozitlerin kuantum verimleri çok düşük bulunduğundan, başlangıç maddesi olarak sitrik asit kullanılarak elde edilen N-GKN'lar ile nanokompozitler hazırlanmıştır.

Çizelge 4.5 GKN ve farklı oranlara sahip kompozitlerine ait kuantum verimleri

Örnek	İntegre Emisyon Yoğunluğu	Absorbans	Çözücünün Refraktif İndeksi	Kuantum Verimi, %
Kinin Sülfat	$5.8742 \cdot 10^4$	0.011040 (320 nm)	1.33	54.0
GKN	$6.1198 \cdot 10^3$	0.006380 (320 nm)	1.33	9.70
GKN-Fe ₃ O ₄ (2-1)	349.8540	0.004409 (340 nm)	1.33	0.80
GKN-Fe ₃ O ₄ (1-1)	237.6647	0.002397 (350 nm)	1.33	0.79
GKN-Fe ₃ O ₄ (1-2)	123.9641	0.002489 (340 nm)	1.33	0.52
GKN-Fe ₃ O ₄ (1-4)	168.7207	0.012929 (340 nm)	1.33	0.39
GKN-Fe ₃ O ₄ (1-8)	252.7948	0.017469 (340 nm)	1.33	0.13

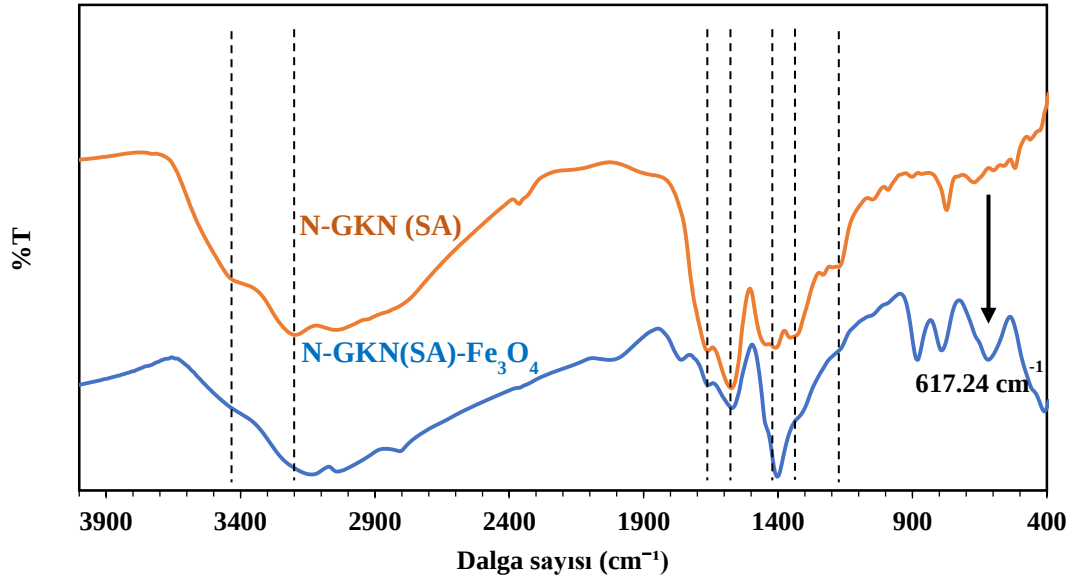
4.6 N-GKN-Fe₃O₄ Nanokompozitlerinin Sentezi

Sentezlenen N-GKN (SA) taneciklerinin yüzeyinde farklı miktarlarda Fe tuzlarının çöktürülmesiyle elde edilen N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (1-1) (mg N-GKN: mg Fe tuzları 1:1), NGKN (SA)-Fe₃O₄ (1-8) (mg N-GKN: mg Fe tuzları 1:8) kompozitlerinin UV-vis spektrumları şekil 4.37’de verilmiştir. Spektrumda da açıkça görüldüğü üzere iki bileşenli N-GKN (SA)-Fe₃O₄ kompoziti hem N-GKN taneciklerinin karakteristik $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan piklere (320 nm ve 360-380 nm) hem de manyetik Fe₃O₄ nanotaneciklerinin UV radyasyonunu saçması ve absorplaması sonucunda oluşan karakteristik absorpsiyon bandına (360-380) sahiptir. Fe₃O₄ nanotaneciklerine ait karakteristik band şiddetinin kullanılan Fe tuzları miktarı ile orantılı olarak arttığı saptanmıştır. Elde edilen bu veriler sonucunda her iki yapıya ait karakteristik pikin gözlenmesi ile N-GKN yüzeyinin Fe₃O₄ nanotanecikleri ile başarılı bir şekilde kaplandığı yorumu yapılmıştır.



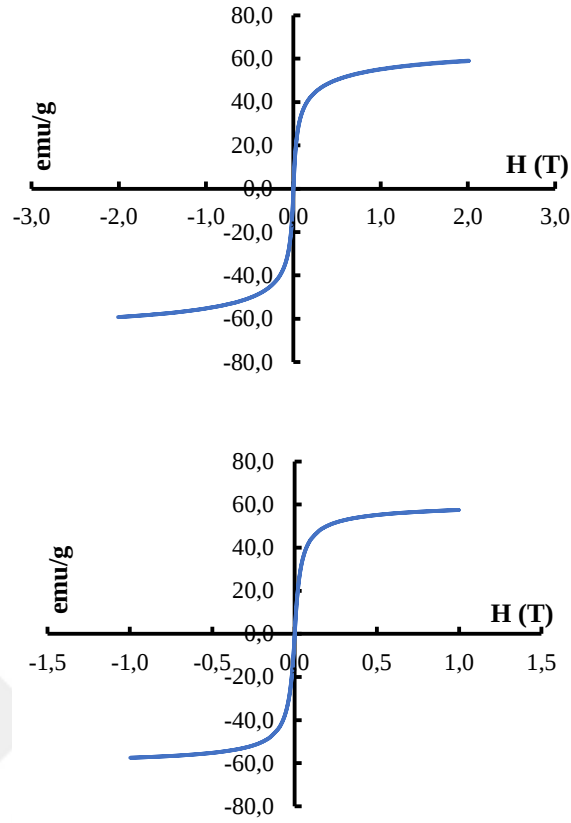
Şekil 4.37 N-GKN (SA), N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (1-1) (mg N-GKN: mg Fe tuzları 1:1) ve N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (1-8) (mg N-GKN: mg Fe tuzları 1:8) kompozitlerinin UV-vis spektrumu

Şekil 4.38’de N-GKN (SA) ve N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (1-8) örneklerine ait FTIR spektrumu verilmiştir. N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (1-8) nanokompoziti, N-GKN örneğine ait karakteristik piklere sahip olmanın yanı sıra 617.2 cm⁻¹ dalga sayısında Fe-O titreşimine ait Fe₃O₄ nanotanecikleri sebebiyle gözlenen karakteristik pike de sahiptir. İkili kompozitin (N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (1-8)) ve N-GKN’nin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında kompozitte 3400 cm⁻¹’deki -OH bandı ile 1659 cm⁻¹’deki N-H gerilme titreşiminin zayıfladığı, COOH’taki C=O titreşimi (1412 cm⁻¹), C-H gerilme titreşimi ile karşılaştırıldığında ise şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Bu durumun N-GKN yüzeyindeki -OH fonksiyonel gruplarının Fe⁺³ ile indirgenerek -COOH gruplarına yükseltgenmesinin göstergesi olup, ikili kompozitin başarılı bir şekilde sentezlendiğinin kanıtıdır (Shi vd. 2016).



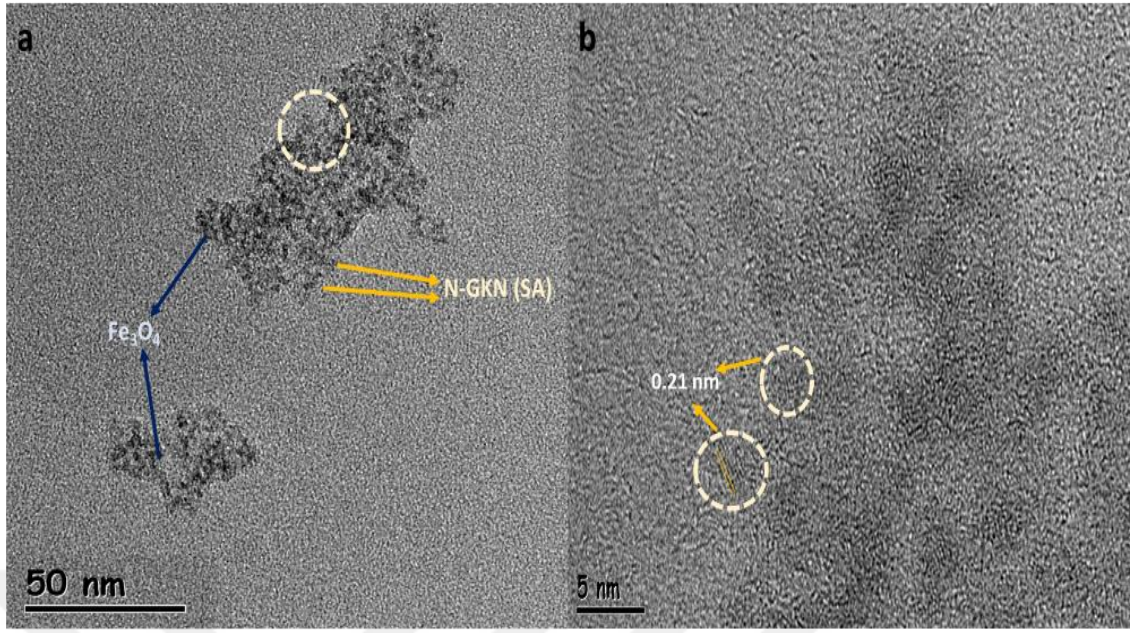
Şekil 4.38 N-GKN ve N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (1-8) yapılarına ait FTIR spektrumu

Literatürle karşılaştırıldığında N-GKN-Fe₃O₄ iki bileşenli nanokompozitinin manyetik özelliklerinin incelenmesine ait çalışma ilk kez gerçekleştirilmiş ve yapılar oda sıcaklığında VSM ile analizlenmiştir. Analizlenen nanoyapılara ait VSM sonuçları şekil 4.39’da verilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi N-GKN-Fe₃O₄ ikili kompoziti süperparamanyetik maddelerde görülen sıfır “0” değerine sahip zorlayıcı alana (koersivite) sahiptir. Doygunluk mıknatıslanması 57.5 emu/g olan N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (1-8) nanotanecikleri saf Fe₃O₄ nanotanecikleriyle karşılaştırıldığında (58.87 emu/g) çok yakın bir değere sahiptirler. Bu durum ise sentezlenmiş nanokompozitin süperparamanyetik özeliğe sahip olduğunu göstermiştir. Elde edilen bulgulardan N-GKN-Fe₃O₄ nanokompozitinin manyetik hedefleme temelli çalışmalarda geniş uygulama potansiyeline sahip olabileceği sonucuna varılmıştır.



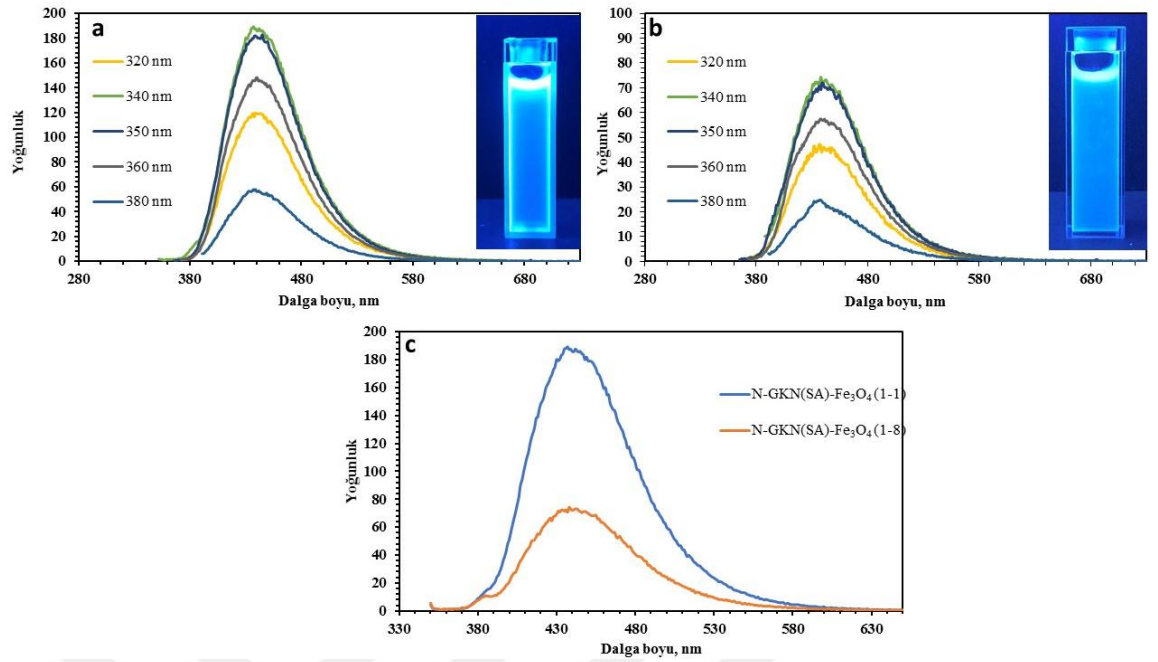
Şekil 4.39 a. Saf Fe₃O₄ ve b. N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (1-8) nanotaneciklerine ait VSM analiz sonucu

HR-TEM analizi benzer boyut ve şekle sahip olan N-GKN (açık kontrastlı) ve Fe₃O₄ (koyu kontrastlı) nanotaneciklerinin karakterizasyonu için önemli bir yöntem olduğundan sentezlenmiş N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (1-1) nanokompozitine ait HR-TEM görüntüleri şekil 4.40'da verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde nanokompozitin iç içe geçmiş bir kuantum nokta ağından oluştuğu gözlenmiştir. Görüntüler ile kafes özelliklerinin de belirlenmesinde olanaklı hale gelmiş ve yapının kafes aralığının (lattice spacing) 0.21 nm olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.40-b). Yapılan karşılaştırmalar sonucunda literatürde yer alan GKN-Fe₃O₄ nanokompoziti içeren çalışmalarda da bu değer in grafitik karbonun (100) düzlemine karşılık geldiği görülmüş böylelikle sentezlenen nanoyapıların grafen kuantum nokta yapısına sahip olduğu yorumu yapılmıştır.



Şekil 4.40 N-GKN-Fe₃O₄ (1-1) kompozitine ait HR-TEM görüntüsü

Sentezlenen N-GKN (SA) ve farklı miktarlarda Fe tuzları kullanılarak hazırlanan 1-1 ve 1-8’lik N-GKN-Fe₃O₄ kompozitlerinin fotoüminesans özellikleri incelenmiş ve kuantum verimleri %58.8 ve %20.88 bulunmuştur (Şekil 4.41). N-GKN yüzeyi Fe tuzu miktarının artmasıyla daha çok kaplandığından kuantum veriminin düşmüş olması beklenen bir sonuç olmuştur. Elde edilen N-GKN-Fe₃O₄ kompozitiyle katkısız GKN karşılaştırıldığında kuantum veriminin yüksek olması bu yöntemin daha avantajlı olduğunu göstermiştir. 1-1 ve 1-8’lik nanokompozitleri farklı dalga boylarında uyarıldığında elde edilen PL spektrumlarında, N-GKN (SA)’da olduğu gibi uyarım dalga boyundan bağımsız PL davranışı sergilediği gözlenmiştir (Şekil 4.41-a, b). N-GKN-Fe₃O₄ (1-1) ve N-GKN-Fe₃O₄ (1-8) kompozitlerinin 340 nm dalga boyunda uyarılmasıyla elde edilen PL spektrumunda (Şekil 4.41-c) N-GKN (SA) yüzeyine çöktürülen Fe tuzu miktarının artmasıyla yüzeyi kaplayan Fe₃O₄ miktarı artacağından PL şiddetinin azalmış olması beklenen bir durumdur. Çizelge 4.6’da ise bu nanoyapılara ait veriler detaylı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 4.41 N-GKN-Fe₃O₄ örneklerine ait PL spektrumu a. 1-1, b. 1-8 oranlarında farklı dalga boylarında (320-380 nm) uyarılma, c. 340 nm’de uyarım

Çizelge 4.6 Kinin sülfatın referans olarak kullanıldığı N-GKN (SA) ve kompozitlerine ait kuantum verimleri

Örnek	Uyarım dalga boyu	İntegre Emisyon Yoğunluğu	Absorbans	Maksimum emisyon dalga boyu	Kuantum Verimi (%)
GKN	320 nm	$6.1198 \cdot 10^3$	0.006380	438.03 nm	9.70
N-GKN (SA)	340 nm	$1.7405 \cdot 10^4$	0.002295	440.00 nm	61.9
N-GKN(SA)-Fe ₃ O ₄ (1-1)	340 nm	$1.5820 \cdot 10^4$	0.002197	441.96 nm	58.8
N-GKN(SA)-Fe ₃ O ₄ (1-8)	340 nm	$6.1351 \cdot 10^3$	0.002418	443.03 nm	20.8

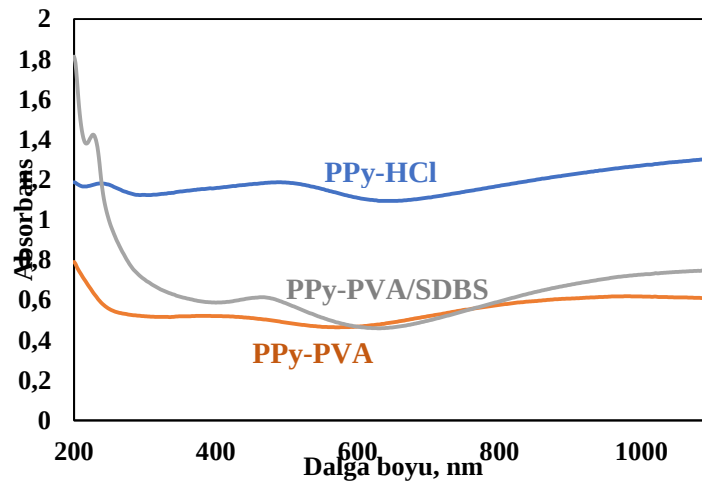
Elde edilen tüm bu sonuçlar doğrultusunda N-GKN (SA) yüzeyinin Fe₃O₄ nanotaneçikleri ile başarılı bir şekilde kaplandığı belirlenmiş ve elde edilen nanokompozitlerin yüksek fotoluminesans özelliklere sahip olmasının yanı sıra süperparamanyetik özellik göstermesi nedeniyle hem hedefli ilaç salımında hemde görüntüleme çalışmalarında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. İlerleyen çalışmalarda ise sentezlenen ikili kompozit yapısı PPy ile entegre edilerek fototermal-

kemoterapi uygulamaları için temel olabilecek üç bileşenli N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy nanokompoziti hazırlanmıştır.

4.7 Polipirol Sentezi

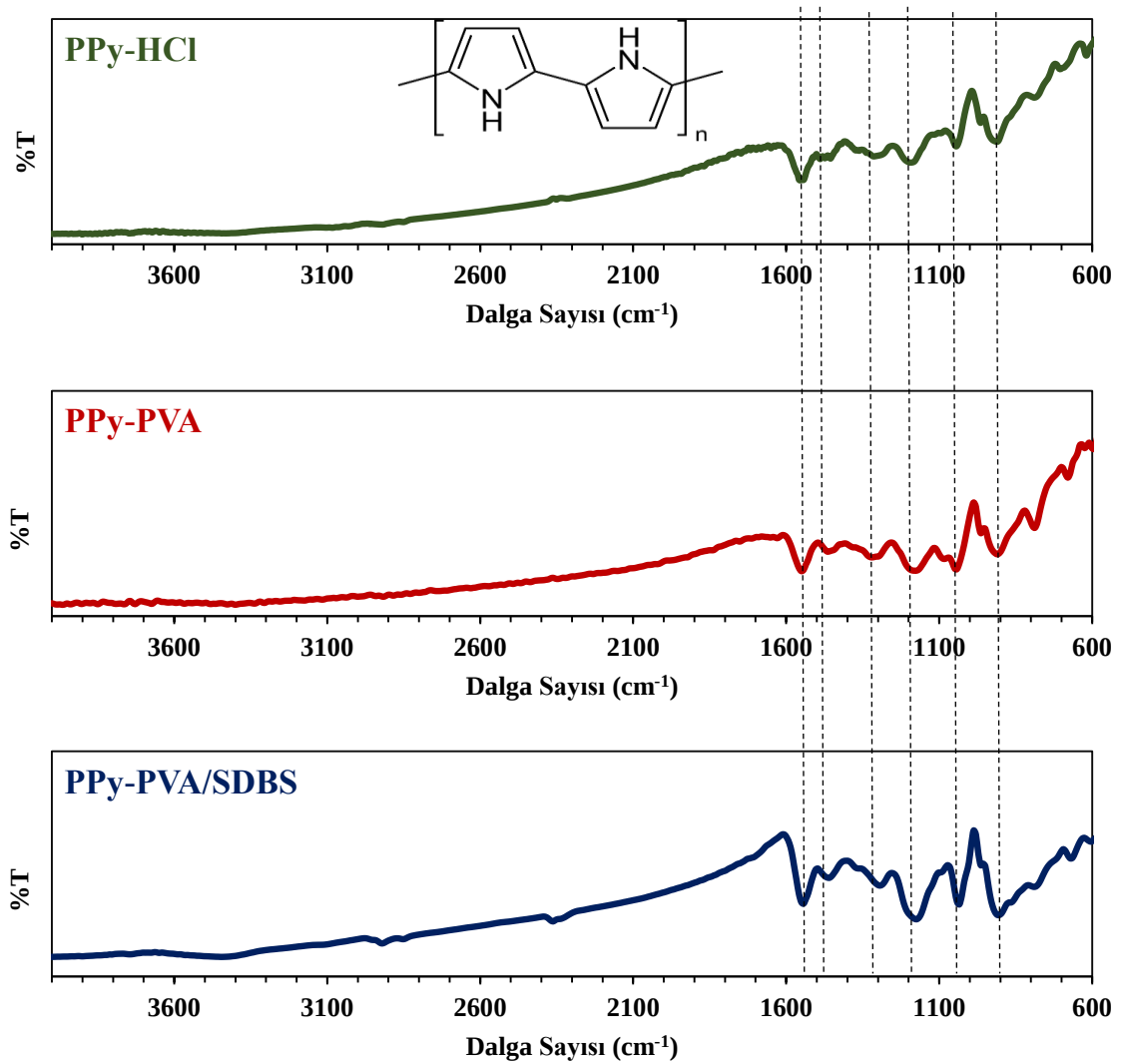
İlk olarak HCl çözeltisinde APS'nin oksidasyon ajanı olarak kullanıldığı Yöntem I uygulanarak gerçekleştirilen polipirol sentezinde elde edilen nanoyapılar suda düşük dispersiyon göstermiştir. Bu durumun deneysel çalışmaların ilerleyen adımlarında sorun yaratabileceği düşünüldüğünden yöntem değiştirilerek PVA stabilizör ve FeCl₃.6H₂O ise oksidasyon ajanı olarak kullanıldığı Yöntem II ve yine PVA stabilizör, SDBS'nin emülsiyonlaştırıcı olarak kullanıldığı Yöntem III tercih edilmiştir.

Şekil 4.42'de her üç yöntemle sentezlenmiş PPy nanoyapılarına ait UV-Vis spektrumları verilmiştir. Her üç örneğe ait spektrumda da saf PPy'ye ait ~460 nm ve >700 nm'lerde iki karakteristik pik görülmüştür. Bu piklerden ~460 nm'de olanı $\pi \rightarrow \pi$ geçişlerinden kaynaklanan band, 700 nm'den daha büyük dalga boylarında görülen pik ise geniş bipolaron bandıdır, aynı zamanda PPy'nin etkin bir şekilde katkılındığının göstergesidir (Rahaman vd. 2018)



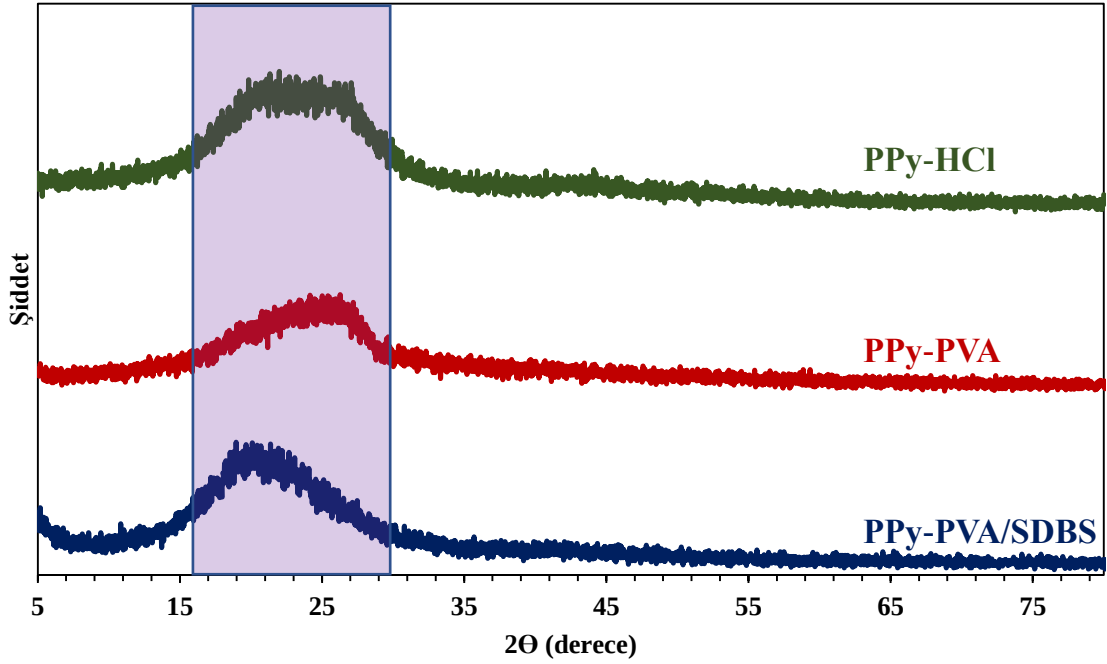
Şekil 4.42 Farklı yaklaşımlar ile sentezlenmiş PPy örneklerine ait UV spektrumları

Farklı yöntemlerle sentezlenmiş örneklerin FTIR spektrumları (Şekil 4.43) incelendiğinde her üç örnek içinde 1543 cm^{-1} piki pirol halkasının C-C titreşimine karşılık gelirken, 1458 cm^{-1} band pirol halkasının C-N titreşimini göstermektedir. Bu piklerin yanı sıra 1288 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} , 1034 cm^{-1} ve 902 cm^{-1} 'de bulunan pikler ise sırasıyla karakteristik düzlem içi =C-H titreşimi, N-C gerilme titreşimi, C-H deformasyon titreşimi ve düzlem içi C=C titreşimlerine karşılık gelmektedir. Saf PPy'ye ait olan bu karakteristik piklerin her üç örnekte de görülüyor olması PPy sentezinin başarıyla gerçekleştirildiğini desteklemektedir.



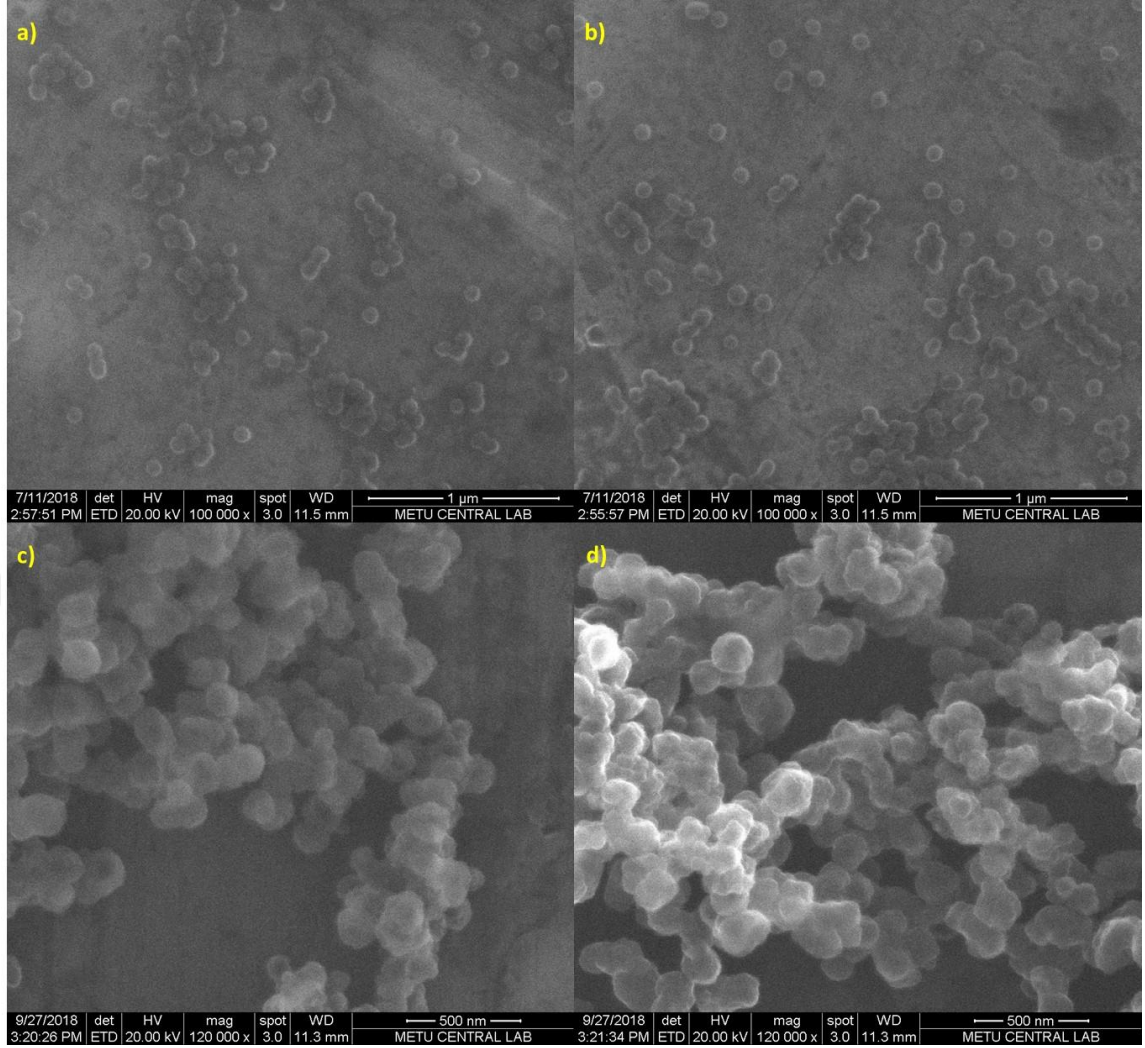
Şekil 4.43 PPy-HCl, PPy-PVA ve PPy-PVA/SDBS örneklerinin FTIR spektrumu

Şekil 4.44’de ise farklı yöntemlerle sentezlenmiş PPy’lere ait XRD kırınım desenleri verilmiştir. PPy-HCl, PPy-PVA ve PPy-PVA/SDBS örneklerinin amorf yapısından kaynaklanan 2θ değeri $20-30^\circ$ arasında yer alan karakteristik geniş pik belirgin bir şekilde görülmektedir. XRD analizi sonucunda da FTIR’da olduğu gibi her üç yaklaşımla da saf polimerlerin başarıyla sentezlendiği belirlenmiştir (Zhang vd. 2008).



Şekil 4.44 Farklı yöntemler ile sentezlenmiş olan PPy-HCl, PPy-PVA ve PPy-PVA/SDBS örneklerinin XRD kırınım desenleri

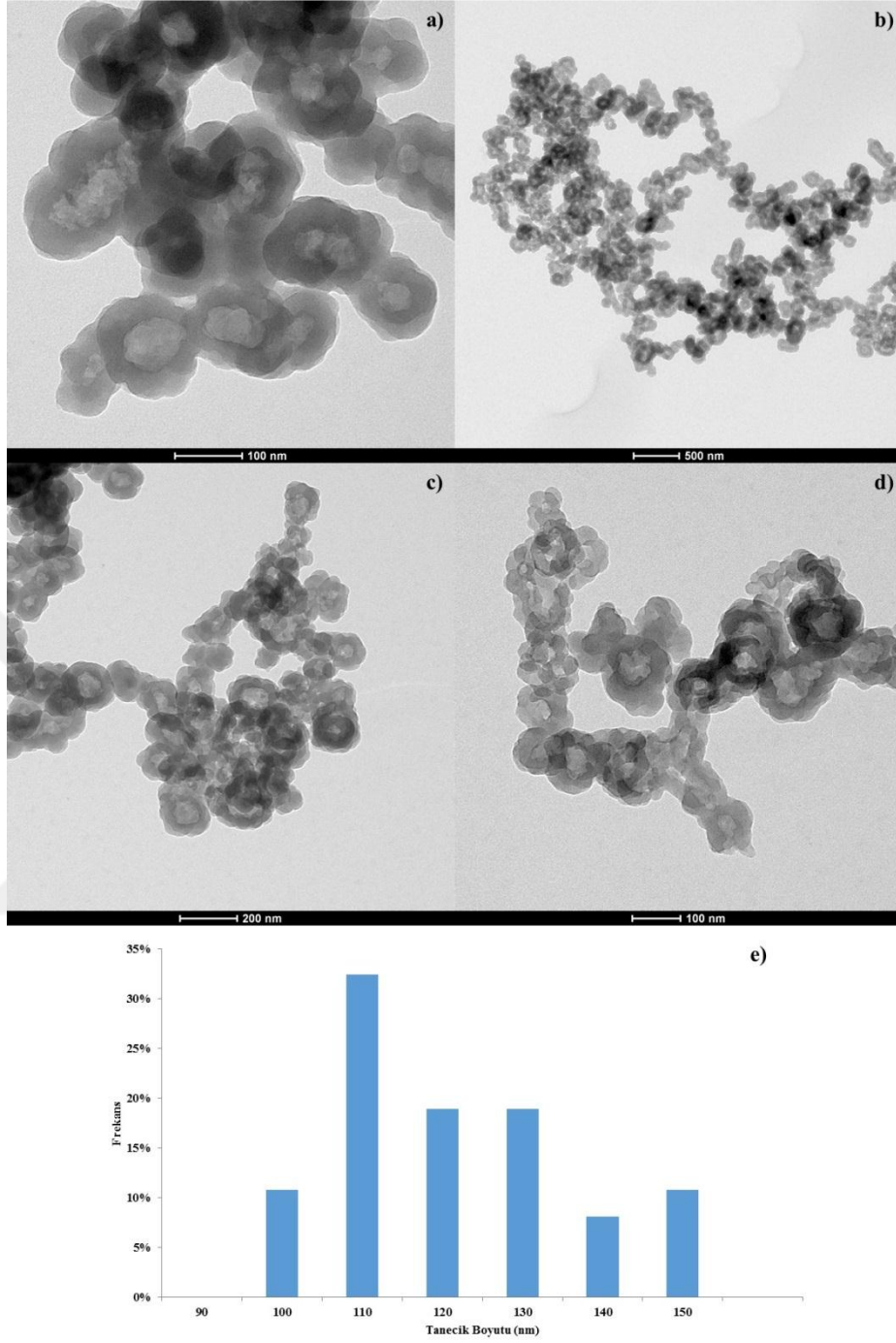
PPy-PVA ve PPy-PVA/SDBS örneklerine ait SEM görüntüleri şekil 4.45’de verilmiştir. Görüntülerdede açıkça görüldüğü üzere PVA’nın stabilizör ajan olarak kullanıldığı sentez sonucunda elde edilen PPy nanotaneçikleri nanoküreler şeklinde elde edilmiştir (Şekil 4.45-a, b). Şekil 4.45-c, d’de verilen PPy-PVA/SDBS örneğine ait SEM görüntülerinde ise PPy-PVA’ya benzer şekilde boyutları 100-150 nm arasında olan nanoküreler gözlenmiştir. Ancak PPy-PVA/SDBS yapısının ağsı olmasından dolayı PPy-PVA yapısına göre farklı bir morfolojik görünüme sahip olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.45 SEM görüntüleri a-b. PPy-PVA örneklerine, c-d. PPy-PVA/SDBS

PPy-PVA/SDBS'ye ait TEM görüntüleri (Şekil 4.46), SEM görüntüleriyle (Şekil 4.45 - c, d) uyumlu olarak küresel yapıya sahip PPy-PVA/SDBS nanotaneceklerinin ağısı bir yapı halinde sentezlendiğini kanıtlamıştır. TEM görüntülerinden yararlanılarak elde edilen tanecik boyut dağılımı histogramı ile de küresel nanotaneceklerin boyutlarının 100-150 nm arasında değiştiği belirlenmiştir.

Daha önce belirtildiği üzere Yöntem I ile sentezlenen polimerik yapının sudaki dispersiyonunun düşük olmasının yanı sıra Yöntem II ve Yöntem III ile sentezlenen yapıların yüzey alanlarının daha geniş olması fototermal uygulamalarda avantaj sağlayacağından çalışmalara Yöntem II ve Yöntem III ile devam edilmiştir.

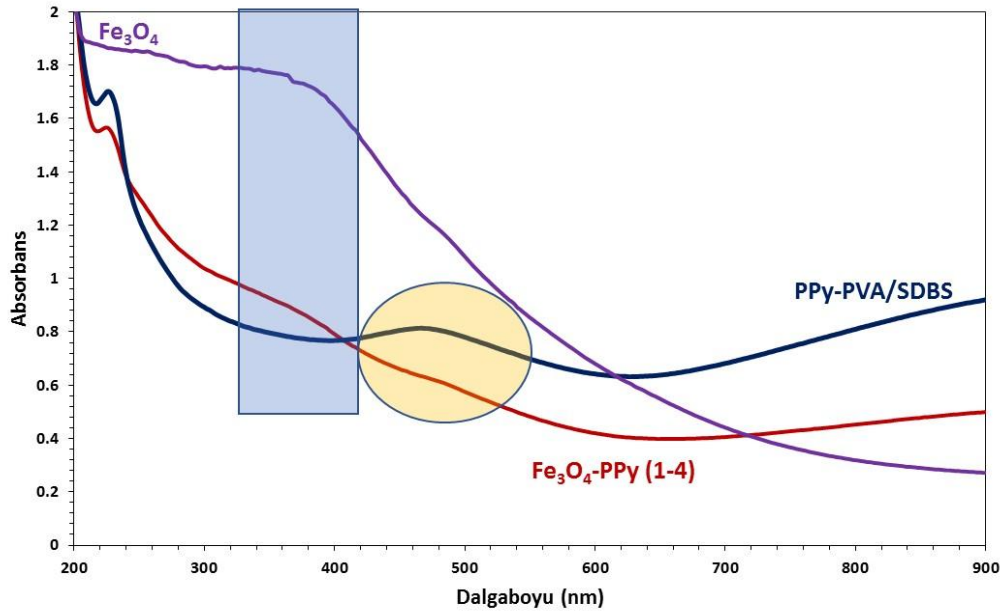


Şekil 4.46 a-d. PPY-PVA/SDBS örneklerine ait olan TEM görüntüleri e. tanecik boyut dağılımı histogramı

4.8 Fe₃O₄-PPy Nanokompozitlerinin Sentezi

PVA'nın stabilizör ajan, SDBS'nin ise emülsiyonlaştırıcı olarak kullanıldığı Yöntem III'te kullanılan polimerizasyon yöntemiyle Fe₃O₄ nanotaneceklerinin yüzeyinde polimerizasyon gerçekleştirilerek Fe₃O₄-PPy nanokompoziti elde edilmiştir.

Şekil 4.47'de saf Fe₃O₄, PPy-PVA/SDBS ve Fe₃O₄-PPy (1:4) (Fe₃O₄:pirol 1:4) nanokompoziti örneklerine ait UV-vis spektrumu verilmiştir. Fe₃O₄-PPy (1:4) nanokompoziti, manyetik Fe₃O₄ nanotaneceklerinin UV radyasyonunu saçması ve absorptlaması sonucunda oluşan 330-450 nm dalga boyu arasında bulunan karakteristik bandın yanı sıra, PPy polimerik yapısına ait π - π ve bipolaron bandlarına da sahiptir. Her iki yapıya ait karakteristik pik spektrumda gözlemlendiğinden Fe₃O₄ nanotaneceklerinin PPy polimerik yapısı tarafından başarıyla kaplandığının bir göstergesidir.

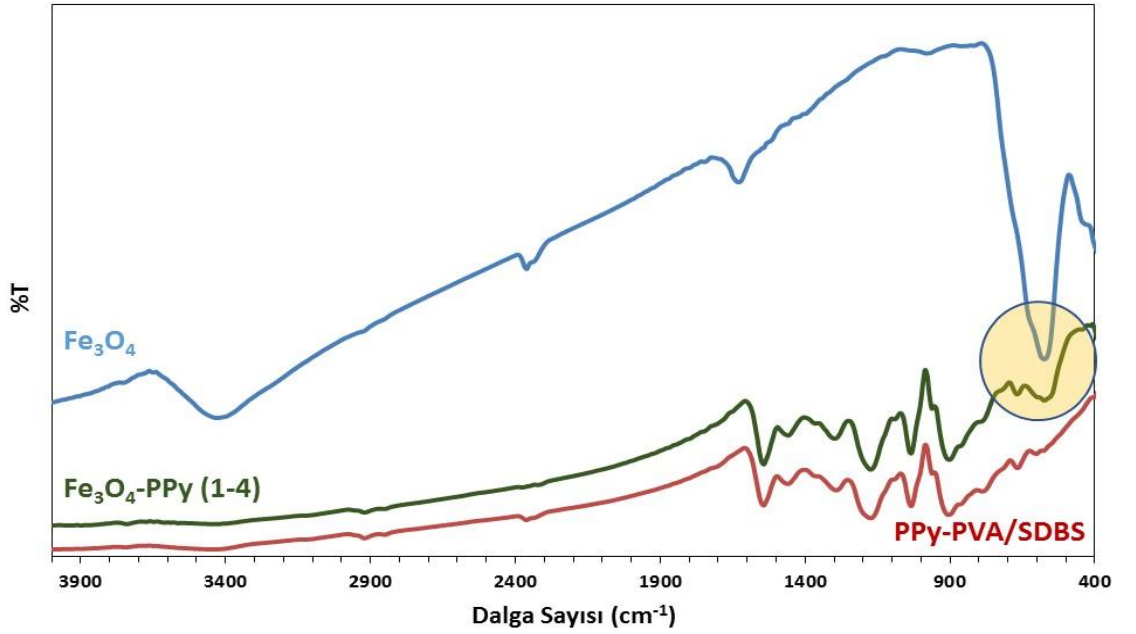


Şekil 4.47 Saf Fe₃O₄, PPy-PVA/SDBS ve Fe₃O₄-PPy (1:4) (Fe₃O₄:pirol 1:4) örneklerinin UV-vis spektrumları

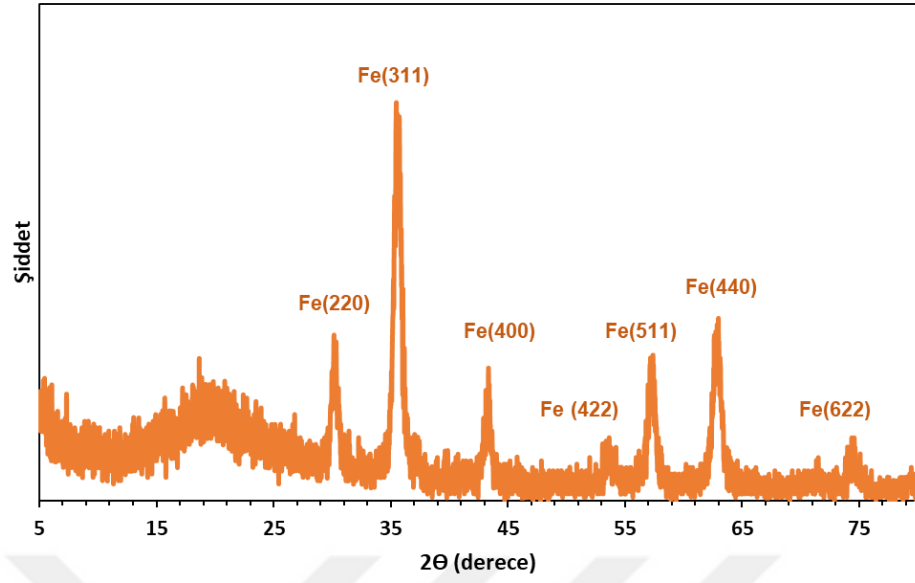
FTIR spektrumunda (Şekil 4.48), Fe₃O₄-PPy nanokompoziti UV-Vis sonuçlarıyla uyumlu olarak hem PPy polimerik yapısına ait olan karakteristik bandlara hem de 580 cm⁻¹'deki Fe-O bağına karşılık gelen Fe₃O₄ nanotaneceklerine ait karakteristik pike

sahiptir. Nanokompozitteki Fe-O bandı saf Fe_3O_4 nanotanecekleri ile karşılaştırıldığında bandın daha zayıf olduğu görülmüştür. Bu duruma polimerik yapı ile Fe_3O_4 nanotaneceklerinin yüzeyinin etkin bir şekilde kaplanmasının neden olduğu düşünülmüştür.

Şekil 4.49’da Fe_3O_4 -PPy (1:4) nanokompozitine ait XRD kırınım deseninde de Fe_3O_4 nanotaneceklerinin karakteristik tüm pikleri (Şekil 4.30) görülmektedir. Bu da Fe_3O_4 nanotaneceklerinin polimerik yapı tarafından kaplanmış olabileceğine dair bir diğer bulgudur.

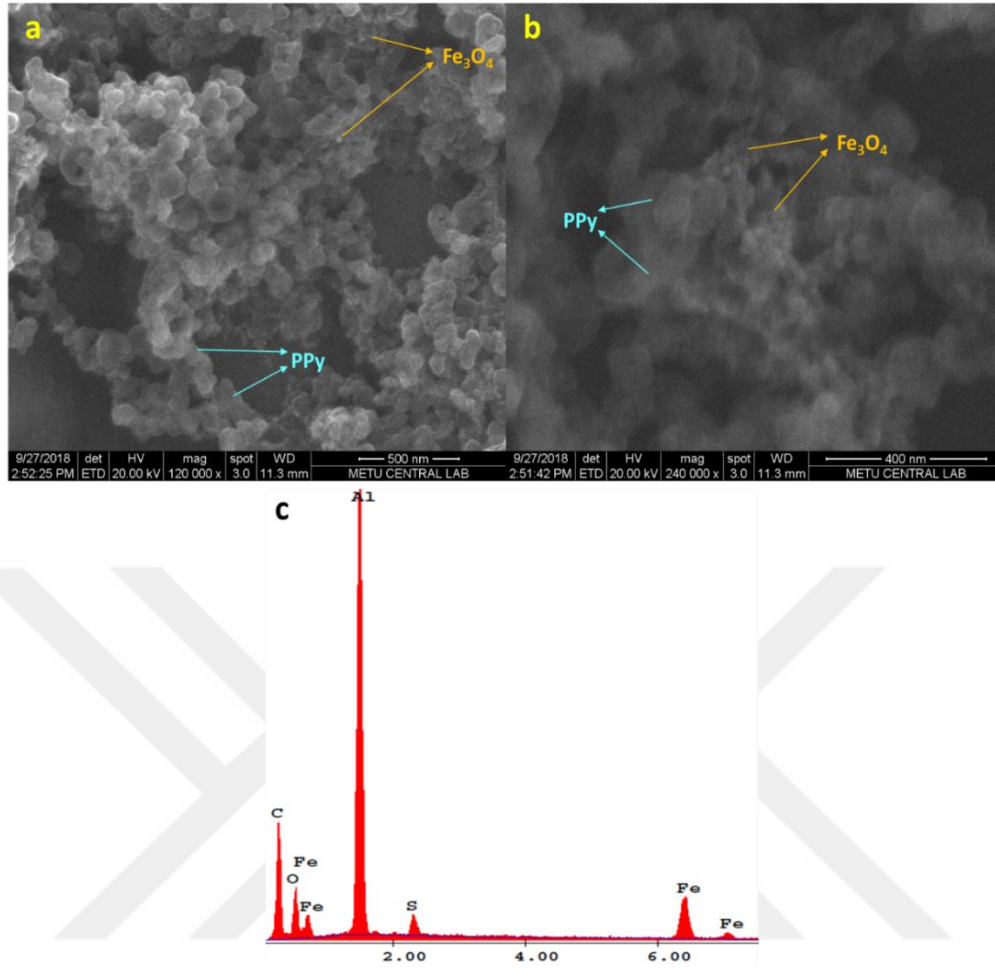


Şekil 4.48 Saf Fe_3O_4 , PPy-PVA/SDBS ve Fe_3O_4 -PPy (1:4) (Fe_3O_4 :pirol 1:4) nanokompozitlerinin FTIR spektrumu



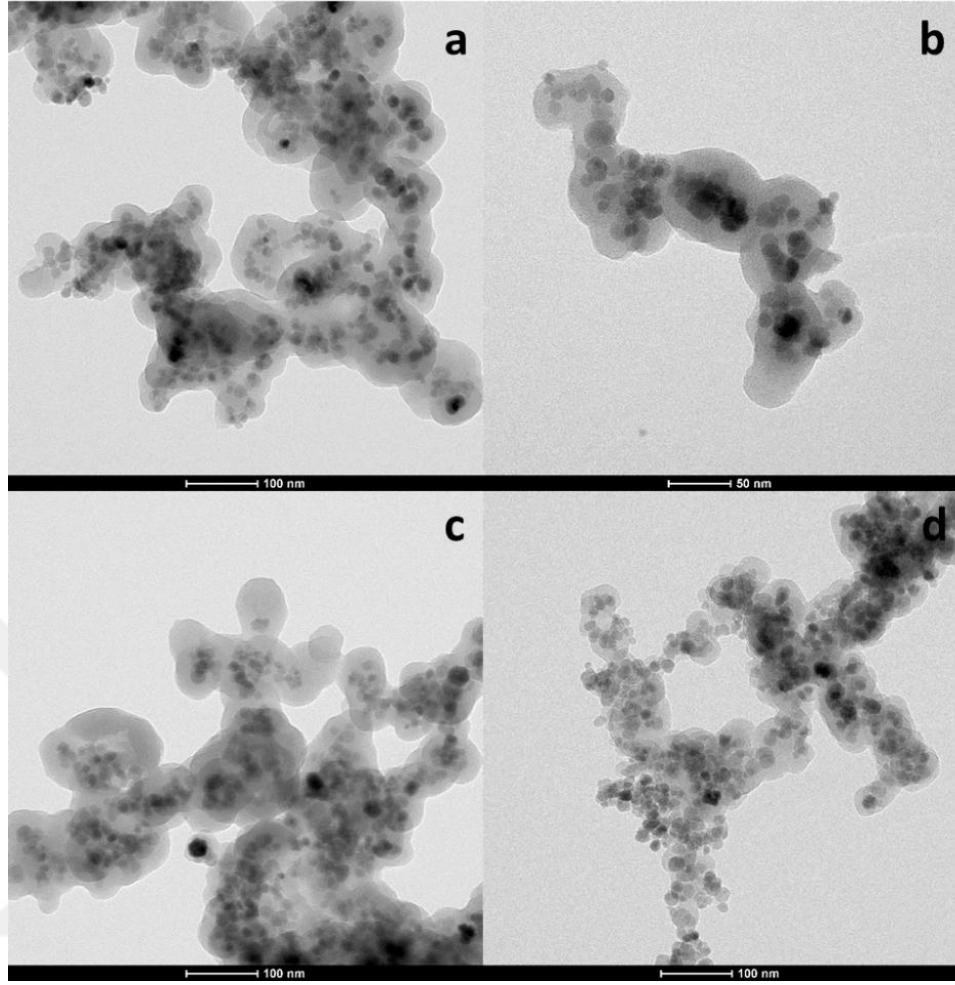
Şekil 4.49 Fe₃O₄-PPy (1:4) (Fe₃O₄:pirol 1:4) nanokompozitinin XRD kırınım deseni

Nanokompozitlere ait FE-SEM görüntüleri ise şekil 4.50’de verilmiştir. FE-SEM analizi ile Fe₃O₄ nanotaneçiklerinin yüzeylerinin PPy ile kaplanması sonucunda küresel şekle sahip Fe₃O₄-PPy (1:4) nanokompozitinin başarıyla sentezlendiği gözlenmiştir. EDX spektrumunda C ve Fe atomlarının bulunması da kompozitin başarıyla sentezlendiğinin bir diğer kanıtı olmuştur (Şekil 4.50-c).



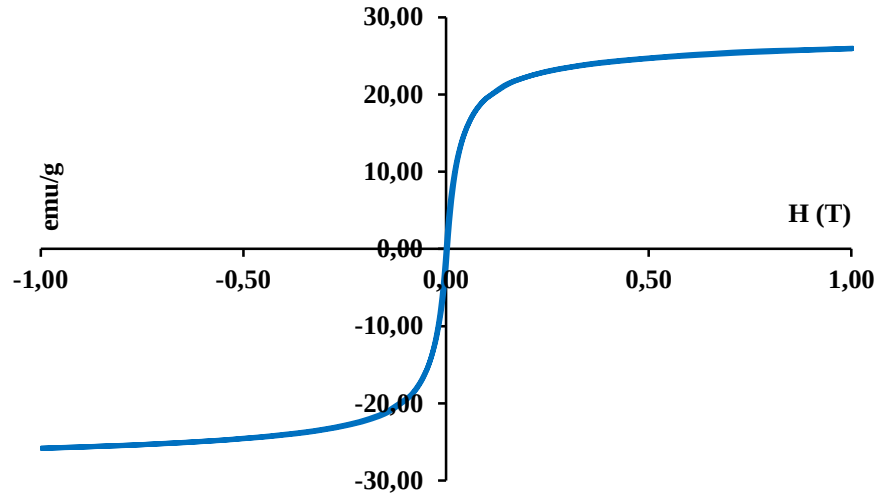
Şekil 4.50 Fe_3O_4 -PPy (1:4) (Fe_3O_4 :pirol 1:4) örneğinin a,b. FE-SEM görüntüleri, c. EDX spektrumu

Nanokompozitlere ait TEM görüntüleri ise daha önce boyutları 8-12 nm olarak belirlenmiş Fe_3O_4 nanotaneçiklerinin yüzeylerinin PPy ile kaplanması sonucunda boyutları 30-50 nm çapa sahip olan küresel şekle sahip Fe_3O_4 -PPy (1:4) nanokompozitinin elde edildiğini göstermiştir (Şekil 4.51). Polimerizasyon süreci sonunda çekirdeğinde Fe_3O_4 nanotaneçiklerinin kabuğunda ise PPy/PVA/SDBS yapısının olduğu bir çekirdek-kabuk yapıli kompozit elde edilmiştir.



Şekil 4.51 a-d. Fe_3O_4 -PPy (1:4) nanokompozitinin TEM görüntüleri

Fe_3O_4 -PPy (1:4) (Fe_3O_4 :pirol 1:4) nanokompozitinin VSM analiz sonucunda ise yapının doygunluk manyetizasyonunun saf Fe_3O_4 nanotaneceklerine göre düşüş göstereceği 26 emu/g'lık bir değerle hala yüksek doygunluk manyetizasyonuna sahip olduğu belirlenmiştir. Kompozitlerde manyetizma düşmesi sıkça beklenen bir sonuç olduğundan sürekli yayınlarla uyumlu olduğu saptanmıştır (Sui vd. 2015, Wang vd. 2017) (Şekil 4.52).

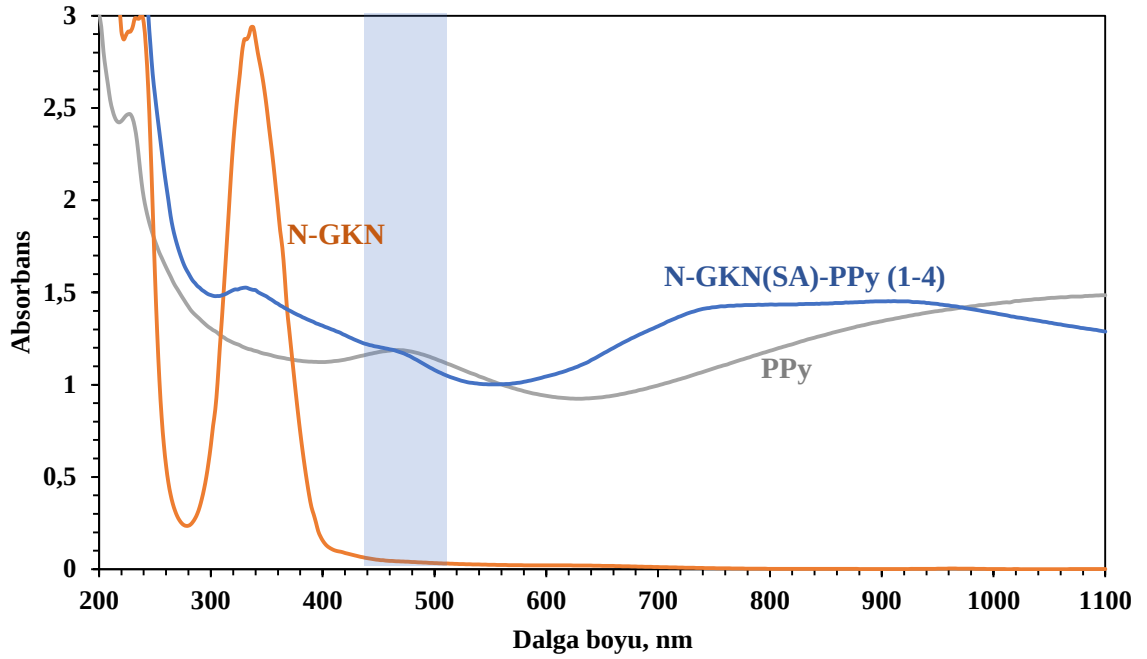


Şekil 4.52 Fe₃O₄-PPy (1:4) (Fe₃O₄:pirol 1:4) nanokompozitinin VSM analiz sonucu

4.9 N-GKN-PPy Nanokompozitlerinin Sentezi

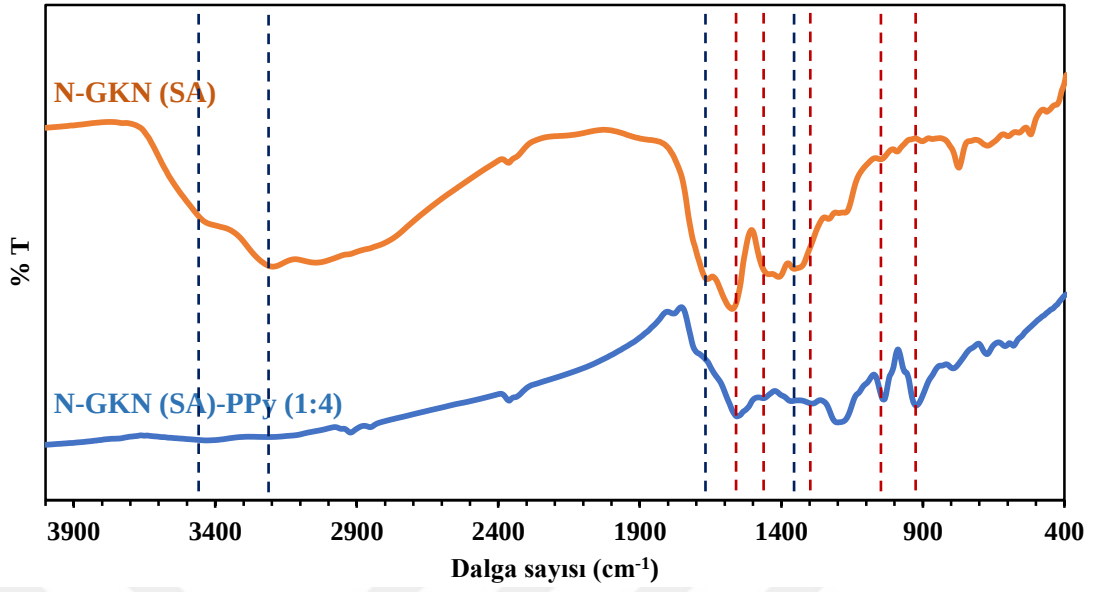
N-GKN-PPy iki bileşenli nanokompozitlerin sentezi bu çalışma ile ilk kez gerçekleştirilmiştir. PVA'nın stabilizör SDBS'nin ise emüsyonlaştırıcı olarak kullanıldığı Yöntem 3 ile N-GKN su-metanol çözeltisindeki polimerizasyon sonucunda nanokompozitin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.53'de PPy, N-GKN (SA) ve N-GKN (SA)-PPy (1-4) (mg N-GKN / mg pirol 1:4) nano yapılarının UV spektrumları verilmiştir. Daha önce de bahsedildiği ve görselde de açıkça görüldüğü üzere saf PPy iki karakteristik bant sergilemektedir. Bu bandlardan ilki ~470 nm dalga boyundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ den kaynaklanan band diğeri ise 700 nm'den daha büyük dalga boyu değerlerinde gözlenen geniş bipolaron bandıdır. Bu her iki bandın yapıda bulunması PPy'nin etkin bir şekilde sentezlendiğinin bir göstergesidir. N-GKN (SA)-PPy (1-4) nanokompozitinde ise hem N-GKN (SA) örneğinde 334 nm'de bulunan C=O bağının $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band hem de PPy polimerik yapısına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve bipolaron bandları bir arada gözlenmiştir. Bu bulgu N-GKN (SA) yüzeyinin PPy yapısı ile başarılı bir şekilde kaplandığına dair önemli bir kanıttır.



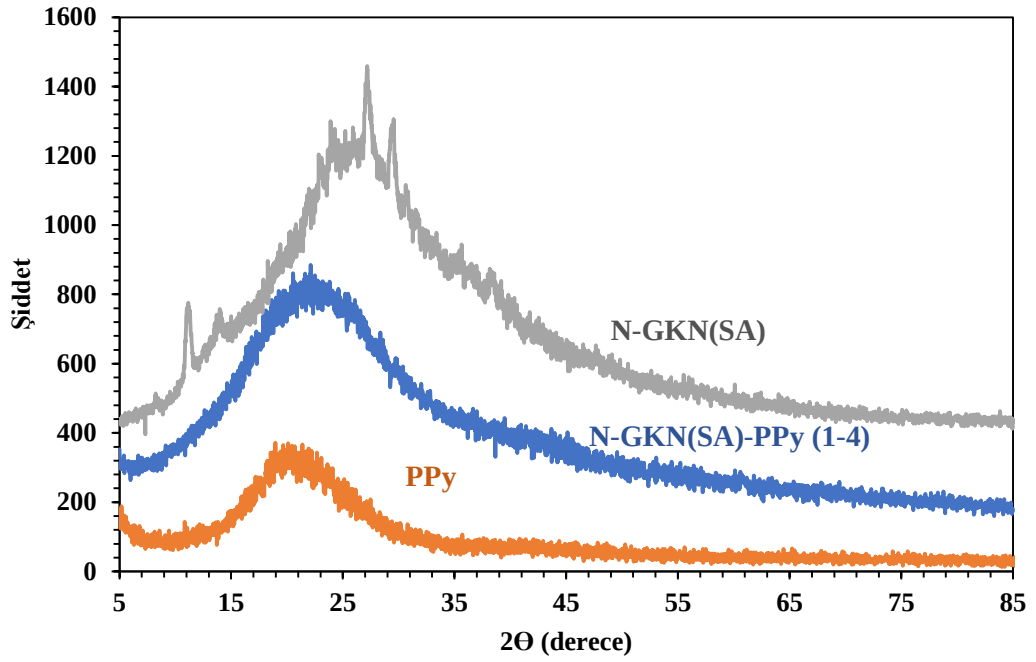
Şekil 4.53 PPy, N-GKN (SA) ve N-GKN (SA)-PPy (1-4) (mg N-GKN/ mg pirol 1:4) nanokompoziti örneklerinin UV-Vis spektrumu

N-GKN (SA)-PPy nanokompozitinin kimyasal yapılarının belirlenmesi için yapılan FTIR analizinde (Şekil 4.54) 1558.54 cm^{-1} ve 1465.95 cm^{-1} 'de pirol halkasının C-C ve C-N titreşimlerinden kaynaklanan pikler görülmektedir. 1288.49 cm^{-1} , 1041.60 cm^{-1} , 925.86 cm^{-1} 'de ise sırasıyla =C-H titreşimine, C-H deformasyon titreşimine ve C=C titreşimine karşılık gelen pikler yer almaktadır. Aynı zamanda N-GKN (SA) yapısında yer alan -OH, N-H, C=O ve C-H titreşim gerilmelerinden kaynaklanan 3416.98 cm^{-1} , 3194.23 cm^{-1} , 1658.84 cm^{-1} ve 1350.22 cm^{-1} 'de bulunan piklerin zayıflayarak 3433.41 cm^{-1} , 3217.37 cm^{-1} , 1697.46 cm^{-1} ve 1365.65 cm^{-1} 'e kaydığı belirlenmiştir. Elde edilen bu veriler UV-vis analizi sonucunda da olduğu gibi N-GKN (SA) nanoyapısının PPy polimerik yapısıyla başarılı bir şekilde kaplandığının bir diğer kanıtı olmuştur.



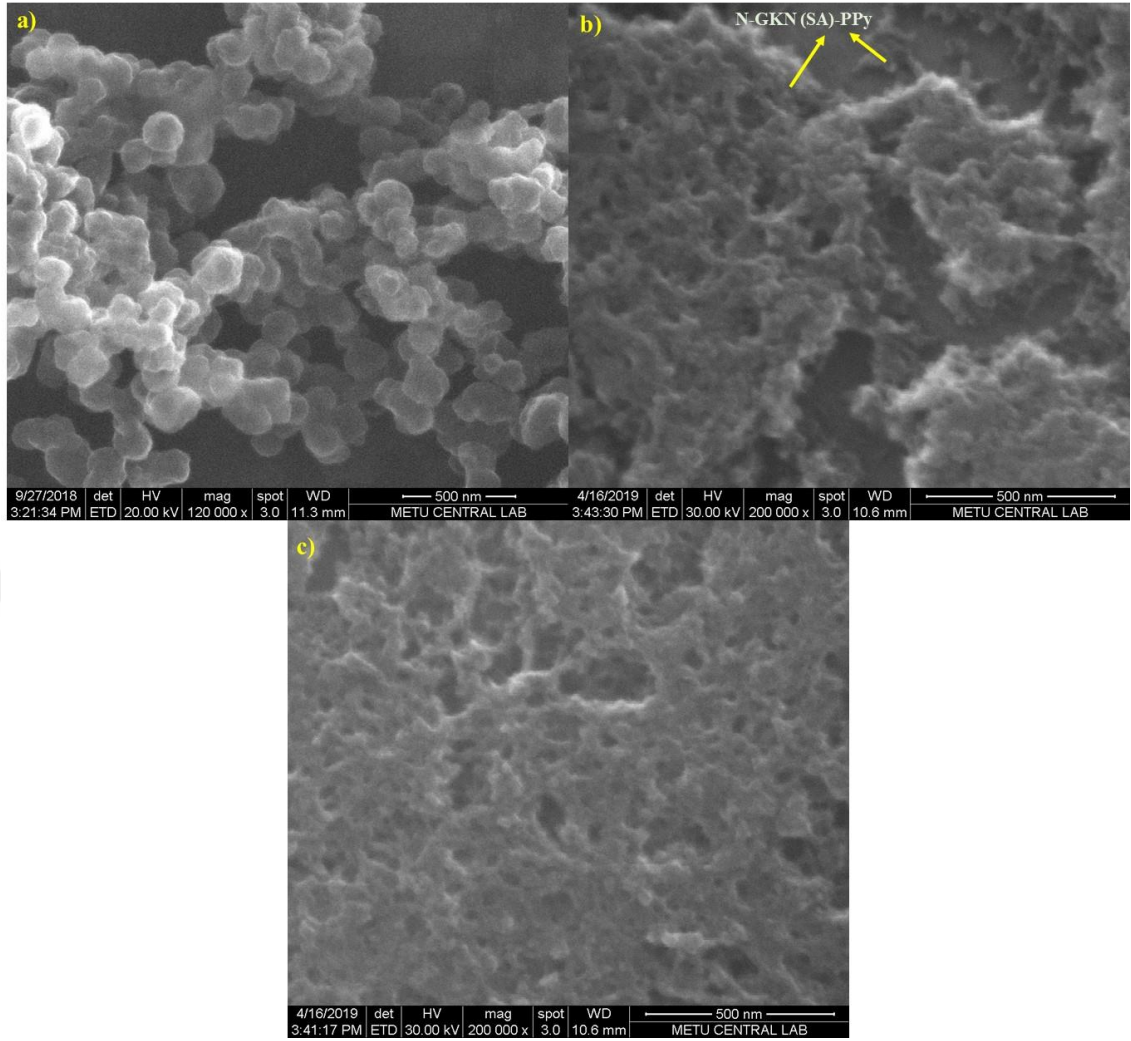
Şekil 4.54 N-GKN (SA) ve N-GKN (SA)-PPy (1-4) yapılarına ait FTIR spektrumu

Şekil 4.55’de ise PPy, N-GKN (SA) ve N-GKN (SA)-PPy (1-4) nanoyapılarına ait XRD kırınım desenleri verilmiştir. $\sim 25^\circ$ ’de bulunan ve (002) kristal düzlemine karşılık gelen N-GKN (SA) yapısına ait karakteristik pik iki bileşenli N-GKN (SA)-PPy (1-4) nanokompozitindeki PPy yapısı sebebiyle $20\text{-}30^\circ$ ’de gözlenen geniş ve belirgin band halini almıştır. Gözlenen bu durum sentezlenmiş yapının polimerik yapı ile kaplandığının bir diğer göstergesi olmuştur.



Şekil 4.55 N-GKN (SA), PPy ve N-GKN (SA)-PPy (1-4) örneklerine ait XRD kırınım deseni

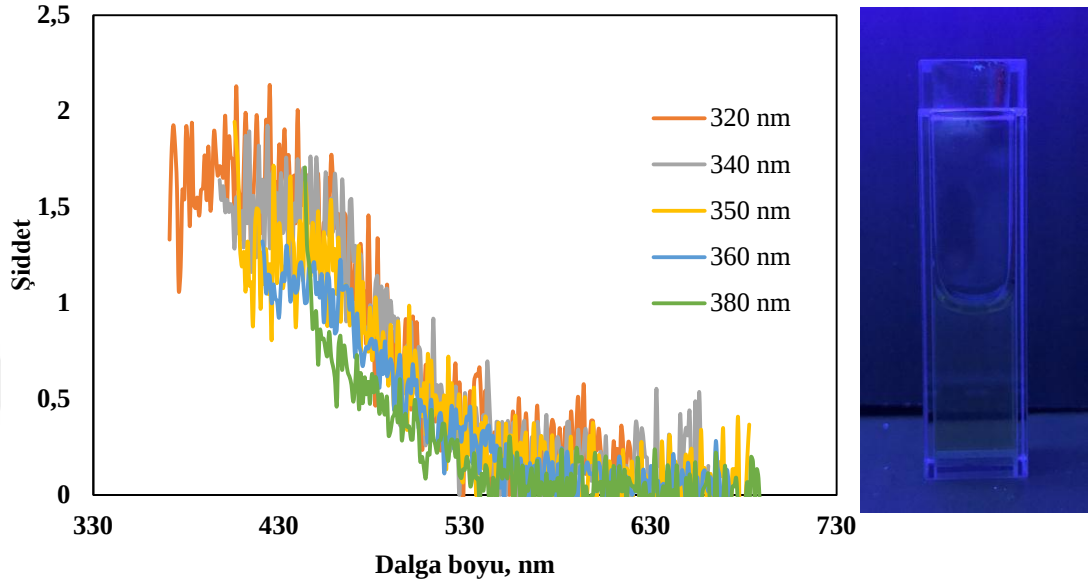
N-GKN (SA)-PPy nanokompozitine ait SEM görüntüleri şekil 4.56’da görülmektedir. Görüldüğü üzere N-GKN (SA)-PPy (1-1) nanokompozitinin 20 – 30 nm tanecik boyutuna sahip olan nanokürelerden oluştuğu belirlenmiştir. SEM analizinin N-GKN tanecikleri ve PPy yapılarının ayrı ayrı belirlenmesinde yeterli bir teknik değildir. Ancak, N-GKN (SA)’ya ait TEM görüntülerinde yapının 2 – 5 nm ortalama tanecik boyutuna sahip olduğu belirlenmişti. SEM analizi sonucunda N-GKN (SA)-PPy (1-1) nanokompozitinin boyutlarında bir artış gözlemlendiğinden kuantum nokta yapısının PPy ile kaplandığı düşünülmüştür. İkili nanokompozitin boyutu saf PPy yapısıyla karşılaştırıldığında ise ortalama tanecik boyutunun daha küçük olduğu gözlenmiştir. N-GKN yapısındaki oksijenli fonksiyonel grupların pirol monomeri ile kuvvetli elektrostatik çekim kuvveti oluşturması ve aromatik N-GKN yapısı ve pirol arasındaki π - π etkileşimi polimerizasyon öncesi monomerin N-GKN yüzeyinde etkin bir şekilde adsorplanmasına yol açmaktadır. Böylece çok sayıda aktif merkez oluşumu gerçekleştiğinden boyutun küçük olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.56 a. PPy-PVA/SDBS, b-c. N-GKN (SA)-PPy (1-1) nanokompozitinin SEM görüntüleri

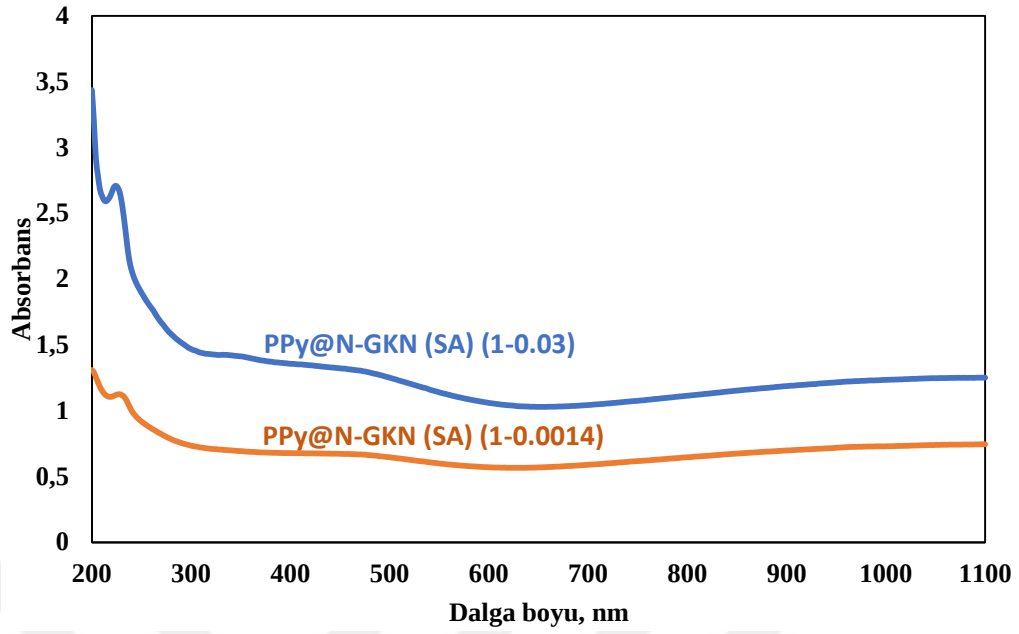
N-GKN (SA)-PPy nanokompozit sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin belirlenmesinden sonra fotoluminesans özellikleri incelenmiştir. N-GKN (SA)-PPy (1:1) nanokompozitinin farklı dalga boyları (320-380 nm) ile uyarılması sonucunda elde edilen PL spektrumu şekil 4.57’de verilmiştir. Elde edilen spektrum ve **eşitlik (3.1)**’den hesaplanan kuantum verimi %0.64 olarak bulunmuştur. Kuantum veriminin düşük değere sahip olmasının yanı sıra 366 nm dalga boyundaki UV ışını altındaki görüntüsünde de yapının belirgin bir emisyon sergilemediği görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda polimer ile kaplama sonucunda verim çok düştüğünden ve yapı yeterli ışıma göstermediğinden ilerleyen çalışmalar için sentezlenmiş yapının el verişi

olmadığı düşünülerek alternatif sentez yöntemlerine yönelinmiş ve kompozit sentezi yöntem II kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



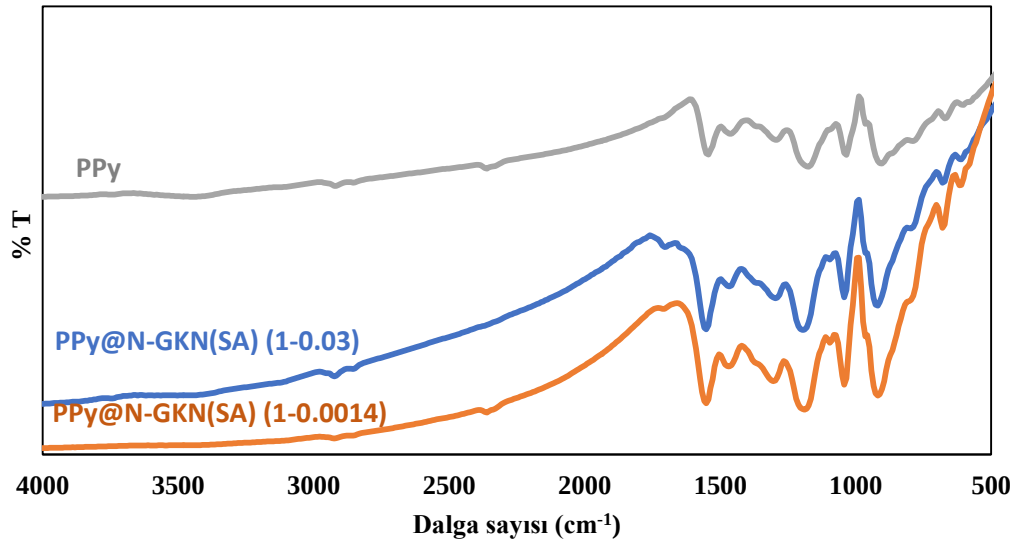
Şekil 4.57 N-GKN (SA)-PPy (1:1) nanokompozitinin farklı dalga boyları (320-380 nm) ile uyarılması sonucunda elde edilen PL spektrumu ve UV ışını altındaki görüntüsü

Yöntem II ile farklı oranlarda sentez sonucunda elde edilen PPy@N-GKN çözeltileri kurutulduğunda sentezlenen yapıların 1:0.0014 ve 1:0.03 oranında olduğu belirlenmiştir (Ek 2). Şekil 4.58’de bu nanoyapılarının UV spektrumları verilmiştir. Farklı oranlara sahip nanoyapılarda daha öncede belirtilen PPy polimerik yapısına ait $\pi \rightarrow \pi'$ den kaynaklanan ~ 470 nm ve 700 nm’den daha büyük dalga boyu değerlerinde gözlenen geniş bipolaron iki karakteristik bant görülmektedir. Yapılarda bu her iki bandında bulunması PPy içeren kompozit yapısının başarılı bir şekilde elde edildiğinin göstergesi olmuştur. N-GKN (SA) yapısına ait karakteristik pikler de 234 nm ve 334 nm dalga boylarında açıkça görülmektedir. Bunun yanı sıra N-GKN (SA) miktarının artmasıyla N-GKN yapısına ait piklerin belirginliğinin artması elde edilen kompozitlerin çekirdek-kabuk yapısına sahip olduğunun bir diğer göstergesidir.



Şekil 4.58 Farklı oranlara sahip PPy@N-GKN (SA) nanokompozitlerinin UV-Vis spektrumu

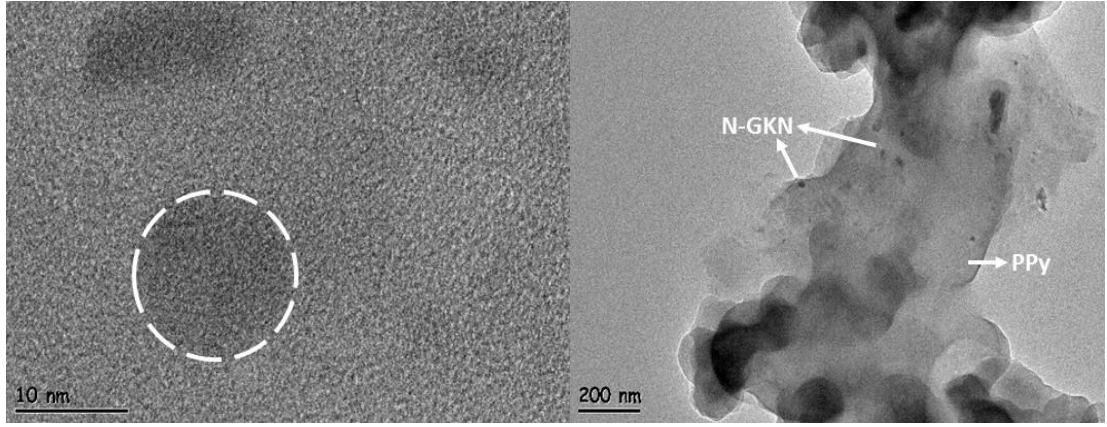
Şekil 4.59'da PPy@N-GKN (SA) kompozitlerinin FTIR spektrumunda da N-GKN (SA)-PPy nanokompozitlerinin FTIR analiz sonuçlarına benzer şekilde 1550.82 cm^{-1} ve 1465.95 cm^{-1} 'de pirol halkasının C-C ve C-N titreşimlerinden kaynaklanan pikler görülmektedir. Sırasıyla $=\text{C-H}$ titreşimine, C-H deformasyon titreşimine ve $\text{C}=\text{C}$ titreşimine karşılık gelen pikler ise 1280.78 cm^{-1} , 1041.60 cm^{-1} , 910.43 cm^{-1} 'de bulunmaktadır. Polimerik yapıya ait piklerin yanı sıra N-GKN (SA) yapısında bulunan -OH, C=O ve titreşim gerilmelerinden kaynaklanan 3416.98 cm^{-1} , 1658.84 cm^{-1} ve cm^{-1} 'de bulunan piklerin 3441.12 cm^{-1} , 1651.12 cm^{-1} 'e kaydığı belirlenmiştir. Aynı zamanda N-GKN (SA) yapısına ait karakteristik piklerin şiddeti kompozitte bulunan miktarın artmasıyla orantılı olarak beklenildiği gibi artış göstermiştir. Nanokompozit yapısında hem N-GKN hem de PPy'ye ait karakteristik piklere rastlandığından PPy@N-GKN (SA) sentezin başarılı bir şekilde sentezlendiği sonucuna varılmıştır.



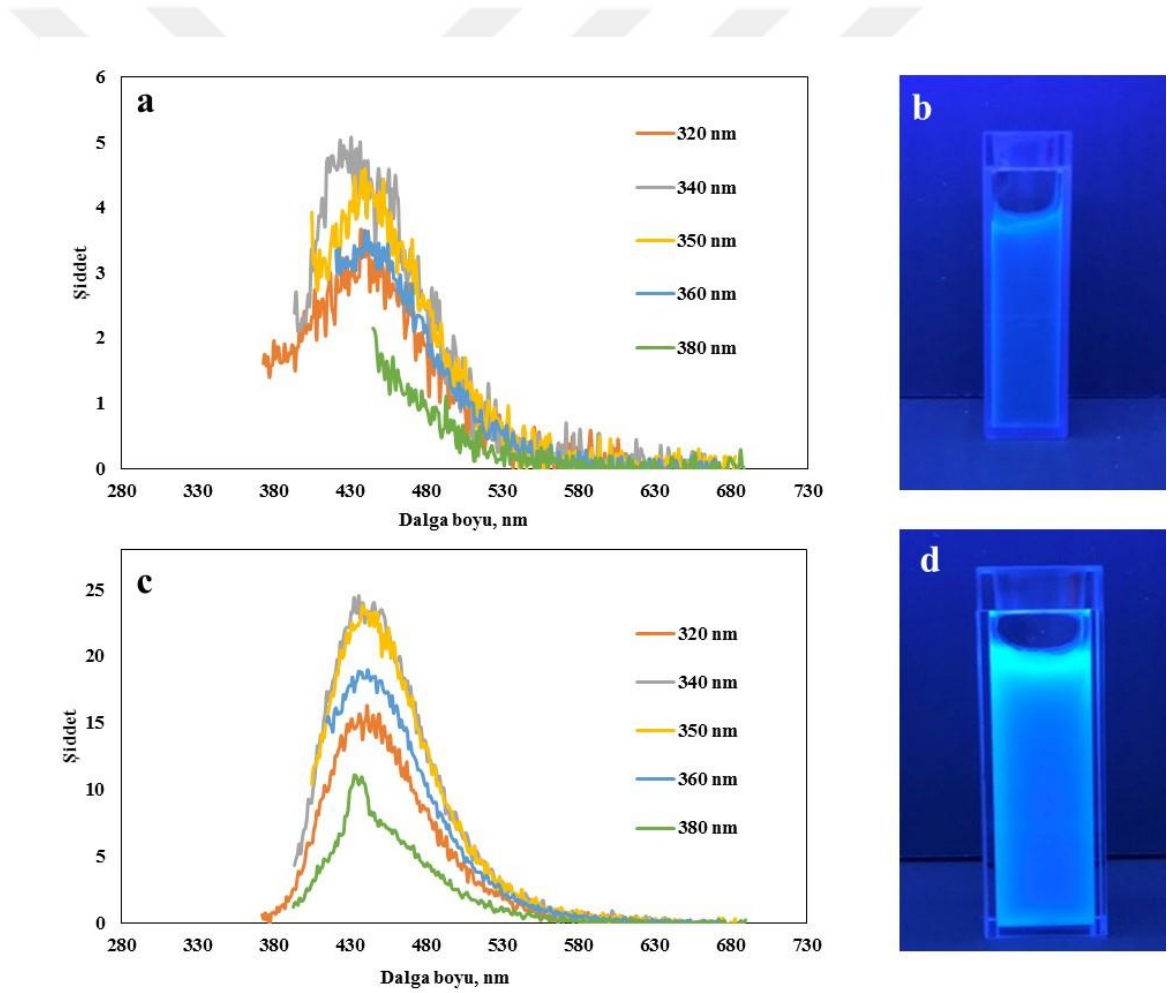
Şekil 4.59 Saf PPY, PPY@N-GKN (SA) (1:0.03) ve PPY@N-GKN (SA) (1:0.0014) nanokompozitlerinin FTIR spektrumu

Şekil 4.60’da PPY@N-GKN (SA) (1:0.03) kompozitlerine ait TEM görüntüleri verilmiştir. Hem nanoyapının karbon temelli hem de TEM analizi için kullanılan gridlerin karbon olması nedeniyle TEM görüntüleri net bir şekilde elde edilememiştir ancak 2-5 nm boyutlara sahip N-GKN (SA) nanokürelerinin PPY yapısı üzerinde bulunduğu belirlenmiştir. UV-vis ve FTIR analizlerinde olduğu gibi TEM analizi sonucunda sentezin başarıyla gerçekleştirildiği sonucuna varılmıştır.

Başarılı bir sentez sonucunda elde edilen PPY@N-GKN (SA) nanokompozitinin fotoluminesans özelliklerinin belirlenebilmesi için yapılar 320-380 nm arasında değişen dalga boyları arasında uyarılmış PL spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4.61). Açıkça görüldüğü üzere yapılara ait PL spektrumunda en yüksek şiddet değerinin dalga boyu uyarımla değişmediğinden yapının uyarımdan bağımsız PL sergilediği belirlenerek bu durumun yapıların boyutlarının ve yüzey kusurlarının homojen olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kuantum verimleri ise PPY@N-GKN (SA) (1:0.0014) ve PPY@N-GKN (SA) (1:0.03) nanokompozitleri için sırasıyla %2 ve %6.3 olarak belirlenmiştir. UV ışını altında (366 nm) da yüzeyi kaplayan N-GKN (SA) miktarının artmasıyla daha parlak mavi emisyon gösterdiklerinden yapıların ilerleyen çalışmalar için umut vaat edebileceği yorumu yapılmıştır.



Şekil 4.60 PPy@N-GKN (SA) (1:0.03) nanokompozitinin TEM görüntüleri

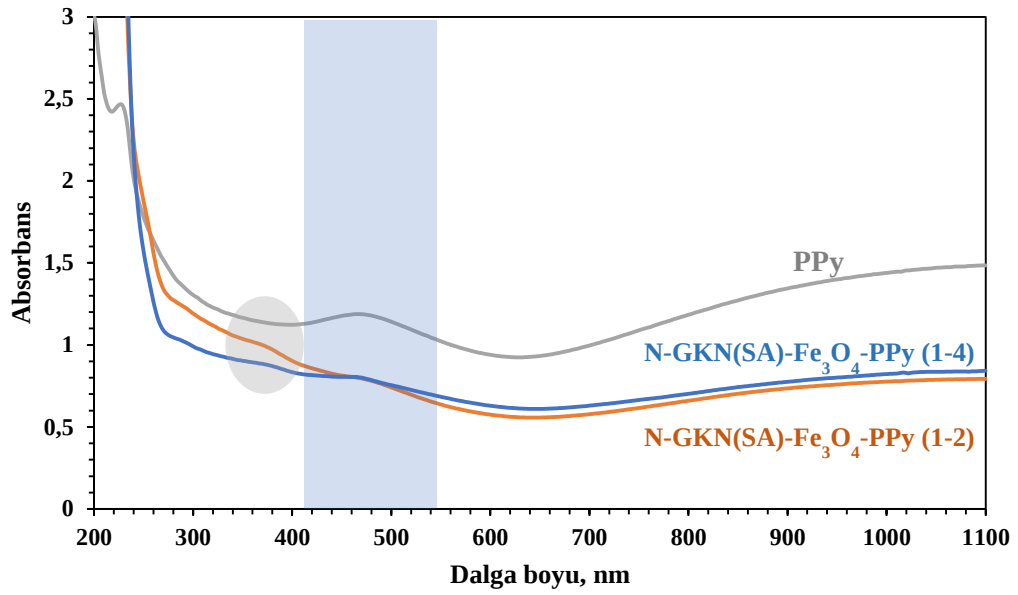


Şekil 4.61 PPy@N-GKN (SA) (1:0.0014) nanokompozitinin a-b. farklı dalga boyları (320-380 nm) ile uyarılması elde edilen PL spektrumu ve UV ışını altındaki görüntüsü, PPy@N-GKN (SA) (1:0.03) nanokompozitinin c-d. farklı dalga boyları (320-380 nm) ile uyarılması sonucunda elde edilen PL spektrumu ve UV ışını altındaki görüntüsü

4.10 N-GKN-Fe₃O₄-PPy Nanokompozitlerinin Sentezi

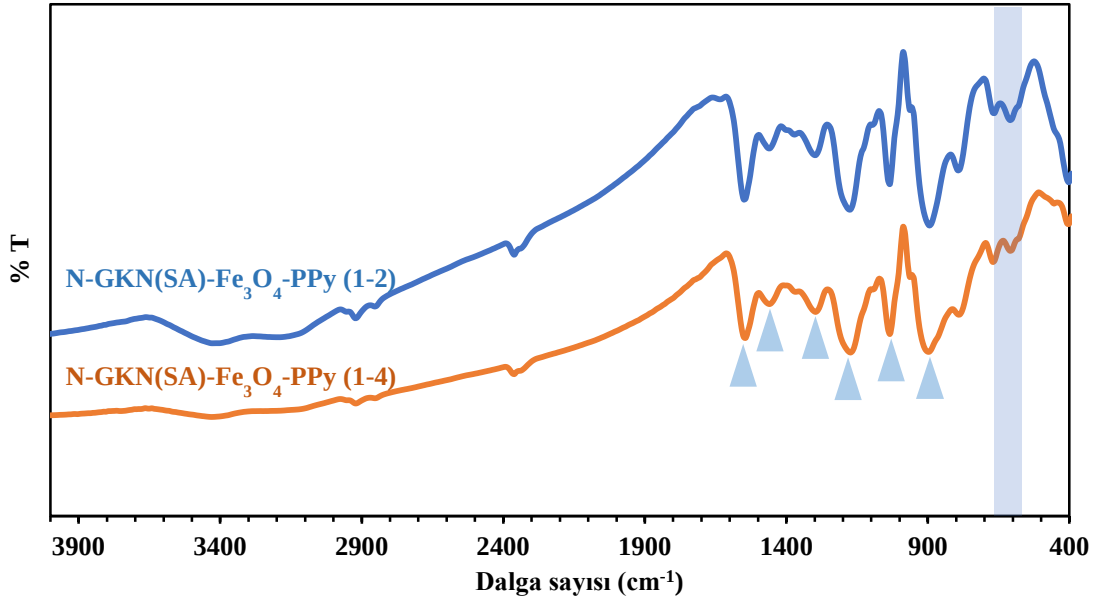
N-GKN (SA)-PPy sentezinde olduğu gibi N-GKN-Fe₃O₄-PPy üçlü kompozitinin sentezinde de polimerizasyon sırasında PVA'nın stabilizör SDBS'nin ise emüsyonlaştırıcı olarak görev aldığı Yöntem III kullanılarak N-GKN-Fe₃O₄ kompoziti PPy polimerik yapısıyla kaplanmıştır. Farklı oranlarda PPy yapısıyla kaplanmış N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-2) (mg N-GKN/ mg pirol 1:2), N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-4) (mg N-GKN/ mg pirol 1:4) nanokompozitlerine ve saf PPy yapısına ait UV-vis spektrumları şekil 4.62'de verilmiştir. N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy nanokompozitine ait UV spektrumlarında iki bileşenli N-GKN (SA)-PPy'de olduğu gibi GKN yapısına ait C=O bağının $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklı karakteristik band ile PPy polimerik yapısına ait olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve bipolaron bandlarının bir arada olduğu görülmektedir. Bu karakteristik piklerin görülmesi ise N-GKN (SA)-Fe₃O₄ yüzeyi ile PPy yapısı arasında kuvvetli bir etkileşim olduğunun bir göstergesidir.

Polimerizasyon sırasında düşük miktarda monomer kullanılarak sentezlenen N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-2) nanokompozitinde gözlenen GKN kaynaklı $n \rightarrow \pi^*$ geçişi bandı daha belirgin iken PPy kaynaklı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi bandının belirginliği daha zayıftır. Monomer miktarının artması ile N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-4) nanokompozitinde bu durumun tersine dönerek $n \rightarrow \pi^*$ geçiş bandının şiddetinin azalırken $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş bandının şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Bu durumun monomer miktarının artmasıyla N-GKN (SA)-Fe₃O₄ yüzeyinin daha fazla PPy ile etkileşmesi sonucu yüzeydeki polimerik film tabaka kalınlığının artmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.



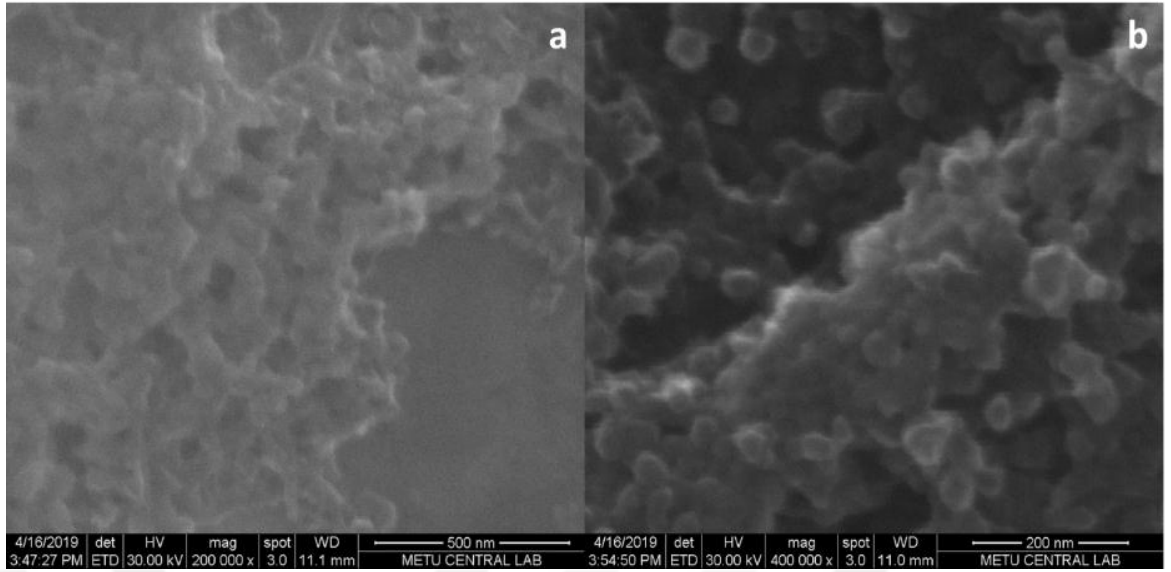
Şekil 4.62 PPy, N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-2) (mg N-GKN/ mg pirol 1:2) ve N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-4) (mg N-GKN/ mg pirol 1:4) nanokompozitlerinin UV-vis spektrumu

Monomer miktarının değiştirilerek sentezlenmiş N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy yapılarının FTIR analizi sonucunda elde edilen spektrumlar şekil 4.63’de görülmektedir. N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-2), N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-4) yapılarına ait spektrumda hem N-GKN (SA)-Fe₃O₄ hem de PPy yapısına ait karakteristik pikler net bir şekilde görüldüğünden örneklerin PPy ile başarılı bir şekilde kaplandığı sonucuna varılmıştır. Kullanılan monomer miktarı karşılaştırıldığında ise yüksek miktarlarda pirol kullanılarak sentezlenmiş örnekte (N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-4)) 3400 cm⁻¹ ve 609.53 cm⁻¹’de bulunan -OH gerilme ve Fe-O titreşimine karşılık gelen piklerin zayıfladığı görülmüştür. Pirol monomerinin artmasıyla yüzeyi kaplayan polimer miktarı artacağından bu durum beklenen bir durumdur.



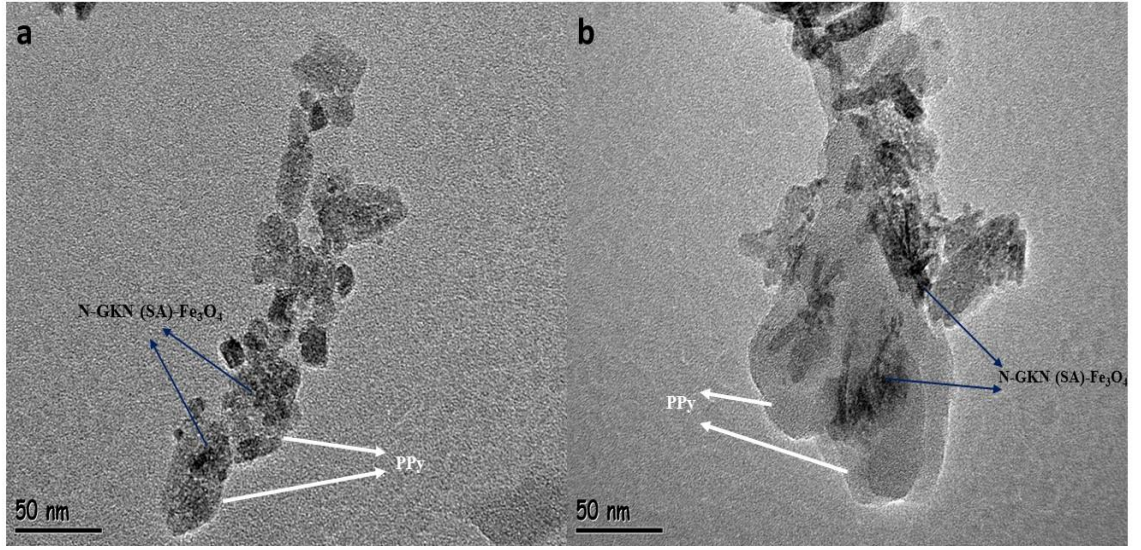
Şekil 4.63 N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-2) ve N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-4) nanokompozitlerinin FTIR spektrumu

N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-1) (mg N-GKN/ mg pirol 1:1) nanokompozitine ait SEM görüntüsünde ise ikili nanokompozitte olduğu gibi ağsı bir yapıya sahip boyutları 20-50 nm aralığında değişen tanecikler gözlenmiştir (Şekil 4.64). Pirol monomerinin polimerizasyonu sırasında N-GKN (SA)-Fe₃O₄ yapısı çok sayıda aktif merkez sağladığından N-GKN (SA)-Fe₃O₄ yüzeyinin polimer bir film ile etkin bir şekilde kaplanması sebebiyle ağsı yapının gözlemlendiği düşünülmektedir.



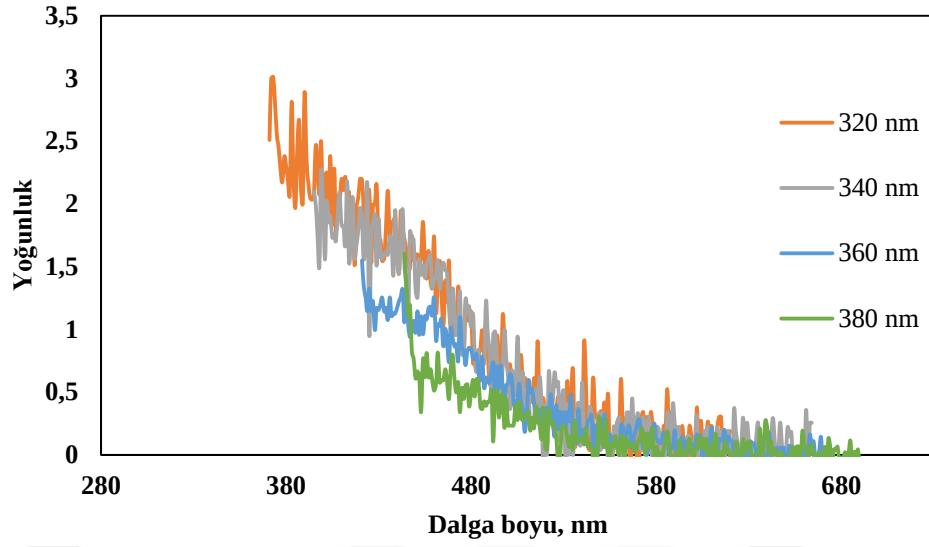
Şekil 4.64 N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-1) (mg N-GKN/ mg pirol 1:1) nanokompozitine ait SEM görüntüleri

N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-2) (mg N-GKN/ mg pirol 1:2) nanokompozitine ait HR-TEM görüntülerinde de SEM görüntüleriyle benzer olarak yapının 20-50 nm çaplı taneciklerden oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.65). Aynı zamanda tanecik yapısının çekirdek-kabuk yapısında olduğu belirlenmiştir. HR-TEM görüntüleri benzerlik gösterdiğinden taneciklerin çekirdek kısmında daha önce başarıyla sentezlendiği saptanmış N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (Şekil 4.40) yapısı bulunurken kabuk kısmında ise ince PPy polimerik filmin bulunduğu düşünülmüştür. Morfolojik ve kimyasal yapılarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu analizler üç bileşenli N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy nanokompozitinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir.



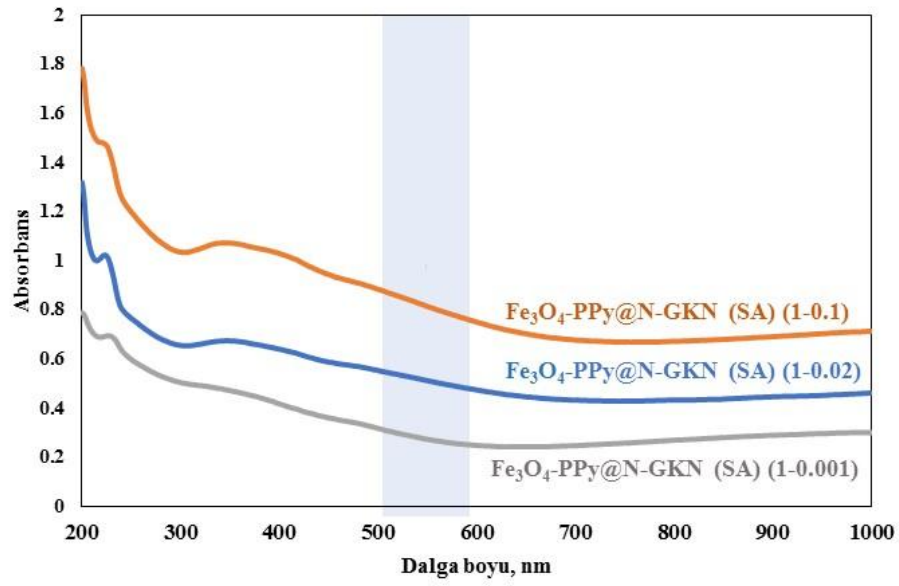
Şekil 4.65 N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-2) (N-GKN (SA)-Fe₃O₄ / mg pirol 1:2) nanokompozitinin HR-TEM görüntüleri

Diğer örneklerde olduğu gibi N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-1) nanokompozitinde fotoluminesans özellikleri incelenmiştir. 320-380 nm dalga boyları arasında uyarım sonucu ile elde edilen PL spektrumunda yapının düşük yoğunluklara sahip olmasının yanı sıra 366 nm dalga boyundaki UV ışını altındaki görüntüsünde de yapının belirgin bir emisyon sergilemediği görülmüştür (Şekil 4.66). Gözlenen bu sonuçlar doğrultusunda beklenildiği üzere **eşitlik (3.1)** kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda ise yapının kuantum verimi %0.63 olarak bulunmuştur. İkili nanokompozitte de olduğu gibi N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-1) nano yapısına ait kuantum verimi de polimer ile kaplama sonucu çok düşük bir değer sergilemiştir. Bu nedenle alternatif sentez yöntemlerine yönelinmiş ve kompozit sentezi yöntem II kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.66 N-GKN (SA)-Fe₃O₄-PPy (1-1) nanokompozitinin farklı dalga boyları (320-380 nm) ile uyarılması sonucunda elde edilen PL spektrumu

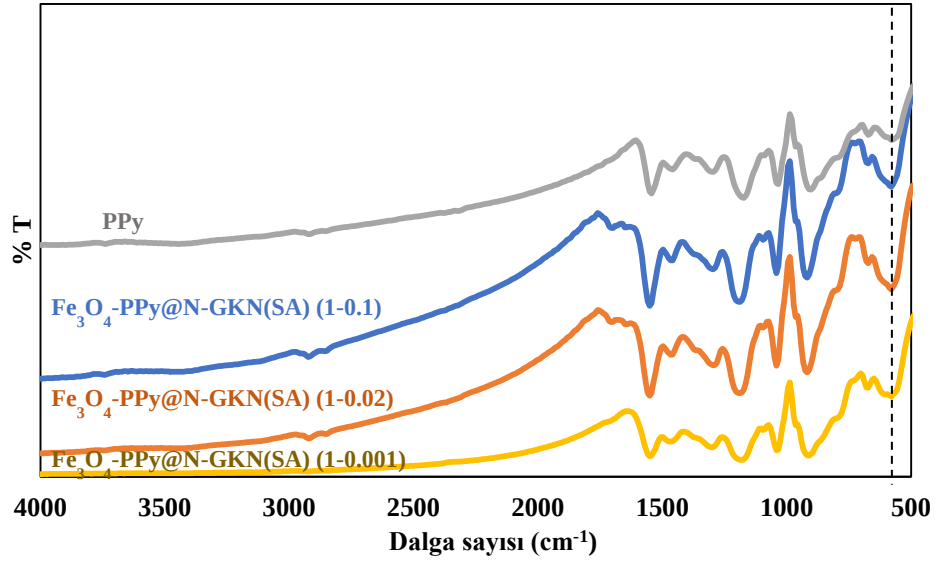
Yöntem II kullanılarak elde edilen Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) (1:0.001 w/w), Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) (1:0.02 w/w) ve Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) (1:0.1 w/w) kompozitlerinin UV-vis spektrumları şekil 4.67’de verilmiştir. Her üç kompozit yapısında da N-GKN yapısına ait 234 nm ve 334 nm, PPy ait 470 nm ve 700 nm’den daha büyük dalga boylarındaki karakteristik piklerin görülmesinin yanı sıra Fe₃O₄ yapısına ait 330-450 nm dalga boyu aralığında bulunan karakteristik pikte gözlenmiştir. Nanokompozit oluşumu sonrasında Fe₃O₄-PPy yapısı çekirdekte N-GKN (SA) yapısı kabukta olduğundan spektrum dikkatli bir şekilde incelenecek olursa kompozitteki N-GKN miktarının artması PPy ve Fe₃O₄ yapılarına ait piklerin belirginliğini zayıflatmıştır. Bu durumun Fe₃O₄-PPy yüzeyi ile N-GKN yapısının etkileşim içinde bulunmasından kaynaklandığı ve sonuç olarak Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) nanokompozitinin başarılı bir şekilde elde edildiği yorumu yapılmıştır.



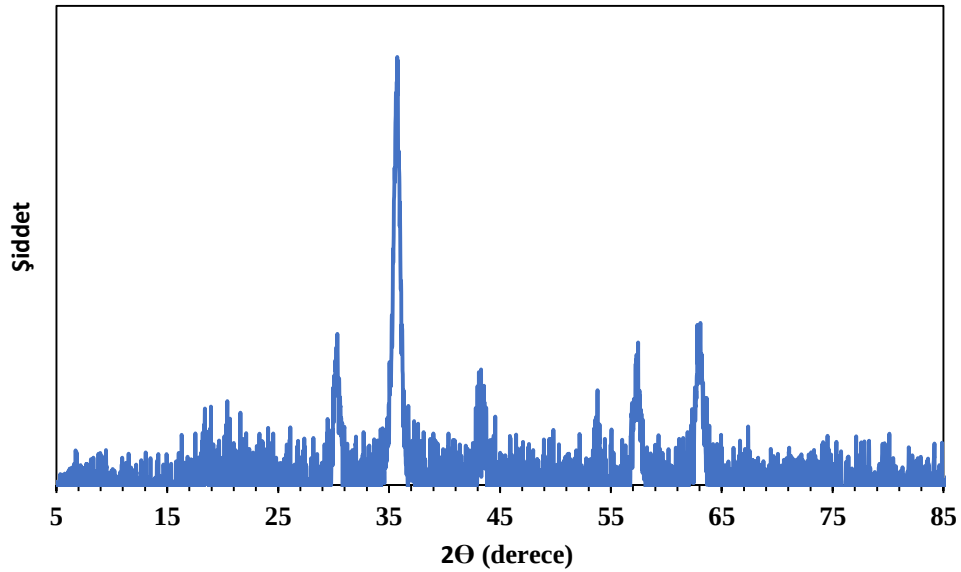
Şekil 4.67 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.001)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.02)}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.1)}$ kompozitlerinin UV-vis spektrumları

Farklı N-GKN (SA) miktarları ile sentezlenmiş $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA)}$ kompozitlerinin FTIR analizinde (Şekil 4.68) ise =C-H titreşimine, C-H deformasyon titreşimine ve C=C titreşimine karşılık gelen pikler sırasıyla 1296.21 cm^{-1} , 1041.60 cm^{-1} , 918.15 cm^{-1} 'de görülmektedir. Pirol halkasının C-C ve C-N titreşimlerinden kaynaklanan pikler ise 1550.82 cm^{-1} ve 1465.95 cm^{-1} 'de yer alırken Fe-O titreşimine karşılık gelen 578.66 cm^{-1} 'de Fe_3O_4 yapısına ait karakteristik pikte yer almaktadır. Nanokompozitlere ait spektrumda N-GKN (SA), Fe_3O_4 ve PPy yapılarına ait karakteristik pikler net bir şekilde görülebildiğinden sentezin başarılı olduğu bir kez daha kanıtlanmıştır.

Şekil 4.69'da verilen XRD kırınım deseninde $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA)}$ nanokompozitinin grafitik karbon yapılarına karşılık gelen karakteristik piklerin yanı sıra PPy ve Fe_3O_4 yapılarına ait 2θ değeri $20\text{-}75^\circ$ arasında yer alan karakteristik piklerde sahip olduğu görülmektedir.

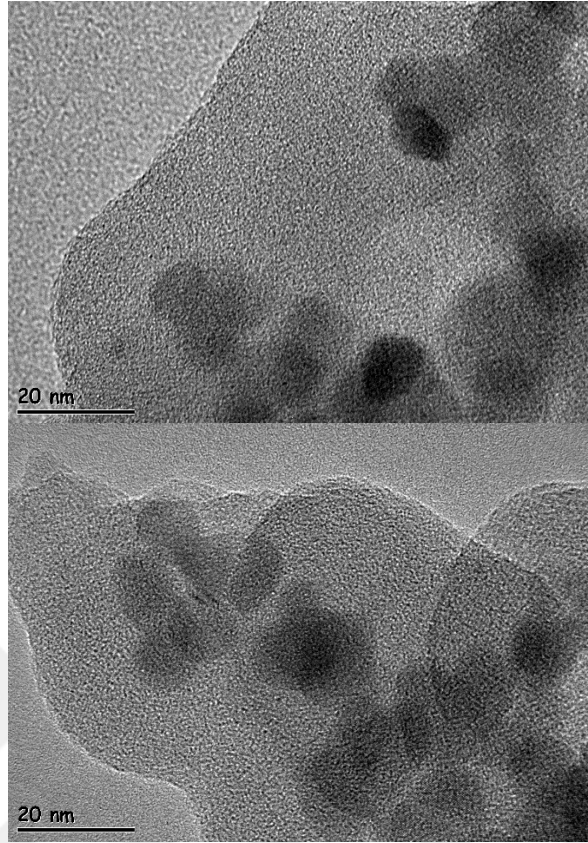


Şekil 4.68 Saf PPy, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.001)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.02)}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.1)}$ nanokompozitlerinin FTIR spektrumu



Şekil 4.69 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.1)}$ nanokompozitinin XRD kırınım deseni

Şekil 4.70’de verilen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.1)}$ nanokompozitlerine ait TEM görüntülerinde de hem gridin hemde kompozitteki yapıların karbon temelli olmasından netlik tam sağlanamasa da ortalama boyutları 4 nm olan küresel yapıya sahip N-GKN (SA) nanoyapılarının $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy}$ yapısının üzerine kapladığı sonucuna varılmış ve bu durum UV-vis ve FTIR analizleri ile desteklenmiştir.

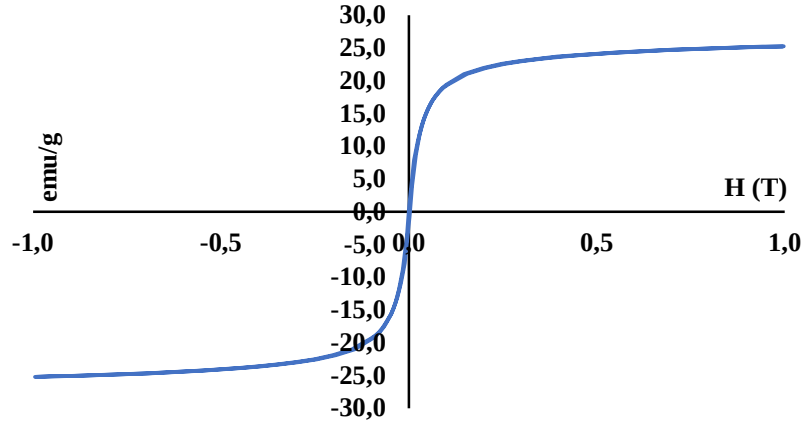


Şekil 4.70 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.1)}$ nanokompozitinin TEM görüntüleri

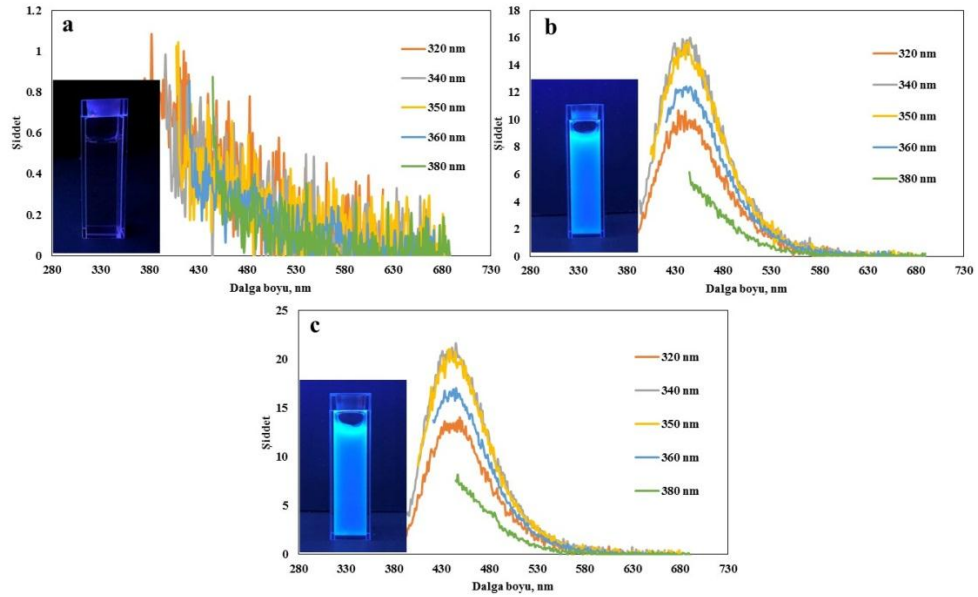
Kompozitlerde manyetizma düşmesi sıkça beklenen bir sonuç olmasına rağmen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.1)}$ nanokompozitinin VSM analiz sonucuna göre 25 emu/g gibi bir değere sahip olması hala yüksek doygunluk manyetizasyonuna sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 4.71).

Başarılı bir sentez sonucunda elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA)}$ nanokompozitinin fotoluminesans özelliklerinin belirlenebilmesi için yapılar 320-380 nm arasında değişen dalga boyları arasında uyarılmış Şekil 4.72’de görülen PL spektrumları elde edilmiştir. Açıkça görüldüğü üzere yapılara ait PL spektrumunda PPy@N-GKN (SA) yapılarında da olduğu gibi en yüksek şiddet değerinin dalga boyu uyarımla değişmediğinden yapının uyarımdan bağımsız PL sergilediği belirlenerek bu yapıların da boyutlarının ve yüzey kusurlarının homojen olmasından kaynaklandığı yorumu yapılmıştır. Kuantum verimleri ise $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.001)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.02)}$

ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) (1:0.1) nanokompozitleri için sırasıyla %0.6, %4.9 ve %6.5 olarak belirlenmiştir. UV ışını altında (366 nm) da yüzeyi kaplayan N-GKN (SA) miktarının artmasıyla daha parlak mavi emisyon gösterdiklerinden yapıların potansiyel biyogörüntüleme çalışmaları için umut vaat edebileceği yorumu yapılmıştır.



Şekil 4.71 Sentezlenmiş $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) (1:0.1) nanokompozitinin VSM analiz sonucu



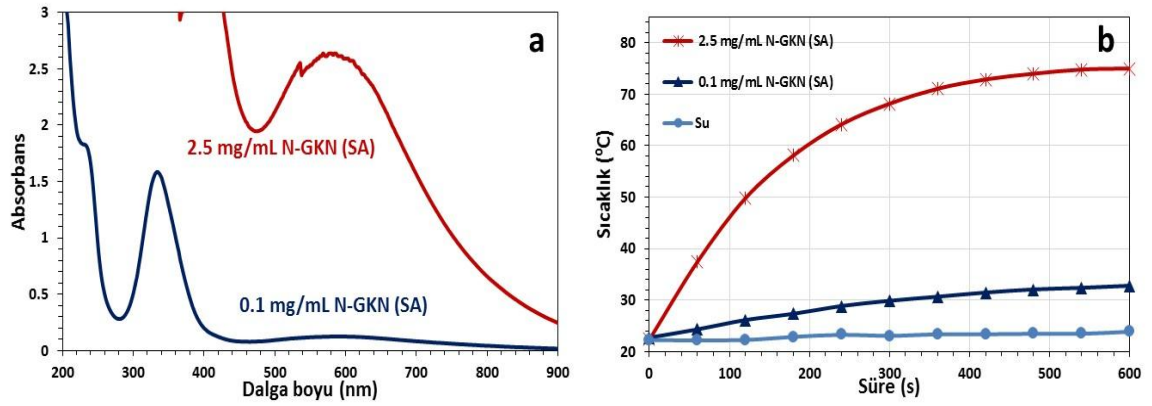
Şekil 4.72 a. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) (1:0.001 w/w) nanokompozitinin farklı dalga boyları (320-380 nm) ile uyarılması sonucunda elde edilen PL spektrumu ve UV ışını altındaki görüntüsü, b. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) (1:0.02 w/w) nanokompozitinin farklı dalga boyları (320-380 nm) ile uyarılması sonucunda elde edilen PL spektrumu ve UV ışını altındaki görüntüsü, c. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) (1:0.1 w/w) nanokompozitinin farklı dalga boyları (320-380 nm) ile uyarılması sonucunda elde edilen PL spektrumu ve UV ışını altındaki görüntüsü

4.11 N-GKN Temelli Nanoyapıların Fototermal Özellikleri

Azotun atomik boyutu ve 5 değerlik elektronu sayesinde karbon atomlarıyla güçlü valans bağı oluşturabilmesi nedeniyle N katkısı, karbon malzemelerinin elektronik ve kimyasal özelliklerini düzenlemede kritik bir rol oynamaktadır. Grafen yüzeyinde bulunan oksijenli grupların N-katkılanmasından sonra azalarak yüzeyin daha kusurlu hale gelmesine neden olurken katkılanan pirolük N, grafitik N, ve -OH sayesinde NIR bölgesinde güçlü absorpsiyon sergilemesini sağlamaktadır (Geng vd. 2011, Geng vd. 2018).

Tez çalışmasında ilk olarak iki farklı derişime sahip N-GKN (SA) örneklerinin fototermal etkinlikleri incelenmiştir. Şekil 4.73-a'da UV-vis spektrumları verilmiş 0.1 mg/mL ve 2.5 mg/mL derişime sahip N-GKN (SA) örneklerinin lazer uygulanan NIR dalgaboyunda (808 nm) absorpsiyon değerlerinin sırasıyla 0.038 ve 0.615 olduğu belirlenmiştir. 808 nm dalga boyunda lazer ile 2.5 W/cm² güç yoğunluğunda ışınlanan 0.1 mg/mL ve 2.5 mg/mL derişimlerdeki N-GKN (SA) örneklerinin zamana bağlı sıcaklık değışim profilleri ise Şekil 4.73-b'de verilmiştir. 10 dk ışıma sonunda 0.1 mg/mL ve 2.5 mg/mL derişime sahip örneklerin maksimum sıcaklık artışı değerlerinin (ΔT_{max}) sırasıyla 10 °C ve 52.5 °C olduğu saptanmıştır.

Literatürde N-GKN'nin fototermal etkinliğine yönelik çalışmalar son derece sınırlı olmasına karşın, tez çalışması kapsamında elde edilen bulguları doğrular niteliktedir (Çizelge 4.7). Xuan vd. 2018 karbon kaynağı olarak sitrik asitin ve azot kaynağı olarak ürenin kullanıldığı hidrotermal yöntem ile N-GKN sentezlemişler ve fototermal terapi, hücre kültürü ve biyogörüntüleme uygulamalarındaki performansını incelemişlerdir. Hazırlanan N-GKN sulu çözeltinin (2.4 mg/mL) 1.16 W/cm² güç yoğunluğundaki lazer ışımasında 5 dk sonunda sıcaklığı 56.5 °C'e ulaştığını ve fototermal dönüşüm verimi değerinin %62.53 olduğunu belirlemişlerdir. Literatürdeki diğer çalışmalar da göz önüne alındığında bu çalışmada sentezlenen N-GKN (SA) yapılarının sıcaklık artışının antikanser tedaviler için yeterli ve sürekli yayınlardaki eşdeğerleri ile de uyumlu olarak fototermal uygulama konusunda önemli potansiyele sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

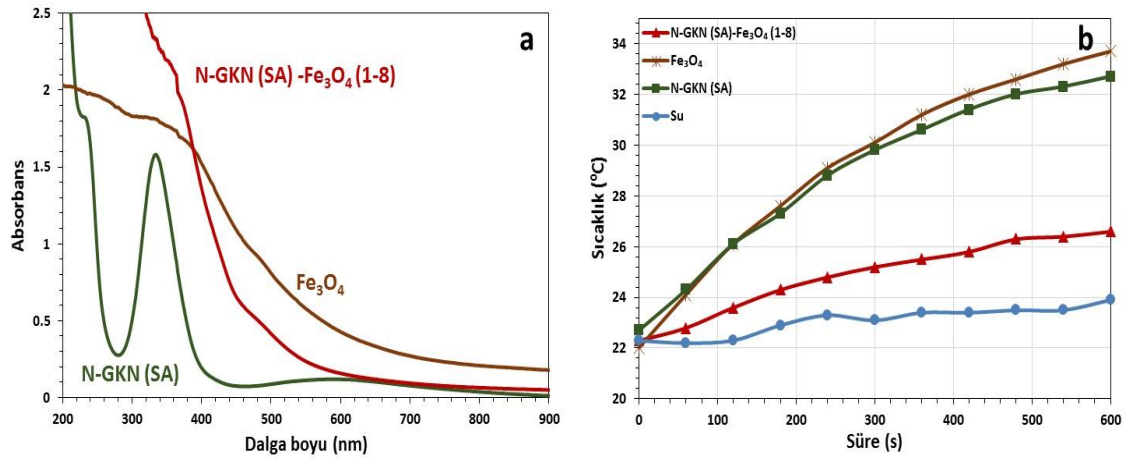


Şekil 4.73 0.1 mg/mL ve 2.5 mg/mL derişime sahip N-GKN (SA) sulu çözeltilerinin a. UV-vis spektrumları ve b. 2.5 W/cm² güç yoğunluğunda 10 dk lazer ışıması sonucunda elde edilen sıcaklık değışim profilleri

Çizelge 4.7 Literatürde N-GKN nanoyapılarını temel alan fototermal terapi çalışmaları

	Çalışma	Fototermal Ajan	Derişim (mg/mL)	Güç (W/cm ²)	Süre (dk)	dT _{max} (°C)	T _{max} (°C)
1	Xuan vd. 2018	N-GQDs	2.4	1.16	5	-	56.5
2	Guo vd. 2017	N-GQDs	1	1.0	10	1.5	-
3	Tayyebi vd. 2017	Sub-GQDs	-	12.7	7.5	-	45
4	Bu Çalışmada	N-GKN	2.5	2.5	5	45.7	68.1
5	Bu Çalışmada	N-GKN	2.5	2.5	10	52.5	74.9

N-GKN (SA), Fe₃O₄ ve alkali ortamda N-GKN (SA) taneciklerinin yüzeylerinde FeCl₂.4H₂O ve FeCl₃.6H₂O tuzlarının birlikte çöktürülmesi sonucu elde edilmiş N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (1-8) nanokompozitinin fototermal etkinlikleri incelenmiştir. UV-vis spektrumları şekil 4.74-a'da verilen 0.1 mg/mL derişime sahip Fe₃O₄, N-GKN ve N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (1-8) örneklerinin NIR dalga boyunda (808 nm) absorbands değerlerinin sırasıyla 0.207, 0.037 ve 0.066 olduğu belirlenmiştir. 2.5 W/cm² güç yoğunluğunda ışınlama sonucunda N-GKN (SA) nanoyapısı ve Fe₃O₄ nanotanecikleri için ΔT_{max} değeri sırasıyla 10 ve 11.7 °C iken N-GKN-Fe₃O₄ (1-8) nanokompoziti için 5 dk sonunda 1.9 °C, 10 dk sonunda ise 4.3 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 4.74-b).



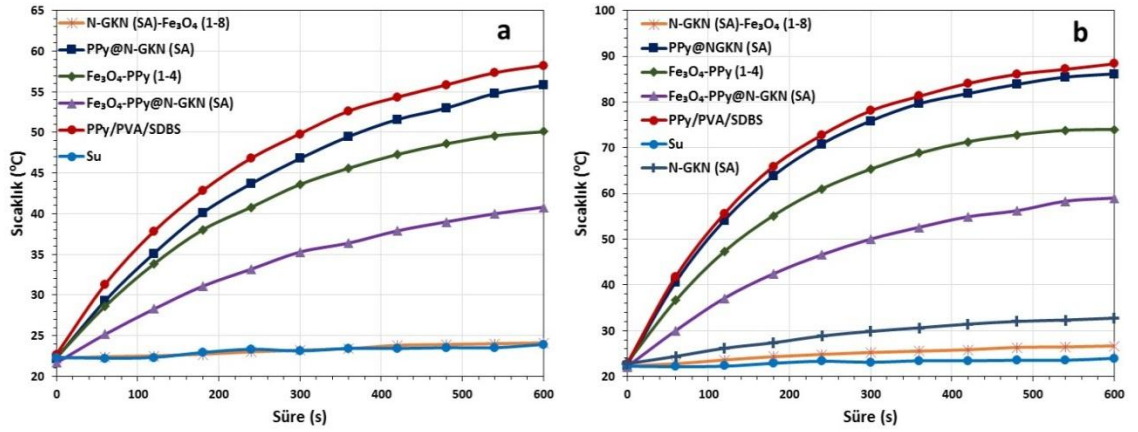
Şekil 4.74 0.1 mg/mL derişimdeki N-GKN (SA), Fe₃O₄ ve N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (1:8) sulu çözeltilerinin a. UV-vis spektrumları ve b. 2.5 W/cm² güç yoğunluğundaki lazer ışımada 10 dk tutulan sulu çözeltilerinin sıcaklık değışim profilleri

Sentezlenen saf PPy, N-GKN (SA), N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (1-8), Fe₃O₄-PPy (1-4), PPy@N-GKN (SA) ve Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) nanokompozitlerinin fototermal etkinlikleri incelenmiştir. Şekil 4.75’de sırasıyla 1.5 W/cm² (Şekil 4.75-a) ve 2.5 W/cm² (Şekil 4.75-b) güç yoğunluklarında 808 nm dalga boyundaki lazer ışmasıyla etkileştirilmiş 0.1 mg/mL derişime sahip PPy/PVA/SDBS, Fe₃O₄-PPy (1-4), N-GKN (SA)-Fe₃O₄ (1-8), PPy@N-GKN (SA) ve Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) örneklerinin zamana bağılı sıcaklık değışim profilleri verilmiştir. PPy/PVA/SDBS nanokürelerini içeren sulu çözeltinin 1.5 W/cm² güç yoğunluğunda 5 dk sonunda 49.8 °C, 10 dk sonunda ise 58.2 °C ve 2.5 W/cm² güç yoğunluğunda 5 dk sonunda 78.1 °C, 10 dk sonunda ise 88.4 °C sıcaklığa ulaştığı belirlenmiştir. Beklenildiği şekilde uygulanan güç yoğunluğunun artmasıyla ulaşılan maksimum sıcaklık değeri artış göstermiş ve bu değerin çizelge 4.8’de özetlenen literatür çalışmalarıyla karşılaştırıldığında PPy polimerik yapısının fototermal performansının son derece yüksek olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.8 Litertürde PPy nanotanecikleri ve modifiye PPy nanoyapılarını temel alan fototermal terapi çalışmaları

	Çalışma	Fototermal Ajan	Derişim (mg/mL)	Güç (W/cm ²)	Süre (dk)	dT _{max} (°C)
1	Wang vd. 2013	Fe ₃ O ₄ @PPy-PEG	0.5	0.75	5.5	22
2	Zhang vd. 2014	Fe ₃ O ₄ -PPy	-	4	20	62.5
3	Tian vd. 2014	PPy@Fe ₃ O ₄ nanotanecikleri	0.16	0.25	5	33.5
4	Bu çalışma	Fe₃O₄@PPy	0.1	1.5	10	27.8
5	Bu çalışma	Fe₃O₄@PPy	0.1	2.5	10	51.1

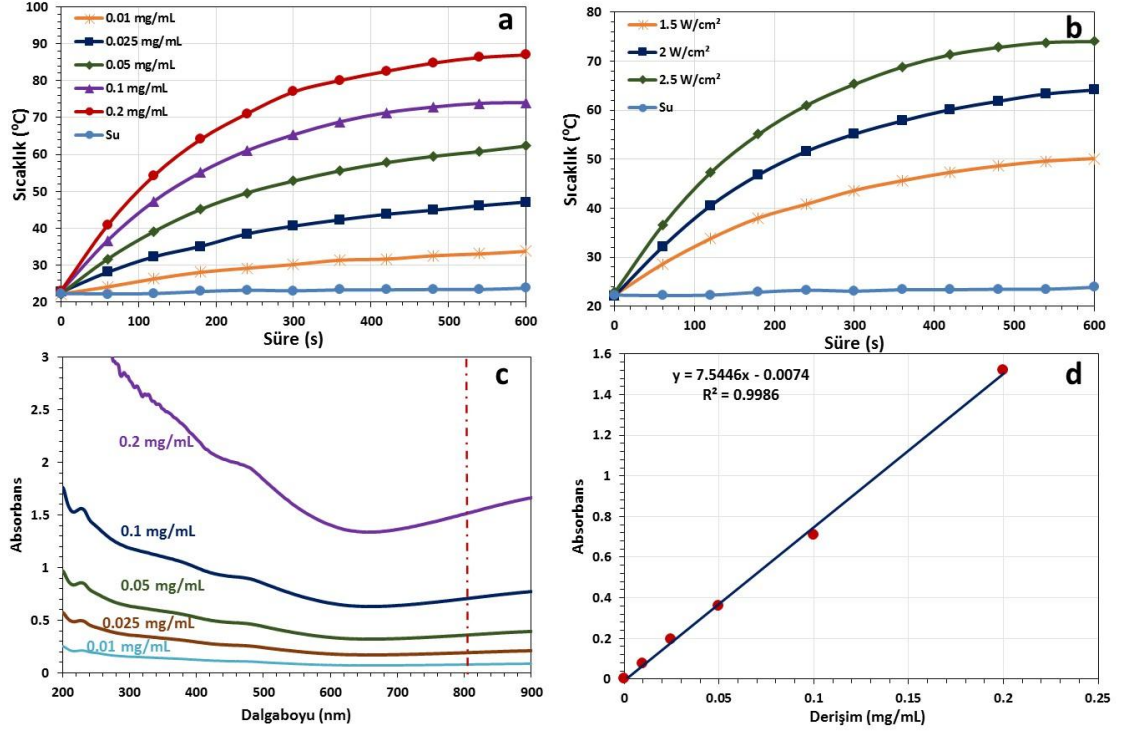
N-GKN (SA) yapısının yüksek fototermal performans gösteren PPy ile kompozitlerinin hazırlanması sonucunda elde edilen Fe₃O₄-PPy (1-4), PPy@N-GKN (SA) ve Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) (1-0.1) nanoyapılarının 0.1 mg/mL derişimdeki çözeltilerinin başlangıçta sıcaklıkları yaklaşık 22 °C iken 1.5 W/cm² güç yoğunluğunda 10 dk ışınlama sonrasında sırasıyla 50.1 °C, 55.8 °C ve 40.8 °C'ye ulaşmıştır. Aynı çözeltilerin sıcaklıkları daha yüksek güç yoğunluğu olan 2.5 W/cm²'de 10 dk süren ışınlama sonrasında sırasıyla 74.0 °C, 86.1 °C ve 59 °C'ye ulaşmıştır (Çizelge 4.9). PPy@N-GKN (SA) nanokompozitinin fototermal performansı saf PPy yapısıyla karşılaştırıldığında 10 dk ışınlama sonucunda ulaştıkları sıcaklık değerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. Çekirdek-kabuk yapısına sahip ikili kompozitin saf PPy'ye göre daha düşük sıcaklıklara ısınması ise PPy yüzeyinin N-GKN yapısı tarafından başarıyla kaplandığının bir göstergesi olarak yorumlanmıştır. Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) nanokompozitinin ulaştığı sıcaklığın ikili kompozitin sıcaklık değerinden daha düşük olma nedeni olarak ise N-GKN yapısı ile kaplanmasının yanı sıra Fe₃O₄ ile etkileşen PPy'nin az da olsa fototermal etkinliğini kaybetmesi olarak düşünülmüştür.



Şekil 4.75 a. 1.5 W/cm², b. 2.5 W/cm² güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ışınlanan 0.1 mg/mL derişimdeki PPy/PVA/SDBS, Fe₃O₄-PPy (1-4), PPy@N-GKN (SA) ve Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) nanokompozit örneklerinin zamana bağı sıcaklık değışim profilleri

Yüksek süperparamanyetik özellik gösteren ve çekirdek-kabuk yapısına sahip Fe₃O₄-PPy (1-4) (mg Fe₃O₄: mg pirol 1:4) nanokompozitinin farklı derişimlerde ve güç yoğunluklarındaki NIR dalgaboyundaki lazer ile etkileşimi sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.76'da verilmiştir. Fe₃O₄-PPy nanokompozit derişiminin artmasıyla 10 dk süre ışınlanma ile elde edilen son sıcaklık değıerinin arttığı belirlenmiştir. 2.5 W/cm² güç yoğunluğunda Fe₃O₄-PPy içeren çözeltilerin sıcaklığının 0.01 mg/mL, 0.025 mg/mL, 0.05 mg/mL, 0.1 mg/mL ve 0.2 mg/mL derişimlerinde 10 dk lazer ışınlanmasında sırasıyla 33.8 °C, 47.1 °C, 62.3 °C, 74.0 °C ve 87.0 °C olduğu saptanmıştır (Şekil 4.76-a). Lazer güç yoğunluğunu 1.5 W/cm², 2.0 W/cm² ve 2.5 W/cm²'a yükseltilmesi ile 0.1 mg/mL derişimlerdeki çözelti sıcaklık değıerleri sırasıyla 50.1 °C, 64.1 °C ve 74.0 °C'e ulaşmıştır (Şekil 4.76-b). Çözeltilerdeki ΔT_{max} değıeri 0.1 mg/mL derişimdeki çözeltiler için 1.5 W/cm² güç yoğunluğunda 27.8 °C, 2.0 W/cm² güç yoğunluğunda 42.0 °C ve 2.5 W/cm² güç yoğunluğunda ise 51.1 °C olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.9). Fe₃O₄-PPy çözeltilerinin yüksek ΔT_{max} değıerleri sergilemesi çekirdek-kabuk yapısına sahip Fe₃O₄-PPy nanokompozitinin yüksek fototermal performansa sahip olduğunun kanıtıdır. Şekil 4.76-c'de ise farklı derişimlerdeki Fe₃O₄-PPy çözeltilerinin sentezlendikten bir ay sonraki UV-vis spektrumu verilmiştir. Örneklerin sıcaklık artışı ile uyumlu olarak nanokompozit derişiminin artması ile NIR dalga boyundaki absorbansının da artış gösterdiği belirlenmiştir. 808 nm dalga boyunda çözelti derişimi ile absorbanstaki bu artış lineer

bir ilişki ortaya koymuştur ($R^2=0.998$) (Şekil 4.76-d). Bu durum Fe_3O_4 -PPy nanokompozitinin sulu çözeltisinin yüksek kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir (Feng vd. 2015).

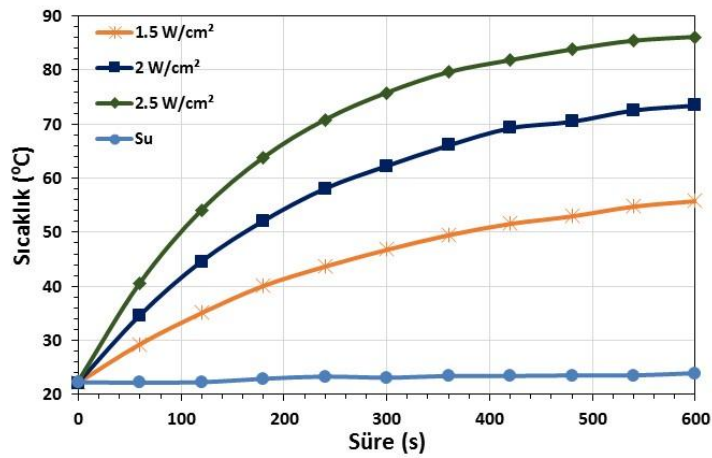


Şekil 4.76 a. 2.5 W/cm² güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ışınlanan farklı derişimlerdeki (0.025 - 0.2 mg/mL) Fe_3O_4 -PPy (1-4) nanokompozit örneklerinin zamana bağlı sıcaklık değişim profilleri, b. farklı güç yoğunluklarında (1.5 – 2.5 W/cm²) 808 nm dalgaboyunda lazer ile ışınlanan 0.1 mg/mL Fe_3O_4 -PPy (1-4) nanokompozit örneklerinin zamana bağlı sıcaklık değişim profilleri, c. farklı derişimlerdeki (0.01 - 0.2 mg/mL) Fe_3O_4 -PPy (1-4) nanokompozit sulu çözeltilerinin UV-vis spektrumu, d. farklı derişimlerdeki (0.01 - 0.2 mg/mL) Fe_3O_4 -PPy (1-4) nanokompozit sulu çözeltilerinin 808 nm dalga boyundaki derişim-absorbans ilişkisi

Çizelge 4.9 Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ örneğine ait fototermal performans verileri

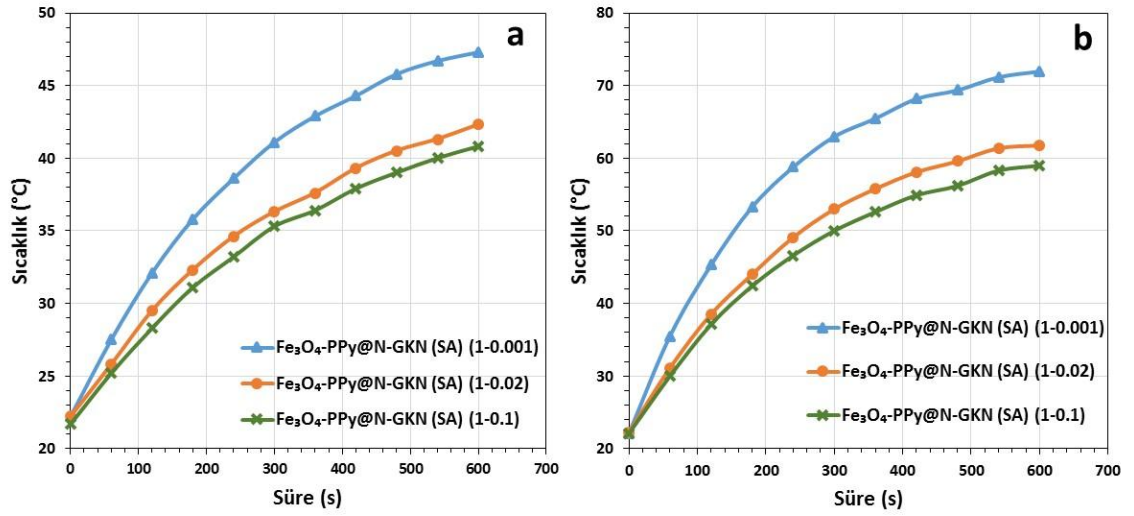
Fototermal Ajan	Derişim (mg/mL)	Güç (W/cm^2)	ΔT_{max} ($^{\circ}\text{C}$) (5dk)	ΔT_{max} ($^{\circ}\text{C}$) (10dk)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ (1-4)	0.10	1.5	6.5	27.8	50.1
	0.10	2.0	9.0	42.0	64.1
	0.010	2.5	3.6	11.6	33.8
	0.025		6.5	24.4	47.1
	0.05		9.5	40.1	62.3
	0.10		8.7	51.1	74.0
	0.20		10.0	64.0	87.0

Çekirdek-kabuk yapısına sahip $\text{PPy}@\text{N-GKN}$ (SA) (1:0.03) nanokompozitinin 0.1 mg/mL’lik çözeltisi farklı güç yoğunluklarındaki NIR dalga boyundaki lazer ile etkileşiminin fototermal performans üzerine etkisi şekil 4.77’de verilmiştir. 0.1 mg/mL derişimli çözelti sıcaklığı lazer güç yoğunluğunun $1.5 \text{ W}/\text{cm}^2$, $2.0 \text{ W}/\text{cm}^2$ ve $2.5 \text{ W}/\text{cm}^2$ ’a yükseltilmesi ile sırasıyla 55.8°C , 73.5°C ve 86.1°C ’e ulaşmıştır. Maksimum sıcaklık artışı değerleri (ΔT_{max}) 0.1 mg/mL derişimdeki çözeltiler için $1.5 \text{ W}/\text{cm}^2$ güç yoğunluğunda 33.6°C , $2.0 \text{ W}/\text{cm}^2$ güç yoğunluğunda 51.4°C ve $2.5 \text{ W}/\text{cm}^2$ güç yoğunluğunda ise 63.7°C olarak belirlenmiştir. Her üç güç yoğunluğu değerlerinde de $\text{PPy}@\text{N-GKN}$ (SA) çözeltilerinin çok yüksek ΔT_{max} değerlerine sahip olması nanokompozitin yüksek fototermal performansa sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.77 Farklı güç yoğunluklarında ($1.5 - 2.5 \text{ W}/\text{cm}^2$) 808 nm dalga boyunda lazer ile ışınlanan 0.1 mg/mL $\text{PPy}@\text{N-GKN}$ (SA) (1:0.03) örneklerinin zamana bağlı sıcaklık değişim profilleri

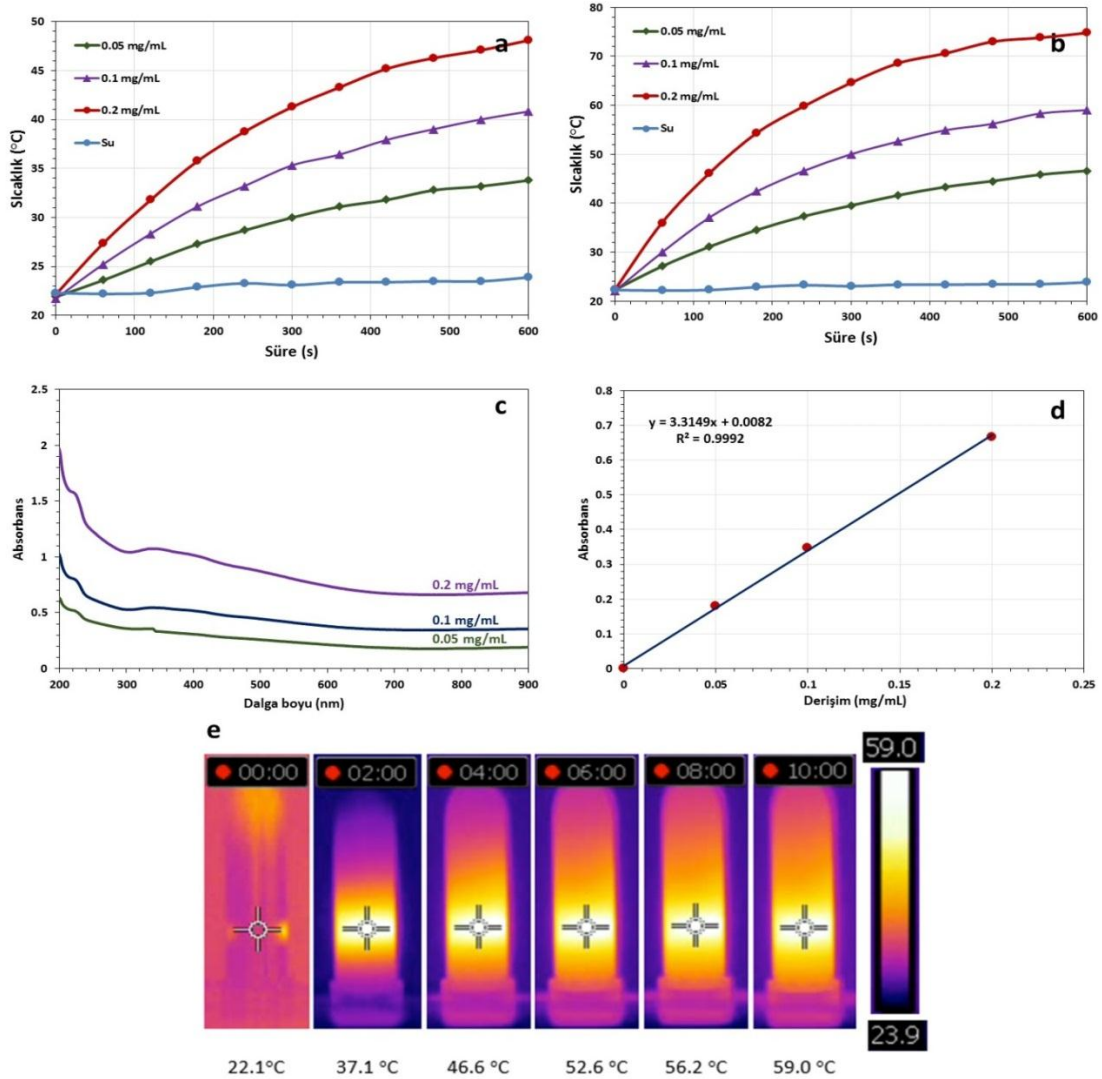
Fototermal özelliklerinin araştırılması sırasında $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) üç bileşenli nanokompozitlerindeki N-GKN (SA) kaplama oranının etkisi de incelenmiştir. Şekil 4.78’de 1.5 W/cm^2 ve 2.5 W/cm^2 güç yoğunluğundaki 808 nm dalga boyundaki lazer ışınması ile etkileştirilmiş 0.1 mg/mL derişimli $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) (1-0.001 w/w), $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) (1-0.0.02 w/w) ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) (1-0.1 w/w) nanokompozitlerinin sıcaklık profilleri verilmiştir. 1.5 W/cm^2 güç yoğunluğunda 10 dk ışıma sonrasında kaplama oranının artmasıyla ΔT_{max} değerinin 47.3°C , 42.3°C ve 40.8°C olarak değıştiğı belirlenmiştir. Lazer güç yoğunluğunun 2.5 W/cm^2 ’e yükseltilmesi ile $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) (1-0.001), $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) (1-0.0.02) ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) (1-0.1) çözeltilerinin ΔT_{max} değerlerinin sırası ile 72.0°C , 61.8°C ve 59°C olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.10). Beklenildiğı üzere güç yoğunluğunun artmasıyla nanokompozitlerin ulaştıkları sıcaklık değerleri artış göstermiştir. Bunun yanı sıra daha düşük oranlarda N-GKN (SA) ile kaplanmış $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) kompozitlerinin fototermal performanslarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Fototermal–kemoterapi temelli teranostik uygulamalarda örneklerin fototermal özellikleri ile birlikte görüntüleme özellikleri de önem taşımaktadır. Kuantum veriminin %6.5 olduğu belirtilen, kaplama oranı 1-0.1 olan $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) nanokompozitinin ulaştığı sıcaklık değerinin diğer üçlü kompozitlerin ulaştığı sıcaklık değerinden düşük olmasına rağmen kanser hücreleri 42°C sıcaklıkta 15-60 dk ya da 50°C üzerindeki sıcaklıklarda 4-6 dk tutulduğunda canlılıklarını kaybettiğinden hazırlanmış olan fototermal terapi ajanlarının kanserli hücreleri etkin bir şekilde yok edeceği düşünülmektedir (Ke vd. 2015). Bu nedenle tez çalışması kapsamında sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) (1-0.1) nanokompozitlerinin manyetik ve floresans özellikleri yanında yüksek fototermal performansları nedeni ile fototermal-kemoterapi uygulamaları için etkin bir terapi ajanı olabileceğı sonucuna varılmış ve çalışmalar bu nanokompozit üzerinden gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.78 a. 1.5 W/cm^2 ve b. 2.5 W/cm^2 güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ısıtılan 0.1 mg/mL derişimdeki farklı kaplama oranlarına sahip $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA)}$ nanokompozit örneklerinin zamana bağlı sıcaklık değişim profilleri

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.1)}$ nanokompozitinin derişimlerdeki sulu dispersiyonlarının ($0.05 - 0.2 \text{ mg/mL}$) 1.5 W/cm^2 (Şekil 4.79-a) ve 2.5 W/cm^2 (Şekil 4.79-b) güç yoğunluğu değerlerinde 808 nm dalgaboyundaki NIR lazer ışınlamalarından elde edilen sıcaklık profilleri Şekil 4.79'da verilmiştir. 1.5 W/cm^2 güç yoğunluğunda 0.05 mg/mL , 0.1 mg/mL ve 0.2 mg/mL derişimlerinde $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA)}$ nanokompozitinin sulu çözeltilerinin sıcaklığının 10 dk lazer ısıtılmasından sonra sırasıyla $33.8 \text{ }^\circ\text{C}$, $40.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $48.1 \text{ }^\circ\text{C}$ olduğu saptanmıştır (Şekil 4.79-a). 0.05 mg/mL , 0.1 mg/mL ve 0.2 mg/mL derişimlerdeki bu çözeltilerin 2.5 W/cm^2 güç yoğunluğunda 10 dk süren lazer ışınlaması sonucunda sıcaklıklarının ise sırasıyla $46.6 \text{ }^\circ\text{C}$, $59.0 \text{ }^\circ\text{C}$, $74.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaşmıştır. Çözeltilerdeki 10 dk ışıma sonunda ΔT_{max} değerlerinin 0.1 mg/mL derişiminde 1.5 W/cm^2 ve 2.5 W/cm^2 güç yoğunluğu değerlerinde sırasıyla $19.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $36.9 \text{ }^\circ\text{C}$ olduğu saptanmıştır. Şekil 4.79-c'de farklı derişimlerdeki $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.1)}$ nanokompozitinin sulu çözeltilerinin UV-vis spektrumu verilmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy}$ örneğinde olduğu gibi nanokompozit derişiminin artması ve karışımlardaki sıcaklık artışı ilişkisi ile uyumlu olarak, NIR dalga boyundaki absorbanstaki artış gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy}$ nanokompozitine benzer şekilde 808 nm dalga boyunda çözelti derişimi ile absorbanstaki bu artış lineer bir ilişki ortaya koymuştur ($R^2=0.9992$) (Şekil 4.79-d). Şekil 4.79-e'de de 2.5 W/cm^2 güç yoğunluğunda

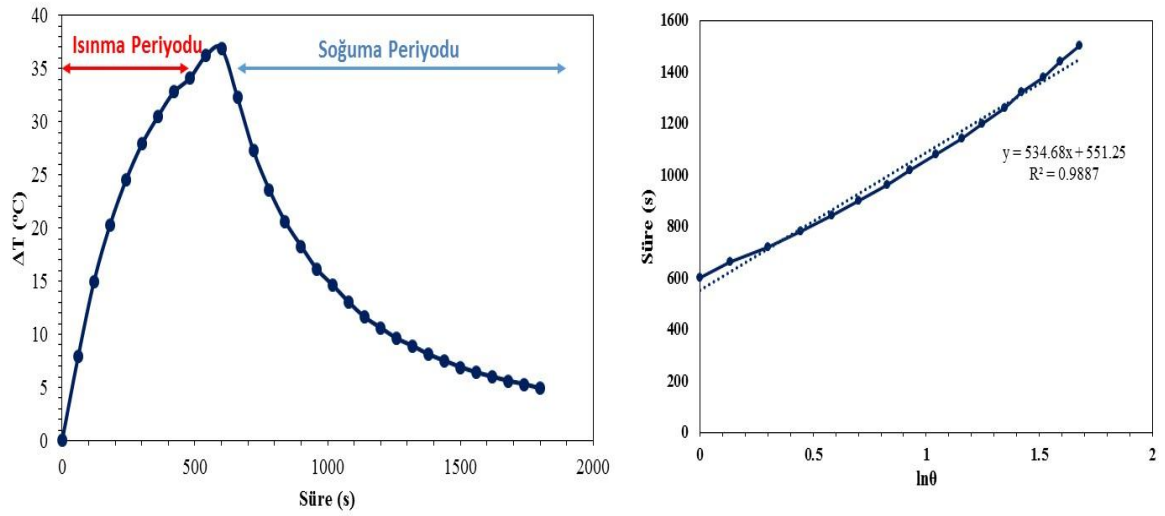
808 nm dalga boyunda lazer ile ışınlanan 0.1 mg/mL derişimindeki $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) (1:0.1) nanoyapısının sulu dispersiyonunun farklı sürelerdeki termal kamera görüntüleri verilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda bu nanokompozitin de fototermal-kemoterapi uygulaması için son derece yüksek potansiyele sahip bir terapi ajanı olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4.79 a. 1.5 W/cm^2 , b. 2.5 W/cm^2 güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ışınlanan farklı derişimlerdeki $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) (1:0.1) örneklerinin zamana bağlı sıcaklık değişim profilleri, c) farklı derişimlerdeki (0.05 - 0.2 mg/mL) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) nanokompozit sulu çözeltilerinin UV-vis spektrumu, d. farklı derişimlerdeki (0.05 - 0.2 mg/mL) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) sulu çözeltilerinin 808 nm dalga boyundaki derişim-absorbans ilişkisi, e. 2.5 W/cm^2 güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ışınlanan 0.1 mg/mL derişimdeki $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) (1-0.2) nanokompozit sulu dispersiyonunun farklı sürelerdeki termal kamera görüntüleri

Fototermal terapi uygulamasında kullanılma potansiyeli olan örneklerin performanslarının değerlendirilmesinde fototermal dönüşüm veriminin (η) belirlenmesi önem taşımaktadır. η değerinin hesaplanmasında lazer ışınlaması sonucu ısıtılmış olan örneğin soğuma periyodundan elde edilen zaman-sıcaklık verilerinden yararlanılarak zamana bağlı olarak $t(-\ln\theta)$ grafiği çizilmiştir. $t(-\ln\theta)$ grafiğinin eğimi bir başka deyişle zaman sabiti (τ) **eşitlik (3.4)**'te yerine yazılarak hA değeri hesaplanmış, hA 'nın yerine yazılması ile de η değerleri belirlenmiştir (Feng vd. 2015).

Şekil 4.80'de 2.5 W/cm^2 güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ısıtılan 0.1 mg/mL derişimdeki $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) nanokompozitin sulu çözeltisine ait ısınma ve soğuma periyodu ile $t(-\ln\theta)$ grafiği verilmiştir. τ değeri 534.68 s^{-1} olarak hesaplanmış ve **eşitlik (3.2)** kullanılarak nanokompozitin bu çalışma koşulunda η değerinin %33.5 olduğu belirlenmiştir.



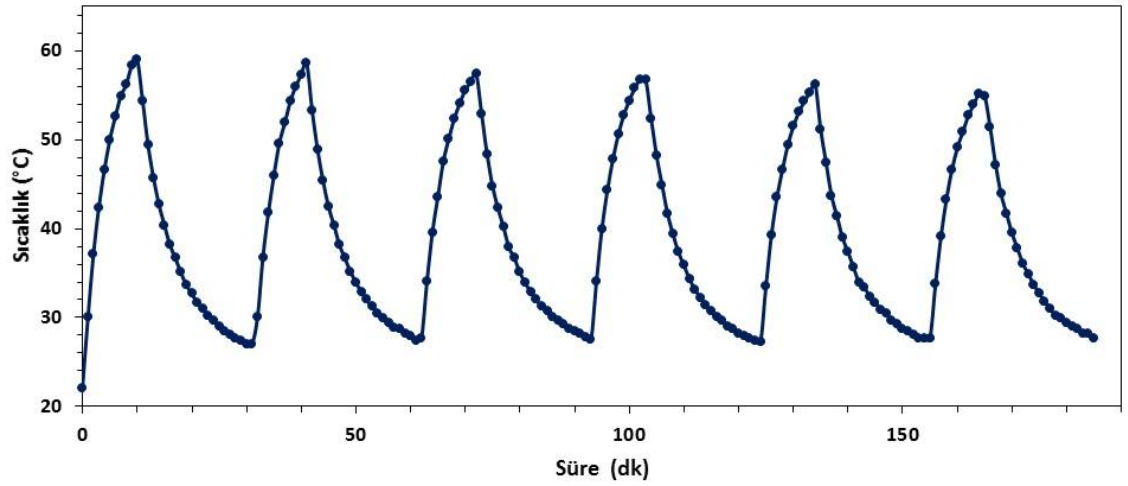
Şekil 4.80 a. 2.5 W/cm^2 güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ısıtılan 0.1 mg/mL derişimdeki $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) nanokompozitin sulu çözeltisine ait ısınma ve soğuma periyodu (600 s süren ışınlamanın ardından lazer kapatılmıştır), b. $t(-\ln\theta)$ grafiği

Çizelge 4.10’da tez çalışması kapsamında hazırlanmış olan nanomalzemelerin fototermal performans verileri ve fototermal dönüşüm verimi değerleri verilmiştir. Sıcaklık artışı konusunda en düşük performansı sergileyen Fe_3O_4 nanotaneceklerinin en düşük η değerine sahip olduğu belirlenmiştir. N-GKN (SA)- Fe_3O_4 (1-8) ikili kompozitinin ΔT_{max} ve η değerlerindeki düşüşün N-GKN (SA) ile Fe_3O_4 nanoyapıları arasındaki etkileşimden kaynaklanabileceği düşünülmüş, hem saf PPy/PVA/SDBS hem de PPy polimerik yapısı içeren tüm nanokompozit örneklerinde fototermal performansın artması PPy içeren nanokompozitlerin daha iyi fototermal ajanlar olduğunu göstermiştir. PPy içeren nanoyapılara ait η değerleri ise çalışma koşulları ile de ilişkili olarak %25-49 arasında bulunmuştur.

Kullanımına karar verilen Fe_3O_4 -PPy@N-GKN (SA) (1-0.1) nanokompozitinin yüksek fototermal performans ve fototermal dönüşüm verimine sahip olmasının yanı sıra yüksek fototermal kararlılığa sahip olması beklenen bir diğer önemli özeliğidir. Bu nedenle fototermal kararlılığın incelenmesi sırasında art arda tekrar edilen 6 lazer ile ısınlama ve sonrasında oda koşullarında soğutma döngüleri uygulanmıştır. Şekil 4.81’de 2.5 W/cm^2 güç yoğunluğunda lazer ile ısınlanan 0.1 mg/mL derişimdeki Fe_3O_4 -PPy@N-GKN (SA) (1-0.1) nanokompozitin sulu çözeltisine ait ısıtma-soğutma döngüleri verilmiştir. Art arda tekrar eden 6 döngü sonucunda performansında belirgin değişiklikler gözlenmediğinden performansını koruduğu yorumu yapılmış ve mükemmel fotokararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.10 Sentezlenen örneklerden elde edilen fototermal performans verileri ve fototermal dönüşüm verimi değerleri

	Fototermal Ajan	Derişim (mg/mL)	Güç (W/cm ²)	$\Delta T_{\max}$ (°C) (5dk)	$\Delta T_{\max}$ (°C) (10dk)	$T_{\max}$ (°C)	η (%)
1	Fe ₃ O ₄	0.1	2.5	8.1	11.7	33.7	17.2
2	N-GKN (SA)	0.1	2.5	7.1	10	32.7	96.8
3	N-GKN (SA)	2.5	2.5	45.7	52.5	74.9	45.5
4	N-GKN (SA)-Fe ₃ O ₄ (1-8)	0.1	2.5	2.9	4.3	26.6	12.9
5	PPy/PVA/SDBS	0.1	2.5	55.4	65.7	88.4	41
6	PPy@N-GKN (SA) (1-0.03)	0.1	1.5	24.6	33.6	55.8	25.2
7	PPy@N-GKN (SA) (1-0.03)	0.1	2.5	53.4	63.7	86.1	39.6
8	Fe ₃ O ₄ @PPy (1-4)	0.1	1.5	21.3	27.8	50.1	48.9
9	Fe ₃ O ₄ @PPy (1-4)	0.1	2.5	42.4	51.1	74	43.9
10	Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1-0.001)	0.1	1.5	18.9	25.1	47.3	42.2
11	Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1-0.001)	0.1	2.5	40.9	49.9	72.0	37.8
12	Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1-0.02)	0.1	1.5	14.1	20.1	42.3	38.6
13	Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1-0.02)	0.1	2.5	30.8	39.6	61.8	33.3
14	Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1-0.1)	0.1	1.5	13.6	19.1	40.8	28.6
15	Fe ₃ O ₄ -PPy@N-GKN (SA) (1-0.1)	0.1	2.5	27.9	36.9	59.0	33.5



Şekil 4.81 2.5 W/cm² güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ısıtılan 0.1 mg/mL derişimdeki derişimdeki Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) (1-0.1) nanokompozitin sulu çözeltisine ait ısıtma (lazer açık)-soğutma (lazer kapalı) döngülerindeki sıcaklık değışim profilleri

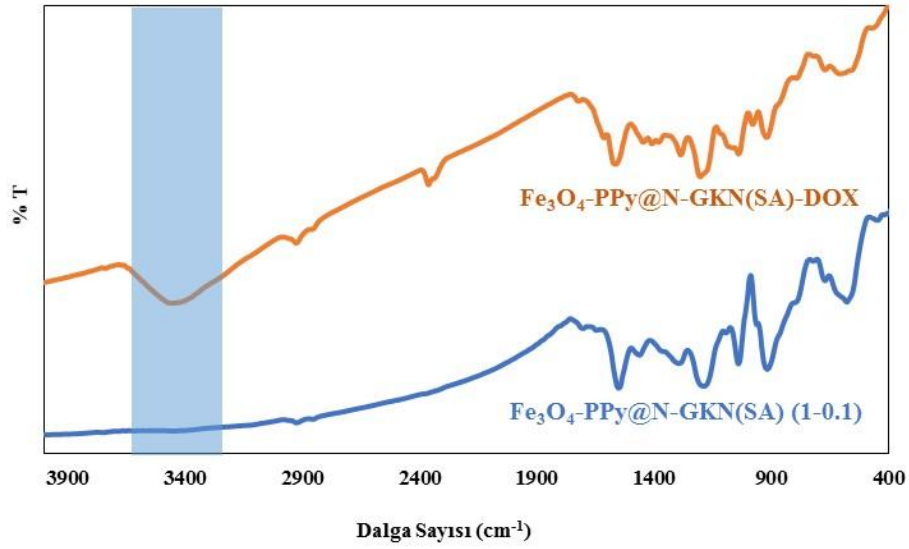
İdeal bir fototermaal ajan dış enerji kaynağından elde edilen enerjiyi etkin bir şekilde ısı enerjisine dönüştürülebilmeli, yüksek fototermaal dönüşüm verimine sahip olmalı ve yüzeyleri fototermaal tedavi sağılamak için kolayca modifiye edilmelidir (Kim vd. 2015). Hazırlanan nanokompozitlerin tüm bu özelliklere sahip olmanın yanı sıra PPy ile modifiye edilmiş olması da yaygın olarak kullanılan inorganik fototermaal ajanlara kıyasla çok daha yüksek fototermaal dönüşüm verimi ve fototermaal kararlılık sağılamıştır. Bu nedenle tez kapsamında hazırlanan örnekler antikanser ve antibakteriyel gibi uygulamalarda son derece yüksek potansiyele sahiptir.

4.12 Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) (1-0.1) Nanokompoziti Üzerine DOX Yükleme ve Salım

Hem yüksek kuantum verimine sahip hem de yüksek fototermaal performansa sahip olduğundan ilaç yükleme ve salım çalışmalarında Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) (1-0.1) nanokompozitini kullanımına karar verilmiştir. Nanoyapıya yüklenen DOX miktarının ve sonrasında yüzde salımının belirlenmesi amacıyla kalibrasyon çözeltileri hazırlanmış ve kullanılan kalibrasyon grafiğı Ek 3’de verilmiştir.

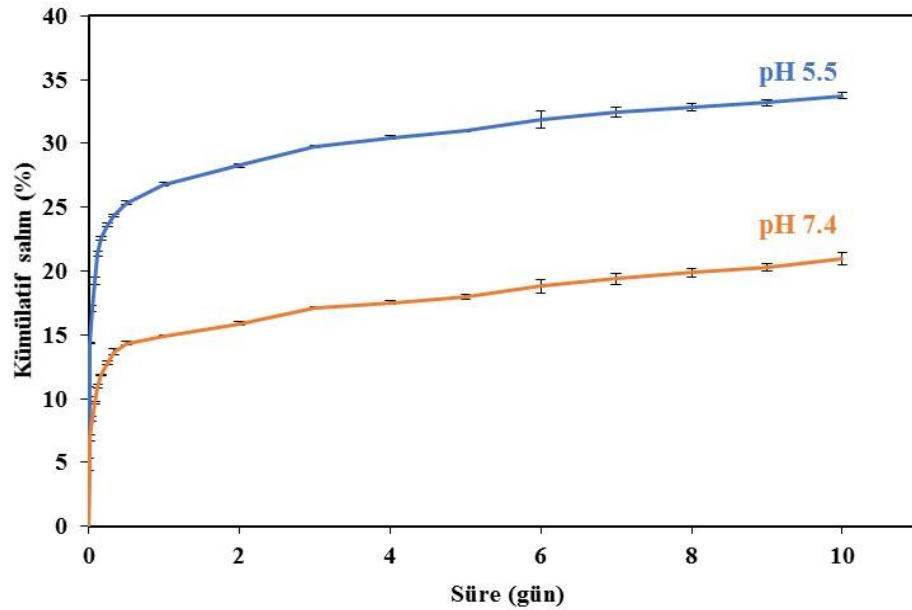
pH 5.5 ve pH 7.4’de salımı gerçekleştirilecek DOX’un yükleme çalışmalarında (pH 9) 3’er paralel olmak üzere toplamda 6 adet yükleme yapılmış ve DOX yüklenen yapıya ait FTIR spektrumu şekil 4.82’de verilmiştir. Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) (1-0.1) nanokompozitine ait 1296.21 cm⁻¹, 1041.60 cm⁻¹, 918.15 cm⁻¹, 1550.82 cm⁻¹, 1465.95 cm⁻¹ ve 578.66 cm⁻¹’deki piklerin şiddetinde azalma meydana gelirken DOX’un O-H ve N-H bağlarından kaynaklı 1450 ve 3450-3550 cm⁻¹’de yeni piklerin oluşumu gözlenmiştir. Bu durum DOX yüklemesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin ilk göstergesi olmuş sonrasında yükleme sıvıları ise UV-vis ile analizlenip kalibrasyon doğrusu kullanılarak salımları pH 5.5 ve 7.4’de yapılarak nanokompozite yüklenen ilaç miktarı ve enkapsülasyon etkinlikleri sırasıyla % 66.14±0.68, % 67.82±1.12 ve % 66.14±0.68, % 67.82±1.12 olarak bulunmuştur.

Literatürde yer alan çalışmada ise Wang vd. (2014) tarafından GKN-FA yapısı sentezlenerek üzerine DOX yüklenmiş ve çok fonksiyonlu DOX-GKN-FA kompoziti elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda nanoyapıya ilaç yükleme veriminin %68±9 olduğunu belirlemişlerdir. Tez çalışması kapsamında literatürde ilk kez sentezlenen ve üzerine DOX yüklenen Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) (1-0.1) nanokompozitindeki ilaç miktarı birbirine yakın ve literatürdeki sınırlı sayıda bulunan GKN kompozitlerine ait DOX yükleme çalışmalarına benzer sonuçlar elde edildiğinden yüklemenin başarıyla gerçekleştirildiği yorumu yapılmıştır.



Şekil 4.82 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.1)}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN-DOX}$ nanokompozitlerinin FTIR spektrumu

Nanokompozitten DOX'un zamana karşı salım grafiği Şekil 4.83'de verilmiştir. İlk 24 saat içerisinde pH 7.4 ve 5.5'te sırasıyla % 14.91 ± 0.05 ve % 26.78 ± 0.14 salım gerçekleşmiştir. DOX'un salımı 10 gün boyunca izlenmiş, bu süre sonunda pH 7.4 ve 5.5 için kümülatif salım değerleri % 20.96 ± 0.47 ve % 33.75 ± 0.24 olarak bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler Ek 4'de verilmiştir.



Şekil 4.83 Farklı pH'larda DOX'un $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN (SA) (1:0.1)}$ nanokompozitleri üzerinden salım grafiği

Literatür kapsamında, Ju vd. (2019) N-GKN-DOX-APTES yapısını sentezlemişler kompozite ait DOX salım çalışmasında N-GKN-DOX yapısını da karşılaştırma amacıyla kullanmışlardır. pH'ın 7.4 olduğu koşullarda 12 saat sonunda N-GKN-DOX ve N-GKN-DOX-APTES yapılarına ait salım miktarları sırasıyla %16 ve %8 bulunurken, 48 saat sonunda her iki yapı için bir ilerleme kaydedilmediği belirtilmiştir. pH'ın 5.7 olduğu durumda ise 48 saat sonunda N-GKN-DOX yapısından %45.3 DOX salınırken N-GKN-DOX-APTES'den %36 oranında salım gerçekleşmiştir.

Benzer şekilde Dong vd. (2018) tarafından DOX-GKN-RGD sentezlenmiş ve farklı pH'larda ilaç salım deneyleri gerçekleştirmişlerdir. 72 saat sonunda salınan DOX miktarı pH 5.0, 6.0 ve 7.4 için sırasıyla %40.1, %19.5% ve %9.2 olarak bulunmuştur. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen DOX salımı sonucunda elde edilen veriler literatürle karşılaştırıldığında, farklı ve çok bileşenli bir kompozit kullanılmasına rağmen diğer çalışmalara benzer sonuçların elde edildiği gözlenmiş, DOX yükleme ve salım çalışmalarının başarıyla gerçekleştirildiği sonucuna varılmıştır.

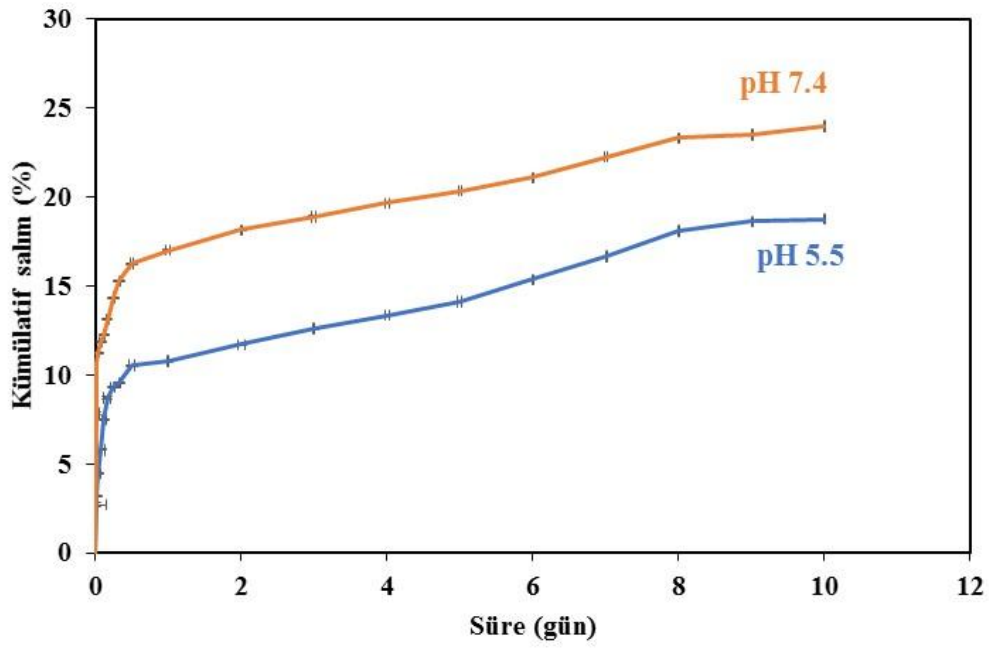
4.13 Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) (1-0.1) Nanokompoziti Üzerine UA Yükleme ve Salım

İlaç yükleme ve salım çalışmalarında kullanılmasına karar verilen Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) (1-0.1) nanokompozitine ait UA yükleme ve salım deneylerinde nanoyapıya yüklenen UA miktarının ve sonrasında yüzde salımının belirlenmesi amacıyla kalibrasyon çözeltileri hazırlanmış ve HPLC cihazı kullanılarak elde edilen veriler elde edilmiştir.

pH 5.5 ve pH 7.4'te salımı gerçekleştirilecek UA yüklü nanokompozitin yükleme sıvıları analizlenip kalibrasyon doğrusu kullanılarak kompozite yüklenen ilaç miktarı ve enkapsülasyon etkinlikleri sırasıyla % 25.77 ve % 80.05 olarak bulunmuştur. Nanokompozitten UA'nın zamana karşı salım grafiği Şekil 4.84'de verilmiştir. İlk 24 saat içerisinde pH 7.4 ve 5.5'te sırasıyla % 16.99±0.023 ve % 10.77±0.003 salım gerçekleşmiştir. UA'nın salımı 10 gün boyunca izlenmiş, bu süre sonunda pH 7.4 ve 5.5

için kümülatif salım değerleri % 23.95 ± 0.017 ve % 18.75 ± 0.002 olarak bulunmuştur. Gerekli hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler Ek 5’de verilmiştir.

Literatürde $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) üçlü nanokompozitine UA yükleme çalışması ilk kez gerçekleştirildiğinden elde edilen değerlerin umut vaat ettiği yorumu yapılmış yapılabilecek iyileştirmeler ile ilgili düşünceler Öneriler kısmında belirtilmiştir.



Şekil 4.84 Farklı pH'larda UA'nın $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (SA) nanokompozitleri üzerinden salım grafiği

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı sentez yaklaşımları ile farklı başlangıç maddeleri kullanılarak GKN ve N-GKN'lar sentezlenmiştir. En uygun olan N-GKN yapısı belirlendikten sonra Fe_3O_4 ve PPy yapıları kullanılarak nanokompozitleri (N-GKN (SA)- Fe_3O_4 , PPy@N-GKN (SA), Fe_3O_4 -PPy@N-GKN (SA)) sentezlenmiş ve karakterize edilerek magnetik, floresans ve fototermal özellikleri incelenmiştir.

Başlangıç maddesi olarak GO'ın kullanıldığı GKN sentezinde ilk olarak 120 mg GO ve farklı miktarlarda H_2O_2 ile 2 saat süren sentezler gerçekleştirilmiş ve H_2O_2 miktarının artırılması (1.08 ml) sonucunda 9-29 nm boyut aralığında yapıların elde edildiği belirlenmiştir. Sentez süresinin yapı üzerindeki etkisi incelendiğinde ise 4 saat süren tepkime sonucunda elde edilen GKN'lerin %1.3 kuantum verimine sahip olduğu saptanmış ancak bu değer GKN'ların floresans özelliklerini temel alan çalışmalar için yeterli olmayacağı düşünüldüğünden H_2O_2 'nin daha fazla parçalanmasının sağlamak için sentezlerde NH_3 'ün de kullanılmasına karar verilmiştir.

Sekiz saat süren tepkime ile 40 mg GO, 0.27 ml NH_3 ve farklı miktarlarda H_2O_2 kullanılarak gerçekleştirilen sentezler sonucunda düşük miktarda H_2O_2 (1.8 ml) ile elde edilen GKN'lerin daha şiddetli PL spektrumu sergiledikleri görülmüş ve kuantum verimlerinin %6.4 olduğu olduğu saptanmıştır. Farklı parametrelerle çalışmalar tekrarlandığında yüksek miktarlarda NH_3 kullanıldığında parçalanmanın arttığı buna bağlı olarak elde edilen nanoyapıların boyutlarının azaldığı belirlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda en uygun sentez koşulu 4 saatlik sentez süresi ile 40 mg GO, 3.6 ml H_2O_2 ve 0.54 ml NH_3 olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda sentezlenen GKN yapıları için kuantum verimi %9.7 bulunmuştur. PL spektrumları uyarıma bağlı olarak ~11 nm kayma gösterdiğinden yapının boyutlarının düzensiz olmasının yanı sıra kenar yapısının, yüzey fonksiyonel gruplarının da bu duruma neden olacağı düşünülerek daha yüksek PL gösteren nanoyapıların sentezlenebilmesi için N-GKN sentezinin gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

Başlangıç maddesi ve azot kaynağı olarak sırasıyla strik asit ve ürenin kullanıldığı sentez sonucunda elde edilen N-GKN yapılarının FTIR, XRD ve TEM analizleri yapılmış ve boyutları 2-5 nm arasında değişen yapıların başarıyla azot ile katkılanmış olarak elde edildiği belirlenmiştir. N-GKN yapılarının floresans özellikleri incelendiğinde ise yüksek PL şiddeti göstermelerinin yanı sıra kuantum verimlerinin %61.9 olduğu saptanmıştır. Aynı zamanda uyarıma bağlı olarak PL pikinde bir kayma gözlenmediğinden homojen yapıların sentezlendiği düşünülmüş ve kompozit çalışmaları için en uygun yapının N-GKN olduğuna karar verilmiştir.

N-GKN temelli iki ve üç bileşenli nanokompozitlerin sentezinde ise farklı yöntemler kullanılmış her yöntemle de kompozitlerin başarılı bir şekilde elde edildiği analizler sonucunda belirlenmiştir. Ancak kuantum verimleri ve PL emisyonları karşılaştırıldığında çekirdek kabuk yapısına sahip PPy@N-GKN ve Fe₃O₄-PPy@N-GKN nanokompozitlerinin kullanılmasına karar verilmiştir. 1:0.0014 ve 1:0.03 oranlarında PPy@N-GKN iki bileşenli nanokompozitler sırasıyla %2 ve %6.3 kuantum verimine sahipken, üç bileşenli Fe₃O₄-PPy@N-GKN kompozitinin ise 1:0.001, 1:0.02 ve 1:0.1 oranları için sırasıyla %0.6, %4.9 ve %6.5 kuantum verimine sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda kompozitlerin PL spektrumlarında farklı uyarım dalga boyları sonucunda bir değişim gözlenmezken her birinin parlak mavi emisyon sergiledikleri saptanmıştır.

Sentezlenen yapıların fototermal performansları incelendiğinde, 0.1 mg/mL derişimli PPy@N-GKN ve Fe₃O₄-PPy@N-GKN çözeltileri 2.5 W/cm²'de 10 dk süre ile ısınladığında sıcaklıklarının 86.1°C ve 59°C'ye ulaştığı gözlenmiştir. Bu derişime sahip PPy@N-GKN kompoziti farklı güç yoğunluklarındaki (1.5 W/cm², 2.0 W/cm² ve 2.5 W/cm²) NIR dalga boyundaki lazer ile etkileştirildiğinde ise sıcaklığı sırasıyla 55.8°C, 73.5°C ve 86.1°C'e ulaşmıştır. Sonuçlar, her üç güç yoğunluğu değerinde de PPy@N-GKN çözeltilerinin çok yüksek ΔT_{max} değerlerine ve yüksek fototermal performansa sahip olduğunu göstermiştir.

Farklı derişimlerde (0.05 – 0.2 mg/mL) Fe₃O₄-PPy@N-GKN (1:0.1) üçlü kompoziti farklı (1.5 W/cm² ve 2.5 W/cm²) güç yoğunluklarında 808 nm dalgaboyundaki NIR

lazer ile ışınladığında ise 2.5 W/cm^2 güç yoğunluğunda 10 dk süren lazer ışınlaması sonucunda sıcaklıklar sırasıyla 46.6°C , 59.0°C , 74.8°C 'ye ulaşmıştır. Fototermal özellikleri üzerine çalışmaların gerçekleştirildiği yapıların fototermal dönüşüm verimleri %33-49 olarak belirlenmiştir.

Kanser hücrelerinin 42°C sıcaklıkta 15-60 dk ya da 50°C üzerindeki sıcaklıklarda 4-6 dk tutulduğunda canlılıklarını kaybettiği bilindiğinden, sentezlenen kompozitlerin fototermal-kemoterapi uygulamaları için bir potansiyele sahip olduğu değerlendirilmiştir. Sentezlenen kompozitler, yüksek fototermal etkinlikleri yanında, manyetik ve floresans özelliklere de sahip olduklarından, fototermal-kemoterapi ile birlikte görüntülemeye de etkin olarak kullanılma potansiyellerinin olabileceği sonucuna varılmıştır.

İlaç yükleme ve salım deneyleri DOX ve UA kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 10 gün devam ettirilen UA salımında pH 5.5 ve pH 7.4'te kümülatif salım $\% 18.75 \pm 0.002$ ve $\% 23.95 \pm 0.017$ bulunurken, 10 gün devam ettirilmiş DOX salımı sonunda pH 5.5 ve 7.4 için kümülatif salım $\% 33.75 \pm 0.24$ ve $\% 20.96 \pm 0.47$ olarak bulunmuştur. pH 5.5'te UA salımının düşük olmasına rağmen üçlü nanokompozite UA yükleme çalışması literatürde ilk kez gerçekleştirildiğinden elde edilen değerlerin umut vaat ettiği, elde edilen DOX salım verilerinde ise salım miktarının pH 5.5'te daha yüksek olduğu gözlemlendiğinden yüksek floresans ve fototermal performansına sahip manyetik Fe_3O_4 -PPy@N-GKN (SA) nanokompozitinin fototermal-kemoterapi uygulamaları için yüksek potansiyele sahip bir kompozit olduğu değerlendirilmiştir.

6. ÖNERİLER

Yapılan analizler sonucunda kullanımına karar verilen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPy@N-GKN}$ (1:0.1) üçlü kompozitine ait UA yükleme ve salım çalışmalarında nanokompozite UA yükleme ve salım oranlarını artırabilmek için;

- Farklı pH'larda ilaç yükleme çalışmaları gerçekleştirilebilir.
- Sağlıklı hücrelerle yapılan in vitro ve in vivo çalışmalarda toksik olmadığı belirtilen, suda çözünürlüğü yüksek olan, aynı zamanda ilacı da tutabilme kapasitesine sahip polietilen glikol (PEG) ile nanokompozitin yüzeyi kaplanabilir (Chong vd. 2014).

KAYNAKLAR

- Abbas, A., Mariana, L.T. and Phan, A.N. 2018. Biomass-waste derived graphene quantum dots and their applications. *Carbon*, 140; 77-99.
- Alvand, M. and Shemirani, F. 2017. A $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ @graphene quantum dot core-shell structured nanomaterial as a fluorescent probe and for magnetic removal of mercury (II) ion. *Microchimica Acta*, 184; 1621–1629.
- Amran, A. and Saat, N. K. 2018. Knife edges technique for focused beam profiling of the photothermal imaging system. *Journal of Physics: Conference Series*, 1027; 1-5.
- Anonymous. 2015. Sri Venkateswara College of Engineering Department of Applied Chemistry. CY6151 Notes Unit I, 1-18, India.
- Avouris, P. 2010. Graphene: Electronic and photonic properties and devices. *Nano Letters*, 10; 4285–4294.
- Bak, S. Kim, D. ve Lee, H. 2016. Graphene quantum dots and their possible energy applications: A review. *Elsevier*, 16; 1192-1201.
- Balint, R., Cassidy, N.J. and Cartmell, S.H. 2014. Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta biomaterialia*, 10; 2341–2353.
- Bera, D., Qian, L., Tseng, T.K. and Holloway, P.H. 2010. Quantum dots and their multimodal applications: A review. *Materials*, 3; 2260-2345.
- Biju, V., Itoh, T., Anas, A., Sujith, A. and Ishikawa, M. 2008. Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: Syntheses, optical properties, and biological applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391; 2469–2495.
- Chen, S. Liu, J. Chen, M. Chen, X. ve Wang, J. 2012. Unusual emission transformation of graphene quantum dots induced by self-assembled aggregation. *ChemComm*, 48, 7637–7639.
- Chen, W., Lv, G., Hu, W., Li, D., Chen, S. and Dai, Z. 2018. Synthesis and applications of graphene quantum dots: a review. *Nanotechnology Reviews*, 7(2); 157–185.
- Cheng, J.P., Shou, Q.L., Wu, J.S., Liu, F., Dravid, V.P. and Zhang, X.B. 2013. Influence of component content on the capacitance of magnetite/reduced graphene oxide composite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 698; 1-8.
- Choi, S. 2017. Unique properties of graphene quantum dots and their applications in photonic/electronic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50; 1-10.
- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. and Kang, Y.S. 2010. Synthesis of graphene and its applications: A review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1); 52-71.
- Chong, Y., Ma, Y., Shen, H., Tu, X., Zhou, X., Xu, J., Dai, J., Fan, S. and Zhang, Z. 2014. The in vitro and in vivo toxicity of graphene quantum dots. *Biomaterials*, 35; 5041-5048.

- Chu, H. J., Lee, C. Y. and Tai, N. H. 2014. Green reduction of graphene oxide by *Hibiscus sabdariffa* L. to fabricate flexible graphene electrode. *Carbon*, 80(1); 725–733.
- Compton, O.C. and Nguyen, S.T. 2010. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*, 6(6); 711–723.
- Dasari, B.L., Nouri, J.M., Brabazon, D. and Naher, S. 2017. Graphene and derivatives- Synthesis techniques, properties and their energy applications. *Energy*, 140; 766-778.
- Defino, J.L. 2012. Graphene and Its Derivatives: A Review and Graphene Growth on Insulating Substrates Via Nickel Diffusion. Master D. Thesis. The State University of New Jersey, Science Graduate Program in Materials Science and Engineering, New Jersey.
- Demir, O. 2011. Çok Cidarlı Karbon Nanotüp ve TiO₂ tabaka ilevesinin P3HT:PCBM Organik Güneş Pillerinin Performansına Etkileri. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Dong, J., Wang, K., Sun, L., Sun, B., Yang, M., Chen, H., Wang, Y., Sun, J. and Dong, L. 2018. Application of graphene quantum dots for simultaneous fluorescence imaging and tumor-targeted drug delivery. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 256; 616–623.
- Dubois, S.M.M., Zanolli, Z., Declerck, X. and Charlier, J. C. 2009. Electronic properties and quantum transport in Graphene-based nanostructures. *European Physical Journal B*, 72; 1–24.
- Durmuşoğlu, E. 2011. Kuantum Nokta. Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası, 31-34.
- Fan, Z., Li, S., Yuan, F. and Fan, L. 2015. Fluorescent graphene quantum dots for biosensing and bioimaging. *RSC Advances*, 5; 19773–19789.
- Figuerola, A., Corato, R.D., Mana, L., Pellegrino, T. 2010. From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications. *Pharmacological Research*, 62(2); 126–143.
- Fiume, M.M., Heldreth, B.A., Bergfeld, W.F., Belsito, D.V., Hill, R.A., Klaassen, C.D., Liebler, D.C., Marks, J.G., Shank, R.C., Slaga, T.J., Snyder, P.W. and Andersen, F.A. 2014. Safety Assessment of Citric Acid, Inorganic Citrate Salts, and Alkyl Citrate Esters as Used in Cosmetics. *International Journal of Toxicology*, 33; 16S-46S.
- Fu, Y., Gao, G. and Zhi, J. 2019. Electrochemical synthesis of multicolor fluorescent N-doped graphene quantum dots as a ferric ion sensor and their application in bioimaging. *Journal of Materials Chemistry B*, 7; 1494-1502.
- Ganganboina, A. B., Chowdhury, A. D. and Doong, R. 2017. Nano assembly of N-doped graphene quantum dots anchored Fe₃O₄/halloysite nanotubes for high performance supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 245, 912–923.
- Geim, A.K. and Novoselov, K.S. 2007. The rise of graphene. *Nature materials*, 6; 183-191.

- Geng, D., Yang, S., Zhang, Y., Yang, J., Liu, J., Li, R., Sham, T. K., Sun, X., Ye, S. and Knights, S. 2011. Nitrogen doping effects on the structure of graphene. *Applied Surface Science*, 257(21); 9193-9198.
- Geng, H., Qiu, J., Zhu, H. and Liu, X. 2018. Achieving stem cell imaging and osteogenic differentiation by using nitrogen doped graphene quantum dots. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 29; 1-13.
- Guimard, N.K., Gomez, N. and Schmidt, C.E. 2007. Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 32; 876–921.
- Gümüşderelioğlu, M., Maviş, B., KArakeçili, A., Kahraman, A.S., Çakmak, S., Tıǧlı, S., Demirtaş, T. T. ve Aday, S. 2007. Doku Mühendisliğinde Nanoteknoloji, Tübitak, 1-16.
- Han, J.S., Lee, J.Y. and Lee, D.S. 2001. A novel thermosensitive soluble polypyrrole composite. *Synthetic Metals*, 124; 301-306.
- Hardman, R. 2006. A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors. *Environmental health perspectives*, 114(2); 165-172.
- Harris, F.W. 1981. Introduction to polymer chemistry. *Journal of Chemical Education*, 58(11); 837-843.
- Hu, C., Liu, Y., Yang, Y., Cui, J., Huang, Z., Wang, Y., Yang, L., Wang, H., Xiao, Y. and Rong, J. 2013. One-step preparation of nitrogen-doped graphene quantum dots from oxidized debris of graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry B*, 1; 39–42.
- Huang, Y., Li, H., Wang, Z., Zhu, M., Pei, Z., Xue, Q., Huang, Y. and Zhi, C. 2016. Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor. *Nano Energy*, 2; 422–438.
- Hung, P., Lau, K., Fox, B., Hameed, N., Lee, J.H. and Hui, D. 2018. Surface modification of carbon fibre using graphene-related materials for multifunctional composites. *Composites Part B: Engineering*, 33; 240-257.
- Iannazzo, D., Pistone, A., Salamò, M., Galvagno, S., Romeo, R., Giofrè, S. V., Branca, C., Visalli, G. and Di Pietro, A. 2017. Graphene quantum dots for cancer targeted drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 518; 185-192.
- Iannazzo, D., Ziccarelli, I. and Pistone, A. 2017. Graphene quantum dots: Multifunctional nanoplatforms for anticancer therapy. *Journal of Materials Chemistry B*, 5; 6471-6489.
- Jegannathan, P., Termeh Yousefi, A., Karim, M.S.A. and Kadri, N.A. 2018. Enhancement of graphene quantum dots based applications via optimum physical chemistry: A review. *Biocybernetics and Biomedical Engineering*, 38; 481-497.
- Jing, J., Zhang, Y., Fang, Z. P. and Wang, D. Y. 2018. Core-shell flame retardant/graphene oxide hybrid: a self-assembly strategy towards reducing fire hazard and improving toughness of polylactic acid. *Composites Science and Technology*, 165; 161-167.

- Joshi, P.N., Kundu, S., Sanghi, S.K. and Sarkar, D. 2016. Graphene Quantum Dots-From Emergence to Nanotheranostic Applications. InTech, 159-195.
- Ju, J. and Chen, W. 2014. Synthesis of highly fluorescent nitrogen-doped graphene quantum dots for sensitive, label-free detection of Fe (III) in aqueous media. *Biosensors and Bioelectronics*, 58; 219–225.
- Ju, J. and Chen, W. 2015. Graphene Quantum Dots as Fluorescence Probes for Sensing Metal Ions: Synthesis and Applications. *Current Organic Chemistry*, 19; 1150-1162.
- Ju, J., Regmi, S., Fu, A., Lim, S. and Liu, Q. 2019. Graphene quantum dot based charge-reversal nanomaterial for nucleus-targeted drug delivery and efficiency controllable photodynamic therapy. *Journal of Biophotonics*, 1-11.
- Ju, J., Zhang, R., He, S. and Chen, W. 2014. Nitrogen-doped graphene quantum dots-based fluorescent probe for the sensitive turn-on detection of glutathione and its cellular imaging. *RSC Advances*, 4, 52583–52589.
- Kaur, G., Adhikari, R., Cass, P., Bown, M. and Gunatillake, P. 2015. Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. *RSC Advances*, 5; 37553-37567.
- Keshipour, S., Adak, K. 2016. Pd (0) supported on N-doped graphene quantum dot modified cellulose as an efficient catalyst for the green reduction of nitroaromatics. *RSC Advances*, 6; 89407-89412.
- Kim, J., Kim, J., Jeong, C. and Kim, W. J. 2015. Synergistic nanomedicine by combined gene and photothermal therapy. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 16; 3519-3529.
- Kim, S., Hwang, S.W., Kim, M.K., Shin, D.Y., Shin, D.H., Kim, C.O., Yang, S.B., Park, J.H., Hwang, E., Choi, S., Ko, G., Sim, S., Sone, C., Choi, H. J., Bae, S. and Hong, B.H. 2012. Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: Interplay between size and shape. *ACS Nano*, 6(9); 8203–8208.
- Kundu, S., Yadav, R.M., Narayanan, T.N., Shelke, M.V., Vajtai, R., Ajayan, P. M., and Pillai, V.K. 2015. Synthesis of N, F and S co-doped graphene quantum dots. *Nanoscale*, 7; 11515–11519.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L. and Muller, R.N. 2008. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chemical Reviews*, 108; 2064–2110.
- Li, J., Kuang, D., Feng, Y., Zhang, F., Xu, Z. and Liu, M. 2012. A graphene oxide-based electrochemical sensor for sensitive determination of 4-nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 201; 250– 259.
- Li, L. Wu, G. Yang, G. Peng, J. Zhao, J. and Zhu, J. 2013. Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives. *RSC Publishing*, 5; 4015–4039.

- Li, Y., Hu, Y., Zhao, Y., Shi, G., Deng, L., Hou, Y. and Qu, L. 2011. An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics. *Advanced Materials*, 23, 776-780.
- Lin, L., Rong, M., Lu, S., Song, X., Zhong, Y., Yan, J., Wang, Y. and Chen, X. 2015. A facile synthesis of highly luminescent nitrogen-doped graphene quantum dots for the detection of 2,4,6-trinitrophenol in aqueous solution. *Nanoscale*, 7; 1872–1878.
- Lin, L., Rong, M., Luo, F., Chen, D., Wang, Y. and Chen, X. 2014. Luminescent graphene quantum dots as new fluorescent materials for environmental and biological applications. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 54; 83–102.
- Liu, R. Wu, D. Feng, X. and Müllen, K. 2011. Bottom-Up Fabrication of Photoluminescent Graphene Quantum Dots with Uniform Morphology. *JACS*, 133; 15221–15223.
- Liu, S., Zeng, T.H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., Kong, J. and Chen, Y. 2011. Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress. *ACS Nano*, 5(9); 6971–6980.
- Liu, W. and Zhu, X. 2019. A novel fluorescence “turn off-on” sensor based on N-doped graphene quantum dots in amino acid ionic liquid medium and its application. *Talanta*, 197; 59-67.
- Liu, X., Na, W., Liu, H. and Su, X. 2017. Fluorescence turn-off-on probe based on polypyrrole/graphene quantum composites for selective and sensitive detection of paracetamol and ascorbic acid. *Biosensors and Bioelectronics*, 98; 222-226.
- Liu, Y., Wang, R., Lang, J., Yan, X. 2015. Insight into the formation mechanism of graphene quantum dots and the size effect on their electrochemical behaviors. *RSC Advances*, 17(21); 14028-14035.
- Lu, A.H., Salabas, E.L. and Schüth, F. 2007. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie-International Edition*, 46; 1222-1244.
- Mikoliūnaitė, L. 2015. Application of Polypyrrole for Biosensor Design and Modification of Living Cells. Doctoral dissertation. Vilnius University, Physical sciences, Chemistry, Vilnius.
- Mohan, V.B., Lau, K., Hui, D. and Bhattacharyya, D. 2018. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, 142; 200–220.
- Morgil, İ. ve Küçüköztürk, Y. 2007. Maddeler Nasıl Işık Saçar?. Proje Tabanlı Deney Uygulamaları. Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Naghshbandi, Z., Arsalani, N., Zakerhamidi, M.S. and Geckeler, K.E. 2018. A novel synthesis of magnetic and photoluminescent graphene quantum dots/MFe₂O₄ (M=Ni, Co) nanocomposites for catalytic application. *Applied Surface Science*, 443; 484–491.

- Nurunnabi, M. Parvez, K. Nafiujjaman M. Revuri, V. Khan, H. A. Feng, X. and Lee, Y. 2015. Bioapplication of graphene oxide derivatives: drug/gene delivery, imaging, polymeric modification, toxicology, therapeutic and challenges. Royal Society Of Chemistry, 5; 42141-42161.
- Ogi, T., Iwasaki, H., Aishima, K., Iskandar, F., Wang, W. N., Takimiya, K. and Okuyama, K. 2014. Transient nature of graphene quantum dot formation via a hydrothermal reaction. RSC Advances, 4; 55709–55715.
- Pan, D. Guo, L. Zhang, J. Xi, C. Xue, Q. Huang, H. Li, J. Zhang, Z. Yu, W. Chen, Z. Li, Z. and Wu, M. 2012. Cutting sp² clusters in graphene sheets into colloidal graphene quantum dots with strong green fluorescence. Royal Society of Chemistry, 22; 3314-3318.
- Pan, D. Zhang, J. Li, Z. ve Wu, M. 2010. Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots. Advanced Materials, 22; 734–738.
- Peng, J., Gao, W., Gupta, B.K., Liu, Z., Romero-Aburto, R., Ge, L., Song, L., Alemany, L., Zhan, X., Gao, G., Vithayathil, S.A., Kaiparettu, B.A., Marti, A., Hayashi, T., Zhu, J.J. and Ajayan, P. 2012. Graphene quantum dots derived from carbon fibers. Nano Letters, 12; 844–849.
- Qu, D., Zheng, M., Du, P., Zhou, Y., Zhang, L., Li, D., Tan, H., Zhao, Z., Xie, Z., Sun, Z. 2013. Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts. Nanoscale, 5, 12272–12277.
- Qu, D., Zheng, M., Zhang, L., Zhao, H., Xie, Z., Jing, X., Haddad, R., Fan, H. Sun, Z. 2014. Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots. Scientific Reports, 4; 1-9.
- Radoń, A., Drygala, A., Hawelek, L. and Lukowiec, D. 2017. Structure and optical properties of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation method with different organic modifiers. Materials Characterization, 131; 148–156.
- Rahman, O. U., Mohapatra, S. C., and Ahmad, S. 2012. Fe₃O₄ inverse spinal super paramagnetic nanoparticles. Materials Chemistry and Physics, 132(1); 196–202.
- Romero, U.A. M., Soto, M.Á.V., Jiménez, L.L., Quintana, J.Á., and García, S.A.P. 2017. Graphene Derivatives: Controlled Properties, Nanocomposites, and Energy Harvesting Applications. InTech, 77-96.
- Rowley-Neale, S.J., Randviir, E.P., Abo Dena, A.S. and Banks, C.E. 2018. An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms. Applied Materials Today, 10; 218-226.
- Roy, P., Periasamy, A. P., Chuang, C., Liou, Y., Chen, Y., Joly, J., Liang, C. and Chang, H. 2014. Plant leaf-derived graphene quantum dots and applications for white LEDs. New Journal of Chemistry, 38; 4946-4951.

- Sadhukhan, S., Ghosh, T. K., Rana, D., Roy, I., Bhattacharyya, A., Sarkar, G. and Chattopadhyay, D. 2016. Studies on synthesis of reduced graphene oxide (RGO) via green route and its electrical property. *Materials Research Bulletin*, 79; 41-51.
- Sangam, S., Gupta, A., Shakeel, A., Bhattacharya, R., Sharma, A. K., Suhang, D., Chakrabarti, S., Garg, S. K., Chattopadhyay, S., Basu, B., Kumar, V., Rajput, S. K., Dutta, M. K. and Mukherjee, M. 2018. Sustainable synthesis of single crystalline sulphur-doped graphene quantum dots for bioimaging and beyond. *Green Chemistry*, 20(18); 4245-4259.
- Shams, S.S., Zhang, R. and Zhu, J. 2015. Graphene synthesis: a Review. *Materials Science-Poland*, 33(3); 566-578.
- Shen, H., Song, J., Yang, Y., Su, P. and Yang, Y. 2019. DNA-directed enzyme immobilization on Fe₃O₄ modified with nitrogen-doped graphene quantum dots as a highly efficient and stable multi-catalyst system. *Journal of Materials Science*, 54:2535–2551.
- Shi, B., Su, Y., Zhang, L., Huang, M., Li, X. and Zhao, S. 2016. Facilely prepared Fe₃O₄/nitrogen-doped graphene quantum dot hybrids as a robust nonenzymatic catalyst for visual discrimination of phenylenediamine isomers. *Nanoscale*, 8; 10814–10822.
- Shi, J., Wang, L., Zhang, J., Ma, R., Gao, J., Liu, Y., Zhang, C. and Zhang, Z. 2014. A tumor-targeting near-infrared laser-triggered drug delivery system based on GO@Ag nanoparticles for chemo-photothermal therapy and X-ray imaging. *Biomaterials*, 35(22); 5847-5861.
- Shi, S., Chen, X., Wei, J., Huang, Y., Weng, J. and Zheng, N. 2016. Platinum (IV) prodrug conjugated Pd@Au nanoplates for chemotherapy and photothermal therapy. *Nanoscale*, 8(10); 5706-5713.
- Soccol, C.R., Vandenberghe, L.P.S., Rodrigues, C. and Pandey, A. 2006. New perspectives for citric acid production and application. *Food Technology and Biotechnology*, 44 (2); 141–149.
- Song, X., Gong, H., Yin, S., Cheng, L., Wang, C., Li, Z., Li, Y., Wang, X., Liu, G. and Liu, Z. 2014. Ultra-small iron oxide doped polypyrrole nanoparticles for in vivo multimodal imaging guided photothermal therapy. *Advanced Functional Materials*, 24; 1194-1201.
- Song, Y., Zhu, S. and Yang, B. 2014. Bioimaging based on fluorescent carbon dots. *RSC Advances*, 4; 27184–27200.
- Sui N., Wang L., Wu X., Li X., Sui J., Xiao H., Liu M., Wan J. and Yu W. W. 2015. Polyethylenimine modified magnetic graphene oxide nanocomposites for Cu²⁺ removal. *RSC Advances*, 5(1); 746-752.
- Suvarnaphaet, P. and Pechprasarn, S. 2017. Graphene-based materials for biosensors: A review. *Sensors (Switzerland)*, 17; 1-24.
- Tam, T. V., Trung, N. B. Kim, H. R., Chung, J. S. and Choi, W. M. 2014. One-pot synthesis of N-doped graphene quantum dots as a fluorescent sensing platform for Fe³⁺ ions detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 202; 568–573.

- Tang, L., Ji, R., Cao, X., Lin, J., Jiang, H., Li, X., Teng, K. S., Luk, C. M., Zeng, S., Hao, J. and Lau, S. P. 2012. Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots. *ACS Nano*, 6(6); 5102-5110.
- Tang, L., Ji, R., Li, X., Bai, G., Liu, C. P., Hao, J., Lin, J., Jiang, H., Teng, K. S., Yang, Z. and Lau, S. P. 2014. Deep ultraviolet to near-infrared emission and photoresponse in layered n-doped graphene quantum dots, *ACS Nano*, 8(6); 6312–6320.
- Tartaj, P., del Puerto Morales, M., Veintemillas-Verdaguer, S., Gonzalez-Carreno, T. and Serna, Carlos J. 2003. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36; R182–R197.
- Tian, P., Tang, L., Teng, K. S. and Lau, S. P. 2018. Graphene quantum dots from chemistry to applications. *Materials Today Chemistry*, 10; 221-258.
- Tian, Z., Zhong, S., Wu, J., Jiang, W., Wang, T. 2016. Facile hydrothermal method to prepare graphene quantum dots from graphene oxide with different photoluminescences. *RSC Advances*, 6(46); 40422-40426.
- Tomaru, T., Sasaki, K. I., Ajima, Y., Nakamoto, T., Ogitsu, T. and Yamamoto, A. 2006. Alignment in a warm measurement of the J-PARC combined function magnet. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 16(2); 1338–1341.
- Tuncel, Ali. 2014. *Nanobülten*. 18; 5-6.
- Upadhyay, R. K., Soin, N., Bhattacharya, G., Saha, S., Barman, A. and Roy, S. S. 2015. Grape extract assisted green synthesis of reduced graphene oxide for water treatment application. *Materials Letters*, 160; 355-358.
- Valizadeh, A., Mikaeili, H., Samiei, M., Farkhani, S.M., Zarghami, N., Kouhi, M., Akbarzadeh, A. and Davaran, S. 2012. Quantum dots: Synthesis, bioapplications, and toxicity. *Nanoscale Research Letters*, 7(480); 1-14.
- Van Krevelen, D.W. and Te Nijenhuis, K. 2009. *Properties of Polymers*. Elsevier, 1-1004.
- Venugopal, G. and Kim, S. 2013. Nanolithography. *InTech*, 187-206.
- Wang M., Yan W., Kong W., Wu Z., An X., Wang Z., Hao X. and Guan G. 2017. An electroactive and regenerable Fe₃O₄@Polypyrrole nanocomposite: fabrication and its defluorination in an electromagnetic coupling system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(44); 12738-12744.
- Wang, J., Lin, F., Chen, J., Wang, M. and Ge, X. 2015. The preparation, drug loading and in vitro NIR photothermal-controlled release behavior of raspberry-like hollow polypyrrole microspheres. *Journal of Materials Chemistry B*, 3(47); 9186-9193.
- Wang, X., Sun, X., Lao, J., He, H., Cheng, T., Wang, M., Wang, S. and Huang, F. 2014. Multifunctional graphene quantum dots for simultaneous targeted cellular imaging and drug delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 122; 638–644.
- Wei, D. and Liu, Y. 2010. Controllable Synthesis of Graphene and Its Applications. *Advanced Materials*, 22; 3225–3241.

- Wei, Y., Han, B., Hu, X., Lin, Y., Wang, X. and Deng, X. 2012. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles and their magnetic properties. *Procedia Engineering*, 27; 632-637.
- Wu, X., Zhang, Y., Han, T., Wu, H., Guo, S. and Zhang, J. 2014. Composite of graphene quantum dots and Fe_3O_4 nanoparticles: Peroxidase activity and application in phenolic compound removal. *RSC Advances*, 4; 3299–3305.
- Wuang, S. C., Neoh, K.G., Kang, E., Pack, D. W. and Leckband, D. E. 2007. Synthesis and functionalization of polypyrrole- Fe_3O_4 nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Materials Chemistry*, 17; 3354–3362.
- Xie, J. D., Lai, G.W. and Huq, M.M. 2017. Hydrothermal route to graphene quantum dots: Effects of precursor and temperature. *Diamond and Related Materials*, 79; 112-118.
- Xu, L., Cheng, L., Wang, C., Peng, R. and Liu, Z. 2014. Conjugated polymers for photothermal therapy of cancer. *Polymer Chemistry*, 5; 1573-1580.
- Xu, Z., Gao, H. and Guoxin, H. 2011. Solution-based synthesis and characterization of a silver nanoparticle- graphene hybrid film. *Carbon*, 49(14); 4731-4738.
- Xuan, Y., Zhang, R. Y., Zhang, X. S., An, J., Cheng, K., Li, C., Hou, X. L. Zhao, Y. D. 2018. Targeting N-doped graphene quantum dot with high photothermal conversion efficiency for dual-mode imaging and therapy in vitro. *Nanotechnology*, 29; 1-10.
- Yang, F., Zhao, M., Zheng, B., Xiao, D., Wu, L. and Guo, Y. 2012. Influence of pH on the fluorescence properties of graphene quantum dots using ozonation pre-oxide hydrothermal synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, 22; 25471-25479.
- Yang, K., Xu, H., Cheng, L., Sun, C., Wang, J. and Liu, Z. 2012. In vitro and in vivo near-infrared photothermal therapy of cancer using polypyrrole organic nanoparticles. *Advanced Materials*, 24; 5586-5592.
- Yang, X., Chen, C., Li, J., Zhao, G., Ren, X. and Wang, X. 2012. Graphene oxide-iron oxide and reduced graphene oxide-iron oxide hybrid materials for the removal of organic and inorganic pollutants. *RSC Advances*, 2, 8821–8826.
- Yang, Y., Asiri, A.M., Tang, Z., Du, D. and Lin, Y. 2013. Graphene based materials for biomedical applications. *Materials Today*, 16; 365-373.
- Zha, Z., Yue, X., Ren, Q. and Dai, Z. 2013. Uniform polypyrrole nanoparticles with high photothermal conversion efficiency for photothermal ablation of cancer cells. *Advanced Materials*, 25; 777-782.
- Zhang, H., Zhong, X., Xu, J. and Chen, H. 2008. Fe_3O_4 /Polypyrrole/Au nanocomposites with core/shell/shell structure: synthesis, characterization, and their electrochemical properties. *Langmuir*, 24(23); 13748-13752.
- Zhang, M., Wang, T., Zhang, L., Li, L. and Wang, C. 2015. Near-infrared light and pH-responsive polypyrrole@polyacrylic acid/fluorescent mesoporous silica nanoparticles for imaging and chemo-photothermal cancer therapy. *Chemistry-A European Journal*, 21(45); 16162-12171.

- Zhang, Z. and Wu, P. 2012. Hydrothermal aggregation induced crystallization: A facial route towards polycrystalline graphite quantum dots with blue photoluminescence. *CrystEngComm*, 14; 7149–7152.
- Zhang, Z., Wang, J. and Chen, C. 2013. Near-infrared light-mediated nanoplateforms for cancer thermo-chemotherapy and optical imaging. *Advanced Materials*, 25; 3869-3880.
- Zhen, Z. and Zhu, H. 2018. Graphene Fabrication, Characterizations, Properties and Applications. Academic Press, 1-12.
- Zhou, J., Lu, Z., Zhu, X., Wang, X., Liao, Y. and Ma, Z. 2013. NIR photothermal therapy using polyaniline nanoparticles. *Biomaterials*, 34(37); 9584-9592.
- Zhou, X., Zhang, Y., Wang, C., Wu, X., Yang, Y., Zheng, B., Wu, H., Guo, S. and Zhang, J. 2012. Photo-Fenton reaction of graphene oxide: A new strategy to prepare graphene quantum dots for DNA cleavage. *ACS Nano*, 6(8); 6592–6599.
- Zhu, S. Zhana, J. Tang, S. Qiao, C. Wana, L. Wana, H. Liu, X. Li, B. Li, Y. Yu, W. Wang, X. Sun, H. ve Yana, B. 2012. Surface Chemistry Routes to Modulate the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots: From Fluorescence Mechanism to Up-Conversion Bioimaging Applications. *Advanced Functional Materials*, 22; 4732–4740.
- Zhu, S. Zhang, J. Qiao, C. Tang, S. Li, Y. Yuan, W. Li, B. Tian, L. Liu, F. Hu, R. Gao, H. Wei, H. Zhang, H. Sun, H. ve Yang, B. 2011. Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging Applications. *ChemComm*, 47; 6858–6860.
- Zhou, X., Ma, P., Wang, A., Yu, C., Qian, T., Wu, S. and Shen, J. 2015. Dopamine fluorescent sensors based on polypyrrole/graphene quantum dots core/shell hybrids. *Biosensors and Bioelectronics*, 64; 404-410.
- Zhuo, S., Shao, M. and Lee, S. 2012. Upconversion and Downconversion Fluorescent Graphene Quantum Dots: Ultrasonic Preparation and Photocatalysis. *ACS Nano*, 6(2); 1059-1064.

EKLER

EK 1 Kuantum Veriminin Hesaplanması

EK 2 Çekirdek-kabuk yapılı kompozitlere ait kaplama oranı hesabı

EK 3 Fototermal Dönüşüm Veriminin Hesaplanması

EK 4 DOX'a ait İlaç İçeriği ve Enkapsülasyon Etkinliğinin Belirlenmesi

EK 5 DOX'a ait Kümülatif Salım Hesaplamaları

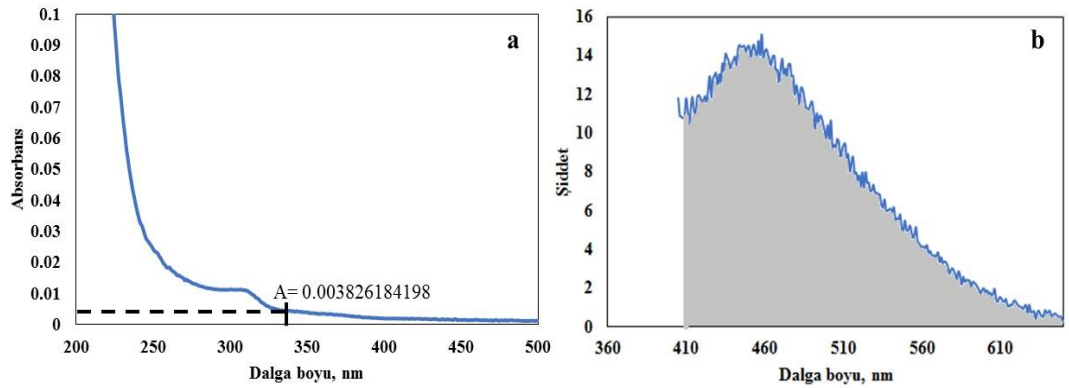
EK 6 UA'ya ait Kümülatif Salım Hesaplamaları

EK 1 Kuantum Veriminin Hesaplanması

Örnek kuantum verim hesaplamasında 40 mg GO, 0.27 ml NH₃, 1.8 ml H₂O₂ ile 8 saat süren tepkime sonrası elde edilen GKN yapısına ait veriler kullanılmıştır. Referans madde olarak kinin sülfat seçilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan GKN'ye ait UV-vis ve PL spektrumları Şekil 1'de verilmiştir. Uyarım 340 nm dalga boyunda yapıldığından GKN'nin 340 nm dalga boyuna karşılık gelen absorbans değeri Uv spektrumundan, bu dalga boyunda uyarım ile elde edilen PL spektrumunun alanından yararlanılarak I değeri hesaplanmıştır. Örneğe ve kinin sülfata ait absorbans değerleri sırasıyla 0.00382618498 ve 0.01459606271 iken I değerleri sırasıyla 2.0937*10³ ve 6.6955*10⁴ olarak belirlenmiştir.

$$\Phi_x = \Phi_{st} \left(\frac{I_x}{I_{st}} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{st}^2} \right) \left(\frac{A_{st}}{A_x} \right)$$

$$\Phi_x = 0.54 * \left(\frac{2.0937 * 10^3}{6.6955 * 10^4} \right) \left(\frac{0.01459606271}{0.00382618498} \right) * 100 = \%6.4$$



Şekil 1 GKN örneğine ait a. UV-vis spektrumu ve b. PL spektrumu

EK 2 Çekirdek-kabuk yapıli kompozitlere ait kaplama oranı hesabı

Sentez sonunda dondurarak kurutulacak örneklerin konulacakları ependorfların boş ve kurutma sonrasındaki dolu kütleleri ölçülmüştür. Ependorf kütle farkından yararlanılarak sentezlenen kompozit miktarı belirlenmiştir. Kaplama sırasında kullanılan PPy ya da Fe₃O₄-PPy miktarı da net olarak bilindiğinden N-GKN ila kaplama oranı aşğıdaki örnek hesaplamada görüldüğü gibi yapılmıştır (Hesaplamalarda kullanılan değerler 4 ependorfa ait ortalama değerlerdir).

Kullanılan PPy miktarı: 12.5 mg

Boş ependorf kütlesi: 1.2214 g

Dolu ependorf kütlesi: 1.2243 g

Fark=1.2243-1.2214= 0.0058 g 4 ependorfa ait ortalama fark= 19.4 mg

19.4-12.5 mg=6.9 mg çözeltide bulunan N-GKN miktarı

Kaplama oranı= 12.5/6.9=1:0.55

EK 3 Fototermal Dönüşüm Veriminin Hesaplanması

2.5 W/cm² güç yoğunluğunda 808 nm dalga boyunda lazer ile 10 dk ısınlanan 0.1 mg/mL derişimdeki Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) (1:0.1) nanokompozitine ait örnek hesaplama aşağıdaki gibidir (Sıcaklık hesaplamalarında 20. dk'ya ait veriler kullanılmıştır) ;

$$T_{maks} = 59.0 \text{ }^{\circ}\text{C}, T_{ortam} = 22.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta T_{maks} = 59 - 22.1 = 36.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\theta = \frac{\Delta T}{\Delta T_{maks}} = \frac{10.6}{36.9} = 0.288 \quad -\ln\theta = 1.25$$

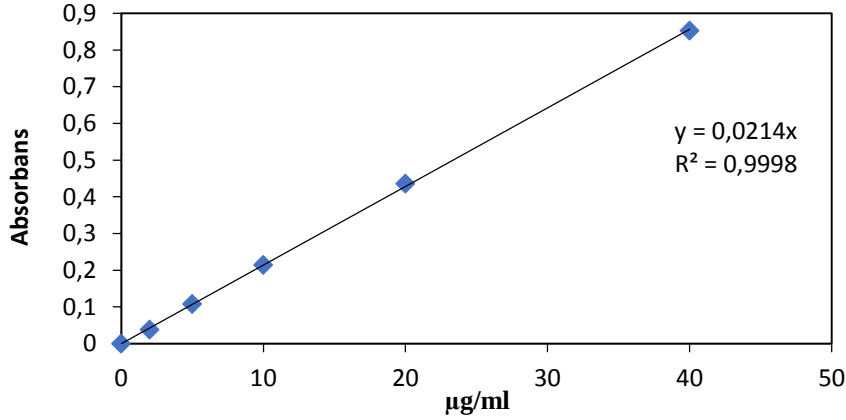
Tüm sıcaklık değerleri için -lnθ değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.76'de verilmiş t-(-lnθ) grafiği çizilmiştir. τ değerini veren eğim ise 534.68 s olarak belirlenmiştir. m ve C_p ise sırasıyla 0.000997 kg ve 4.18 kJ/kg°C'dir. Kompozite ait absorbans değeri 0.336, çalışılan güç 1.52 W'tır.

$$hA = \frac{mC_p}{\tau} = \frac{0.000997 \cdot 4.18}{534.68} = 0.007794307 \text{ J/s}^{\circ}\text{C}$$

$$\eta = \frac{hA\Delta T S_{maks}}{I(1-10^{-A\lambda})} = \frac{0.007794307 \cdot 36.9}{1.52(1-10^{-0.336})} \cdot 100 = \%33.5$$

EK 4 DOX'a ait İlaç İçeriği ve Enkapsülasyon Etkinliğinin Belirlenmesi

Üzerine DOX yüklenen nanokompozitteki ilaç miktarının belirlenmesi amacıyla derişimleri 2, 5, 10, 20, ve 40 µg/ml olan kalibrasyon çözeltileri hazırlanmış, 480 nm dalga boyundaki absorbans değerleri kullanılarak şekil 1’de verilen kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.



Şekil 1 DOX çözeltilerine ait kalibrasyon grafiği

24 saatlik yükleme işlemi sonrasında Fe₃O₄-PPy@N-GKN (SA) (1-0.1)-DOX nanokompozitine ait örnek hesaplama yapılmıştır. Kompozite ait yükleme sıvısının 480 nm’deki absorbans değeri 0.723 olduğundan;

$$\text{Yükleme sıvısı derişimi} = \frac{0.723}{0.0214} = 33.79 \text{ µg/ml} \quad \text{Kütle} = 33.79 \text{ µg}$$

$$\text{Yüklenen ilaç miktarı} = 100 - 33.79 = 66.21 \text{ µg}$$

$$\text{İlaç Yükleme Verimi} = \frac{\text{Nanokompozite yüklenen ilaç miktarı}}{\text{Sentezde kullanılan ilaç miktarı}}$$

$$\text{İlaç Yükleme Verimi} = \frac{66.21 \text{ µg}}{100 \text{ µg}} * 100 = \%66.21$$

$$\text{Enkapsülasyon Verimi} = \frac{\text{Nanokompozite yüklenen ilaç miktarı}}{\text{Sentezde kullanılan ilaç miktarı}}$$

$$\text{Enkapsülasyon Verimi} = \frac{66.21 \text{ µg}}{100 \text{ µg}} * 100 = \%66.21$$

EK 5 DOX'a ait Kümülatif Salım Hesaplamaları

Çizelge 1 pH'ı 5.5 olan PBS salım ortamı için hesaplamalar

Süre	Süre (gün)	Ortalama derişim (C _{ort})* (µg/ml)	m** (µg)	Standart Sapma	Kümülatif m (µg)	% kümülatif salım
0 dk	0	0	0	0	0	0
15 dk	0.010	6.994	6.994	0.375	6.994	10.574
30 dk	0.021	2.492	2.492	0.071	9.486	14.342
1 saat	0.042	1.807	1.807	0.211	11.293	17.074
2 saat	0.083	1.449	1.449	0.292	12.741	19.264
3 saat	0.125	1.371	1.371	0.221	14.112	21.337
4 saat	0.167	0.826	0.826	0.135	14.938	22.585
6 saat	0.250	0.685	0.685	0.177	15.623	23.621
8 saat	0.333	0.483	0.483	0.071	16.106	24.351
12 saat	0.50	0.654	0.654	0.124	16.760	25.340
24 saat	1	0.950	0.950	0.143	17.710	26.777
48 saat	2	0.997	0.997	0.164	18.707	28.284
72 saat	3	0.966	0.966	0.097	19.673	29.744
96 saat	4	0.483	0.483	0.164	20.156	30.474
120 saat	5	0.343	0.343	0.027	20.498	30.993
144 saat	6	0.576	0.576	0.701	21.075	31.864
168 saat	7	0.389	0.389	0.421	21.464	32.453
192 saat	8	0.265	0.265	0.280	21.729	32.853
216 saat	9	0.234	0.234	0.234	21.963	33.206
240 saat	10	0.358	0.358	0.234	22.321	33.748

* 3 farklı deney setinin ortalamasıyla elde edilmiştir.

** C_{ort} (µg/ml) x V (1 ml) = m (µg)

*** Yüklü nanotanecikteki ilaç miktarı

% kümülatif salım = (kümülatif m*100)/66.14

Çizelge 2 pH'ı 7.4 olan PBS salım ortamı için hesaplamalar

Süre	Süre (gün)	Ortalama derişim (C _{ort})* (µg/ml)	m** (µg)	Standart Sapma	Kümülatif m (µg)	% kümülatif salım
0 dk	0	0	0	0	0	0
15 dk	0.010	3.302	3.302	0.465	3.302	4.869
30 dk	0.021	1.399	1.399	0.213	4.701	6.932
1 saat	0.042	1.006	1.006	0.233	5.708	8.416
2 saat	0.083	0.849	0.849	0.125	6.557	9.668
3 saat	0.125	0.865	0.865	0.152	7.421	10.943
4 saat	0.167	0.613	0.613	0.047	8.035	11.847
6 saat	0.250	0.645	0.645	0.144	8.679	12.797
8 saat	0.333	0.597	0.597	0.223	9.277	13.678
12 saat	0.50	0.456	0.456	0.166	9.733	14.351
24 saat	1	0.377	0.377	0.047	10.110	14.907
48 saat	2	0.660	0.660	0.170	10.770	15.881
72 saat	3	0.818	0.818	0.072	11.588	17.086
96 saat	4	0.283	0.283	0.142	11.871	17.504
120 saat	5	0.330	0.330	0.170	12.201	17.991
144 saat	6	0.550	0.550	0.566	12.752	18.802
168 saat	7	0.393	0.393	0.472	13.145	19.382
192 saat	8	0.346	0.346	0.330	13.491	19.892
216 saat	9	0.299	0.299	0.283	13.789	20.332
240 saat	10	0.425	0.425	0.472	14.214	20.958

* 3 farklı deney setinin ortalamasıyla elde edilmiştir.

** C_{ort} (µg/ml) x V (1 ml) = m (µg)

*** Yüklü nanotanecikteki ilaç miktarı

% kümülatif salım = (kümülatif m*100)/67.82

EK 6 UA'ya ait Kümülatif Salım Hesaplamaları

Çizelge 3 pH'ı 5.5 olan PBS salım ortamı için hesaplamalar

Süre	Süre (gün)	Ortalama derişim (C _{ort})* (µg/ml)	m** (µg)	Standart Sapma	Kümülatif m (µg)	% kümülatif salım
0 dk	0	0	0	0	0	0
15 dk	0.010	0.116	0.349	0.145	0.349	2.704
30 dk	0.021	0.023	0.069	0.013	0.417	3.235
1 saat	0.042	0.052	0.156	0.042	0.573	4.444
2 saat	0.083	0.057	0.172	0.052	0.745	5.780
3 saat	0.125	0.074	0.221	0.030	0.966	7.491
4 saat	0.167	0.052	0.156	0.049	1.122	8.702
6 saat	0.250	0.026	0.077	0.031	1.199	9.302
8 saat	0.333	0.010	0.030	0.002	1.230	9.539
12 saat	0.50	0.042	0.126	0.034	1.355	10.513
24 saat	1	0.011	0.034	0.003	1.389	10.775
48 saat	2	0.040	0.119	0.050	1.508	11.696
72 saat	3	0.038	0.115	0.004	1.622	12.585
96 saat	4	0.032	0.097	0.030	1.719	13.337
120 saat	5	0.032	0.097	0.027	1.816	14.091
144 saat	6	0.054	0.162	0.006	1.978	15.348
168 saat	7	0.056	0.168	0.005	2.147	16.655
192 saat	8	0.062	0.185	0.014	2.331	18.086
216 saat	9	0.022	0.066	0.001	2.397	18.598
240 saat	10	0.006	0.019	0.002	2.417	18.748

* 3 farklı deney setinin ortalamasıyla elde edilmiştir.

** C_{ort} (µg/ml) x V (1 ml) = m (µg)

*** Yüklü nanotanecikteki ilaç miktarı

Çizelge 4 pH'ı 7.4 olan PBS salım ortamı için hesaplamalar

Süre	Süre (gün)	Ortalama derişim (C _{ort})* (µg/ml)	m** (µg)	Standart Sapma	Kümülatif m (µg)	% kümülatif salım
0 dk	0	0	0	0	0	0
15 dk	0.010	0.336	1.009	0.052	1.009	7.831
30 dk	0.021	0.123	0.368	0.002	1.378	10.687
1 saat	0.042	0.025	0.076	0.004	1.454	11.277
2 saat	0.083	0.024	0.071	0.020	1.524	11.826
3 saat	0.125	0.017	0.052	0.018	1.577	12.233
4 saat	0.167	0.038	0.113	0.018	1.689	13.107
6 saat	0.250	0.053	0.159	0.007	1.848	14.337
8 saat	0.333	0.040	0.120	0.001	1.968	15.269
12 saat	0.50	0.043	0.129	0.014	2.097	16.272
24 saat	1	0.031	0.093	0.023	2.190	16.992
48 saat	2	0.049	0.146	0.001	2.337	18.127
72 saat	3	0.033	0.099	0.029	2.436	18.895
96 saat	4	0.032	0.097	0.031	2.533	19.648
120 saat	5	0.029	0.088	0.022	2.620	20.330
144 saat	6	0.032	0.095	0.008	2.716	21.070
168 saat	7	0.050	0.151	0.017	2.867	22.239
192 saat	8	0.046	0.137	0.002	3.003	23.301
216 saat	9	0.007	0.021	0.002	3.025	23.466
240 saat	10	0.021	0.062	0.017	3.086	23.945

* 3 farklı deney setinin ortalamasıyla elde edilmiştir.

** C_{ort} (µg/ml) x V (1 ml) = m (µg)

*** Yüklü nanotaneçikteki ilaç miktarı

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ceren GÖKALP

Doğum Yeri : Kdz. Ereğli

Doğum Tarihi : 09.05.1993

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Kdz. Ereğli Atatürk Anadolu Lisesi (2011)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği (2016)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2016-Eylül 2019)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar

1. TURKTIPSAN A. Ş. (Ağustos 2019)
2. TÜBİTAK Bursiyeri- 117M232 proje numaralı NIR duyarlı, grafen kuantum noktası (GKN) içeren nanokompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve fototermal kemoterapi etkinliklerinin incelenmesi isimli TÜBİTAK projesi (Kasım 2017 – Ağustos 2019)
3. Ereğli Çimento Sanayi ve Ticaret A.Ş. (Staj: Ağustos 2015 - Ağustos 2015)
4. Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş. (Staj: Temmuz 2014 - Ağustos 2014)

Yayınlar (SCI)

1. Soysal Furkan, Çıplak Zafer, Getiren Bengü, **Gökalp Ceren**, Yıldız Nuray. (2019). Synthesis of GO-Fe₃O₄-PANI nanocomposite with excellent NIR absorption property. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 578.
2. Çıplak Zafer, Getiren Bengü, **Gökalp Ceren**, Yıldız Atila, Yıldız Nuray. (2019). Green synthesis of reduced graphene oxide-AgAu bimetallic nanocomposite: Catalytic performance. Chemical Engineering Communications. 1-13.
3. Çıplak Zafer, **Gökalp Ceren**, Getiren Bengü, Yıldız Atila, Yıldız Nuray. (2018). Catalytic performance of Ag, Au and Ag-Au nanoparticles synthesized by lichen extract / Green Processing and Synthesis. De Gruyter. 7, 433-440.

4. Soysal Furkan, Çıplak Zafer, Getiren Bengü, **Gökalp Ceren**, Yıldız Nuray. (2019). Synthesis and characterization of reduced graphene oxide-iron oxide-polyaniline ternary nanocomposite and determination of its photothermal properties. Materials Research Bulletin (incelemede)
5. Soysal Furkan, Çıplak Zafer, Getiren Bengü, **Gökalp Ceren**, Yıldız Nuray. (2019). One-step hydrothermal synthesis of nitrogen doped reduced graphene oxide-silver nanocomposites: Catalytic performance. Applied Organometallic Chemistry (İncelemede)
6. Getiren Bengü, Çıplak Zafer, **Gökalp Ceren**, Yıldız Nuray. (2019). A Novel Approach in Synthesizing Ternary GO-Fe₃O₄-PPy Nanocomposites for High Photothermal Performance" which you submitted to the Journal of Applied Polymer Science. Journal of Applied Polymer Science (İncelemede)

Uluslararası Kongre Sunum

1. IV. International Ege Composite Materials Symposium (KompEGE), Ege Üniversitesi, İzmir, 6-8 Eylül 2018, Sözlü Sunum
2. IV. International Ege Composite Materials Symposium (KompEGE), Ege Üniversitesi, İzmir, 6-8 Eylül 2018, Poster Sunumu
3. Atila Dinçer Ceren, Gökalp Ceren, Getiren Bengü, Yıldız Nuray. Supercritical Carbon Dioxide Extraction (Sce) of Usnic Acid from Usnea Longissima, 9th Eastern Mediterranean Chemical Engineering Conference (Emcc 9), 31 August-1 September 2018, METU, Ankara
4. Çıplak Zafer, Gökalp Ceren, Getiren Bengü, Yıldız Nuray, Türköz Seray, Çöçü Gülşah (2018). Catalytic Activity of Reduced Graphene Oxide-Ag-Fe₃O₄ Nanocomposite. International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, Ankara
5. Getiren Bengü, Gökalp Ceren, Yıldız Atila, Çıplak Zafer, Atila Dinçer Ceren, Yıldız Nuray (2016). Investigation of Catalytic Performance of Au NPs Synthesized by Lichen Extract International Congress on Natural and Engineering Sciences, Abstract Book, Pg.59, September, Macedonia