

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON KUANTUM NOKTALAR İLE
KATKILANDIRILMIŞ METAL OKSİT
NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

ALİ KAYIŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2021

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON KUANTUM NOKTALAR İLE
KATKILANDIRILMIŞ METAL OKSİT
NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

Ali KAYIŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fizik Anabilim Dalı

KAHRAMANMARAŞ 2021

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

04/08/2021

Ali KAYIŞ



Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 2020/3-7 YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

KARBON KUANTUM NOKTALAR İLE KATKILANDIRILMIŞ METAL OKSİT NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

Ali KAYIŞ

ÖZET

Her geçen gün teknoloji alanında keşfedilen bir yenilik diğer disiplinlere ilham kaynağı olmakta yeni çalışmalar için alan oluşturmaktadır. Nano teknolojinin bilim dünyası ve insan yaşamındaki kullanımının hatırı sayılır bir yeri vardır. Yapılan yeni çalışmalar başka fikirlere kapı aralamakta, yeni uygulamalara ışık tutmaktadır. Yeni çalışma alanlarından biri olan; Karbon kuantum noktalar (CQD) muhteşem fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı dikkatleri üzerine çekmiştir. Bu tez çalışmasında organik maddeler ve atıkları karbon kaynağı olarak kullanılıp CQD sentezlenmiştir. Daha sonra solvotermal ve hidrotermal yöntem kullanılarak yarı iletken ZnO ve TiO₂ nanoyapılar üretilmiştir. Tez çalışmasında CQD kaynağı olarak zeytin çekirdeği, balık kılçığı, çörek otu ve mısır koçanı yaprakları kullanılmıştır. Polivinil alkol (PVA), PVA/ZnO ve PVA/CQD/TiO₂ nanokompozit filmler solüsyon dökme yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Farklı kaynaklardan sentezlenen CQD, ZnO, TiO₂ ve nanokompozit filmler bazı analitik cihazlarla (XRD, SEM, TEM, UV-Vis, PL, FT-IR, TGA, DSC, XPS, POM) ayrıntılı olarak karakterize edilmiştir. Bu tez çalışmasında organik atık maddeler zeytin çekirdeği, balık kılçığı, çörek otu, mısır koçanı yaprakları gibi atık maddeler değerli bir ürüne dönüşmüştür.

Anahtar Kelimeler: Karbon Kuantum Nokta, Nanokompozit, Hidrotermal Yöntem.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı, Temmuz / 2021

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hasan ESKALEN
Sayfa sayısı: 92

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF METAL OXIDE NANOCOMPOSITES DOUBLED WITH CARBON QUANTUM DOTS

(M.Sc. THESIS)

Ali KAYIŞ

ABSTRACT

An innovation discovered in the field of technology with each passing day is a source of inspiration for other disciplines and creates an area for new studies. The use of nanotechnology in the world of science and human life has a considerable place. New studies open the door to other ideas and shed light on new applications. One of the new working areas; Carbon quantum dots (CQD) have attracted attention due to their excellent physical and chemical properties. In this thesis, organic materials and their wastes were used as carbon sources and CQD was synthesized. Then, semiconductor ZnO and TiO₂ nanostructures were produced using solvothermal and hydrothermal methods. In the thesis study, olive seeds, fish bones, black cumin and corn cob leaves were used as CQD sources. Polyvinyl alcohol (PVA), PVA/ZnO and PVA/CQD/TiO₂ nanocomposite films were produced using the solution pouring method. CQD, ZnO, TiO₂ and nanocomposite films synthesized from different sources were characterized in detail by some analytical devices (XRD, SEM, TEM, UV-Vis, PL, FT-IR, TGA, DSC, XPS, POM). In this thesis, organic waste materials such as olive seeds, fish bones, black cumin, and corn cob leaves have been transformed into a valuable product.

Key words: Carbon Quantum Dot, Nanocomposite, Hydrothermal Method.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics, July / 2021

Supervisor: Assist Prof. Dr. Hasan ESKALEN
Page Numbers: 92

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında bana yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam tez danışmanım sayın Dr. Öğr. Üyesi Hasan ESKALEN'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenimimin her kademesinde bilgi ve fikirlerini esirgemeyen, her zaman maddi manevi desteğini hissettiğim sayın Prof. Dr. Şükrü ÖZĞAN'a, KSÜ fizik bölümünde bulunan tüm öğretim üyelerine, tez çalışmalarım sürecinde yardımlarını esirgemeyen sayın Doç. Dr. Süleyman KERLİ'ye, öğrenimim süresince maddi ve manevi her türlü desteği için kıymetli dostum öğretim görevlisi sayın Mustafa KAVGACI'ya, teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca vermiş olduğu maddi manevi her türlü destek ve göstermiş olduğu sabırdan dolayı eşim Hatice KAYIŞ' a teşekkür ederim.

Tez çalışmam için maddi destek sağlayan Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi Başkanlığı'na (BAP) teşekkür ederim. (Proje No: 2020/3-7 YLS)

Ali KAYIŞ

Kahramanmaraş 2021

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanoteknoloji.....	1
1.2. Karbon Kuantum Noktalar (CQD).....	2
1.3. Karbon Kuantum Noktaların Fiziksel Özellikleri	4
1.4. Karbon Kuantum Noktaların Kimyasal Özellikleri	5
1.5. Karbon Kuantum Noktaların Biyolojik Özellikleri	6
1.6. Karbon Kuantum Noktaların Üretim Yöntemleri	7
1.7. Titanyum Dioksit (TiO ₂).....	9
1.7.1. Titanyum oksit kristal formu	11
1.8. Çinko Oksit (ZnO)	13
1.9. Nano Kompozit Yapılar	14
1.10. Polivinil Alkol (PVA)	15
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	16
3. MATERYAL VE METOT	20
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	20
3.2. Kullanılan Doğal Malzemeler	20
3.3. Kullanılan Analiz Yöntem ve Teknikleri.....	20
3.3.1. X-ışını difraksiyon analizi (XRD)	20
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	21
3.3.3. UV-Vis spektrometresi (UV-Vis).....	22
3.3.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	23
3.3.5. Termogravimetrik analiz (TGA)	24
3.3.6. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).....	25
3.3.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	26
3.3.8. Floresans spektrometresi (FS)	27
3.3.9. Temel laboratuvar cihazları	28
3.4. Hidrotermal Yöntem ile Nano Parçacık Sentezleme	29
3.4.1. Organik atıklardan hidrotermal yöntemle CQD sentezleme	31
3.4.1.1. Zeytin çekirdeğinden karbon kuantum nokta sentezleme.....	31
3.4.1.2. Balık kılçığından karbon kuantum nokta sentezi.....	33
3.4.1.3. Çörek otundan karbon kuantum nokta sentezi.....	34
3.4.1.4. Mısır koçanı kabuğundan karbon kuantum nokta sentezleme.....	34
3.4.2. Solvotermal Yöntemle ZnO Sentezleme	34

3.4.3. Hidrotermal Yöntemle TiO_2 Sentezleme.....	34
3.4.4. ZnO/PVA Nanokompozit üretimi	35
3.4.5. $\text{PVA/TiO}_2\text{/CQD}$ Kompozit filmlerin hazırlanması	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	37
4.1. Sentezlenmiş CQD, Nanomateryal ve Kompozitlerin Analizi	37
4.1.1. Genel bilgiler	37
4.1.2. Zeytin çekirdeği CQD analiz sonuçları	37
4.1.3. Balık kılçığı CQD analiz sonuçları.....	41
4.1.4. Çörek otu CQD analiz sonuçları.....	46
4.1.5. Mısır koçanı yaprağı CQD analiz sonuçları	50
4.2. ZnO Analizleri	53
4.2.1. ZnO in Yapısal özellikleri	53
4.2.2. ZnO 'in Morfolojik Özellikleri.....	55
4.3. ZnO/PVA Nano Kompozit Film Karakterizasyonu.....	56
4.3.1. ZnO/PVA Nanokompozit filmin yapısal özellikleri.....	56
4.3.2. ZnO/PVA Nanokompozit filmin morfolojik özellikleri.....	57
4.3.3. ZnO/PVA Nanokompozit filmin mekanik özellikleri	59
4.3.4. ZnO/PVA Nanokompozit filmin termal özellikleri	60
4.3.5. ZnO/PVA Nanokompozit filmin yüzey kimyası	62
4.4. TiO_2 Analizleri.....	66
4.4.1. TiO_2 Nanopartüküllerin yapısal özellikleri.....	66
4.4.2. TiO_2 Nanopartüküllerin morfolojik özellikleri.....	68
4.5. $\text{PVA/TiO}_2\text{/CQD}$ kompozit filmlerin karakterizasyonu.....	68
4.5.1 $\text{PVA/TiO}_2\text{/CQD}$ kompozit filmlerin yapısal özellikleri	69
4.5.2. $\text{PVA/TiO}_2\text{/CQD}$ Kompozit filmlerin morfolojik özellikleri	70
4.5.3. $\text{PVA/TiO}_2\text{/CQD}$ Kompozit filmlerin mekanik özellikleri	71
4.5.4. $\text{PVA/TiO}_2\text{/CQD}$ Kompozit filmlerin termal özellikleri	72
4.5.5. $\text{PVA/TiO}_2\text{/CQD}$ kompozit filmlerin optik özellikleri	73
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	76
KAYNAKLAR.....	78
ÖZGEÇMİŞ.....	91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Karbon kuantum noktaların bazı kullanım alanları [2].	2
Şekil 1.2. Işığın madde ile etkileşmesi	3
Şekil 1.3. Farklı boyutlardaki CQD emisyonu sonucu oluşan renklenme [8].	4
Şekil 1.4 Karbon esaslı kuantum nokta çeşitleri [12].	6
Şekil 1.5. Yukarıdan-aşağıya yaklaşımıyla CQD üretilmesi [16]	8
Şekil 1.6. Aşağıdan-yukarıya yaklaşımıyla CQD üretilmesi [16]	8
Şekil 1.7. TiO ₂ poliformların polihedra yapıları [26]	12
Şekil 1.8. ZnO kristal yapıları a) kübik kayatuzu, b) kübik çinko blend, c) hegzogonal wurtzite [24].	14
Şekil 3.1. Philips X'Pert PRO X-Işını difraksiyon cihazı	21
Şekil 3.2. SEM Cihazı	22
Şekil 3.3. UV-Vis Spektrofotometre	23
Şekil 3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC)	24
Şekil 3.5. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)	25
Şekil 3.6. FT-IR Spektroskopisi	26
Şekil 3.7. JEOL JEM-2100 (UHR) TEM cihazı	27
Şekil 3.8. Varian Cary Eclipse Floresans Spektrofotometresi	27
Şekil 3.9. Çalışmalarda kullanılan KSÜ Sıvı Kristal Laboratuvarındaki bazı cihazlar	28
Şekil 3.10. Hidrotermal yöntem için kullanılan paslanmaz çelik otaklav ve teflon astar	30
Şekil 3.11. Kurutulmuş zeytin çekirdekleri	31
Şekil 3.12. Zeytin çekirdeğinden sentezlenmiş CQD	32
Şekil 3.13. Balık kılçığı	33
Şekil 3.14. Balık kılçığından sentezlenmiş CQD	33
Şekil 3.15 (a)Titanyum izopropoksit çözeltisi (b) Asetik asit eklenmiş çözelti	35
Şekil 3.16. PVA/TiO ₂ /CQD nanokompozit filmlerin üretim şeması	36
Şekil 4.1. Zeytin çekirdeğinden üretilen CQD'ların UV-Vis absorpsiyon spektrumu	38
Şekil 4.2. Zeytin çekirdeğinden sentezlenen CQD uyarıma bağlı fotolüminesans spektrumları.	38
Şekil 4.3. Zeytin çekirdeğinden sentezlenmiş CQD FT-IR spektrumu.	39
Şekil 4.4. Zeytin çekirdeği CQD tortu SEM görüntüleri	40
Şekil 4.5. Zeytin çekirdeği EDX grafiği	41
Şekil 4.6. Balık kılçığından üretilen CQD'ların UV-Vis absorpsiyon spektrumu	42
Şekil 4.7. Balık kılçığından Sentezlenen CQD fotolüminesans spektrumları.	43
Şekil 4.8. Saf PVA ve CQD katkılı PVA filmlerin Uv ışığı altındaki görüntüsü	43
Şekil 4.9. Balık kılçığından sentezlenmiş CQD FT-IR spektrumu	44
Şekil 4.10. Balık kılçığı CQD tortu SEM görüntüleri	45
Şekil 4.11. Balık kılçığı EDX grafiği	46
Şekil 4.12. Çörek otundan sentezlenen CQD UV-Vis absorpsiyon grafiği	47
Şekil 4.13. Çörek otundan sentezlenen CQD fotolüminesans spektrumları.	47
Şekil 4.14. Çörek otu CQD FT-IR spektrumu	48
Şekil 4.15. Çörek otu CQD tortu SEM görüntüleri	49
Şekil 4.16. Çörek otu CQD EDX analizi	50
Şekil 4.17. Mısır koçanı yaprağından sentezlenen CQD UV-Vis absorpsiyon grafiği	50
Şekil 4.18. Mısır koçanı yaprağından sentezlenen CQD fotolüminesans spektrumları.	51
Şekil 4.19. Mısır koçanı yaprağından sentezlenen CQD'nın FT-IR spektrumu	52

Şekil 4.20. a) Mısır koçanı yaprağından üretilen CQD'nın SEM görüntüleri b) XPS Grafiği.....	53
Şekil 4.21. Mısır koçanı yaprağından sentezlenen CQD'nın XRD pateni	53
Şekil 4.22. ZnO parçacıklarının X-ışını kırınım deseni.....	54
Şekil 4.23. ZnO kristalinin Beta $\cos(\theta)$ & $4\sin(\theta)$	55
Şekil 4.24. ZnO Nanoparçacıkların SEM görüntüsü	55
Şekil 4.25. PVA/ZnO Nano kompozit'in XRD Kırınım deseni a)PVA, b)PVA+% 5 ZnO, c)PVA+%10 ZnO, d) PVA+%15 ZnO, e)PVA+%20 ZnO.....	57
Şekil 4.26. PVA/ZnO filmlerinin morfolojik özellikleri	58
Şekil 4.27. PVA/ZnO filmlerinin morfolojik özellikleri	59
Şekil 4.28. PVA/ZnO Kompozit filmin Kuvvet-Gerilim grafiği.....	59
Şekil 4.29. PVA/ZnO nanokompozit filmlerin DSC eğrileri	61
Şekil 4.30. ZnO/PVA nanokompozit filmlerin termal özelliklerini (TGA)	62
Şekil 4.31. Saf ve ZnO katkılı filmlerin FT-IR spektrumları	63
Şekil 4.32. Saf ve ZnO katkılı filmlerin geçirgenlik spektrumları	63
Şekil 4.33. Saf ve ZnO katkılı filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ ve $h\nu$ grafikleri	64
Şekil 4.34. PVA/ZnO filmlerinin açığa bağlı iletimi.....	65
Şekil 4.35. ZnO/PVA filmlerinin optik mikroskop altında görüntüleri	65
Şekil 4.36. TiO ₂ Nanopartiküllerin XRD deseni	66
Şekil 4.37. TiO ₂ Nanopartiküllerin $\beta\cos(\theta)$ ve $4\sin(\theta)$ diyagramı.....	67
Şekil 4.38. a) TiO ₂ nanopartiküllerinin yüzey morfolojisi b) Nanopartikülün çapı	68
Şekil 4.39. PVA/TiO ₂ /CQD Nanokompozit filmin kristal yapısı	69
Şekil 4.40. PVA/TiO ₂ /CQD Nanokompozitlerin SEM görüntüleri	70
Şekil 4.41. PVA/TiO ₂ /CQD Nanokompozitlerin SEM görüntüleri	71
Şekil 4.42. PVA/TiO ₂ /CQD nanokompozit filmlerin çekme dayanımı	72
Şekil 4.43. PVA/TiO ₂ /CQD kompozit filmlerin a) DSC eğrileri b)TGA eğrisi.....	73
Şekil 4.44. PVA/TiO ₂ /CQD kompozit filmlerin UV-Vis soğurma spektrumu	74
Şekil 4.45. PVA/TiO ₂ /CQD kompozit filmlerin bant aralığı değerleri	74
Şekil 4.46. PVA/TiO ₂ /CQD kompozit filmlerin geçirgenlik spektrumunu.....	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Titanyum dioksit' in genel özellikleri [21].....	10
Çizelge 1.2. TiO_2 ' nin yapı parametreleri [24].....	11
Çizelge 1.3. ZnO Özellikleri [24].....	13
Çizelge 3.1. PVA/ TiO_2 /CQD Nanokompozit filmler	36
Çizelge 4.1. PVA/ZnO nanokompozit filmlerin termal değerleri	60
Çizelge 4.2. Sentezlenen TiO_2 'nin bazı yapısal özellikleri	68
Çizelge 4.3. PVA/ TiO_2 /CQD nanokompozit filmlerin DSC verileri	72



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

CQD	Karbon Kuantum Nokta
CDs	Karbon Noktalar
Å	Angström
nm	Nano metre
g	Gram
C	Karbon
e⁻	Elektron
°C	Santigrat derece
H₂	Hidrojen
O₂	Oksijen
CO₂	Karbondioksit
TiCl₄	Titanyum tetraklorid
NMR	Nükleer manyetik rezonans
MALDI - TOF	Matriks destekli lazer desorpsiyon iyonizasyon-akış süresi
ZnO	Çinko oksit
TiO₂	Titanyum Oksit
C₆H₈O₇	Sitrik asit
FeTiO₃	İlmenit
SnO₂	Kalay oksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağılımlı X - ışını Spektroskopisi
POM	Polarize Optik Mikroskopi
Al₂O₃	Aliminyum oksit
N	Azot
TGA	Termogravimetri
XRD	X-Işını Difraktometresi
CEE	Çapraz bağlayıcı gelişmiş emisyon etkisi
PL	Fotoluminesans
MeV	Mega elektron volt
UV-Vis	Ultraviyole görünür bölge
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu

XPS	X –Işını fotoelektron spektroskopisi
DSC	Diferansiyel Tarama kalorimetresi
T_m	Erime noktası
W-H	Williamson-Hall
ASTM	Amerikan test materyalleri topluluğu
δ	Dislokasyon yoğunluğu
FWHM	Kırınım tepe noktalarının yarı maksimum tam genişliğidir
2θ	Kırınım açısı
λ	Dalgaboyu
ÜSKİM	Üniversite-Sanayi-Kamu İşbirliği Geliştirme Uygulama Ve Araştırma Merkezi
PS	Floresans spektrometresi
Ω	Direnç (ohm)
PTC	Carbon nokta solüsyonu ve su kullanılarak üretilmiş filmler
MPa	Mega Paskal

1. GİRİŞ

1.1. Nanoteknoloji

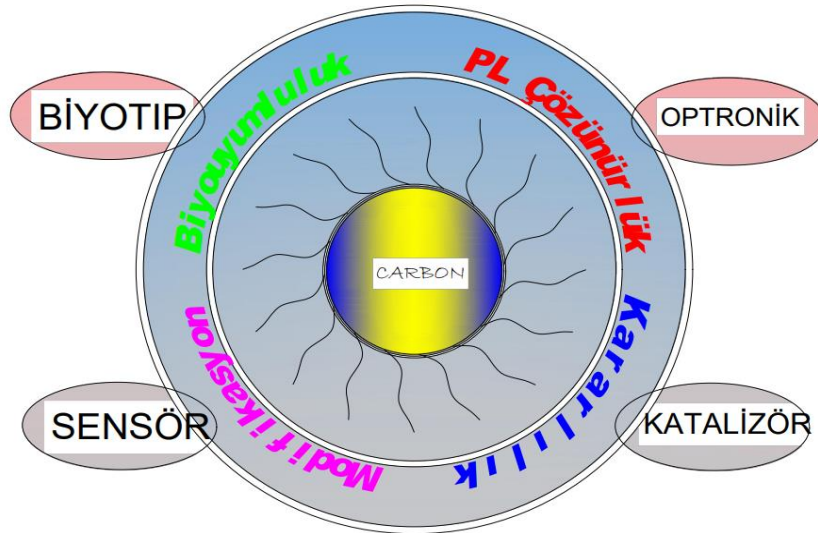
Dünyadaki bilimsel çalışmaların geldiği noktada nanoteknoloji çok büyük bir yer tutmaktadır. Her geçen gün boyut olarak küçülen buna karşılık işlevselliği artan materyal, teçhizat ve araçlar teknolojiye büyük mesafeler kateddirmekte yeni adımlar attırmaktadır. Maddelerin boyutları küçültülüp nanometre mertebesine indirildiğinde, madde kendisine özgü tanımlanan özelliklerinden farklı özellikler, göstermeye başladığı keşfedildikçe, yeni fikirler ortaya çıkmaktadır. Boyutundaki değişim sonucunda maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli değişiklikler gözlemlenebilir. Bununla birlikte nanoteknoloji alanında birçok prensip maddelerin birbirleri ile etkileşimi, ışıkla yada elektromanyetik dalgalarla etkileşiminin sonucunda yeni özellikler gösteren maddeleri keşfetmeye başlamışlardır. 21. yüzyılın kuşkusuz en önemli keşiflerinden biride nanoteknolojidir. 1959 yılında Kaliforniya Teknoloji üniversitesinde Richard Feynmann'ın "Aşağıda biraz daha yer var" başlıklı konuşması ile maddelerin atomik boyutlarındaki kontrol edilebilirliği ve bu kontrolün kazandıracağı olanaklara ışık tutmaktadır. Nanoteknoloji alanındaki çalışmaların amaçları genel anlamda, nanometre çapındaki materyallerin üretimi, analizi ve bu yapıların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tanımlanması, nano boyutta cihazların geliştirilmesi şeklinde sıralanabilir.

Kompozit malzemeler, istenilen amaca uygun olarak dizayn edilen ısı, mekanik, fiziksel, işlevsellik gibi bir yada birden çok özelliği bir arada bulundurabilen ve birden çok özelliği makro yada mikro ölçekte birleştirilerek istenilen özellikleri etkin, istenmeyen özellikleri ortadan kaldırılabilen veya azaltılabilen malzemelerin genel adıdır. Nanokompozit malzemeler dayanıklı, boyutsal stabiliteye sahip, elektrik iletkenliği iyi olan, gaz, su ve hidro karbon geçirgenliğini azaltan, yangına karşı dayanıklılık gösteren, termal stabilizeye sahip, kimyasal dayanımı yüksek olan, yüzey görünümleri iyi, optik keskinlik gibi birçok özelliği bünyesinde bulunduran muhteşem materyallerdir.

Karbon kuantum noktalar 2004 yılında tesadüfen keşfedilen ayarlanabilir floresans özelliğe sahip toksik olmayan suda kolay çözünebilen düşük maliyetle basit yöntemlerle üretilen üstün özelliklere sahip yeni nano parçacık türüdür. Karbon kuantum noktaların katalizör, sensor, biyo-sensör, ilaç takibi, tıbbi teşhis, atık su arıtımı gibi daha bir çok alan için çok sayıda araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Karbon kuantum noktaların nanokompozit malzemelerle katkılanarak üretilen materyallerin keşfedilen yeni özellikleri, işlevselliği ve sonuçları yeni ufuklar açacaktır.

1.2. Karbon Kuantum Noktalar (CQD)

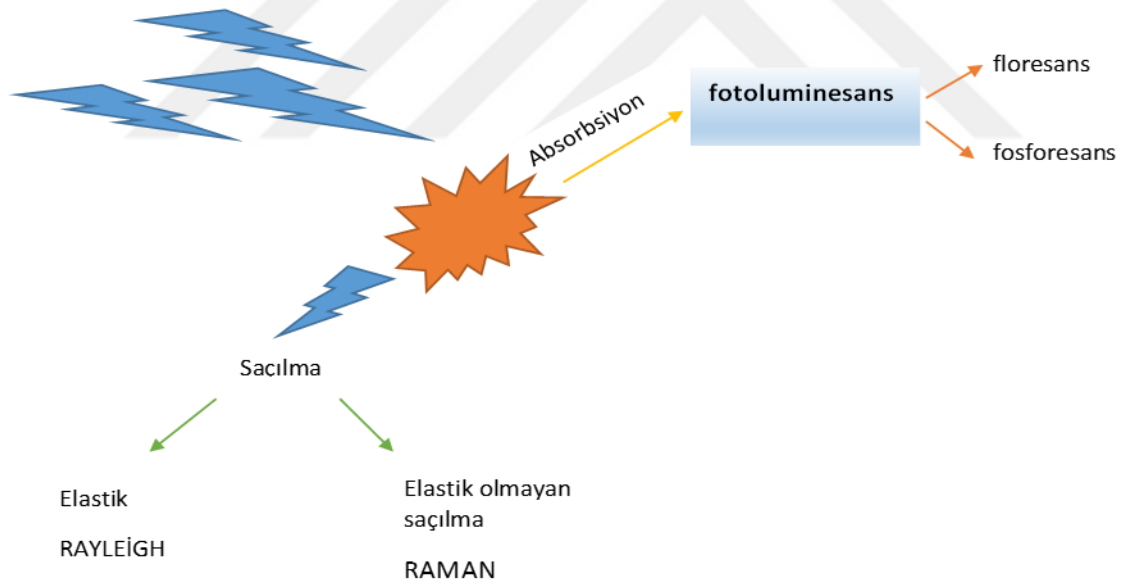
Günümüz dünyasında insanlar nanoteknoloji alanında bir çok prensibi dikkate alarak maddelerin, birbirleri ile etkileşimi, ışıkla yada elektro manyetik dalgalarla etkileşiminin sonucu yeni özellikler gösteren maddeleri keşfetmeye başlamışlardır. Bunlardan biride karbon kuantum noktalarıdır (CQD). Karbon kuantum noktalar nano boyutlu materyal sınıfının ilgi çeken üstün özelliklere sahip yeni üyesidir. Bu çok küçük boyuttaki üstün özelliklere sahip parçacıkların keşfi çokta fazla bir geçmişe sahip olmayan çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır. Karbon kuantum noktalar önceleri karbon nano partikül olarak tanımlansa da ilerleyen zamanlarda karbon noktalar (CD) olarak adlandırılmışlardır [1]. İlk olarak 2004 yılında tek duvarlı karbon nano tüplerin saflaştırılması çalışmalarında ve 2006 yılında grafit tozunun çimentodan lazerle buharlaştırılarak ayrıştırılmasıyla elde edildi [2]. İlerleyen süreçte daha çok ilgi çekmeye başlayan karbon kuantum noktalar suda kolay çözünebilmesi, toksik olmaması, üstün optiksel özellikleri ve basit yöntemlerle üretilmesiyle son zamanlarda ilgi çeken olağanüstü özelliklere sahip yeni nanomateryal sınıfına dönüşmüştür [2]. Karbon kuantum noktalar çeşitli kimyasal maddelerin yanı sıra doğal kaynaklarda sıklıkla karbon kuantum nokta sentezlemek için kullanılmaktadır. Ayrıca atık organik malzemeler kullanılarak üretim maliyetleri düşürülebilir [3]. Karbon kuantum noktaların farklı kullanım alanları vardır (Şekil 1.1). Karbon kuantum noktalar ortalama boyut olarak 10 nm'nin altında çapa sahip parçacıklardır [4].



Şekil 1.1. Karbon kuantum noktaların bazı kullanım alanları [2].

Karbon kuantum noktaların en üstün özelliklerinden biriside fotolüminesans

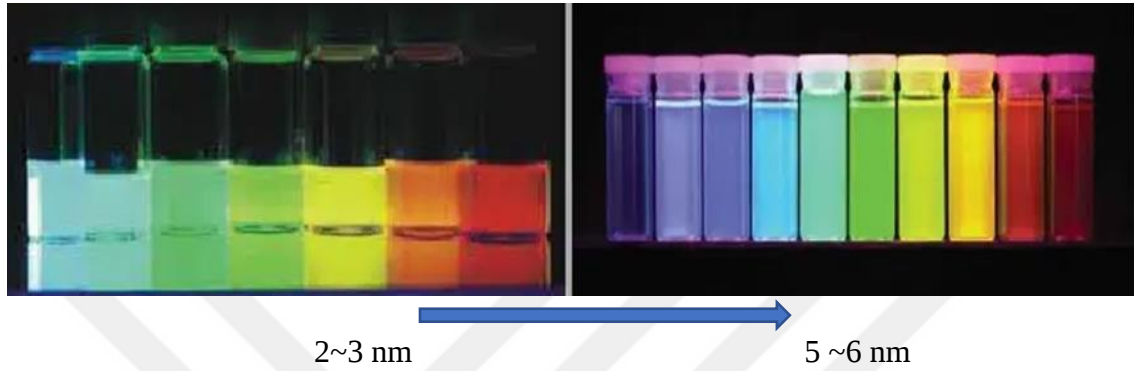
özelliğidir. Özellikle biyo görüntülemeye dikkati üzerine çekmiştir [5]. Uyarılan bir atom yada molekül kararsız haldedir, bu durumundaki atom sahip olduğu fazla enerjiyi atarak temel hale geçmek isteyecektir. Temel hale geçen bir atom yada molekül uyarılma sonucu sahip olduğu fazla enerjinin bir kısmını yada tamamını ışıma şeklinde atar bu olayda ortama yayılan ışıma emisyon denir [6]. Bu ışık yayılması olayı genel olarak lüminesans olarak adlandırılır. Uyarılma enerjisi bir kimyasal tepkime sonucu oluşmuş ise, bu olay sonucu gözlenen lüminesans olayına kemilüminesans denir. Uyarılma işlemi elektrot tepkimesinden meydana gelmekte ise burada gözlemlenen lüminesans: elektrolüminesans yada elektrokemiluminesans olarak adlandırılır. Biyolojik bir sistemde gözlenen lüminesans olayına biyolüminesans adı verilir. Işıkla etkileşen fotonların bombardımanına uğrayan bir madde (Şekil 1.2.) gelen ışığı saçılım'a uğratabilir yada absorblayabilir. Uyarılma bir atom yada molekülün fotonları absorblamasıyla meydana gelmekteyse gözlenen emisyon olayına fotolüminesans adı verilir [6].



Şekil 1.2. Işığın madde ile etkileşmesi

Işık ile etkileşen nano boyutlu parçacık floresans parlaması yapmaktadır. Bu karbon kuantum noktaların önemli özelliğinden biridir. CQD parçacık boyutuna bağlı olarak yaptığı ışımanın rengi farklılık göstermektedir Şekil 1.3'te parçacık boyutuna bağlı olarak CQD ultraviyole ışığı altında farklı boyutlardaki parçacıkların emisyonuna bağlı dalga boyundaki ışımlarının görüntüleri görünmektedir. Parçacık boyutuna bağlı emisyon değeri değişmektedir bu değişim sonucu gözlemlenen renkler farklılık göstermektedir. Burada

boyutu en küçük olan parçacıklar mavi renk ışması yaparken parçacık boyutu büyümeye başladıkça kırmızı renkte ışma yapmaktadırlar. Kuantum noktaların boyut kontrolü ile görünür bölgede tüm frekanslarda ışma yapmaları sağlanabilir ve böylece karbon kuantum noktalar biyogörüntüleme, LED teknolojisi , elektronik sanayi ve daha bir çok teknolojik alanda çok önemli bir materyale dönüşmüş olur [7].



Şekil 1.3. Farklı boyutlardaki CQD emisyonu sonucu oluşan renklenme [8].

1.3. Karbon Kuantum Noktaların Fiziksel Özellikleri

Karbon kuantum noktalar absorbe ettikleri foton sonucu ışınlım ve floresans özellikleri bakımından saptanmış bazı optik özellikler göstermektedirler. Karbon kuantum noktalar ultraviyole bölgede kendilerine özgü güçlü optik absorbsiyon özelliği gösterirler. Bundan dolayı spektrumun görünür bölgedeki kısmı içerisinde gözlemlenebilmektedirler.

Karbon kuantum noktalar parçacık boyutuyla ayarlanabilir emisyon özelliğinden dolayı bir çok alanda kullanılan fotolüminesans özellikli malzemelerdir. Karbon kuantum noktalar genelde 230 nm ve 300 nm seviyelerinde absorbsiyon piki vermektedirler. Küçük dalga boyunda gözlemlenen pikin aromatik C-C bağındaki $\pi-\pi^*$ etkileşiminden, yüksek dalga boyundaki pikin C=O bağının yada diğer bağlı gurupların $n-\pi^*$ geçişlerinden dolayı oluştuğu düşünülmektedir. Buna bağlı olarak kimyasal gurupların ultraviyole görünür bölgedeki absorbsiyonu değiştirilebilir [9]. Karbon kuantum noktaların emisyon spektrumları genel olarak simetriktir emisyon piki geniş gözlemlenir. Organik boyar malzemelerle karşılaştırıldığında büyük Stokes kayması gözlemlenebilir. Emisyon pikinin konumu genel olarak uyarma dalga boyuna bağlıdır [10]. Karbon siyah renkli çözünürlüğü ve floresans etkisi düşük bir malzeme olmasına karşın, karbon esaslı kuantum noktalar güçlü floresans özellik ve iyi bir çözünürlük hassasiyeti göstermektedirler [11]. Karbon kuantum noktaların bazı fotolüminesans özelliği emisyon dalga boyu ve şiddetiyle ilişkilidir. Karbon

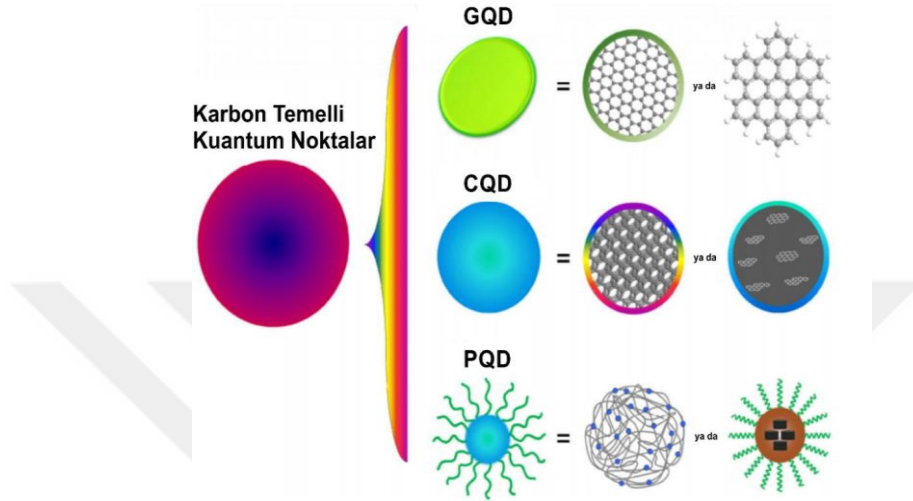
kuantum noktaların olağanüstü özelliği, kontrol edilebilir floresans emisyonlarıdır. Karbon kuantum noktalar herhangi bir yüzey pasivasyonu olmadan da ayarlanabilir emisyonlara sahiptir. Fakat azalan radyoaktif rekombinasyona sebep olan düzensiz yüzey kusurları sebebiyle çoğu zaman düşük kuantum verimine sahiptirler [12]. Karbon kuantum noktaların fotoluminesans özelliği üzerinde araştırmalar devam etmektedir ve bu konuda birçok araştırmacı tarafından geliştirilen farklı yaklaşımlar vardır. Bunlar:

- i. Kuantum kuşatma etkisi; Yığın malzemelerin boyutları eksiton Bohr yarıçapı ile karşılaştırılabilecek kadar küçültüldüğünde kuantum sınırlama etkisi görülmeye başlar. Kuantum noktalarda bu sınırlama her üç ortaganol boyutta da bulunur. Bulk yarı iletkenlik bandında yer alan bir elektron yasak enerji bant değerinden daha büyük bir enerji ile uyarılırsa elektron iletkenlik bandına çıkar bunun sonucu bir eksiton oluşur. Kuantum noktalarda ise bu durum; eksiton parçacık boyutundan dolayı hapsedilmiş durumda kalır kuantum noktasının enerji düzeyleri kuantum noktaların boyutlarına bağlı olarak kesikli değerler alır. Kuantum noktasının yarıçapının materyallin yığın halinin eksiton Bohr yarıçapından küçük olduğu bu durum ($R < R_{Bohr}$) kuvvetli sınırlama durumu olarak tanımlanır.
- ii. Yüzey durum hali: Karbon atomunun hibritleşmesine ve bağlı diğer guruplarında hibritleşmesi sonucu oluşmaktadır
- iii. Molekül durum hali: Sadece yüzeye yada karbon noktaların iç yüzeyine bağlı floresans moleküllerce tayin edilir. Karbon kuantum noktaların iç yüzeyine bağlanma; çapraz bağlayıcı-gelişmiş emisyon etkisi (CEE) ile oluşmaktadır [10].

1.4. Karbon Kuantum Noktaların Kimyasal Özellikleri

Karbon kuantum noktaların kimyasal yapıları üretim şekillerine bağlı olarak farklılık gösterebilirler. Genel olarak küresel yapıda olan karbon kuantum noktalar bazı durumlarda kristal örgüye sahip karbon kuantum noktaları ve kristal örgüye sahip olmayan karbon nano parçacık olarakta sınıflandırılabilirler [9]. Karbon kuantum noktaların hepsinin yüzeylerinde kimyasal guruplar bulunur. Yüzey kısmında bulunan kimyasal gurupları tespit etmek için Fourier Transform Infrared (FT-IR), X Işını Fotoelektron Spektrometre (XPS), Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Matriks destekli lazer desorpsiyon iyonizasyon-akış süresi

(MALDI-TOF) ve elementel analiz teknikleri kullanılmaktadır. NMR ölçümlerinde karbon noktaların içerdiği karbon atomları doymamış sp^3 karbon atomları ve konjuge sistemleri sp^2 hibritleşmiş atomları tespit edilmiştir [13]. CQD, Grafen kuantum noktalar (GQD), polimer kuantum noktalar (PQD) gibi floresan özellik gösteren materyallerin simgesel gösterimi Şekil 1.4'te görülmektedir [14].



Şekil 1.4 Karbon esaslı kuantum nokta çeşitleri [12].

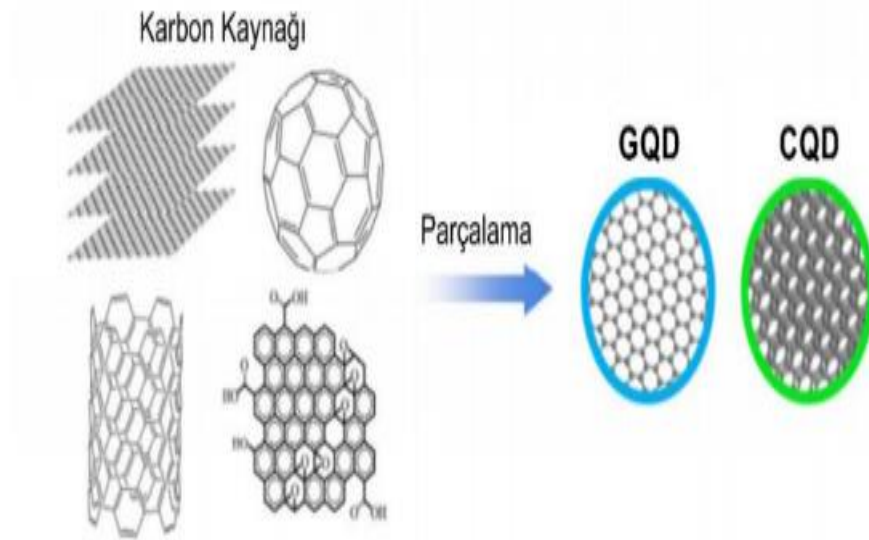
1.5. Karbon Kuantum Noktaların Biyolojik Özellikleri

Karbon kuantum noktalar antitoksik özellikleri sebebiyle biyo-tabanlı çalışmalarda çok özel bir yere sahiptirler [5]. Günümüzde metal temelli biyogörüntüleme yöntemleri gelişme göstermektedir, kadmiyum gibi toksik özellikteki metallerin yerine metal tabanlı karbon esaslı kuantum noktalar yada grafen kuantum noktalar biyo-analitik çalışmalarda ön saflarda yer almaya başlamıştır. Gram pozitif, Gram negatif ve maya zararlılarına karşı biyolojik etkinlikleri araştırılmış, antioksidan özelliği sayesinde karbon noktaların katkılandırılmasıyla üretilen PVA'ların gıda depolama işlemlerinde kullanılabilecek yeni güvenilir materyaller olarak dahil edilebilir [15]. Kuantum noktalar, biyoloji bilimine dahil olabilecek öncü nanoteknolojilerden biridir [13].

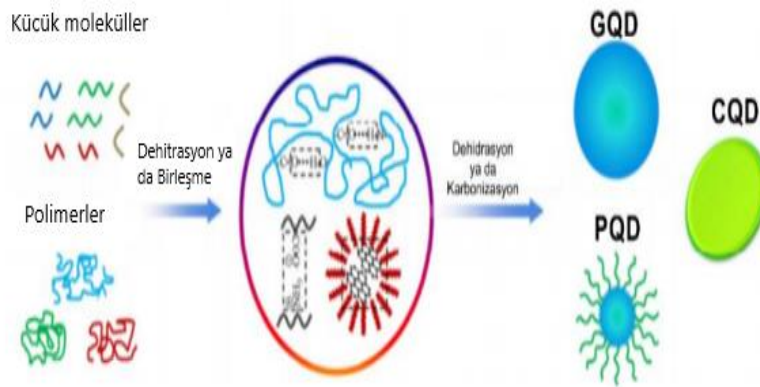
1.6. Karbon Kuantum Noktaların Üretim Yöntemleri

Günümüzde nanoteknolojinin birçok kullanım alanları bulunmaktadır, nanoteknolojinin temel yapıtaşları olan nanomateriyaller bazı özel yöntemlerle sentezlenebilir. Nanometre boyutunda kontrol sağlamak düşüncesiyle üretilen nanoparçacıkların sentezi için uygun olan yöntem, teknik ve özel üretim prosesleri geliştirilmeye devam etmektedir. Materyal üretim yöntemleri iki temel prensip izlenerek yapılabilmekte; bunlar (yukardan-aşağıya) üretim yaklaşımı ve (aşağıdan-yukarıya) üretim yaklaşımıdır. Bazı nanomateriyallerde de olduğu gibi CQD'da üretiminde (yukardan-aşağıya) yaklaşımı ve (aşağıdan-yukarıya) yaklaşım yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

CQD'ları kapsayan karbon temelli kuantum noktaların elde edilmesinde kullanılan bu üretim yöntemlerinde temel amaç; boyut ve şekil kontrolü sağlamanın yanı sıra çalışma amaçlarına uygun özellikte işlevselleştirilmiş yüksek kuantum verimine sahip karbon temelli noktaların elde edilmesidir. Şekil 1.5 ve Şekil 1.6 daki şematik gösterimdeki sentezlerde, yukarıdan-aşağı yaklaşımı olarak bilinen metot kullanılmıştır. Karbon içerikli başlangıç materyallerinin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal işlemlerle parçalanması neticesiyle GQD'ların elde edilmesini kapsamaktadır. Örneğin, grafit, grafen, grafen oksit, karbon nanotüpler, karbon fiberler ve hatta kömür gibi çeşitli karbon materyaller, asidik oksidasyon, hidrotermal muamele ve elektrokimyasal olarak pul pul dökülme işlemine tabi tutulmasıyla, karbon temelli kuantum nokta yapılarının elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılan bazı materyallerdir [10].



Şekil 1.5. Yukarıdan-aşağıya yaklaşımıyla CQD üretilmesi [16]



Şekil 1.6. Aşağıdan-yukarıya yaklaşımıyla CQD üretilmesi [16]

Yukarıdan-aşağıya yaklaşımında bulunan yöntemlerde genel çerçeve hacimsel malzemelere dışarıdan uygulanan mekaniksel yada kimyasal işlemler sonucunda, malzemeye enerji aktarılması ile materyalin nanoboyut mertebesine kadar indirilebilmesi işlemi, yada nesnenin bazı yöntemler kullanılarak küçük parçalara ayrılması prensibine dayanmaktadır. Bu yaklaşıma dahil olan yöntemler mekanik öğütme ve aşındırma olarak örneklendirilebilir. Temel olarak bu teknikte klasik öğütme işlemlerinden daha çok enerji kullanıldığından yüksek enerjili öğütme yada yüksek hız değirmenleri olarak isimlendirilmektedirler. Bir diğer önemli yukardan-aşağıya üretim yaklaşımı' da optik alanında kullanılan hassas malzemelerin üretim yöntemlerinden mekanik veya plazma tekniği ile gerçekleştirilen yüzey şekillendirme işlemleridir.

Nano teknolojide çok küçük boyuttaki parçaların da üretiminde anahtar teknoloji olan litoğrafi ise bir başka (yukarıdan-aşağı) üretim yaklaşımıdır. Bir çok fiziksel ilkelere bağlı hız, çözünürlük, transfer ve kalıptan çıkarma gibi basamakları olan farklı litografi yöntemleri’de mevcuttur. Aşağıdan-yukarıya üretim yaklaşımı ise nanoteknolojinin diğer bir önemli üretim yöntemidir. Bu yaklaşımda moleküler veya atomik boyuttaki agregaların birleşerek daha büyük yapılara dönüşmesi için özel olarak düzenlenmesi işlemidir. Bu yaklaşımdaki yöntemler; atom yada molekül boyutundaki nesnelerin kimyasal reaksiyonlarla büyütülerek parçacık oluşturma işlemi olarak tanımlanabilir. Gaz yoğunlaştırma tekniği (CVD) nanokristal metal alaşımların sentezinde kullanılmakta olan ilk (aşağıdan-yukarıya) üretim yaklaşımıdır. Bununla birlikte kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel, sprey piroliz gibi bir çok (aşağıdan-yukarı) üretim yöntemi mevcuttur. Temel olarak bu yöntem kendiliğinden düzenlenmenin prensiplerinden olan (organik-inorganik) sınır yüzeylerinden ve molekül yapıdaki sistemlerin hazırlanmış yüzeylere seçici olarak kimyasal veya fiziksel bağlanması ile oluşturulmaktadır. Protein kaplamaları, çift sarmallar ve çoklu protein kompleksleri bünyesinde bulunduran bazı biyolojik moleküler ve üst yapılar benzer şekilde kendiliğinden oluşmaktadır [17].

1.7. Titanyum Dioksit (TiO_2)

Bir geçiş elementi olan Titanyum, atom ağırlığı 47.88 g/mol ve atom numarası 22 dir. Periyodik tabloda IV A gurubunda bulunur, yoğunluğu 4.51 g/cm^3 tür [18]. Yer kabuğundaki elementlerin % 0.6’ sını oluşturan Titanyum; doğada genel olarak rutile TiO_2 yada ilmenit (FeTiO_3) şeklinde bulunur. Titanyum William McGregor tarafından 1789 yılında bulunmuş ve ilk olarak 1910 da Hunter tarafından % 98-99’ luk saflıkta üretilebilmiştir. Titanyumun azot, oksijen ve hidrojen ile kolaylıkla reaksiyona girmesi ile malzemenin metalik halde bulunmasını imkansız hale getirir. Çoğunlukla mineraller ile bileşim halinde bulunur. Titanyum Kroll prosesi ile üretilmektedir. Kroll prosesi; TiCl_4 ün magnezyum ile indirgenmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemde titanyum dioksit ve karbon, klor buharı içerisinde $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar ısıtılır. Üretilen malzeme TiCl_4 üretimi için bakır tozu kullanılarak arındırılır. Titanyum tetraklorit’in magnezyum ile reaksiyonundan sonraki aşamaya geçilir. Titanyumda ve diğer metallerde de bulunduğu gibi poliformik dönüşümler görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda hegzogonal yapıya sahip olan saf titanyum ve alaşımları alfa titanyum olarakta adlandırılmaktadırlar.

Titanyum $882.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de yüksek mekanik dayanıklılığa, kolay şekillendirilebilir formda

ve hegzagonal alfa fazında bulunurken bu sıcaklığın üzerinde, hacim merkezli kübik yapıdaki beta fazına döner. Ve bu form soğuma sırasında da değişmez. Beta formundan alfa formuna geçiş çok yavaş olmaktadır. Sadece çok düşük ısıda hızlanabilir bu geçiş süreci. 882.5 °C’ de alfa fazından beta fazına geçen titanyum 1688 °C’ de eriyene kadar bu fazda kalır. Alfa fazındaki titanyum, yumuşak ve şekil verilebilir formdadır. Beta fazındaki titanyum ise sert ve dayanıklı aynı zamanda şekillendirilmesi zordur. Zirkonyum, alüminyum, karbon, oksijen ve azot gibi bazı elementlerin titanyum ile karıştırılmasıyla yüksek sıcaklıkta bir performans düzenlenir. Bunlara alfa stabilizan elementleri denir. Bu sayede kolayca şekillendirilebilen beta fazındaki titanyum soğuk ve sıcağa karşı direnç kazanır [18].

Genel adı Titanya olarak da bilinen titanyum dioksit, beyaz renkli toz formundadır, kimyasal formülü “TiO₂” olan ve sülfürik asit ve alkalilere de çözünebilen, suda çözünmeyen, geçiş elementleri arasında bulunur titanyum doğal olarak oluşan bir oksittir. TiO₂ çok iyi ultraviyole foto katalizör etkiye sahip bir materyaldir. Organik polimerler TiO₂ ile ultraviyole ışınmasında foto katalitik bozulmaya uğrarlar [19].

TiO₂’ nin atık su ve gazların filtrelenmesinde ve kirleticilerin ayrıştırılmasında önemli payı vardır. Nanoyapılı TiO₂ (SnO₂, ZnO, Nb₂O₃ yada Al₂O₃ gibi) farklı metal oksit yapıdaki foto katalizörler arasında üstün bir fotokatalitik özelliğe sahiptir [20]. TiO₂ nin genel özellikleri Çizelge 1.1 de gösterilmektedir [21].

Çizelge 1.1. Titanyum dioksit’ in genel özellikleri [21]

Moleküler Formülü	TiO ₂
Moleküler ağırlığı	79.866 g/mol
Yoğunluk	4.23 g/cm ³
Erime Noktası	1843 °C
Kaynama Noktası	2972 °C
Çözünürlük	Suda çözünmez
Kırılma İndisi	2.609
Özdirenç (25 °C)	10 ¹² ohm*cm

Titanyum suda sıra dışı korozyon ve fotokorozyon reaksiyonuna girerek metalik özelliklerini kaybeder. Titanyum ve alaşımları yoğunluğu düşük, mukavemet değeri yüksek ve güçlü korozyona karşı yüksek direnç gösterir. Olağanüstü özellikler içeren mühendislik alanında hatırı sayılır bir malzemedir. Sanayii kullanımda titanyum hafif olması sebebiyle uçak ve uzay mühendisliği alanında çok sık kullanılan bir materyaldir, korozyona karşı

güçlü bir direnç göstermesi ile kimya endüstrisinde sıkça kullanılmaktadır. Aynı zamanda biyouyumluluğu ile diş hekimliğince de sık kullanılan bir mühendislik malzemesidir. Titanyum alaşımları içerdiği “C: Karbon”, “H: Hidrojen”, “Fe: Demir”, “N: Azot” ve “O: Oksijen” miktarına göre sınıflandırılmaktadır. Bununla birlikte titanyum plastik, kâğıt, mürekkep, kozmetik, lifler, ilaç ve diş macunlarının yapımında da kullanılmaktadır. Ultraviyole ışığını iyi absorbe eden titanyum güneş koruyucu olarakta uygulanır, ayrıca tenis kortlarındaki beyaz çizgilerin çizilmesinde de kullanılmaktadır. Bununla beraber titanyum uygulamaları arasında cam ve yapı malzemeleri için kendi kendini temizleyen kaplamalar, aynalar için buğulanmayı önleyici kaplamalar, antiseptik kaplamalarda da uygulamaları görülmektedir. Bunun yanında titanyum dioksitin en umut verici uygulaması güneş enerjisi kullanımı için geliştirilen teçhizat araç cihaz ve teknolojilerin üretiminde kullanılabilecek duruma gelmesidir. Titanyum özellikle son yıllarda güneş enerjisi ile su arıtma işlemi için foto katalizör, hidrojen yakıtının üretimi için aday malzeme olarak kendini göstermektedir. Titanyum’un performans özellikleri, diğer yarı iletken oksitler ile birlikte güneş enerjisi dönüşümü ile ilgili özellikleri yapı bozukluğu ve stokiometri ile yakından ilgilidir [22].

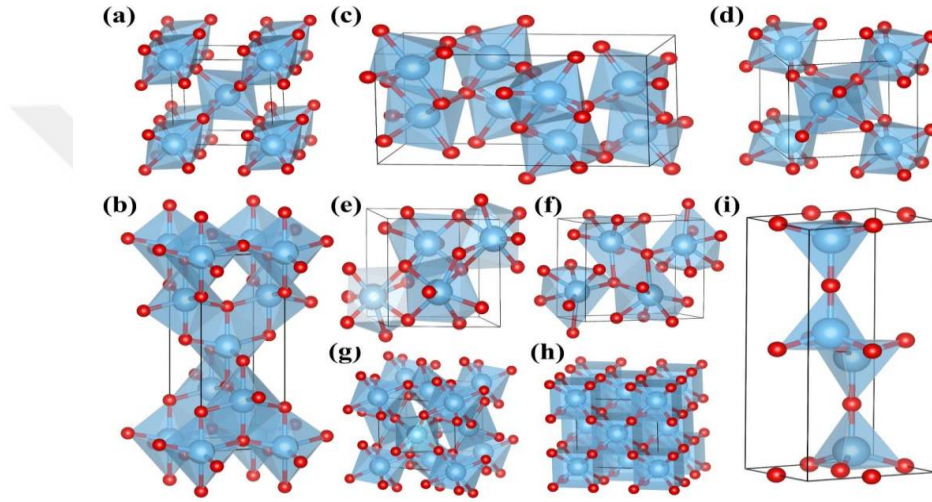
1.7.1. Titanyum oksit kristal formu

TiO₂ doğada anataz, rutil ve brokit olarak üç farklı fazda bulunur. En sık rastlanan fazlar Anataz ve Rutil fazlarıdır. Anataz ve Rutil fazı tetragonal yapıdadır, brokit ise ortorombik yapıdadır. Kararlı yapıdaki rutil tetragonal yapıda, kararlı bir faz iken, anataz ve brokit yarı kararlı haldedir Çizelge 1.2’de titanyumun yapı parametreleri gösterilmiştir. Anataz tetragonal, brokit ortorombik fazda kristalleşmişlerdir. Fotokatalizör olarak rutil ve anataz fazları kullanılmaktadır. TiO₂ en çok fotokatalitik etkiyi anataz fazında gösterir [23].

Çizelge 1.2. TiO₂’ nin yapı parametreleri [24]

TiO ₂	Rutil	Anataz	Brokit
Kristal yapı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü sabitleri	a: 4.584 Å b: 4.584 Å c: 2.953 Å	a: 3.782 Å b: 3.782 Å c: 9.502 Å	a: 9.166 Å b: 5.436 Å c: 5.135 Å
Molekül/Birim Hücre	2	4	8
Hacim/Molekül	31.216 Å ³	34.061 Å ³	32.172 Å ³
Yoğunluk	4.13 g/cm ³	3.79 g/cm ³	3.99 g/cm ³
Enerji Boşluğu	3.0 eV	3.2 eV	

TiO₂'nin anataz ve rutil yapıları, her T⁴⁺ iyonunun altı tane O₂ iyonu oktahedronuyla çevrenmesi sonucunda meydana gelmiştir. En yaygın fazlar; Anataz (3.2 eV 387 nm) ve Brokit (3.0 eV 413 nm)' dir. Anataz fazı rutil fazından daha fazla toksik olabilmekte ve TiO₂'de moleküller küçüldüğünde ve yüzey alanı artırıldığında rutil fazı anataz fazından daha çok zararlı hale gelir. Yüzey alanındaki artış, TiO₂ nanoparçacıkları ultraviyole ışınını daha kolay absorbe edebilir hale gelir ve böylece fotokatalitik aktiviteside artırılmış olur. TiO₂'nin anataz fazı diğer fazlarından daha fazla fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Bu nedenle endüstride kullanılan anataz fazı titanyum dioksitin en çok kullanılan fazıdır [25].



Şekil 1.7. TiO₂ poliformların polihedra yapıları [26]

Şekil 1.7'de TiO₂ polimorfların polihedra yapıları gösterilmiştir.

- a) rutil
- b) anataz
- c) brokit
- d) kolumbit
- e) baddeleyit
- f) cotunnite
- g) pirit
- h) florit
- i) tridimit

Küresel mavi renkli yapılar titanyum atomlarını, kırmızı noktalar ise O atomlarını simgelemektedir. Literatürde açıkça belgelendiği gibi kristal faz, kristal boyutu, kafes, yüzey

bozuklukları, çok özel yüzey alanı, parçacık boyutu, yük taşıyıcı ömürleri veya yarı iletken yüzeyde moleküllere yük transfer verimliliği gibi birçok etken, TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi için önemli faktörlerdendir [21].

1.8. Çinko Oksit (ZnO)

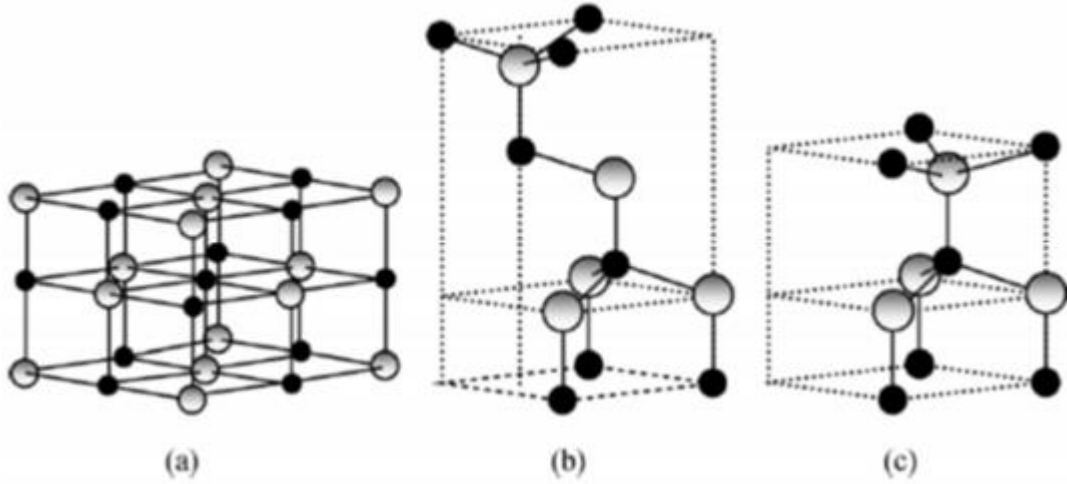
Çinko oksit (ZnO) birçok yüksek teknolojik uygulamada karşılaştığımız geniş bir kullanım alanına sahip olan metal oksit yarı iletken malzemelerden biridir. Çeşitli metal oksitler arasında çinko oksit (ZnO), yüksek kimyasal stabiliteleri, düşük maliyetli sentezleri, toksik olmaması, zengin ve kontrol edilebilir morfolojisi, katalitik aktivitesi, yüksek elektronik hareketliliği, ışığa duyarlılığı ve diğer avantajları nedeniyle büyük ilgi görmüştür [27,28]. ZnO umut verici bir materyaldir ve fotokataliz, optoelektronik cihazlar, UV dedektörleri, ekranlar, sensörler, radyasyon koruma ve biyomedikal uygulamalar gibi potansiyel uygulama alanlarında kullanılabilir [29–31]. Bu çok fonksiyonlu materyalin kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı piezzo elektrik, elektronik, optik cihazlar, sensörler, güneş pilleri ve anti bakteriyel çalışmalarda da olduğu gibi bir çok teknoloji alanında kullanılmaktadır. Çizelge 1.3'te özellikleri verilen ZnO II ve VI grubu bileşiklerinden oluşan bir yarı iletken malzemedir. Yüksek geçirgenlik ve yüksek akustik özelliğe sahiptir. Öz direnci $10^{-3}\Omega \text{ cm}$ ile $10^5 \Omega \text{ cm}$ arasındadır, yüksek elektrokimyasal denge ve kontrol edilebilirliği bulunan bu materyal teknolojik çalışmalarda hatırı sayılır bir çok çalışmanın gün yüzüne çıkmasını sağlamıştır. Normal şartlarda iletim bant aralığında olan ZnO'nin bağlanma enerjisi 60 MeV'tur. Erime noktası 1975 °C ve atom ağırlığı 81.408 g/mol dır. ZnO yapısında çinko ve oksijen bulundurur ve hegzogonal wurtzite kristal yapıya sahip bir yarıiletken materyaldir.

Çizelge 1.3. ZnO Özellikleri [24]

ZnO Özellikleri	
Kristal Yapı	Wurtzite
Atom Ağırlığı	81.048 g/mol
Örgü Sabiti (a)	3.25 Å
Örgü Sabiti (b)	5.12 Å
Yoğunluk	5.606 g/cm ³
Isı sığası	40.3 j/mol*K
Erime noktası	1975 °C
Enerji boşluğu	3.4 eV

ZnO nun kristal yapıları; kübik kayatuzu, kübik çinko blend, hegzogonal wurtzite dir bu yapılar Şekil 1.8’de görülmektedir.

- a) kübik kayatuzu
- b) kübik cinko blend
- c) hegzogonal wurtzite



Şekil 1.8. ZnO kristal yapıları a) kübik kayatuzu, b) kübik çinko blend, c) hegzogonal wurtzite [24].

Kimyasal sensör uygulamaları, seramik uygulamaları, fotovoltaik uygulamalar ve akustik cihazların yüzeylerinde kullanılan piezoelektrik filmler gibi birçok teknoloji alanındaki uygulamalarda sıkça kullanılan ZnO kimyasal buhar biriktirme, hidrotermal yöntem elektron demeti buharlaştırma, spin kaplama ve elektrokimyasal büyütme gibi bir çok üretim yöntemi kullanılarak üretilmektedir [24].

1.9. Nano Kompozit Yapılar

Nano malzeme: nanometre ölçeğinde tanımlanan yaklaşık olarak 1 ile 100 nm mertebesinde en az bir boyutu olan yapıları tanımlar. Nanometre yunanca cüce anlamına gelen bir kelime ile tanımlanmış metrenin milyarda birine (10^{-9} m) karşılık gelmektedir. Bir başka ifade ile bir nano metre içerisinde 2 ~3 atom yada 6 karbon atomunu, 10 su molekülünün sığabileceği kadar bir mesafeyi tanımlamaktadır. Bir saç teli yaklaşık 80000 nm çapında ve bir kırmızı kan hücresi 7000 nm genişliğindedir. Atomların çapı 1 nm den daha küçüktür buna karşın bazı proteinler ve bir çok molekül 1 nm den daha büyük çaplarda

olabilir [32].

Polimer-metal oksit bazlı kompozit, çeşitli alanlardaki geniş uygulamaları nedeniyle kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Bir karışım oluşturmak için inorganik ve organik malzemelerin bileşimi, hibrit kompozit malzemeler olarak tanımlanmaktadır [33,34]. İnce polimerik malzeme filmleri, hafiflik ve yüksek esneklik gibi benzersiz özelliklere sahiptir [35]. Çünkü metal ve metal oksit nanopartiküllerinin polimerik matrise katkılanması, nanopartiküllerin özelliklerini artırmaktadır [36]. Kompozit sistemler, hem polimer hem de metal oksit bileşeninin kombinasyon avantajlarını gösterebilir [37].

1.10. Polivinil Alkol (PVA)

Farklı polimer malzemeler arasında, Polivinil Alkol (PVA) düşük toksik bir polimerdir ve şeffaf ince bir film malzemesi olarak kolayca şekillendirilebilir ve uygun maliyetli olabilir [38,39]. Ayrıca biyolojik olarak parçalanabilir, yüksek dayanıklılık ve kimyasal dirence sahiptir [40]. Literatürde, çeşitli araştırmacılar metal oksit PVA kompozitlerinin elektriksel, optik, mekanik ve termal özelliklerini araştırmışlardır [41,42].

1924 yılında Hermann ve Haehnel tarafından keşfedilen Polivinil alkol (PVA) etanol içerisinde polivinil asetatın potasyum hidroksitle hidroliz edilmesiyle üretilmiştir. PVA çoğunlukla ticari olarak polivinil asetatın, sürekli bir işleme tabii tutularak üretilmektedir. Asetat grupları, susuz sodyum metilat veya sulu sodyum hidroksit içerisinde metanol ile ester değişimi yöntemiyle hidrolize edilir. Fiziksel özellikler ve benzersiz fonksiyonel kullanımları, polimerizasyon derecesine ve hidroliz derecesine bağlıdır. Polivinil alkol, kısmen hidrolize ve tamamen hidrolize olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Gıdalarda kullanılan PVA lar kısmen hidrolize edilmiş olan türdendir. PVA tatsız, kokusuz, yarı saydam, beyaz veya krem renkli granül prçacıklı toz formundadır. Genel olarak suda çözünür, bir miktar etanolde çözünmektedir fakat diğer organik çözücüler içerisinde çözünme göstermez. %5'lik bir polivinil alkol çözeltisinin pH değeri 5.0 değerindedir [43].

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Xu ve ark. (2019) monteri çamı (Pinus Radiata) talaşından elde ettiği karbon kuantum noktaları PVA'e katkılanarak nano kompozit film elde etmiş ve bu fimlerin karakteristik özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmalarında uyarma dalga boyu 340 nm den 390 nm'ye çıkartıldığında emisyon tepe noktasının carbon kuantum noktalar ve PVA arasındaki yoğunlaşma sebebiyle indüklemenin kırmızıya kaydığını tesbit etmişlerdir, PVA filmler CQD ların eklenmesiyle florasan yoğunluğunun arttığını gözlemlemişlerdir. Üretilen filmlerin kimyasal yapısını FT-IR analizlerinde yeni kimyasal bağların oluşmadığını tesbit etmişlerdir. Ayrıca ultraviyole geçirgenliği CQD içeriğindeki değişikliklerin ters orantılı olması sebebiyle CQD'ların PVA filmlerin ultraviyole Bariyer özelliklerini iyileştirdiğini tesbit etmişlerdir. Çekme modülü ve kopma mukavemeti, çapraz bağlama davranışının yoğunluğundaki değişimden dolayı, nanokompozit malzemeler içersindeki CQD'lar nanomateryallerin konsantrasyonunda kayda değer artışlar gözlemişlerdir. CQD miktarlarının artırılmasıyla hazırlanan filmlerin su emme ve yüzey temas açısı giderek azalmış, filmlerin suya dayanıklılığını ve yüzey ıslanabilirliğini iyileştirildiğini bildirmişlerdir. Bu sebeple, PVA/CNF/CQD biyo-nanokompozit filmler, sahteciliği önleme çalışmalarında kullanılabilir metotlar bünyesinde yerini alabileceğini öngörmektedirler [44].

Feng ve Zahoosheng (2017) yaptığı çalışmada CQD, bileşim, emisyon verimliliği ve bazı uygulama alanları için araştırmalarda bulunmuşlardır. Birçok açıdan tek duvarlı karbon nanotüp parçacıkların keşfinden günümüze bir çok kullanım alanı üzerine çalışmalar yapmışlardır. Heteroatomların ortaya çıkması, yeni nesil katkılı karbon kuantum noktalarının oluşmasını hızlandırmıştır. Azot, bor, silikon ve kükürt gibi heteroatomların katkılanmasının, yalnızca karbon kuantum noktalarının floresan kuantum verimini büyük ölçüde iyileştirmekle kalmayıp, aynı zamanda dış türlerle etkileşim için bol miktarda aktif alan sağlayarak süreçleri kolaylaştırdığını bildirmektedirler. Pek çok araştırma, heteroatom katkılı karbon kuantum noktalarının kemosensing uygulaması üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak bu bölüm şimdiye kadar sistematik olarak gözden geçirilmemiştir. Bu çalışmada Hui ve arkadaşları çalışmanın tüm aşamalarından bahsetmişlerdir. Karbon kuantum noktalarının floresan kökenine ilişkin bazı ilerlemeler sunmaktalar ve işlevsel karbon kuantum noktalarına dayanan kemosensörlerin ve biyosensörlerin geliştirilmesine odaklanmışlardır. Sensör çalışmaları için çok yönlü bir

Çalışma ile işlevsel karbon kuantum noktalarında kapsamlı gelişmeler dahil edilmiş ve özetlenmiştir, ayrıca diğerk gruplardan bazı tipik örnekler de verilmiştir. Fonksiyonel CQD'ın, spesifik moleküllerin kanser hücrelerinde aşırı eksprese edilen reseptörlere seçici olarak tanınması yoluyla kanser hücrelerini normal hücrelerden ayırt edilebildiğini kanıtlanmıştır [45].

Das ve ark. (2018) yapmış oldukları çalışmada doğalk kaynaklardan (atık karpuz kabuğu, portakal suyu, tatlı patates, aleovera vs.) elektrokimyasal oksidasyon, yanma-termal, kimyasal değışim, mikrodalga ısıtma, ark deşarjı ve lazer ayırıtırma yöntemlerini kullanarak CQD'ların sentezi, işlevselleştirilmesi ve teknik uygulamalarındaki son gelişmeleri taramış olduklarını bildirmektedirler. Hidrotermal yöntem ve solvotermal yöntemler kullanarak CQD sentezlemiş ve elde edilen ürünlerin karakterizasyon incelemeleri sonucunda, Düşük maliyeti, evre dostu olması ve kolayca bulunabilmesi sebebiyle CQD ların sentezlenmesinde doğalk karbon kaynakları kullandıklarını ifade etmişlerdir [46].

liu ve ark. (2017) düşük maliyetli karbon kaynağı olarak gl kalbli turp kullanarak sentezledikleri CQD'ların floresan kuantum veriminin (% 13.6) olarak bulduklarını belirtmekteler. Elde ettilerikleri CQD ların düşük toksisiteye, mkemmek biyo uyumluluğa, kimyasal stabiliteye sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte sentezledikleri CQD'ların Fe⁺³ iyonlarına güçlü yanıtlar verdiğini floresan snmlemerde bulunduğunu bildirmektedirler. Bu sayede CQD'ların hücre görüntüleme yöntemlerine katkı sağlayacağı kanısındadırlar [47].

Zeng ve Ma tarafından (2015) yapılan bir çalışmada ham maddesi iki farklı amino asit kullanılarak polimerizasyon ve karbonizasyon reaksiyonları ile hidrotermal koşullar altında azot, kükürt-kiral katkılı karbon nokta sentezlenmiştir. Reaksiyon için başlangıç malzemesi olarak L-serin ile L-sistini alınmış ve azot, kkrtkiral katkılı karbon nokta elde edilmiştir. Elde edilen sentez ürünün karakterizasyonunu (TEM, FTIR, XPS gibi çeşitli tekniklerle yapılmış ve ayrıca oda sıcaklığında eşsiz turuncu floresans ışıma verdiğı görüntülenmiştir. Sonuç olarak; yaptıkları yöntemin (azot, kükürt-kiral katkılı karbon noktanın) yapılar için olası fotolüminesans mekanizması olabileceğini önermişlerdir. Ayrıca sentezlenen ürünü doğrudan farelerin peritoneal makrofajlarını görüntülemede uygulamışlardır [48,49].

Biçer ve Bilmişoğlu (2020) yapmış oldukları çalışmada kırmızı soğandan karbon kuantum nokta sentezlemişler ve üretilen karbon noktalarının analizleri sonucu yapısında karbon kuantum noktaların varlığı kanıtlanan bu doğal malzemelerin fotofiziksel özellikleri; UV-Vis tekniği ve floresans spektrometre kullanılarak tespit edilmiştir. Organik bazı maddeler ve organik atık malzemelerle de CQD sentezlenebileceğini tespit etmişlerdir. Absorbsiyon spektrumunda, karbon nokta yapısının varlığını doğrulayan ve karbon kuantum noktaların emisyon aralığında; 280 nm’de pik gözlenmiştir. Farklı dalga boylarında uyarma yapılarak floresans ölçümleri alınmış ve numunenin floresans bant maksimumunun ve şiddetinin uyarma dalga boyuna bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir [50].

Nagvenkar ve ark. (2016) yapmış oldukları çalışmada , saf ZnO’le karşılaştırıldığında, kompozit sistemin mükemmel antibakteriyel aktivitesi ve üstün stabiliteye sahip PVA/ZnO’ten oluşan nanosıvı sentezlediklerini bildirmişlerdir [51].

Khalilipour ve ark. (2019) PVA/ZnO nanokompozit hidrojel sentezi ve ümit verici yara pansuman özellikleri bulunduğunu bildirilmişlerdir şişme ve mekanik özellikleri, Jel fraksiyonu ve mikrop büyümesi inhibasyonu gibi önemli özelliklerini araştırmışlardır. SEM görüntülerinde polimer matris içerisindeki çinko oksit nanopartüküllerin kabul edilebilir düzeyde dağıldığını gözlemlemişlerdir. Mekanik sıkıştırma ve sertlik testlerinde kullanılan ZnO miktarının arzu edilen mekanik özellikteki nanokompozit hidrojelleri üretebilmek önemli fonksiyona sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ulaştıkları sonuçlarda PVA/ZnO nanokompozit hidrojellerin yara pansumanında üstün özelliklere sahip hidrojeller olduğunu belirtmektedirler. Nanokompozit içerisindeki ZnO içeriğinin arttıkça Antibakteriyel özelliği bulunmayan hidrojellere göre daha fazla antibakteriyel özellik gösterdiğini rapor etmektedirler [52].

Ponnamma ve ark. (2019) yapmış oldukları çalışmada gıda paketlenme, fotokataliz, süperkapasitör, fulel hücreler, elektromanyetik koruma ve ZnO-polimer nanokompozit sensörü gibi farklı uygulamaları incelemişlerdir buradan hareketle ZnO’in polimer matrislere eklenmesi ile elde edilen , modülü ve mukavemeti önemli ölçüde artıracığını ve ZnO’nun kimyasal çeşitliliği polimere benzersiz özellikler göstereceğini belirtmişlerdir. ZnO/polimer kompozitler, elektriği iyi iletebilen çok fonksiyonlu takviye malzemeleridir ,aşırı düşük ZnO yüklemelerinde bile piezoelektrik dielektrik, termal,

mekanik, algılama, elektromanyetik koruma, yakıt hücresi ve enerji depolama (süper kapasitör) özellikleri bulunduğunu bildirmektedirler [53].

Viswanath ve ark. (2019) daha önce üretilmiş ZnO ile PVA katkılayarak basit çözelti dökme yöntemiyle oluşturdukları nanokompozit filmlerin karakterizasyonunu yaparak ulaştıkları sonuçlarda PVA ya eklenen ZnO nanoparçacıklarının nanokompozit fimlerdeki kristal yapının değişimini gözlemlemişlerdir, yapılan araştırmalar PVA polimerindeki ZnO içeriğinin, kompozit sistemin temelde elektriksel, optik ve fiziksel özelliklerinde, farklı özelliklerde önemli gelişmeler sunduğunu doğrulamıştır [54].

Hemalatha ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada PVA/ZnO kompozit materyalleri katkılayarak filmler üretmişlerdir. ZnO nanopartikülleri, yakıt olarak ODH kullanılarak çözelti yakma yöntemi ile sentezlemişlerdir. Farklı nano ZnO konsantrasyonlarına sahip kaliteli PVA filmler ve PVA/ZnO hibrit filmler, kolay ve düşük maliyetli çözelti döküm yöntemi kullanılarak hazırlamışlardır. Üretilen filmler XRD, FT-IR, EDAX ile SEM ve UV-Visible spektrometre ile karakterize edilmiştir. Sistematik kristallik ölçümleri ve nano ZnO konsantrasyonunun hibrit filmin yapısal, optik bant boşluğu ve fotoluminesans özellikleri üzerindeki etkisi, optoelektronik ve fotonik cihazlarda olası kullanımlarını değerlendirerek ZnO'nun XRD modelini, altıgen Wurtzite kristal yapısında olduğunu bildirmişlerdir. Debye-Scherrer formülü ve Williamson-Hall grafiği ile hesaplanan ortalama kristalit boyutunun sırasıyla yaklaşık 30 nm ve 38 nm olduğunu bulunmuştur. Bu değerlerdeki küçük fark, hem kristalit boyutunun hem de mikro gerinim etkisinin XRD pik genişlemesine katkısının dikkate alınmasından kaynaklanmakta olduğunu bildirmişlerdir [55].

3. MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasal maddeler ve bu maddelerin çalışma kapsamında kullanımı için gerekli olan hazırlanış yöntemleri bu bölümde verilmiştir. Ayrıca kullanılan cihazlar, yöntemler ve üretim prosesleri tez konusunun amacı doğrultusunda anlatılmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Titanium IV isopropoxide (%95), AFG Bioscience Zinc asetat dehytrat tuzu $[(CH_3.COO)_2Zn.H_2O]$, Acros organics Polyvinil alcol (PVA) (%88.7)

3.2. Kullanılan Doğal Malzemeler

Bu çalışmada karbon kaynağı olarak; çörek otu, zeytin çekirdeği, balık kılçığı, mısır koçanı yaprakları kullanılmıştır. Deneyin çeşitli aşamalarında ultrasaf su kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Analiz Yöntem ve Teknikleri

3.3.1. X-ışını difraksiyon analizi (XRD)

XRD X-ışını kırınım yöntemi; materyal üzerine düşürülen X-Işınlarının her bir kristalin fazının kendine has atomik dizilişine göre X-ışınlarını karakteristik bir sistemde kırması ilkesine dayanmaktadır. Kristal yapılı her bir materyalin kendine özgü parmak izi niteliğinde desenleri vardır. XRD yöntemi ile analizi yapılan kristallerin ortalama kristal boyutu Scherer eşitliği (Denklem 3.1) kullanılarak bulunabilir.

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

Bu eşitlikte K kristal'in şekline bağlı Scherer sabiti, λ X-ışını dalga boyu, β XRD pikinin analizinde bulunan tepe noktasının yarı uzunluğundaki tepe genişliği ve θ ise Bragg açısını belirtir. Aynı zamanda Kristallerin ortalama boyutları, Williamson-Hall denklemi (Denklem 3.2) kullanılarak bulunabilir.

$$\beta \cos\theta = 4\epsilon \sin\theta + \frac{K\lambda}{D} \quad (3.2)$$

burada β , k ve λ , sırasıyla 0,9'a eşit sabit ve Cu-K α radyasyonunun dalga boyundaki kırınım tepe noktalarının yarı maksimum (FWHM) tam genişliğidir. D ortalama kristal boyutudur ve θ Bragg kırınım açısıdır [56][57].

Numunenin kusur miktarı, dislokasyon yoğunluğu (Denklem 3.3) ile hesaplanabilir.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3.3)$$

Hidrotermal yada solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenen materyalin kristal yapısı analizlerinde X-Işını kırınımı XRD cihazı kullanılmıştır. Monokromotik CuK α Radyasyonu ($\lambda = 0.154056$ nm)' e ayarlanmış XRD cihazında materyallerin 40 kV ile 30 mA değerleri kullanılarak analizleri yapılmıştır. Analizler Şekil 3.1'de gösterilen Philips X' Pert PRO marka XRD cihazı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.1. Philips X'Pert PRO X-Işını difraksiyon cihazı

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Sentezlenen materyalin ayrıntılı bir şekilde morfolojik özelliklerini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Şekil 3.2). 15 keV potansiyeli altında yapılan analizlerde (JEOL JSM – 5600) marka (SEM) cihazı kullanılmıştır. Bu

cihazda görüntü, elektronların yüksek voltaj ile hızlandırılarak materyal üzerine odaklanarak düşürülür, elektron demetinin madde yüzeyinde taratılması esnasında maddenin atomları ile gönderilen elektronlar arasında meydana gelen bazı girişimler sonucu oluşan etkiler bir dedektör yardımıyla toplanarak sinyal güçlendiriciler kullanılarak oluşturulmasıyla meydana gelmektedir [58].



Şekil 3.2. SEM Cihazı

3.3.3. UV-Vis spektrometresi (UV-Vis)

UV-Vis (Ultraviyole görünür ışık) spektrometre analizi, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ışık absorpsiyonu, materyalde meydana gelen elektronik geçişler hakkında bilgi sağlar. Yarı iletken materyaller için UV-Vis spektroskopisi, değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki elektronik geçişleri araştırdığı için optik bant boşluğunu tahmin etmek için uygun bir yöntem sunar. Optik bant aralığı UV- Vis analizleri ile Tauc denklemi (Denklem 3.4) kullanılarak hesaplanabilir.

$$\alpha h\nu = B[h\nu - E_g]^n \quad (3.4)$$

burada α soğurma katsayısı, B sabit, E_g bant aralığını, n doğrudan geçiş için $\frac{1}{2}$ veya dolaylı geçiş içinse 2 olabilir.

Analiz işlemlerinde analizi yapılan materyal uygun olan çözücü içerisinde çözdürölüp homojen şekilde karıştırılan numune bir cam yada kuvarz küvet içerisinde analizi için hazırlanır ve analiz işlemleri yapılır. Bu çalışmalar Şekil 3.3'te görülen Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM laboratuvarında bulunan SHIMADZU 1800 UV-Vis Spektrofotometre ile analizler yapılmıştır.



Şekil 3.3. UV-Vis Spektrofotometre

3.3.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı (DSC): Bir malzeme ısıtılırken, soğutulurken yada sıcaklığı sabit tutulurken soğrulan veya yayımlanan enerji miktarını ölçerek analiz yapmaktadır. Bu analiz yöntemi referans alınan numune ile üzerinde çalışılan materyalden gelen yada uzaklaşan ısı farkı zamana ve sıcaklığa bağlı olarak gösterilmektedir. Analizler için Şekil 3.4'te görülen; Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Üskim Laboratuvarında bulunan DSC cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC)

3.3.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termal araştırma yöntemi, materyal kontrollü bir sıcaklık değişimine tabi tutulduğunda, nesnenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığa bağlı bir fonksiyon olarak ölçüldüğü bir gruplama yöntemidir. Bu yöntem ısıtma, soğutma yada sabit bir sıcaklıkta tutma veya bu durumların bir kaçının birlikte değerlendirilmesi ile yapılmaktadır. Şekil 3.5’ te TGA cihazı gösterilmiştir. Termogravimetrik analiz: kontrol edilebilen bir atmosferik bölgede bir malzemenin kütlesi sıcaklığın yada zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklığa bağlı olarak kaydedilir. Kütlenin yada kütle yüzdesinin sıcaklığa, zamana ve atmosferik ortamdaki değişime bağlı oluşturulan grafik, termal bozunma eğrisi veya termogram olarak adlandırılmaktadır. TGA analiz yöntemleri çoğunlukta polimerler üzerinedir. Bir çok polimerik maddenin bozunma süreçleri termogram analizlerinden alınan veriler ile açıklanabilmektedir.



Şekil 3.5. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

3.3.6. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

Atom yada molekül tarafından absorblanan yayımlanan yada saçılan elektromanyetik radyasyonun ölçülmesi ve yorumlanması işlemi için tanımlanan çözümleyici olarak oluşturulan cihaz matematiksel fourier dönüşümü ile ışığın kızılötesi yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen analitik bir cihazdır (Şekil 3.6). Kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 40 cm^{-1} arasında olan elektromanyetik ışık dizisi aynı zamanda yakın, orta ve uzak infrared bölge olarak üç bölüme ayrılmıştır. Yakın dalga boyuna sahip kızılötesi N-IR : $14000\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$, Orta dalga boyuna sahip M-IR: $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$, Uzak dalga boyuna sahip kızılötesi FT-IR $400\text{ cm}^{-1} - 40\text{ cm}^{-1}$ arasındadır. FT-IR analizleri ile gıda maddeleri, peptidler, proteinler, lipitler, biyomebranlar, karbonhidratlar, farmasotikler, hayvan ve bitki dokuları; ayrıca element analizleri FT-IR spektroskopisi ile incelenerek başarılı sonuçlar elde edilebilir [59].



Şekil 3.6. FT-IR Spektroskopisi

3.3.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Üretilen materyallerin morfolojik özelliklerini detaylı bir şekilde araştırmak için Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile (Şekil 3.7) analizler yapılmıştır. Bu elektron mikroskobunun çalışma prensibi, ince bir film kalınlığındaki materyalin içerisinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi yöntemine dayanmaktadır. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)' unda analizler, elektronların bir malzeme ile etkileşimi neticesinde oluşan görüntü büyütülerek floresan ekrana, fotoğrafik film katmanına, veyahut ta bir CCD kamera benzeri bir sensör üzerine odaklanarak oluşturulur. Bu yöntem kullanılarak küçük büyütmelelerden daha yüksek büyütmelelere yani (50x ile 200000x) seviyelerinde büyütmele sağlanarak nesne hakkında yapısal, elementel ve morfolojik bilgilere ulaşılabilir. Bu cihaz sayesinde Tıp, biyoloji ve bir çok temel bilimsel çalışmalar yada üzerinde çalışılan bir malzemenin yüzeyi veya yapıları ayrıntılı bir şekilde yüksek çözünürlük ve kontrastta görüntülenerek incelenmesi, yorumlanması gibi bir çok analiz işlemleri gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.7. JEOL JEM-2100 (UHR) TEM cihazı

3.3.8. Floresans spektrometresi (FS)

Temel haldeki atom veya moleküllere etki eden bir dış uyarıcı sebebiyle temel enerji seviyesindeki atom yada moleküllerin elektronlarının bir üst enerji seviyesine çıkmasına uyarılma hali denir, uyarılmış halde bulunan atomun temel hale dönebilmek için fazla enerjisini yayımlaması sonucu meydana gelen floresans parlamalarına genel olarak fotolüminesans denir buradan yayımlanan fotonların dalga boyu ve emisyon değerleri Floresans Spektrofotometre ile tespit edilebilir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Varian Cary Eclipse Floresans Spektrofotometresi

3.3.9. Temel laboratuvar cihazları

KSÜ, Fizik Bölümü Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda bulunan ve çalışmalar yapılırken kullanılan cihazlar; hassas terazi, manyetik karıştırıcı, santrifüj cihazı, ultrasonik banyo ve fırın Şekil 3.9' da görülmektedir.



Şekil 3.9. Çalışmalarda kullanılan KSÜ Sıvı Kristal Laboratuvarındaki bazı cihazlar

3.4. Hidrotermal Yöntem ile Nano Parçacık Sentezleme

Hidrotermal yöntem; yüksek basınçlı bir ortamda sıcak su içerisindeki minerallerin çözünmesi işlemini tanımlayan bir sentezleme yöntemidir. Bu yöntem ile sentezleme, katı yapılı materyaller arasındaki tepkimeleri hızlandırmak için materyalin kaynama noktası sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta, basınçlı saf su kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Sentez işlemi su dışında başka bir çözücü ile gerçekleştirildiğinde yöntem, Solvotermal olarak adlandırılır. Hidrotermal yöntem işleminde su iki temel görev üstlenmektedir, Su sıvı veya buhar halde iken basınç aktarma ve çözücü olarak sentez işlemine katılırken, aynı zamanda tepkimeye katılan materyallerin tamamı veya bir kısmı basınçlı su içerisinde bir miktar çözünür. Bu şekilde tepkimenin sıvı veya buhar fazda gerçekleşmesi sağlanmış olur [58]. Tepkimenin su olmadan gerçekleştirilmesi durumunda daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulacaktır. Bu sebepten hidrotermal yöntem özellikle yüksek sıcaklıklarda kararsız olan fazların sentezlenmesi için daha kullanışlı bir yöntemdir.

Hidrotermal yöntem kristal büyütme içinde uygun bir metoddur. Sentezleme sıcaklığı farklı bir tepkime kabında oluşturulduğunda, tepkimeye giren malzeme önce çözünür ve sonra tekrardan kristallenir. Bu sebepten dolayı normal şartlarda çözünmeyen materyaller basınç ve yüksek sıcaklık altında çözücü veya mineralleştiricilerin yardımıyla önce çözdürülüp daha sonra kristallendirilir. Sentezler, orta kararlı katı faz ürününün çözünmesi neticesinde kendiliğinden birleşme kuralına göre oluşmaktadır [60]. Bazı fotokatalitik çalışmalar da kullanılan nanoyapılı materyallerde hidrotermal yöntem ile sentezlenebilmektedir [61].

Hidrotermal yöntem için kullanılan aparatlar; Çelikten yapılma bir ucu kontrollü kapatılabilen, diğer ucu vidalı bir şekilde kapatılabilen sızdırmaz kaplardan oluşmaktadır. Hidrotermal yöntem için yapılmış Şekil 3.10'da görülen çelik kap ile sentezlenecek malzemeler asit ve bazlardan etkilenmemesi için, teflondan yapılmıştır. Ve çelik otoklav içerisine boşluk bırakmayacak şekilde yerleştirilebilen kapalı ve sızdırmaz kablarda içerisinde sentezleme işlemi gerçekleştirilmektedir. Hidrotermal yöntemde teflon malzeme içerisine sentezleme işlemi için kabın hacminin %80-%90'ı kadar malzeme bırakılarak işlem gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.10. Hidrotermal yöntem için kullanılan paslanmaz çelik otoklav ve teflon astar

Hidrotermal yöntemde tepkimeye katılacak malzemeler belirli oranlarda saf su ile karışımı sağlanır teflon kab içerisinde çelik malzemeden yapılmış otoklav içerisine yerleştirilir. Otoklav kapatılır ve uygun tepkime sıcaklığında fırına bırakılarak belirlenmiş tepkime süresince işlem gerçekleştirilir. Bu yöntem ile son zamanlarda yüksek kalitede nanomalzeme sentezleme işlemi yapılmaktadır. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen nanomalzemelerin yüksek kristallenme ve iyi dispersiyona sahip yüksek miktarlarda kümeleşme göstermediği belirtilmektedir. Ayrıca bu yöntemle üretilen malzemelerin partükül boyutlarının ayarlanabilmesi ve bir çok malzemenin istenilen kristal fazda sentezlenebilmesi hidrotermal yöntemin çok kullanışlı bir yöntem olduğunun kanıtıdır.

3.4.1. Organik atıklardan hidrotermal yöntemle CQD sentezleme

Bu çalışmada organik atık olan zeytin çekirdeği, balık kılçığı, çörek otu ve mısır koçanı yaprağı kullanılarak hidrotermal yöntemle karbon kuantum noktalar sentezlenmiştir.

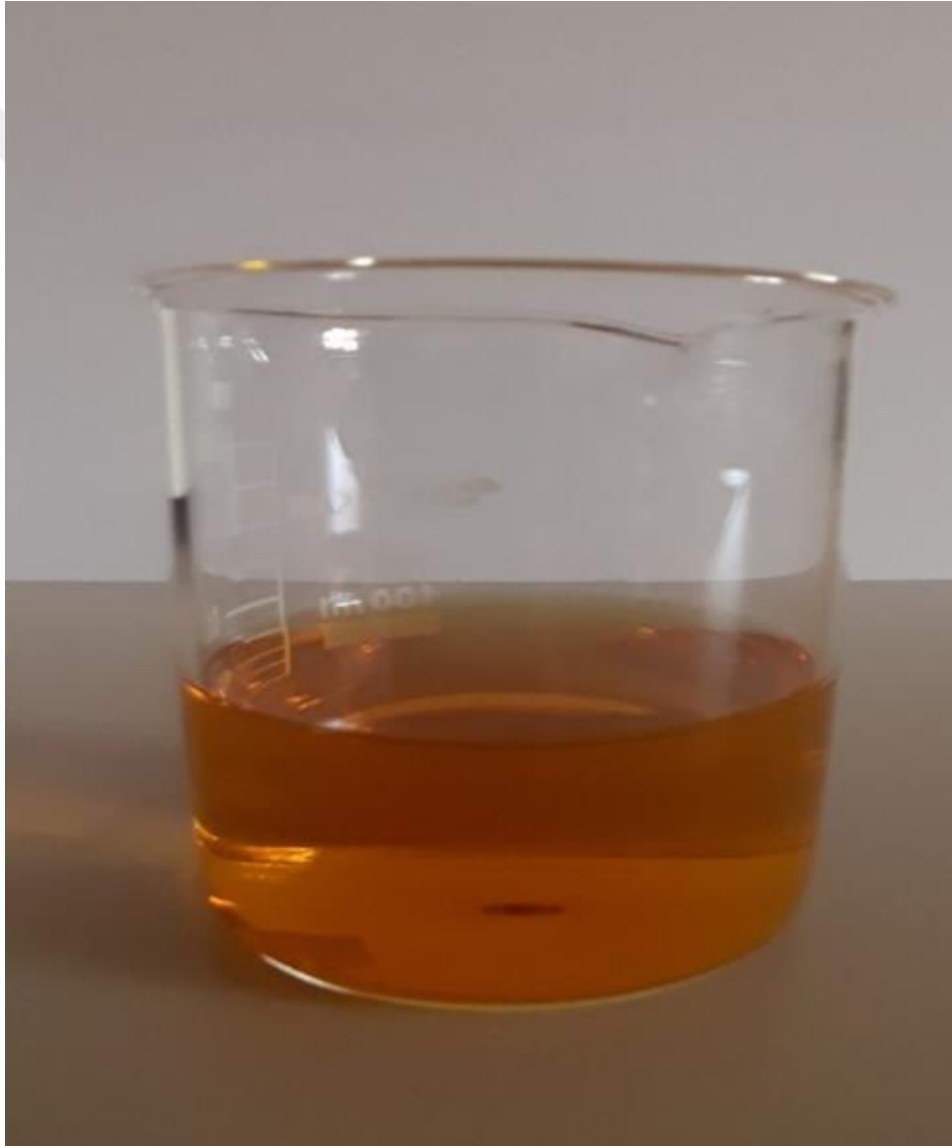
3.4.1.1. Zeytin çekirdeğinden karbon kuantum nokta sentezleme



Şekil 3.11. Kurutulmuş zeytin çekirdekleri

Sofrada tüketilen zeytinlerin dış etli kısmı elle parçalanarak çıkarılmıştır, ayıklanan zeytin çekirdekleri 60 °C’de 50 saat kurutuldu. Kurutulmuş zeytin çekirdekleri metal bir havan içerisinde elle dövülerek öğütüldü (Şekil 3.11). 1 gr öğütülmüş zeytin çekirdeği 50

ml saf su ile karıştırılıp teflon astarlı çelik otoklav içerisine yerleştirilerek fırına bırakıldı. Hazırlanan numune 175 °C lik fırında 12 saat reaksiyona bırakıldı. Sentezlenen karbon kuantum noktasına sahip malzeme filtre kâğıdında süzülerek büyük parçacıklar nano yapılı CQD'dan ayrılmıştır (Şekil 3.12). Süzülen numune 60 °C'de 60 saat kurutulmaya bırakıldı. Numuneden çözelti hazırlama; Sentezlenen zeytin çekirdeği karbon kuantum noktasına sahip malzemeden 0.025 gr alınarak 100 ml saf suyla birleştirildi ve ultrasonic karıştırıcıyla çözdürölüp çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiden zeytin çekirdeği karbon kuantum noktasına sahip malzemesin UV-Vis, FT-IR, PL ölçümleri alınmıştır.



Şekil 3.12. Zeytin çekirdeğinden sentezlenmiş CQD

3.4.1.2. Balık kılçığından karbon kuantum nokta sentezi



Şekil 3.13. Balık kılçığı

Dondurulmuş palamut balığı oda sıcaklığında çözündürülerek eti kılçıklarından ayıklandı. Ayıklanan kılçıklar güneş alan bir bölgede 5 gün kurutuldu. Kurutulmuş balık kılçıkları bir havan içerisinde öğütüldü (Şekil 3.13). Öğütülmüş balık kılçıkları 60 °C de 50 saat kurutuldu. 1 gr öğütülmüş balık kılçığı 50 ml saf su ile karıştırılıp teflon astarlı çelik otoklav içerisine yerleştirildi. Hazırlanan numune 175 °C lik fırında 12 saat reaksiyona bırakıldı. Filtre kağıdında süzülen numune 60 °C de 60 saat kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.14). Numuneden çözelti hazırlama; hazırlanmış balık kılçığı CQD' tan 0.025 gr alınarak 100 ml saf suyla birleştirilerek ultrasonik karıştırıcıyla çözündürülüp çözelti hazırlanmıştır. UV-Vis ölçümleri ve fotoluminesans (PL) analizleri hazırlanan bu çözelti kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.14. Balık kılçığından sentezlenmiş CQD

3.4.1.3. Çörek otundan karbon kuantum nokta sentezi

Çörek otu bir havan içerisinde öğütüldü. 1 gr öğütülmüş çörek otu 50 ml saf su ile karıştırılıp teflon astarlı çelik otoklav içerisine yerleştirildi. Hazırlanan numune 175 °C lik fırında 12 saat reaksiyona bırakıldı. Filtre kağıdında süzülen numune 60 °C de 60 saat kurutulmaya bırakıldı. Numuneden çözelti hazırlama; Sentezlenen çörek otu CQD'tan 0.025 gr alınıp 100 ml saf suyla birleştirilerek ultrasonik karıştırıcıyla çözdürüldü. Çörek otu CQD'tan hazırlanan çözelti kullanılarak UV-Vis, PL, analizleri yapılmıştır.

3.4.1.4. Mısır koçanı kabuğundan karbon kuantum nokta sentezleme

Karbon Kuantum noktaların sentezinde Kahramanmaraş, Avşar mevkiinde yetiştirilen mısırlar kullanılmıştır. Olgunlaşmış mısırlar; mısır kabuğu elde etmek için soyuldu. Mısır kabuğu, önce musluk suyu ve ardından damıtılmış su ile temizlendi. Temizlenen mısır kabuğu, 48 saat 50 °C'de fırında kurutuldu. Mısır kabukları bir havanda öğütüldü ve elendi. Atık mısır kabuğundan değerli bir karbon nanopartikül sentezlemek için kolay ve düşük maliyetli hidrotermal yöntem kullanıldı. Sentezde, 2 gr mısır kabuğu ve 2 gr sitrik asit, 250 ml deiyonize su içerisinde karıştırıldı. Daha sonra hazırlanan çözelti teflon astarlı paslanmaz çelik otoklav içerisinde 160 °C' sıcaklıktaki fırında 24 saat reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen çözelti filtre kağıdında süzüldü ve daha fazla karakterizasyon ve kullanım için 4 °C'de saklandı.

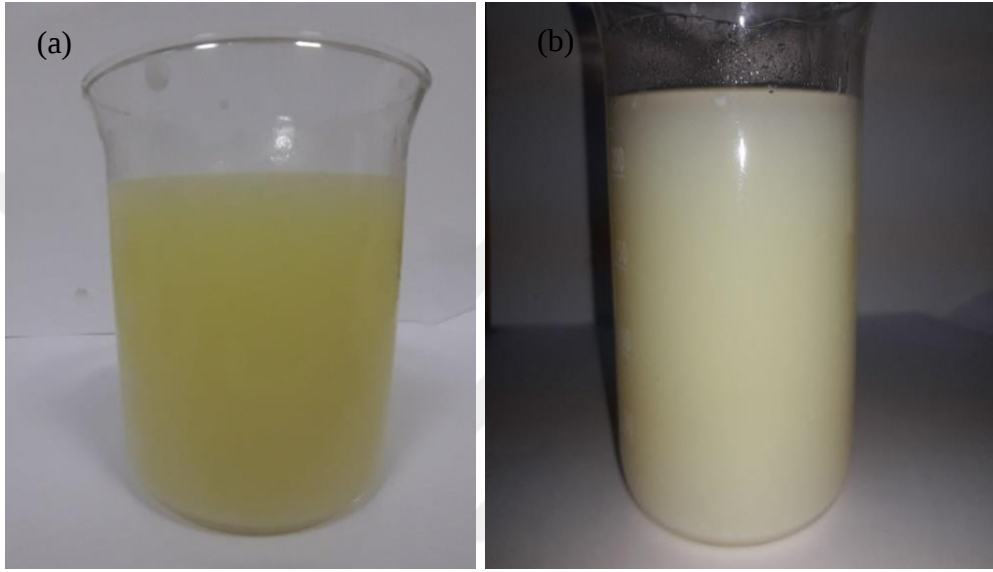
3.4.2. Solvotermal Yöntemle ZnO Sentezleme

ZnO nanopartiküllerini sentezlemek için basit ve uygun maliyetli solvotermal yöntem kullanıldı. Sentez işlemi, daha önceki bir üretim yöntemi değiştirilerek gerçekleştirildi [62]. 0.2 M çinko asetat çözeltisi, 1/9 oranında 50 ml izopropanol-su karışımında hazırlandı. Hazırlanan karışım, 70 °C'de 40 dakika manyetik karıştırmaya tabi tutuldu. Daha sonra çözelti, 150 °C'de 10 saat süreyle teflon astarlı sızdırmaz paslanmaz çelik otoklava aktarıldı. Elde edilen parçacıklar süzüldü ve fazlalığı çıkarmak için iki kez yıkandı ve 400 °C'deki fırında 3 saat tavlandı.

3.4.3. Hidrotermal Yöntemle TiO₂ Sentezleme

TiO₂ nanopartiküller, basit ve uygun maliyetli bir hidrotermal yöntemle sentezlendi. Sentez prosedürü önceki çalışmadan biraz değiştirildi [63]. Kısaca 17.5 ml asetik asit 105

ml distile su ve 17.5 ml titanyum (IV) izopropoksit 105 ml distile suda $\text{ç}\text{öz}\text{ülm}\text{ü}\text{ş}$ ve sarı solüsyon elde edilmiştir (Şekil 3.15 a). Hazırlanan titanyum $\text{ç}\text{özeltisi}$, asetik asit $\text{ç}\text{özeltisine}$ damla damla ilave edildi, bu işlemin sonunda $\text{ç}\text{özelti}$ beyaza yakın bir renk almıştır (Şekil 3.15 b). Bu işlemde sonra elde edilen toplam $\text{ç}\text{özelti}$ bir teflon kaba kondu. Teflon kap, çelik bir otoklava yerleştirildi ve otoklav, 24 saat $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de fırında tutuldu. Sentezlenen partiküller birkaç kez süzöldü ve $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 5 saat tavlama tabi tutuldu.



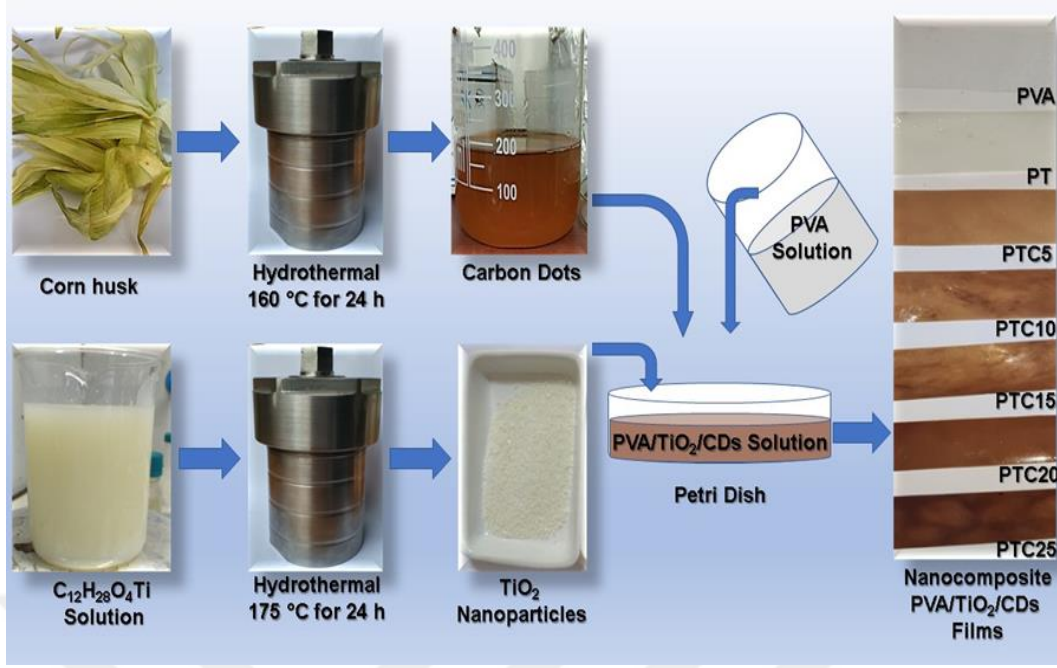
Şekil 3.15 (a) Titanyum izopropoksit $\text{ç}\text{özeltisi}$ (b) Asetik asit eklenmiş $\text{ç}\text{özelti}$

3.4.4. ZnO/PVA Nanokompozit üretimi

PVA/ZnO kompozit film $\text{ç}\text{özelti}$ döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. 125 ml saf suda 5 gr PVA $\text{ç}\text{özöldü}$ ve iyi homojenlik elde etmek için hazırlanan $\text{ç}\text{özelti}$ manyetik bir karıştırıcı kullanılarak 2 saat karıştırıldı. Daha sonra elde edilen örnek eşit hacimlere bölündükten sonra, ZnO her parçaya belirli bir oranda PVA/ZnO kompoziti (0, 5, 10, 15 ve % 20 ZnO) oluşturmak için eklenmiştir. Son olarak, hazırlanan PVA/ZnO kompozitleri petri kaplarına basit dökme yöntemi ile yerleştirildi ve 3 gün boyunca $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki fırında kurutuldu.

3.4.5. PVA/TiO₂/CQD Kompozit filmlerin hazırlanması

PVA/TiO₂/CQD'lar nanokompozit filmler solüsyon döküm yöntemi ile üretilmiştir. Saf PVA film, 1 g Poli vinil alkolün 25 ml distile suda $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de $\text{ç}\text{özölmesi}$ ve 9 cm çapında bir petri kabına dökölmesiyle elde edildi.



Şekil 3.16. PVA/TiO₂/CQD nanokompozit filmlerin üretim şeması

Filmler 48 saat 50 °C'de bir fırında kurutuldu. Polimer nanokompozitlerin bileşimi hakkında detaylı olarak TiO₂, “PTC” olarak kodlanmış karbon nokta solüsyonu ve damıtılmış su kullanılarak aynı yöntemle üretilmiş diğer filmler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Hazırlık yöntemi şematize edilmiş ve Şekil 3.16’da verilmiştir.

Çizelge 3.1. PVA/TiO₂/CQD Nanokompozit filmler

Name	PVA (g)	TiO ₂ (g)	CQD konsantrasyonu (ml)	Safsu (ml)
PVA	1	0	0	25
PT	1	0.05	0	25
PTC5	1	0.05	5	20
PTC10	1	0.05	10	15
PTC15	1	0.05	15	10
PTC20	1	0.05	20	5
PTC25	1	0.05	25	0

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Tez çalışmamız kapsamında sentezlenen nanomateryaller ve CQD çeşitli analiz teknikleri ile ayrıntılı şekilde analizi yapılarak, literatürde bulunan sonuçlarla karşılaştırılıp elde edilen veriler değerlendirilmiştir.

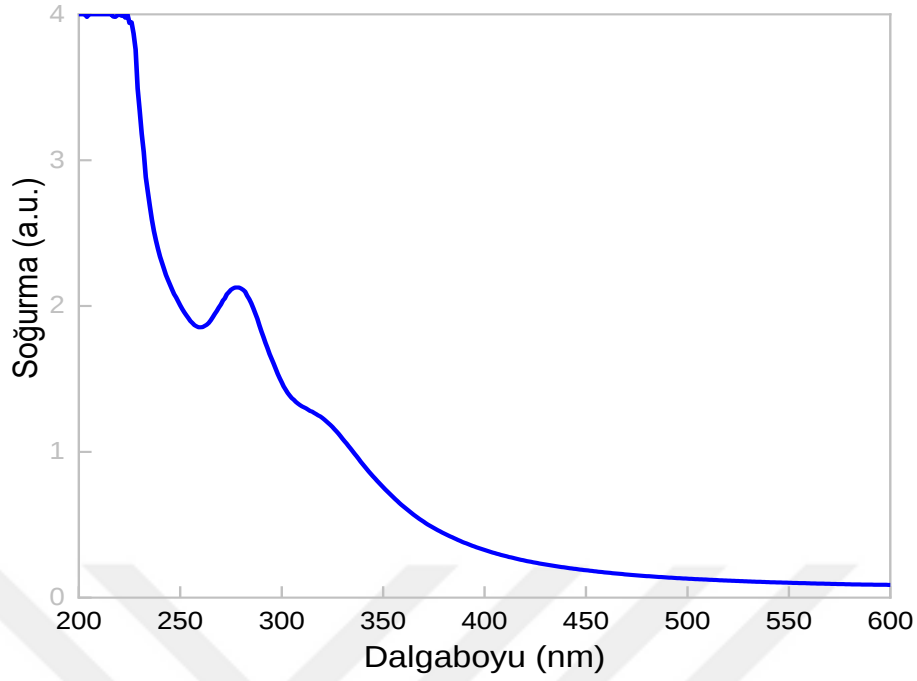
4.1. Sentezlenmiş CQD, Nanomateryal ve Kompozitlerin Analizi

4.1.1. Genel bilgiler

Karbon kuantum noktalar yeni üstün özelliklere sahip ortalama boyutları 10 nm altında olan, suda kolay çözünebilen, toksisitesi olmayan, mükemmel floresans ve optik özelliklere sahip, karmaşık proseslere ve yüksek üretim maliyetlerine gereksinim duymadan sentezlenebilen nano parçacık sınıfının yıldızı parlayan yeni ögesi olmayı başarmıştır. Karbon kuantum noktalar bir çok organik veya kimyasal malzemeden örneğin basit hidrotermal yöntemle kolayca sentezlenebilmektedir [64]. Genel anlamda kuantum noktaların sentezini parçacıkların boyutlarında meydana gelen değişimi; materyalin nano boyuta indirgenmesi işlemi olarak tanımlamak mümkündür, materyallerin normal boyutlarında gözlemlenen özelliklerinin dışında nano boyuttaki karakteristik özelliklerini ve davranışları UV-Vis, PL, FT-IR, XRD, SEM, TEM, analizleri sonucunda belirlenebilmektedir.

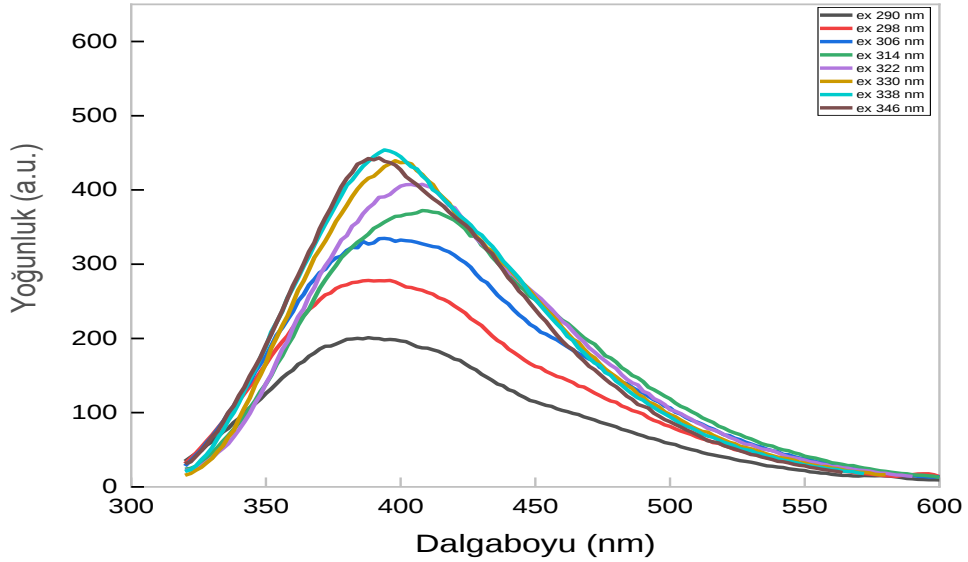
4.1.2. Zeytin çekirdeği CQD analiz sonuçları

Karbon kuantum noktasına sahip nano parçacık ve saf su karışımının optik özelliklerini gözlemlemek için UV-Vis spektrometresinde 200-600 nm arasında ölçüm alındı. Gözlemlenen Grafiğin sp^2 alanlarında $C=C'$ bağlarının $n-\pi^*$ geçişleri 278 nm'de belirgin bir tepe noktası olarak gözlemlenmiştir, tespit edilen pik karbon kuantum noktasının varlığını göstermektedir [65]. Zeytin çekirdeğinden sentezlenen karbon kuantum noktasına ait UV-Vis grafiği Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



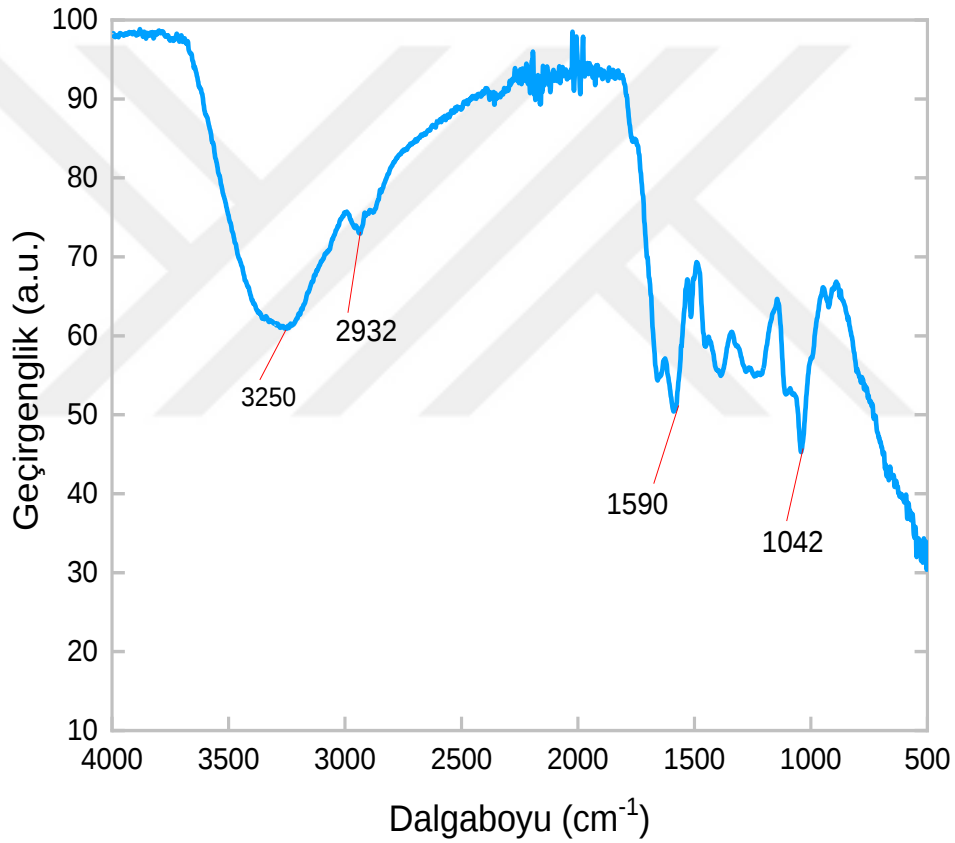
Şekil 4.1. Zeytin çekirdeğinden üretilen CQD'ların UV-Vis absorbsiyon spektrumu

Saf su karbon kuantum nokta karışımının fotolüminesans spektrumları 300-600 nm arasındaki ölçümde alındı (Şekil 4.2). Karbon kuantum noktaları 338 nm'de (λ_{ex}) uyarıldığında, en yüksek floresans yoğunluğu fotolüminesans spektrumunda 393 nm'de (λ_{em}) kaydedildi.



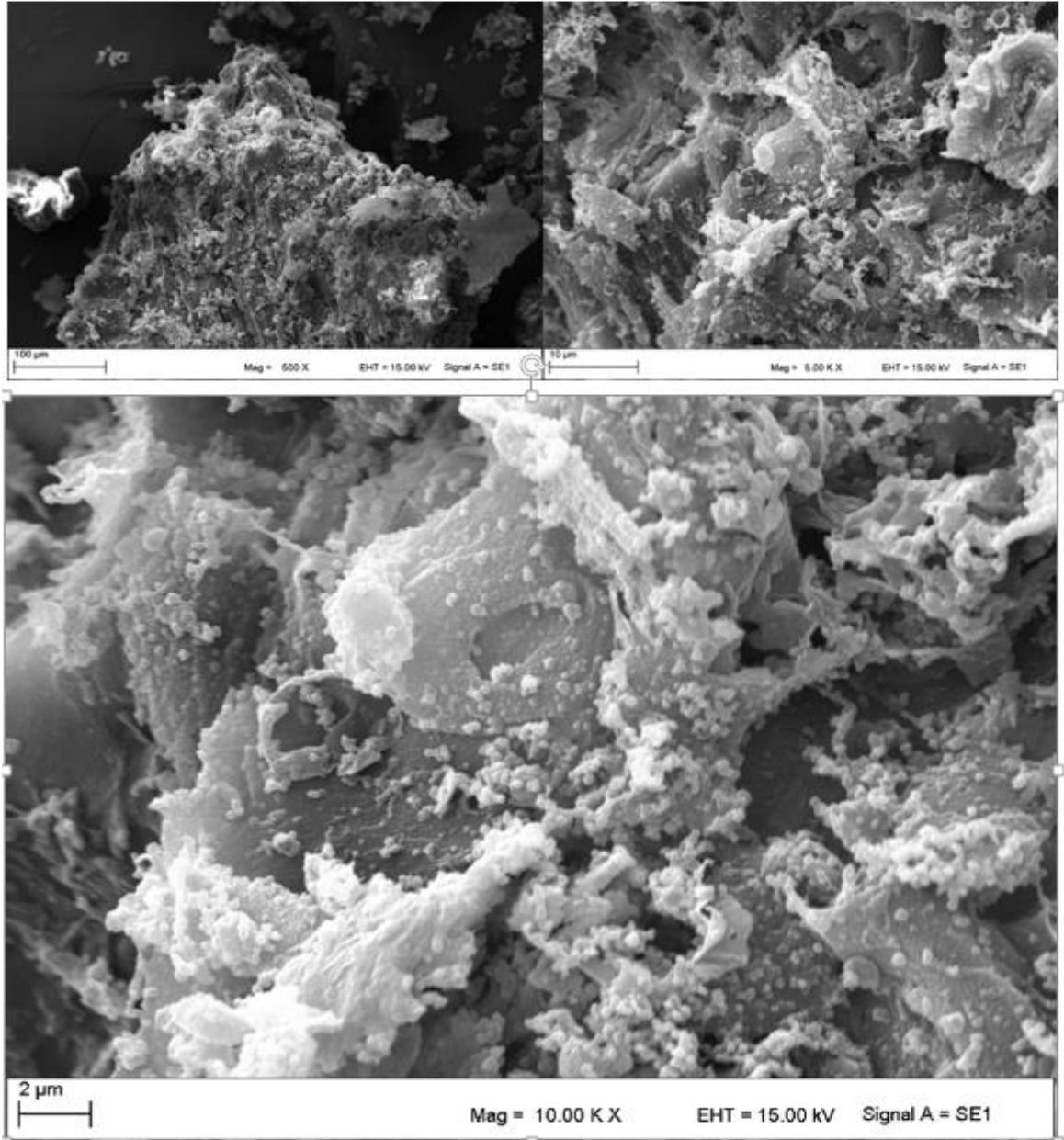
Şekil 4.2. Zeytin çekirdeğinden sentezlenen CQD uyarıma bağlı fotolüminesans spektrumları.

Sentezlenen ve kurutulan zeytin çekirdeği CQD numunesinin analizi, FT-IR spektrometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Karbon kuantum noktalarının FT-IR spektrumundaki belirgin pik noktaları hesaplandı (Şekil 4.3). 3250 cm^{-1} civarında gözlenen geniş absorpsiyon bandı O-H germe moduna atfedilebilir [66]. Alkollü, fenolik ve karboksilik yapılar gözlemlenmiştir; karbon kuantum noktasının FT-IR spektrumunda 2932 cm^{-1} deki tepe noktası alifatik ve aromatik C-H bağlarının varlığını gösterir [67]. 1590 cm^{-1} de, karboksil ve hidroksil gruplarına ait olan OH gerilmeleri saptanmıştır. 1042 cm^{-1} deki pik ise alkoksi gruplarına ait olan C-O gerilmesini temsil etmektedir [68].



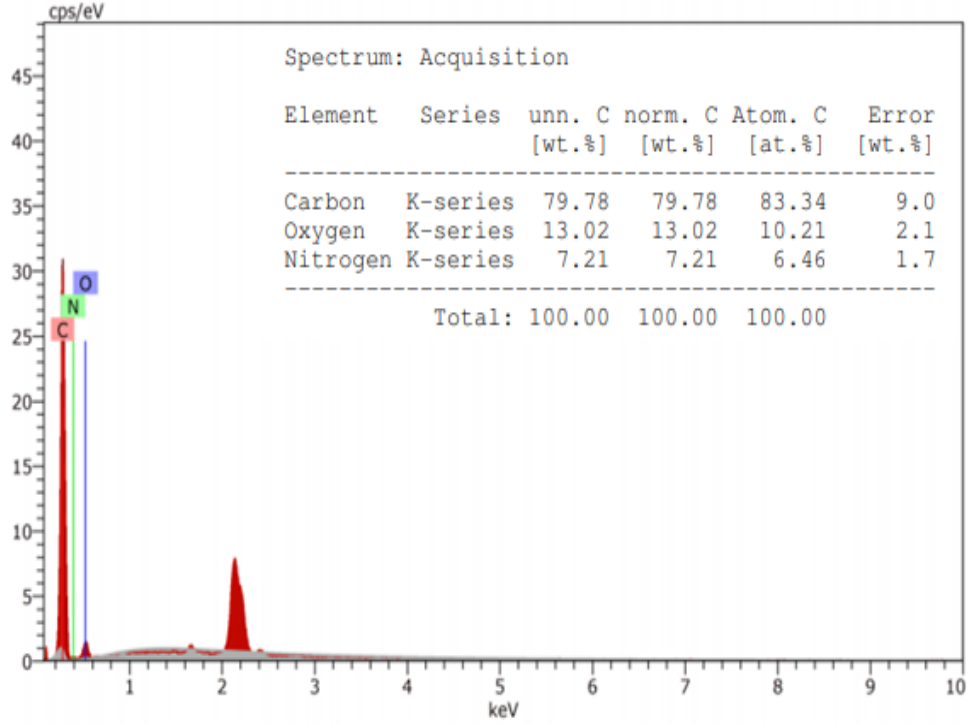
Şekil 4.3. Zeytin çekirdeğinden sentezlenmiş CQD FT-IR spektrumu.

Zeytin çekirdeğinden sentezlenen karbon kuantum noktaların hidrotermal işlemi sonrasında filtre kağıdı üzerinde kalan parçacıkların SEM görüntüleri Şekil 4.4'te görülmektedir.



Şekil 4.4. Zeytin çekirdeği CQD tortu SEM görüntüleri

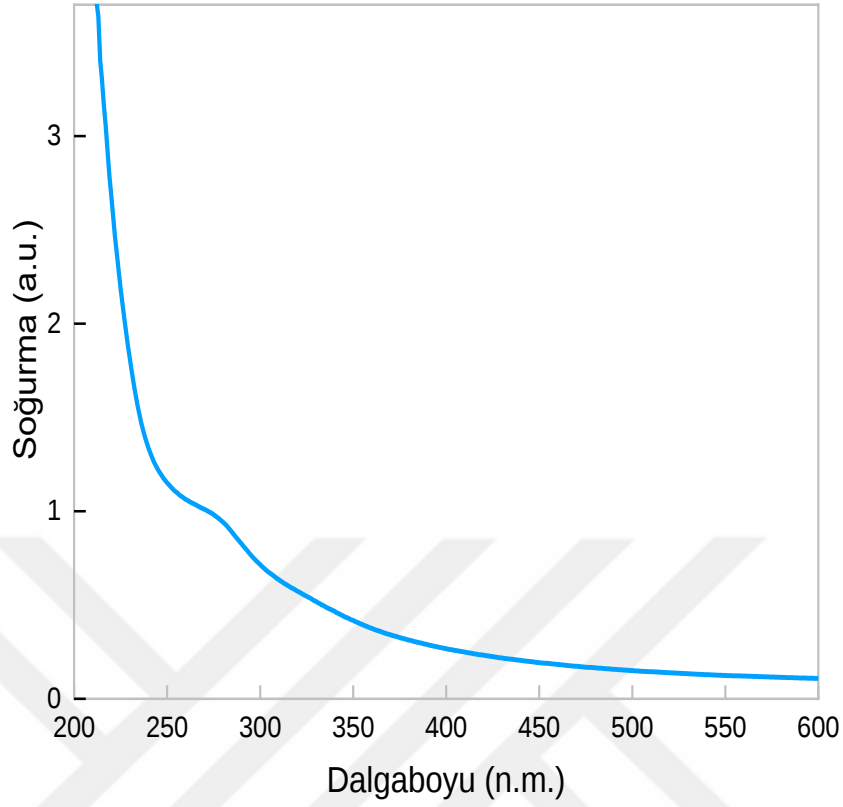
Zeytin çekirdeğinden sentezlenmiş CQD'dan basit damlatma yöntemiyle oluşturulan filmlerin element analizi EDX tekniği kullanılarak yapıldı [29]. EDX analizi, (Şekil 4.5)'te gözlemlendiği gibi karbon, azot ve oksijen elementlerinin varlığını göstermiştir [55]. Filmin EDX spektrumunda, 0.30 keV'de Karbon elementine, 0.40 keV'de Azot ve 0.55 keV'de Oksijen elementlerine karşılık gelen karakteristik X-ışını pikleri gözlemlendi [69]. Grafikte gözlemlenen diğer tepe noktaların süzme kağıdından kaynaklandığını veya karbon kaynağının etkileşmiş olabileceği başka materyallerin elementlerini temsil ettiği düşüncesindeyim.



Şekil 4.5. Zeytin çekirdeği EDX grafiği

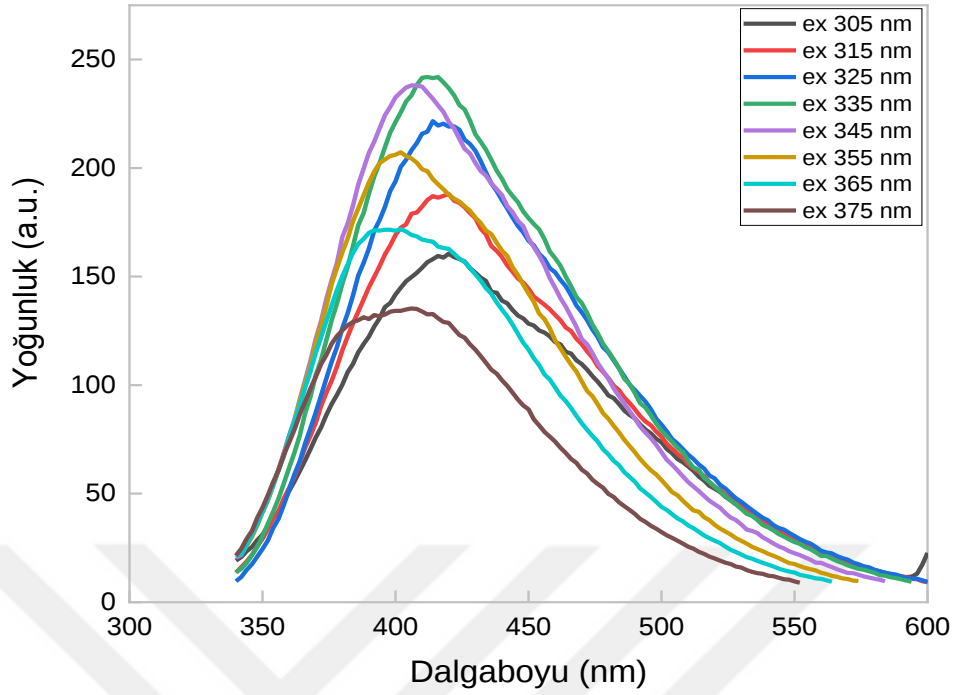
4.1.3. Balık kılçığı CQD analiz sonuçları

Karbon kuantum nokta ve saf su karışımının optik özelliklerini gözlemlemek için UV-Vis spektrometresinde 200-600 nm arasında ölçüm alındı. 279 nm’de omuz şeklinde görülen pik C=C’nin $n-\pi^*$ geçişlerini işaret etmektedir. Tespit edilen pik karbon kuantum noktasının varlığını göstermektedir [65]. Balık kılçığından sentezlenen karbon kuantum noktasına ait UV–Vis absorpsiyon grafiği Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6. Balık kılıcından üretilen CQD'ların UV-Vis absorbsiyon spektrumu

Şekil 4.7' de sentezlenen karbon kuantum noktalarının uyarıma bağlı emisyon spektrumları gösterilmektedir. Karbon kuantum noktaların fotolüminesans spektrumları 300-600 nm arasında ölçümlerle alındı. Karbon kuantum noktaları 335 nm'de (λ_{ex}) uyarıldığında, en yüksek floresan yoğunluğu emisyon spektrumlarında 414 nm'de (λ_{em}) kaydedildi. Uyarıma bağlı olarak verilen emisyon pikleri incelendiğinde uyarılma dalga boyu artması ile emisyon pikinin şiddetinin arttığı ve 335 nm uyarımda maksimuma geldiği gözlemlenmiştir. Bu noktadan sonra ise emisyon pikinin tekrar azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.7. Balık kılçığından Sentezlenen CQD fotolüminesans spektrumları.

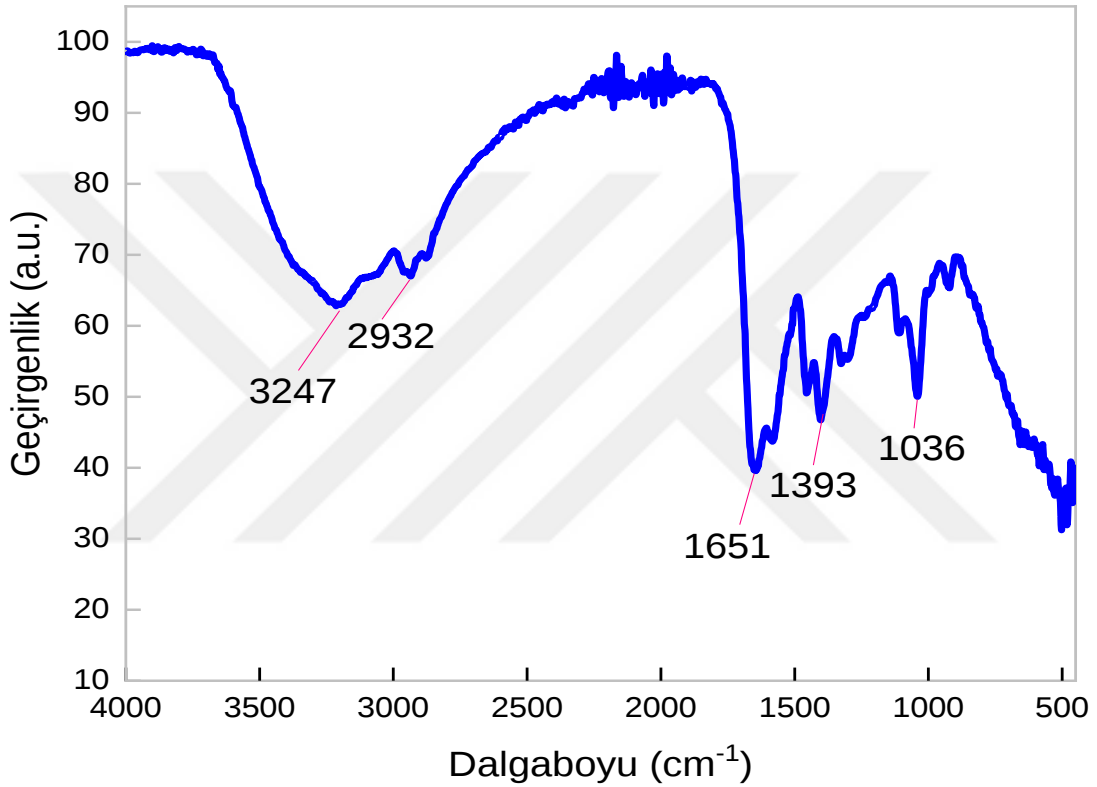
Karbon kuantum nokta (CQD) katkılanması ile üretilen PVA film ile sadece saf PVA filmin gün ışığı altında belirgin bir renk farklılığı olmamasına rağmen Uv ışığı altında çok belirgin bir fark bulunmaktadır. Karbon kuantum nokta katkılı film Uv ışığı altında floresans özellik göstererek mavimsi renkte görülmesine rağmen (Şekil 4.8) katkısız PVA film herhangi bir renk değişimi yoktur.



Şekil 4.8. Saf PVA ve CQD katkılı PVA filmlerin Uv ışığı altındaki görüntüsü

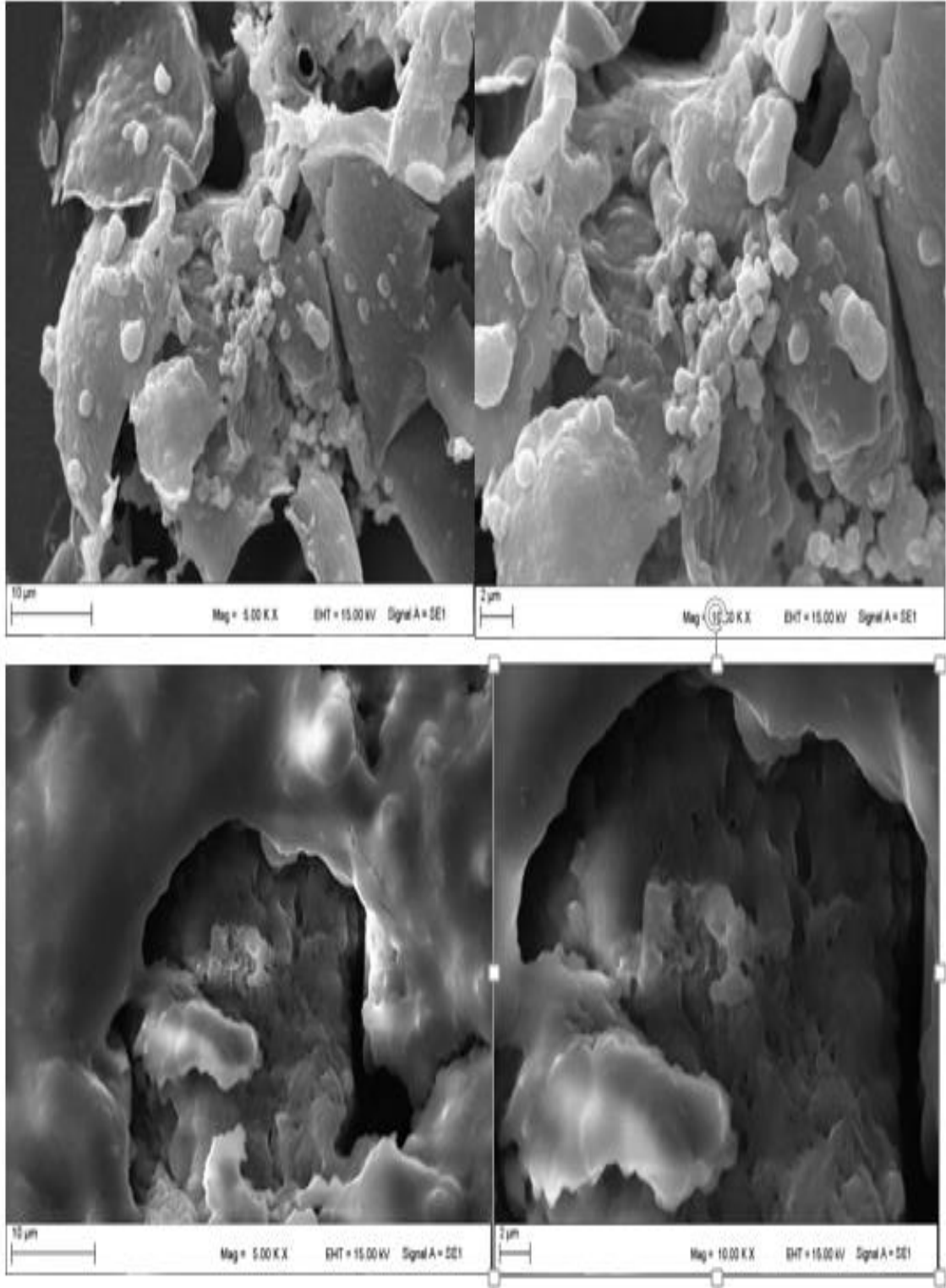
Sentezlenen ve kurutulan balık kılçığı CQD numunesinin analizi FT-IR spektrometre cihazı kullanılarak yapılmıştır, karbon kuantum noktalarının FT-IR

spektrumu Şekil 4.9’da gösterilmektedir. Grafikte’de görüldüğü gibi 3247 cm^{-1} civarında gözlenen pikler OH gerilmelerine işaretir. 2932 cm^{-1} civarındaki pikin ise C-H titreşimi ile ilişkilidir. Bununla birlikte 1651 cm^{-1} ve 1393 cm^{-1} ’de görülen pikler COO^- bandının asimetric ve simetric molekül yapısına bağlıdır. Son olarak 1036 cm^{-1} görülen pik ise C-O bandı ile alakalıdır [70].



Şekil 4.9. Balık kılçığından sentezlenmiş CQD FT-IR spektrumu

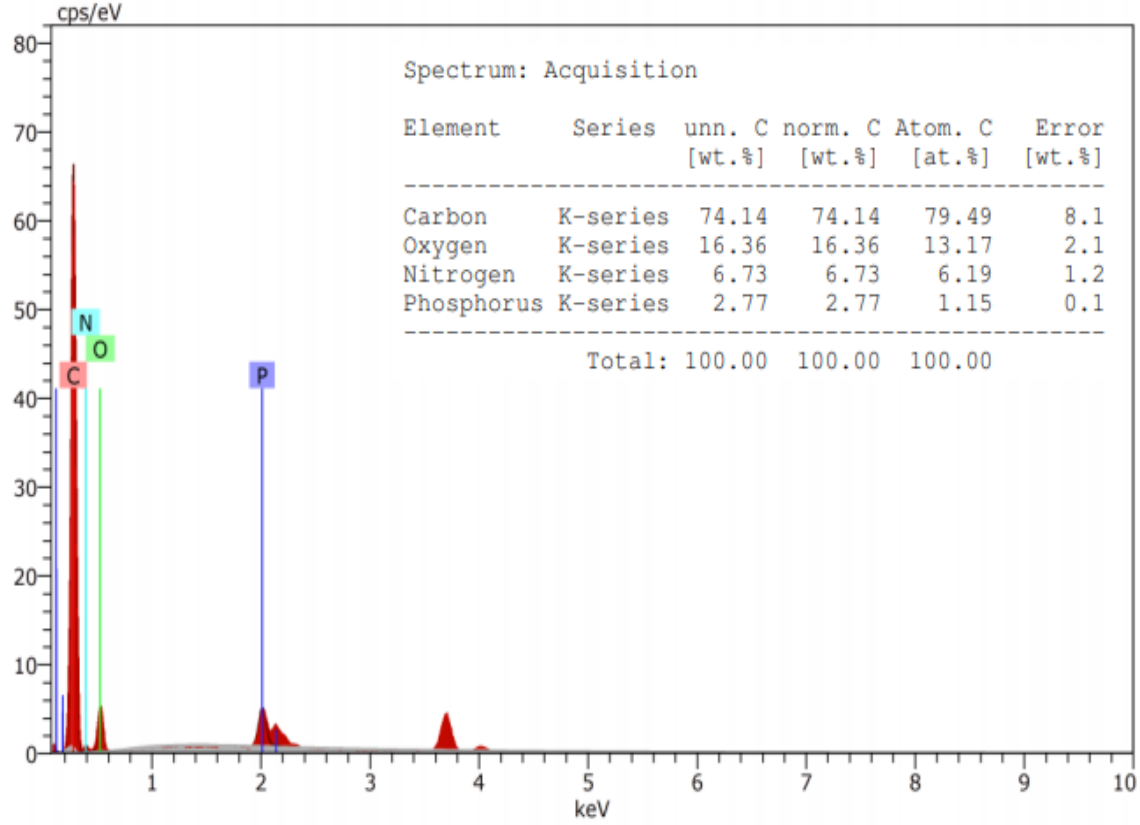
Balık kılçığı CQD sentezlendikten sonra süzme işlemi sonrasında filtre kağıdı üzerinde kalan (tortu) büyük parçacıkların SEM görüntüleri Şekil 4.10’da görülmektedir.



Şekil 4.10. Balık kılçığı CQD tortu SEM görüntüleri

Balık kılçığından sentezlenmiş CQD'dan basit damlatma yöntemiyle oluşturulan filmlerin element analizi EDX tekniği kullanılarak yapıldı [29]. EDX analizi, (Şekil 4.11)'de gözlemlendiği gibi karbon, azot ve oksijen elementlerinin varlığını göstermiştir [55]. Filmin EDX spektrumunda, 0.29 keV'de karbon elementine, 0.38 keV'de Azot ve

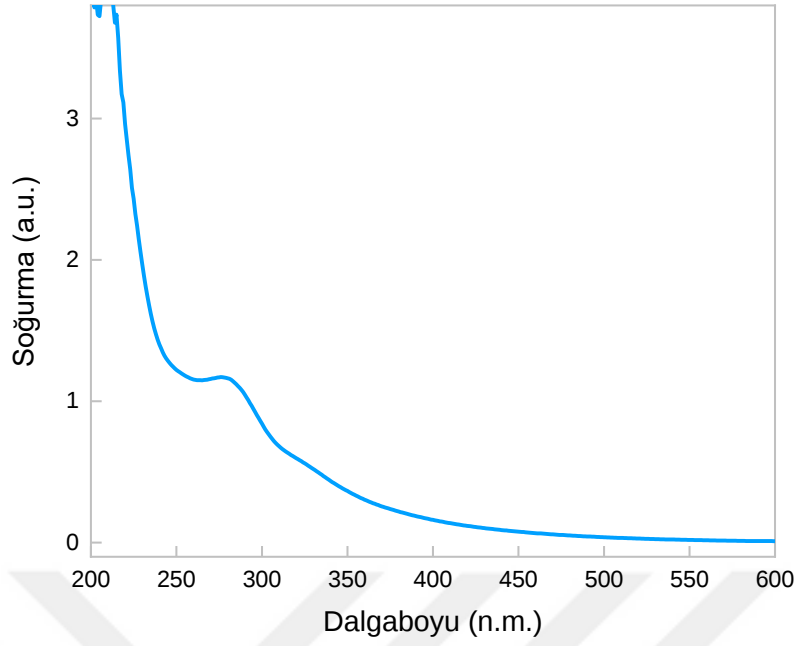
0.53 keV’de Oksijen elementlerine karşılık gelen karakteristik X-ışını pikleri gözlemlendi [69]. Grafikte gözlemlenen diğer tepe noktaların süzme kağıdından kaynaklandığını veya karbon kaynağının etkileşmiş olabileceği başka materyallerin elementlerini temsil ettiği düşüncesindeyim.



Şekil 4.11. Balık kılıçığı EDX grafiği

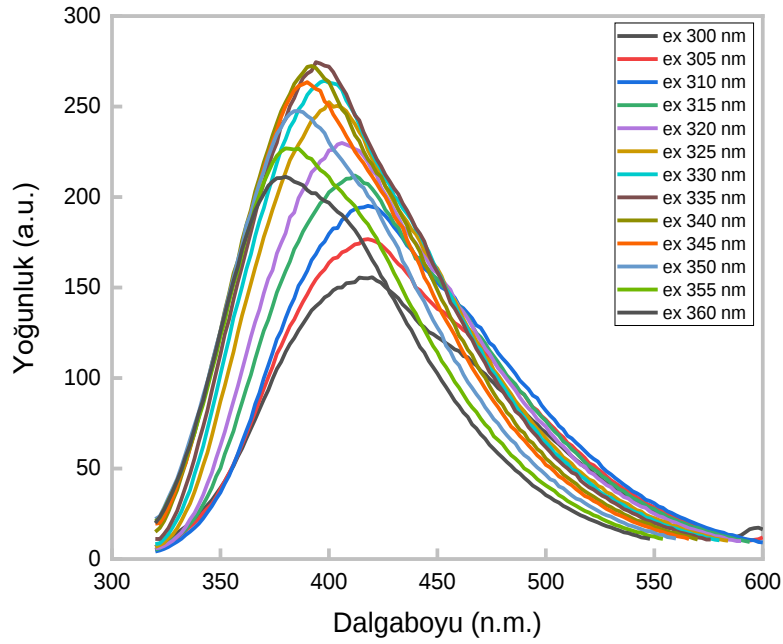
4.1.4. Çörek otu CQD analiz sonuçları

Karbon kuantum nokta ve saf su karışımının optik özelliklerini gözlemlemek için UV-Vis spektrometresinde 200-600 nm arasında ölçüm alındı. 276 nm’de belirgin bir tepe şeklinde görülen pik C=C’nin $n-\pi^*$ geçişleri işaret etmektedir [71]. Tespit edilen pik karbon kuantum noktasının varlığını göstermektedir. Çörek otundan sentezlenen karbon kuantum noktasına ait UV-Vis absorpsiyon grafiği Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12. Çörek otundan sentezlenen CQD UV-Vis absorpsiyon grafiği

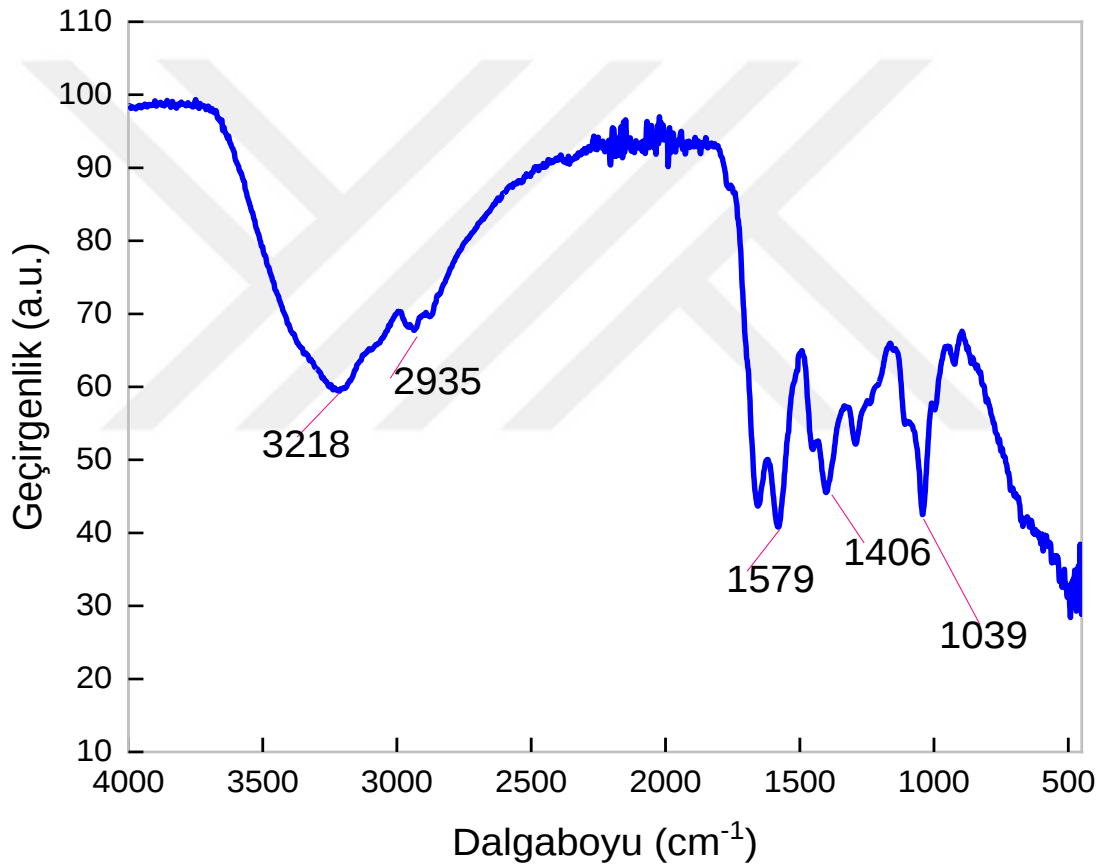
Saf su karbon kuantum nokta karışımının fotolüminesans spektrumları 300-600 nm arasında toplandı (Şekil 4.13). Karbon kuantum noktaları 335 nm’de (λ_{ex}) uyarıldığında, en yüksek floresan yoğunluğu sürüm spektrumlarında 394 nm’de (λ_{em}) kaydedildi.



Şekil 4.13. Çörek otundan sentezlenen CQD fotolüminesans spektrumları.

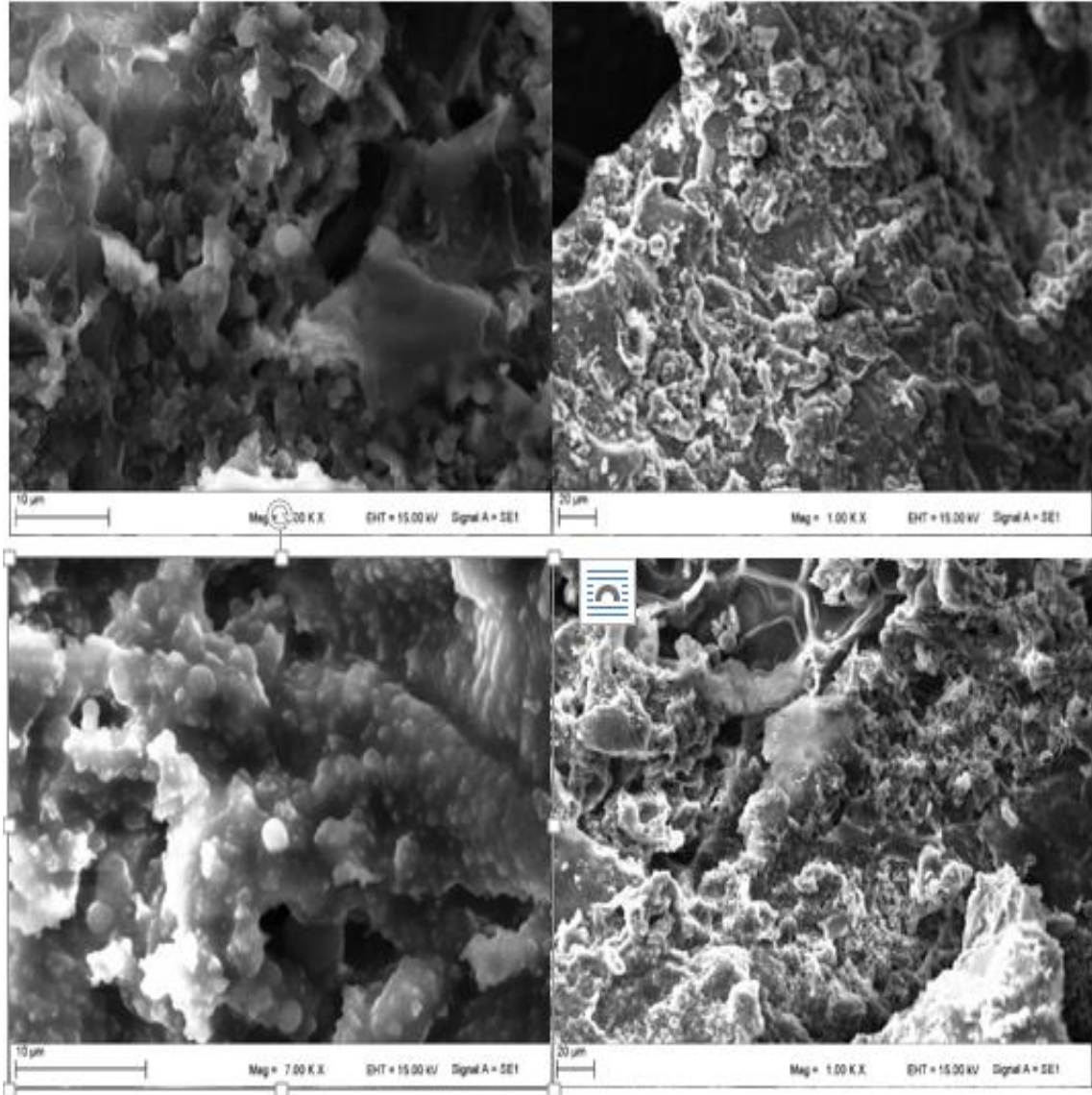
Sentezlenen ve kurutulan çörek otu CQD numunesinin analizi, FT-IR

spektrometre cihazı kullanılarak yapılmıştır, (Şekil 4.14). Karbon kuantum noktalarının FT-IR spektrumundaki belirgin pik noktaları hesaplandı. 3218 cm^{-1} civarında gözlenen geniş absorpsiyon bandı O-H ve N-H titreşim moduna atfedilebilir [72]. Karbon kuantum noktasının FT-IR spektrumunda 2935 cm^{-1} deki pik noktası C-H bağlarının bükülme titreşimlerine atfedilebilir [73]. 1579 cm^{-1} de, karbonil grupların N-H gerilimleri saptanmıştır [74]. 1406 cm^{-1} deki pik Hidroksil gruplarına ait olan C-O gerilmesini temsil etmektedir [75]. 1039 cm^{-1} gözlenen tepe noktası ise C-O-C bağlarının varlığını gösterir [76].



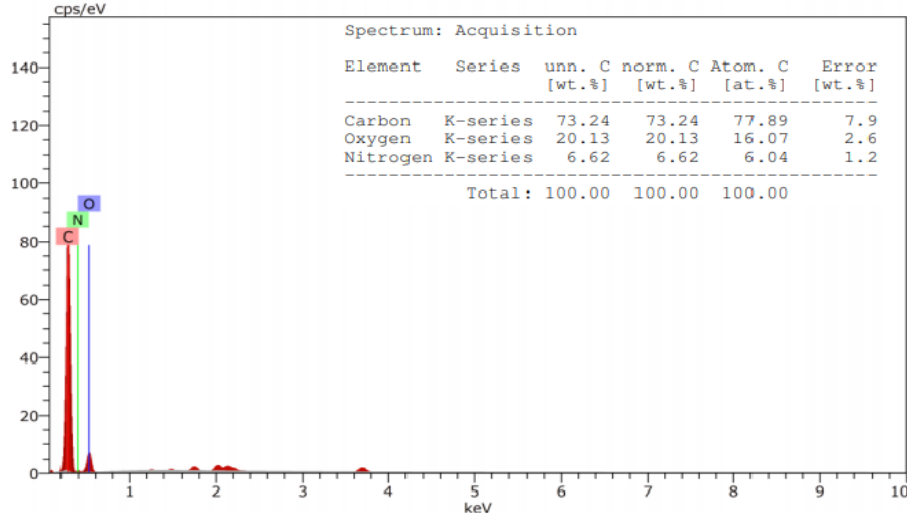
Şekil 4.14. Çörek otu CQD FT-IR spektrumu

Çörek otu CQD sentezlendikten sonra süzme işlemi sonrasında filtre kağıdı üzerinde kalan (tortu) büyük parçacıkların SEM görüntüleri Şekil 4.15'te görülmektedir



Şekil 4.15. Çörek otu CQD tortu SEM görüntüleri

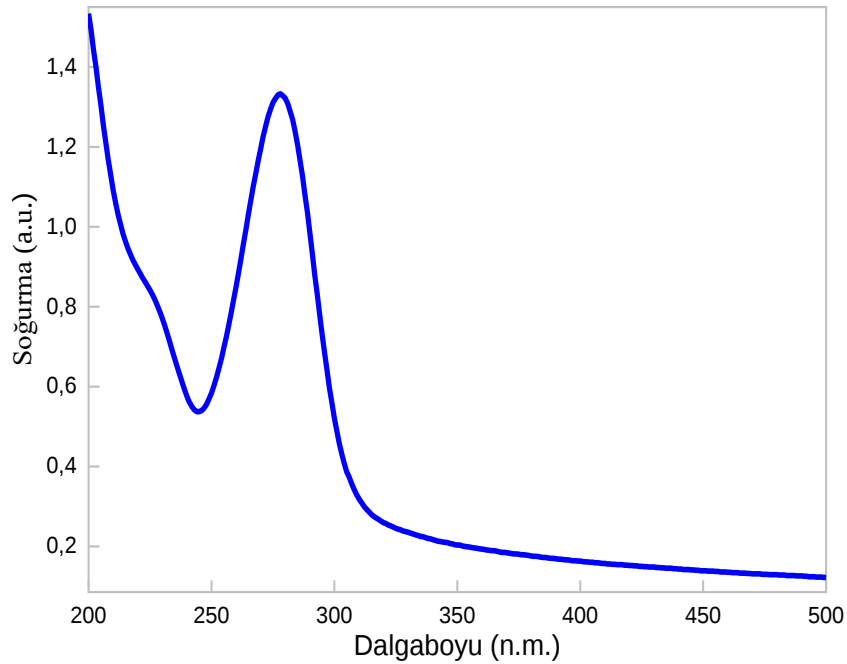
Çörek otundan sentezlenmiş CQD'dan basit damlatma yöntemiyle oluşturulan filmlerin element analizi EDX tekniği kullanılarak yapıldı [29]. EDX analizi, (Şekil 4.16)'da gözlemlendiği gibi karbon, azot ve oksijen elementlerinin varlığını göstermiştir [55]. Filmin EDX spektrumunda, 0.29 keV'de Karbon elementine, 0.39 keV'de Azot ve 0.53 keV'de Oksijen elementlerine karşılık gelen karakteristik X-ışını pikleri gözlemlendi [69]. Grafikte gözlemlenen diğer tepe noktalarının süzme kağıdından kaynaklandığını veya karbon kaynağının etkileşmiş olabileceği başka materyallerin elementlerini temsil ettiği düşüncesindeyim.



Şekil 4.16. Çörek otu CQD EDX analizi

4.1.5. Mısır koçanı yaprağı CQD analiz sonuçları

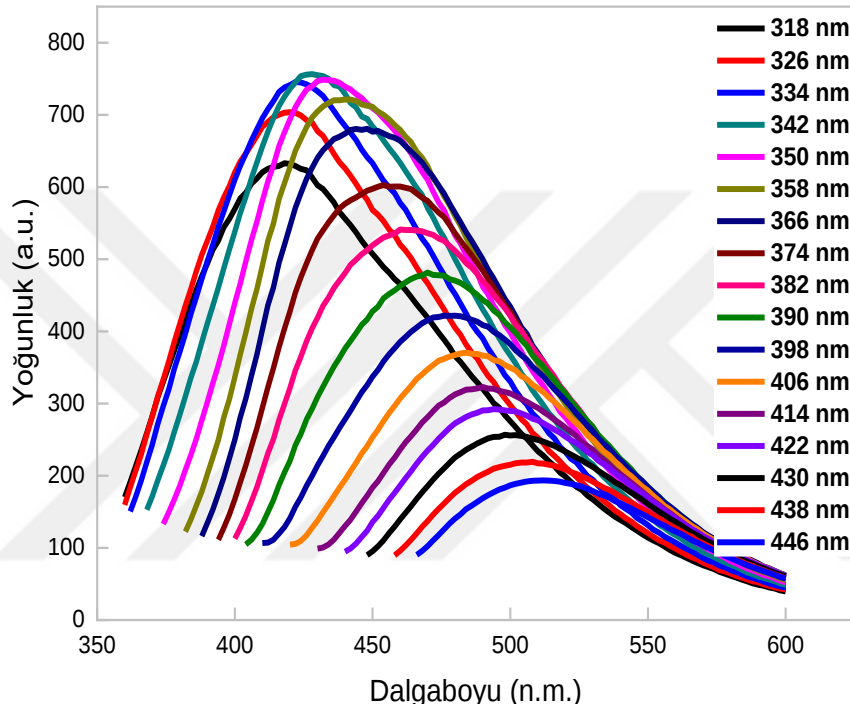
Karbon nanopartiküller UV-Vis spektroskopisi ile karakterize edilebilir [77]. Örnekler için 200-500 nm aralığında UV-Vis spektrofotometre ile taranarak ölçümler alındı (Şekil 4.17). Sentezlenmiş CQD'lerin, C=C bağlarının $\pi-\pi^*$ geçişine atfedilen 278 nm'de UV-Vis absorpsiyon spektrumunda bir tepe noktası gözlemlenmiştir, bu sonuç CQD ların varlığını göstermektedir ve literatür ile uyumludur [78].



Şekil 4.17. Mısır koçanı yaprağından sentezlenen CQD UV-Vis absorpsiyon grafiği

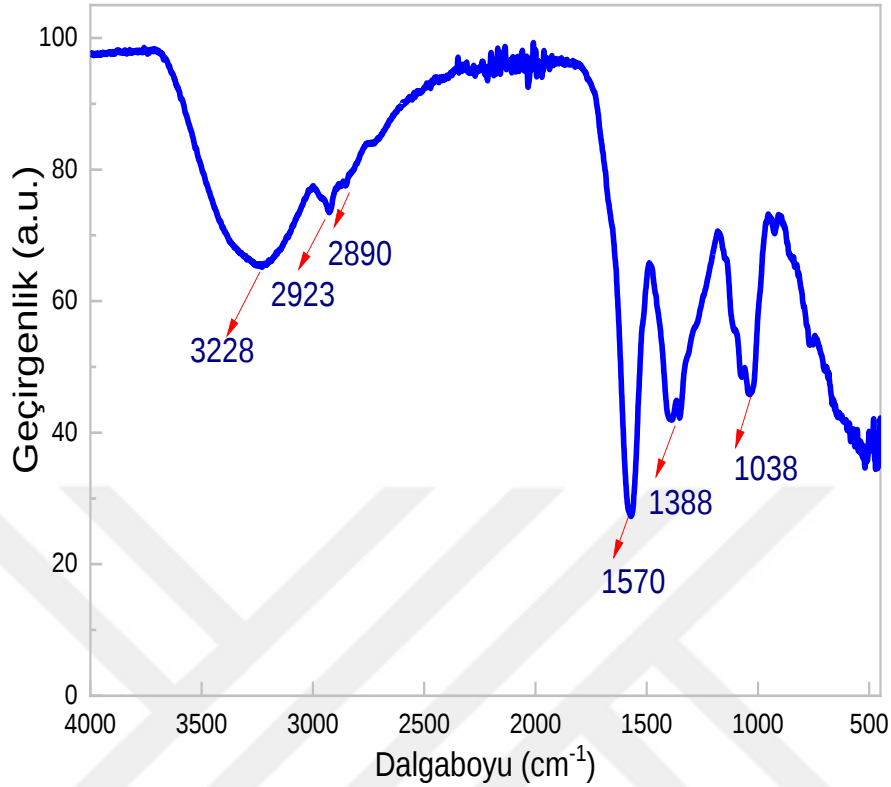
CQD'lerin, Şekil 4.18'de gösterildiği gibi uyarımla indüklenen emisyon

sergiledikleri bulunmuştur. Eksitasyon dalga boyu 8 nm’lik artışlarla 318 nm’den 446 nm’ye yükseltildiğinde, emisyon tepe noktası 418’den 512 nm’ye kırmızıya kaydırılır. Emisyon spektrumlarındaki kırmızıya kayma, PL emisyon renginin ayarlanabilir olma olasılığını göstermektedir [3]. Uyarma dalgaboyu farklı emisyon spektrumuna neden olur [79]. Eksitasyon uyarma dalga boyu arttıkça floresan yoğunluğu maximumu önce artar sonra azalır ve zayıflar [15].



Şekil 4.18. Mısır koçanı yaprağından sentezlenen CQD fotolüminesans spektrumları.

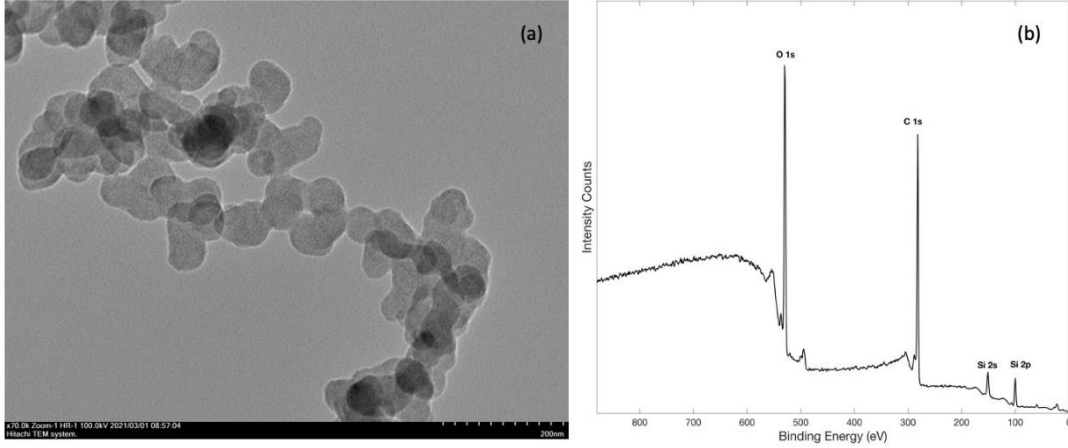
FT-IR spektrumu, sentezlenmiş CQD’lerin kimyasal ve yapısal doğası hakkında bilgi sağlar. CQD’lerin FTIR spektrumu Şekil 4.19’da gösterilmektedir. 3228 cm^{-1} merkezli geniş bant, absorbe edilen H_2O ’nun O-H germe titreşimine atfedilebilir [80]. 2923–2890 cm^{-1} ’deki pikler C–H’nin gerilim titreşimleri gibi görünmektedir [81]. 1570 cm^{-1} ila 1038 cm^{-1} ’deki tepe noktaları N-H ve C-H bükülme titreşimlerine karşılık gelmektedir [82]. Son olarak, 1388 cm^{-1} ’deki tepe C-H germe titreşimlerine yorumlanabilir [83].



Şekil 4.19. Mısır koçanı yaprağından sentezlenen CQD'nın FT-IR spektrumu

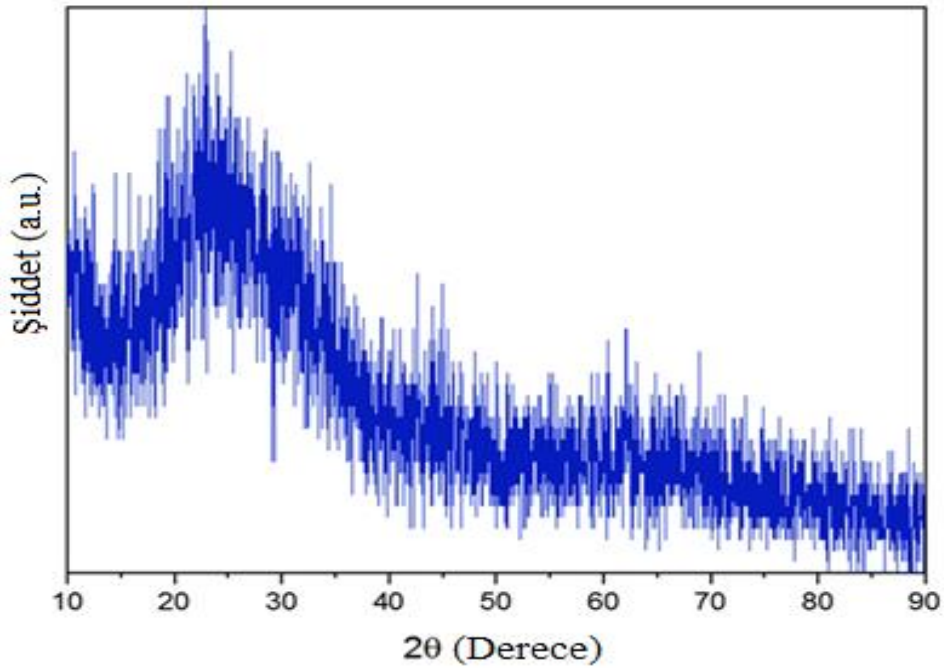
Sentezlenen CQD'ların morfolojik özellikleri incelenmiş ve Şekil 4.20 (a)'da verilmiştir. Bu şekilden, sentezlenen CQD'lerin nispeten büyük kümeler oluşturmalarına rağmen, her bir kümenin içine bakıldığında, küçük küresel parçacıkların kolaylıkla gözlemlenebildiği görülmektedir. Görüntüdeki bazı nispeten karanlık alanlar aslında CQD sayısı ve daha yüksek CQD sayısı ile ilgili olarak TEM görüntüsünün daha koyu alanını oluşturur.

Elde edilen CQD'lerin yüzey özellikleri XPS ile çalışılmış ve Şekil 4.20 (b)'de gösterilmiştir. Sırasıyla Si2p, Si2s, C1s ve O1'lerin bağlanma enerjilerine karşılık gelen 100, 151, 282 ve 529 eV' de zirvelere sahip olan atık mısır kabuğundan türetilmiş CQD'lerin XPS spektrumu.



Şekil 4.20. a) Mısır koçanı yaprağından üretilen CQD'nın SEM görüntüleri b) XPS Grafiği

Şekil 4.21'de mısır koçanı yapraklarından sentezlenen CQD nanopartiküllerinin XRD modelleri gösterilmektedir. CQD'ların $2\theta=23^\circ$ 'de geniş, amorf bir zirve sergiledikleri görülmektedir [43]. Böyle geniş bir tepe, amorf karbon noktalarının XRD modellerinde yaygın olarak gözlemlenmiştir [44, 45].



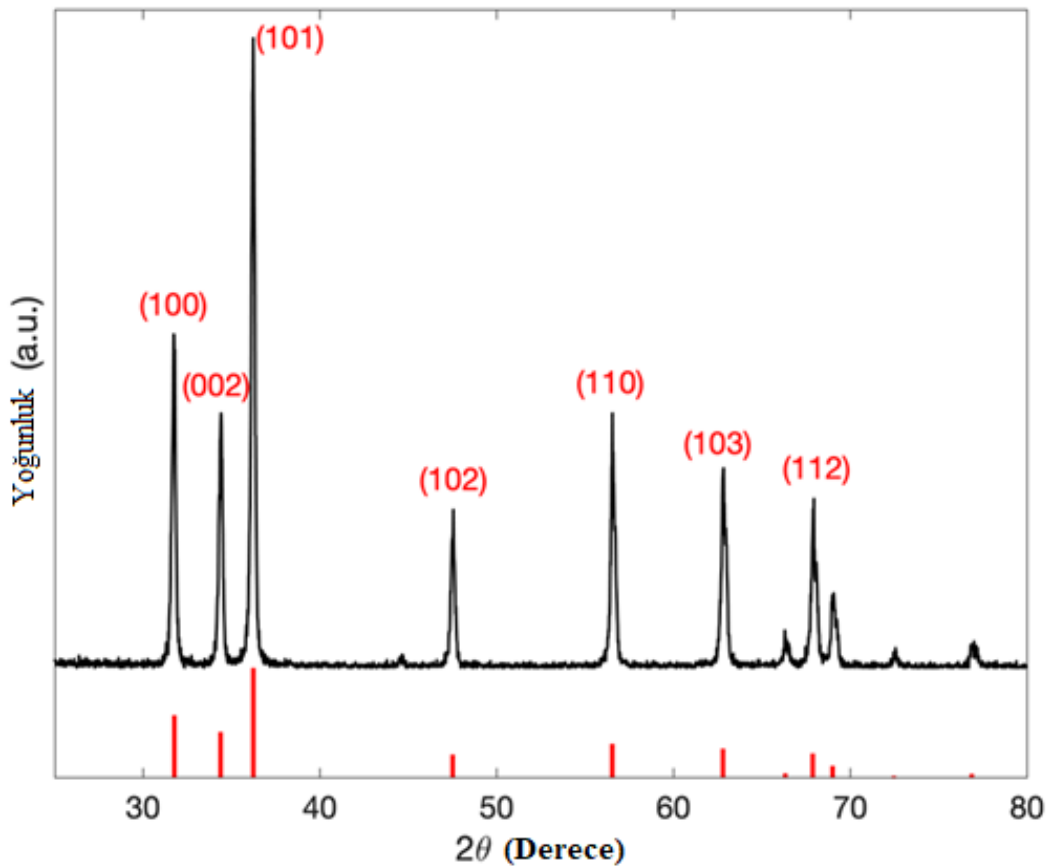
Şekil 4.21. Mısır koçanı yaprağından sentezlenen CQD'nın XRD pateni

4.2. ZnO Analizleri

Hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO'nun yapısal, morfoloji, optiksel ve termal analizleri ayrıntılı şekilde incelenmiştir.

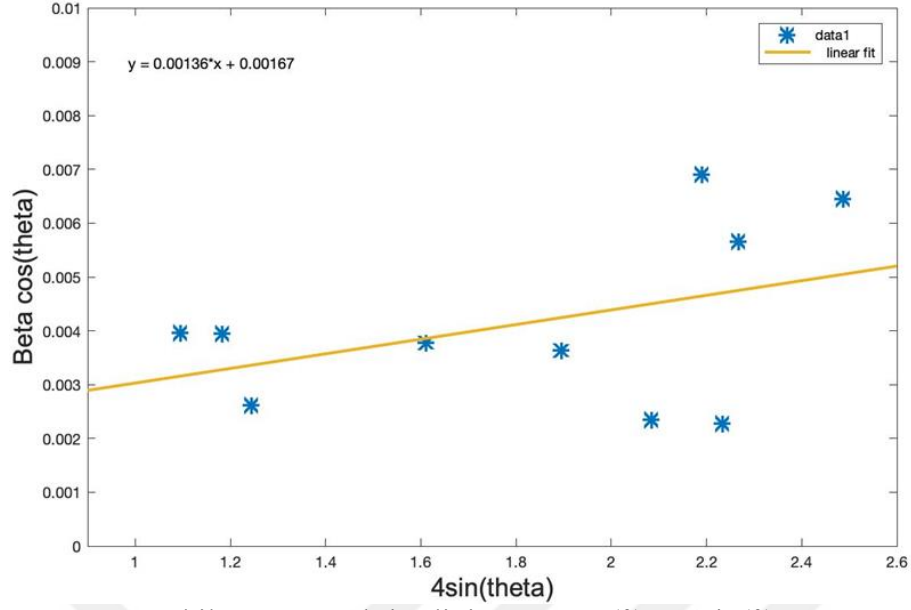
4.2.1. ZnO in Yapısal özellikleri

Hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO'nun kristal yapısı incelenmiştir. Sentezlenen ZnO parçacıklarının X-ışını kırınım modeli Şekil 4.22'de verilmiştir. Elde edilen sonuç, yine gösterildiği gibi, altıgen çinko oksidin (Pdf kodu: 01-076-0704) referans kırınım modeli ile oldukça uyumludur. Şekil 4.22'de kırmızı çizgilerle belirtilmiştir. Kırmızı çizgilerin yükseklikleri de referans modelin tepe yoğunluklarıyla orantılıdır. Sentezlenen ZnO tozlarının kristal boyutu ve suşu, inşa doğrusal uydurma işlevi kullanılarak Matlab yazılımı kullanılarak hesaplandı. Ortalama kristal boyutu (Denklem 3.2) Williamson-Hall denklemi kullanılarak bulundu.



Şekil 4.22. ZnO parçacıklarının X-ışını kırınım deseni

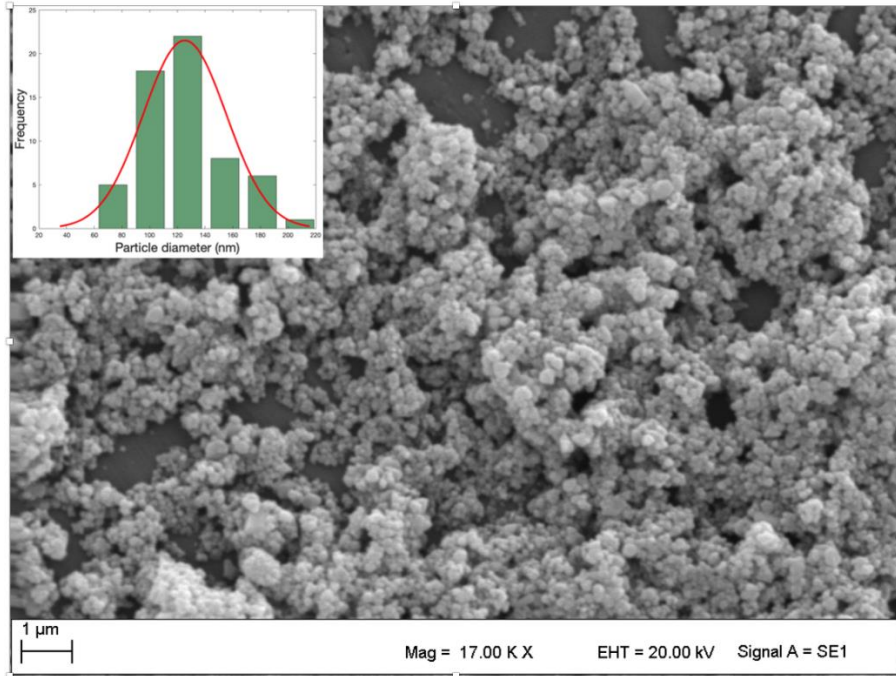
Şekil 4.23'de $4\sin\theta$ 'ya karşı $\beta \cos\theta$ 'nin grafiğini gösterir ve bu şekilden kristalin boyutu ve kafes gerginliği bulunabilir. Gerinim, (ϵ) değeri $1,36 \times 10^{-4}$ ve kristalin boyutu 83 nm olarak hesaplandı.



Şekil 4.23. ZnO kristalinin Beta cos(θ) & 4sin(θ)

4.2.2. ZnO'ın Morfolojik Özellikleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak, Solvotermal yöntemle sentezlenip 3 saat boyunca 400 °C'de kalsine edilen ZnO tozlarının morfolojisi araştırılmıştır. ZnO tozun SEM görüntüsü Şekil 4.24'te verilmiştir. Ekli küçük resim de küresel parçacıkların çapı belirtilmektedir.



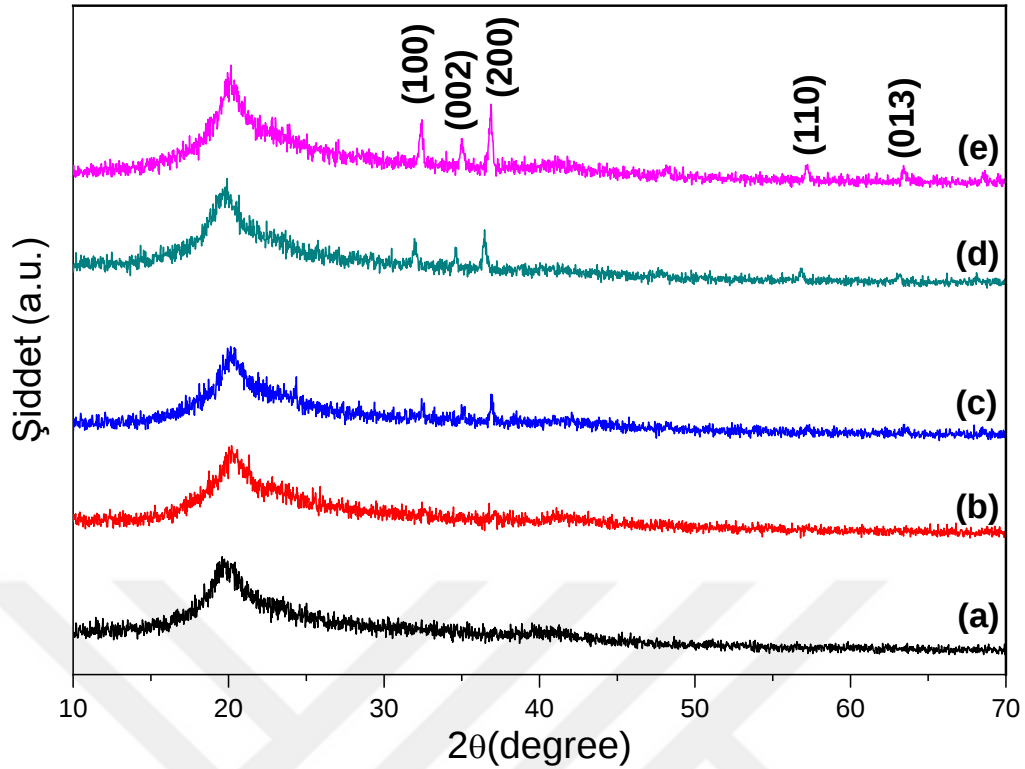
Şekil 4.24. ZnO Nanoparçacıkların SEM görüntüsü

4.3. ZnO/PVA Nano Kompozit Film Karakterizasyonu

Hazırlanan PVA/ZnO nanokompozit filmlerinin X-ışını kırınım modeli, CuK α radyasyonlu ($\lambda=0.154056$ nm , 40 kV-30 mA' e ayarlanmış) Philips X'Pert PRO XRD ile incelendi. PVA/ZnO nanokompozit filmlerin morfolojik özellikleri, 10 kV voltajlı ZEISS EVO LS10 kullanılarak Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile araştırıldı. PVA/ZnO nanokompozit filmlerin EDX analizi Bruker Quantax 200 ile analiz edildi. Örneklerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları 200-900 nm aralığında Shimadzu-1800 UV-Vis spektrometresi kullanılarak yapıldı. UV-Vis görünür yansıma spektrumları, katı hal yansıtma aparatı takılı Hitachi U-3900 Spektrofotometre kullanılarak katı halde kaydedildi. FTIR spektrumları 4000–500 cm⁻¹ aralığında bir Perkin Elmer Spectrum 400 sistemi ile elde edildi. Filmlerin termal özelliklerini araştırmak için Perkin Elmer DSC 8000 ile bir diferansiyel Tarama kalorimetresi (DSC) kullanıldı. Termogravimetrik analiz (TGA), 10 ila 700 °C sıcaklık aralığında 20 °C/dakika ısıtma hızında bir Azot atmosferi altında bir termal analizör (Perkin-Elmer Diamond) kullanılarak gerçekleştirildi. Filmlerin dokusal özelliklerini araştırmak için dijital kamera ile donatılmış Eclipse E200, Nikon Polarize Optik Mikroskopi (POM) kullanıldı. Açığa bağlı iletim ölçümleri ışık kaynağı olarak “He–Ne” yarı iletken lazer kullanılarak yapıldı. Üretilen numuneler doğrusal polarize kırımlar arasına yerleştirilir. Numuneler 0°’den 65°’ye 5°’lik bir adımla dönmekte ve numunelerin ışık şiddeti fotodiyot yardımı ile ölçülmektedir.

4.3.1. ZnO/PVA Nanokompozit filmin yapısal özellikleri

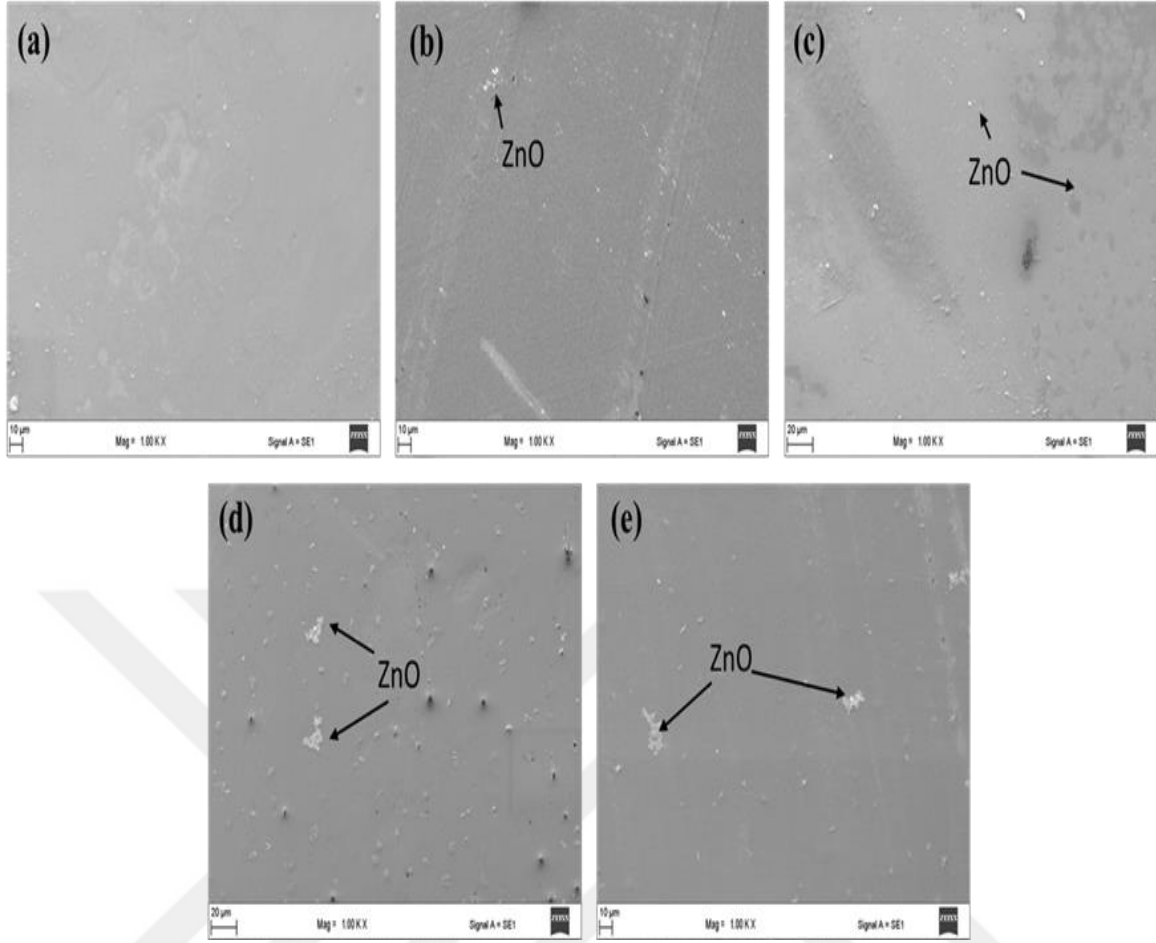
PVA/ZnO filmleri için X-ışını kırınım modeli Şekil 4.25’da gösterilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, karakteristik tepe, PVA yapısını temsil eden geniş kırınım tepe noktası ve düşük yoğunluk ile $2\theta=19.46^\circ$ ’nin merkezinde tespit edilmiştir. PVA yapısında güçlü moleküler hidrojen bağları mevcuttur ve ZnO nanopartiküllerinin eklenmesi ve artan ZnO nanopartiküllerinin konsantrasyonu ile yeni kristal zirveleri tespit edilmiştir [84,85]. Bunun nedeni ZnO ve PVA katmanları arasındaki kristal bağ olabilir [86]. PVA zirvesine ek olarak, yüksek ZnO derecesi arttıkça (hkl) düzlemleri için $2\theta = 32.45^\circ, 34.97^\circ, 36.88^\circ, 57.16^\circ$ ve 63.45° , (100), (002), (200), (110) ve (013)’da ZnO’nun yapısına ait dört tepe vardır [87,88].



Şekil 4.25. PVA/ZnO Nano kompozit'in XRD Kırınım deseni a)PVA, b)PVA+% 5 ZnO, c)PVA+%10 ZnO, d) PVA+%15 ZnO, e)PVA+%20 ZnO

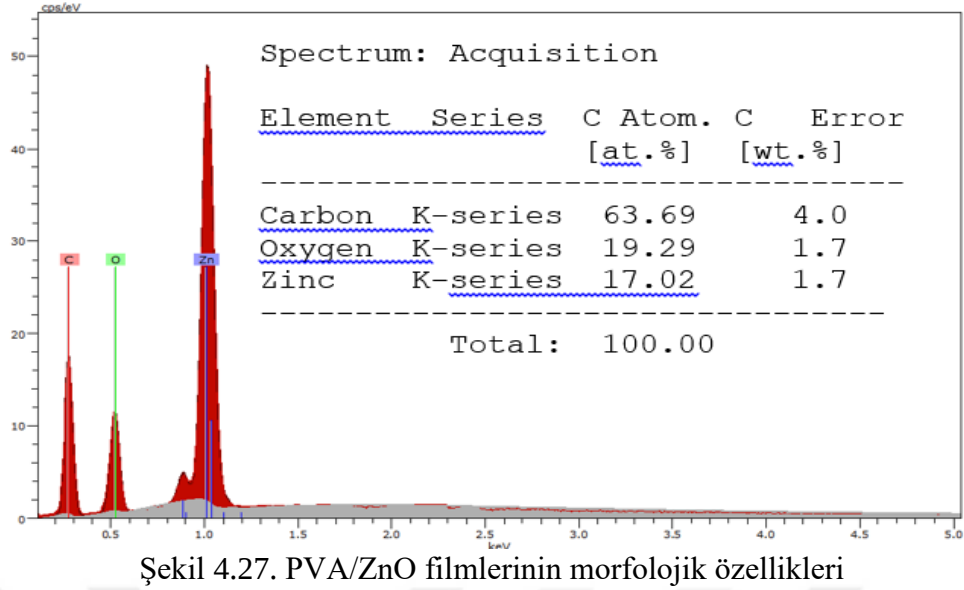
4.3.2. ZnO/PVA Nanokompozit filmin morfolojik özellikleri

Hazırlanan PVA/ZnO filmlerinin morfolojik özellikleri Şekil 4.26'de verilmiştir. Şekil 4.26 a'da görüldüğü gibi saf PVA filmi temiz ve pürüzsüz bir yüzeye sahiptir, ancak ZnO eklenmesiyle film yüzeylerinin pürüzlülüğünde bir azalma gözlenmiştir. ZnO konsantrasyonundaki artış (% 15 ve % 20) yüzey aglomerasyonunun daha belirgin hale gelmesi ve daha net gözlenmiştir (Şekil 4.26 d,e). Bu aglomerasyonlar, film üretimi sırasında PVA ve ZnO arasındaki güçlü hidrojen bağından veya kompozitlerin hazırlanmasında artan viskoziteden kaynaklanabilir [89]. Nanopartikül miktarı arttıkça, kompozitlerin yüzey enerjisi artar ve bu nedenle partiküller kümelenme eğilimindedir [90]. Literatürdeki benzer çalışmalarda bu duruma sıklıkla rastlanmaktadır [91,92].



Şekil 4.26. PVA/ZnO filmlerinin morfolojik özellikleri

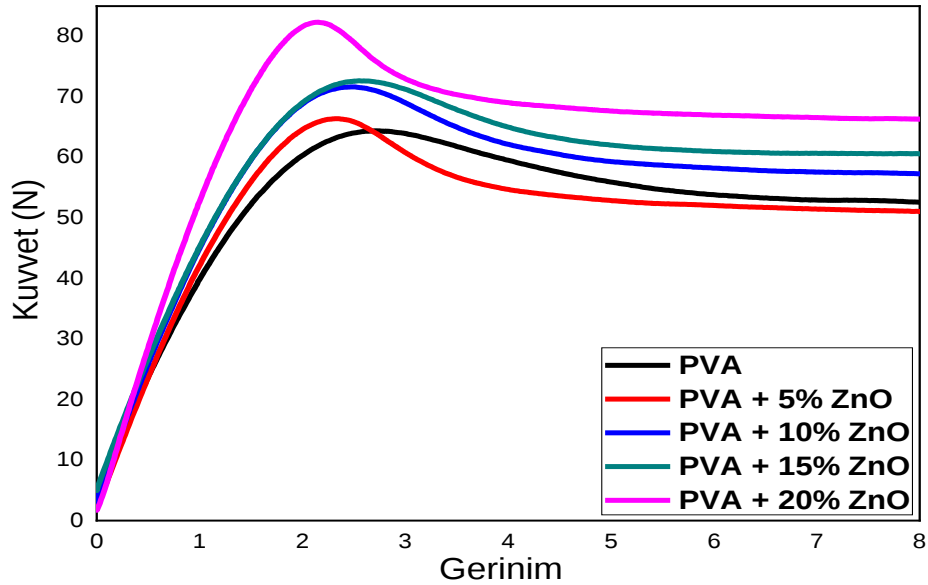
Hazırlanan filmin element analizi EDX tekniği kullanılarak yapıldı [29]. PVA’da dağılmış nanopartiküllerin varlığında filmlerin EDX karakterizasyonu önemli bir yere sahiptir [93]. % 20 ZnO katkılı PVA filmin kimyasal bileşimi için EDX spektrumu Şekil 4.27’de gösterilmektedir. EDX analizi, beklendiği gibi karbon, oksijen ve çinko elementlerinin varlığını göstermiştir [55,94]. Filmin EDX spektrumunda, 0.28 keV’de karbon elementine ve 0.53 keV’de oksijen elementine karşılık gelen karakteristik bir X-ışını zirvesi gözlemlendi [93]. EDX spektrumunda, PVA/ZnO nanokompozit yapısında çinkonun varlığını gösteren tepe görülmektedir [95,96]. Elde edilen sonuç ZnO katkılı PVA filmin XRD sonuçlarıyla örtüşmektedir [97].



Şekil 4.27. PVA/ZnO filmlerinin morfolojik özellikleri

4.3.3. ZnO/PVA Nanokompozit filmin mekanik özellikleri

Nanokompozit filmlerin mekanik özellikleri büyük ölçüde ZnO'nun PVA matrisindeki dağılımına bağlıdır. Sonuç olarak bu çalışmada, PVA matrisindeki ZnO dağılımının ve etkileşiminin belirlenmesi tüm PVA/ZnO filmlerinde çekme dayanımı değerlerinde olumlu sonuçlar vermiştir. PVA/ZnO kompozit filmin Kuvvet-Gerinim grafiği Şekil 4.28'da verilmiştir. Saf PVA'nın sırasıyla 45.4 MPa ve 207.41 MPa'da çekme mukavemetine ve genç modülüne sahip olduğu bilinmektedir [98].



Şekil 4.28. PVA/ZnO Kompozit filmin Kuvvet-Gerinim grafiği

Bu çalışmada, maksimum çekme dayanımı değeri % 20 ZnO/PVA kompozit

filimde görülmektedir. Genel olarak artan ZnO miktarı ile çekme dayanımının kademeli olarak arttığı görülmektedir. ZnO'nun % 5, % 10, % 15 ve % 20 karışımı ile çekme mukavemeti değerini artırırken, yüzde gerinim değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Bunun nedeni, ZnO nanopartiküllerinin PVA'nın moleküller arası kuvvetlerini kırabilmesi ve onu PVA zincirleri arasında bir çapraz bağlayıcı yapabilmesidir [99]. PVA/ZnO kompozit filmin organik polimer ve inorganik nanopartiküller arasındaki ara yüzey etkileşimleri sayesinde mekanik özellikleri iyileştirebilir. PVA/ZnO filmlerinin selüloz kitosan veya nişasta gibi biyopolimerlerle kombinasyonları çalışmaların mukavemet değerlerini artırıyor gibi görünmektedir [62,100,101]. Elde edilen gerilme mukavemeti 60 MPa'da sınırlı kalırken, saf PVA maksimum gerilme mukavemeti bu çalışmada 65N % 20 ZnO film, maksimum çekme dayanımı 83N olarak hesaplandı.

4.3.4. ZnO/PVA Nanokompozit filmin termal özellikleri

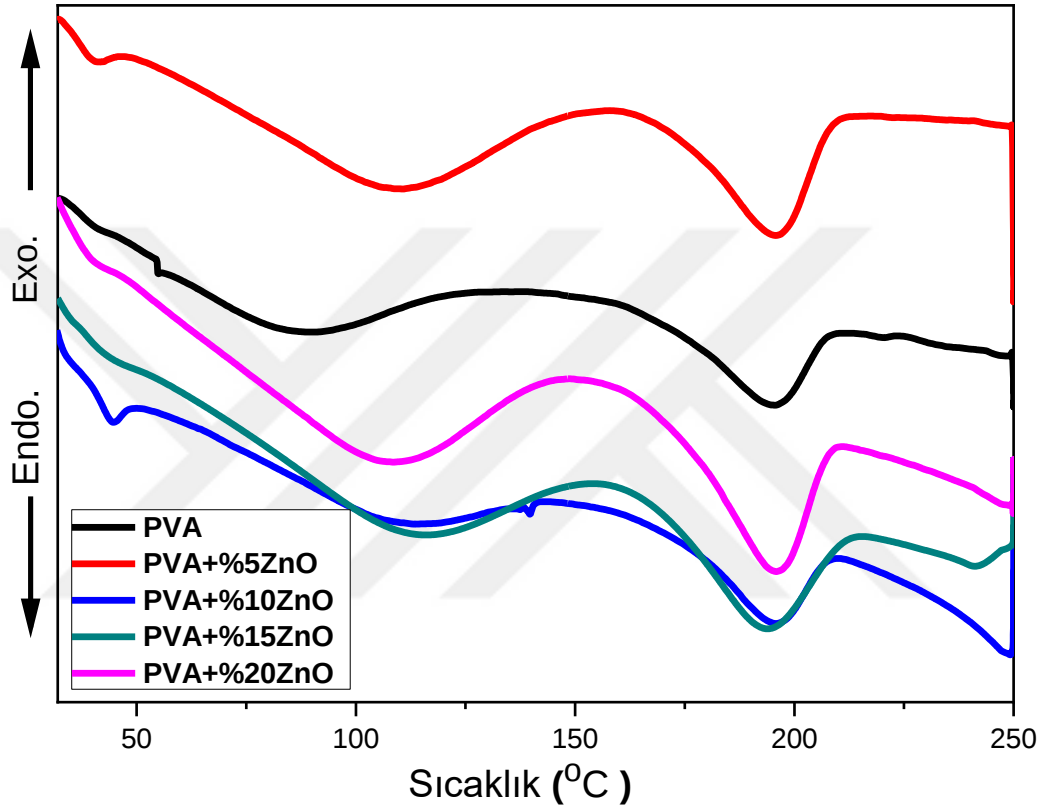
PVA/ZnO nanokompozit filmlerin termal davranışı Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) tekniği ile incelenmiştir. Nanokompozit filmlerin cam geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve füzyon ısısı özellikleri bu teknik kullanılarak incelenmiştir [102]. PVA/ZnO nanokompozit filmlerin DSC eğrileri Şekil 4.29'da verilmiştir. Ulaşılan sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. PVA/ZnO nanokompozit filmlerin termal değerleri

% Bileşenleri		$T_g(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H \text{ (J/g)}$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H \text{ (J/g)}$
PVA	ZnO				
100	0	88,66	9,106	194,65	13,414
95	5	110,34	15,862	195,67	19,436
90	10	106,63	1,319	195,13	4,323
85	15	114,30	14,748	193,12	19,971
80	20	108,31	21,144	195,46	23,17

PVA/ZnO nanokompozit filmlerin DSC eğrileri, 80 °C ila 140 °C sıcaklık aralığında buharlaşma nedeniyle geniş endotermik tepeler gözlemlenmiştir [103]. PVA'nın cam geçiş sıcaklığı genellikle 88 °C'de ortaya çıkarken [104], ZnO ilavesi ile cam geçiş sıcaklığı artmıştır [105]. PVA'ya ZnO eklemek, nanokompozit filmlerin T_g değerini artırır

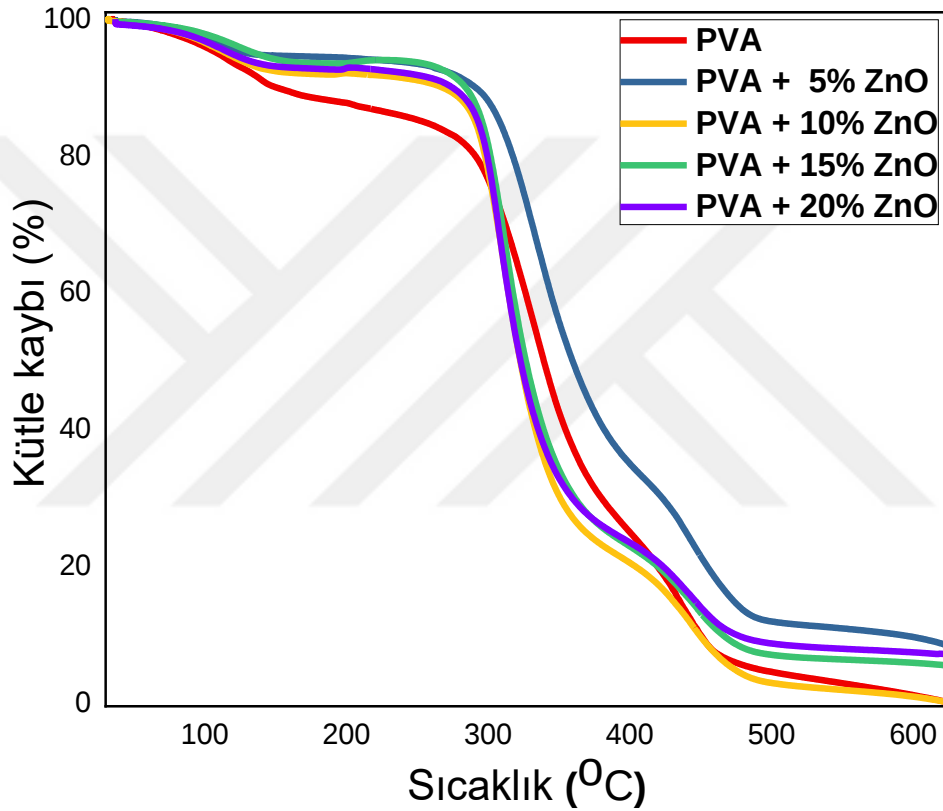
ve daha yüksek enerji ihtiyacına yol açar [104]. Saf PVA filmin erime sıcaklığı 194 °C idi ve % 20 ZnO katkılı kompozit filmin erime sıcaklığı 195 °C idi. Erime sıcaklığındaki bu artış, nanopartiküller ve PVA'nın hidroksil grupları arasındaki etkileşimden kaynaklanıyor olabilir [105]. ZnO katkı maddesinin PVA/ZnO nanokompozit filmlerin termal stabilitesini arttırdığı sonucuna varılabilir [104].



Şekil 4.29. PVA/ZnO nanokompozit filmlerin DSC eğrileri

Termal bozunma, nanokompozit filmlerin termal kararlılığı, optimum çalışma sıcaklığı ve bozunma süreçleri hakkında bilgi elde etmek için önemli bir göstergedir. TGA, bozunma süreçlerinin parametrelerini belirlemek için çok hızlı, doğru ve benzersiz bir yöntemdir [34]. Nanokompozit filmlerin termal özellikleri ve çeşitli paketleme uygulamaları kritiktir. Erime noktası (T_m), filmlerin termal davranışını anlamak için temel özelliktir. Bu nedenle, TGA, nanokompozit filmlerin termal stabilitesini ve ambalaj malzemesi olarak durumlarını değerlendirmek için önemlidir [106]. ZnO/PVA nanokompozit filmlerin termal özelliklerini incelemek için TGA'sı 30 °C ila 625 °C sıcaklık aralığında 10 °C dk⁻¹ tarama hızında incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.30'de gösterilmiştir. Yaklaşık % 10 ağırlık kaybı PVA ve ZnO/PVA nanokompozit filmlerde 30

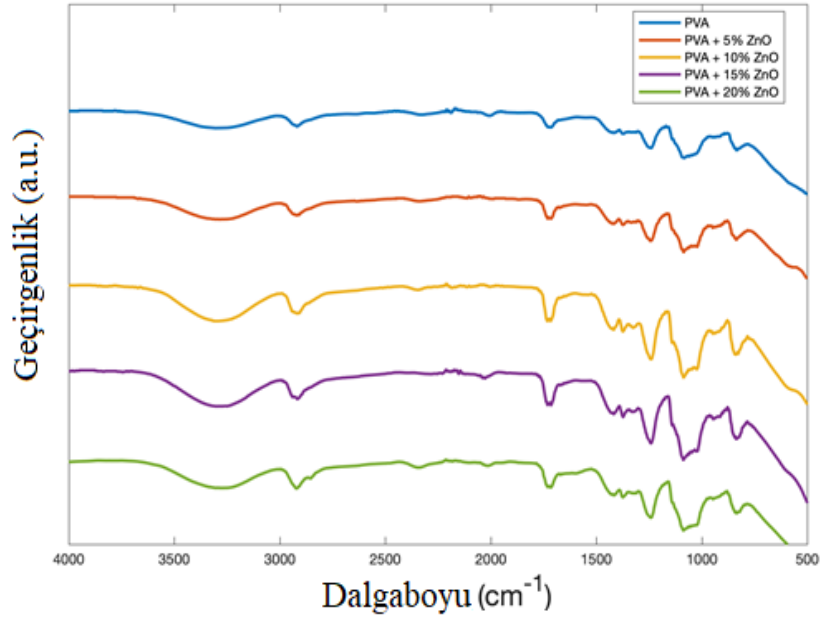
$^{\circ}\text{C}$ – 220°C arasındaki nem buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [103]. 220°C – 350°C arasında gözlenen ikinci ağırlık kaybı, büyük polimer zincirlerinin bozulmasına bağlanabilir [102]. 400 - 625°C aralığındaki üçüncü kütle kaybı, ZnO nanopartiküllerinin ayrışmasından kaynaklanmaktadır. PVA'ya ZnO nanopartiküllerinin eklenmesi sonucunda, nanokompozit filmlerde ağırlık kaybında azalma gözlemlendi. Bu, nanokompozit filmlerin termal stabilitesindeki iyileşmeyi gösterir [97].



Şekil 4.30. ZnO/PVA nanokompozit filmlerin termal özelliklerini (TGA)

4.3.5. ZnO/PVA Nanokompozit filmin yüzey kimyası

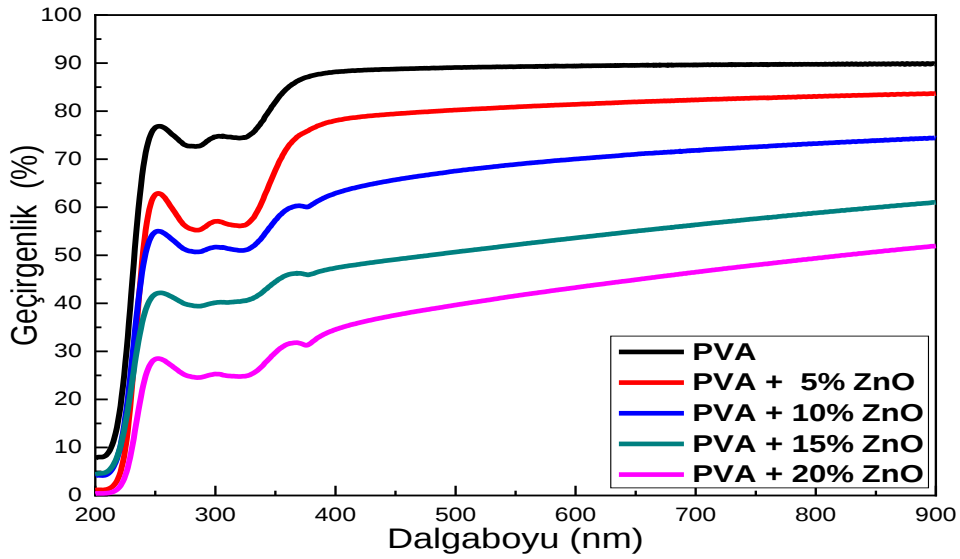
FTIR ölçümleri, hazırlanan ZnO/PVA filmleri arasındaki olası etkileşimin altını çizmek için yapılmıştır (Şekil 4.31). Saf ve ZnO katkılı filmlerin FTIR spektrumları 4000 ila 400 cm^{-1} arasında analiz edildi. PVA'nın O-H germe titreşimi, 3010 ila 3580 cm^{-1} arasında baskındı. Zirve, C-H germe titreşiminden 2918 cm^{-1} 'de ortalananmış ve 1714 cm^{-1} deki pik "C=O" nedeniyle [40]. 1243 cm^{-1} ve 834 cm^{-1} 'deki tepe, sırasıyla PVA'nın C-O-C ve -CH₂ gerilmesine atfedilmiştir. Tüm PVA filmlerinin FT-IR spektrumlarında da aynı zirveler mevcuttur.



Şekil 4.31. Saf ve ZnO katkılı filmlerin FT-IR spektrumları

4.3.6. ZnO /PVA Nanokompozit filmin optik özellikleri

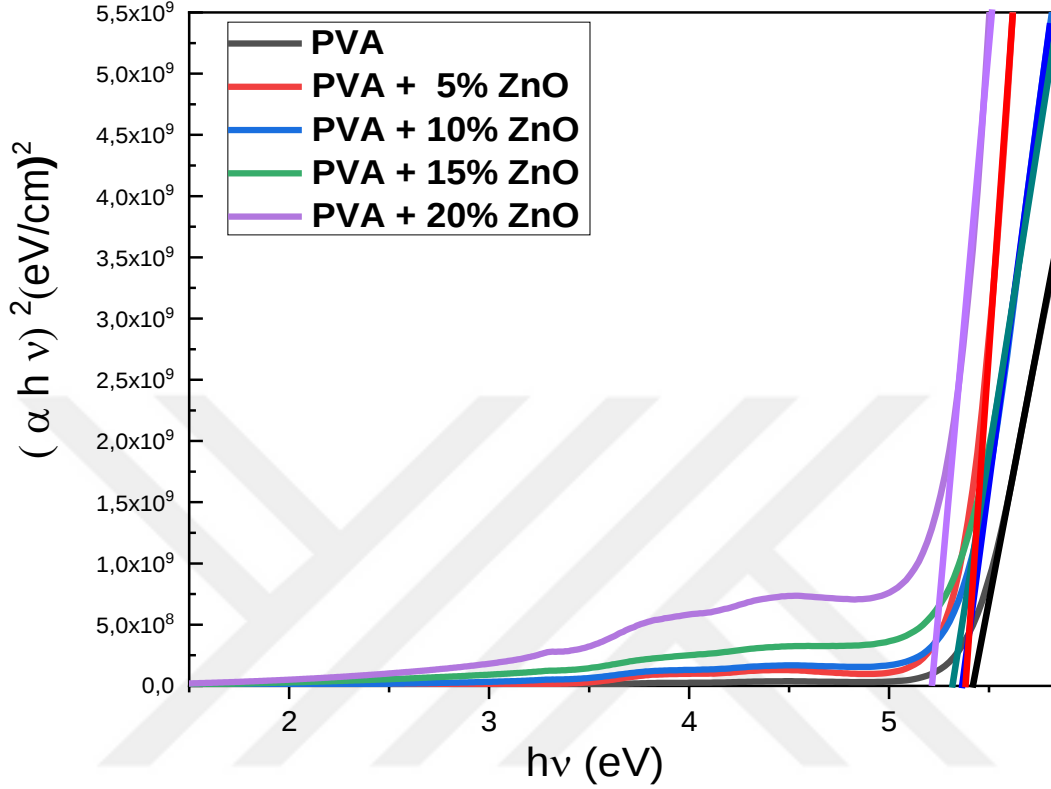
Örneklerin geçirgenlik spektrumları Şekil 4.32’te gösterilmektedir. Şekilden de açıkça görülebileceği gibi, PVA’nın geçirgenlik oranları oldukça yüksektir. Kompozitte ZnO oranı arttıkça geçirgenlik oranları azalır. Bu konu ile ilgili benzer çalışmalar yapılmıştır, Soliman ve ark. PVA/ZnO kompoziti üzerinde çalışmış ve ZnO miktarı arttıkça optik geçirgenliğin azaldığını gözlemlemişlerdir [107].



Şekil 4.32. Saf ve ZnO katkılı filmlerin geçirgenlik spektrumları

Saf ve ZnO katkılı nano kompozit filmlerin optik bant aralığı, (Denklem 3.3.)

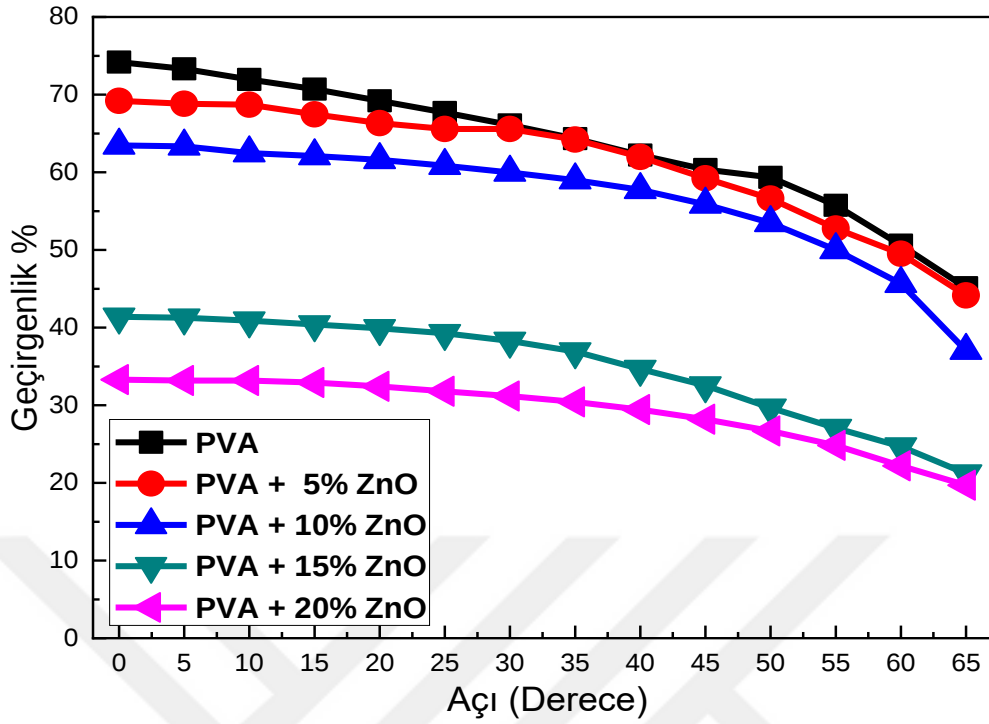
Tauc formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.33’de $(\alpha h\nu)^2$ ye karşı $h\nu$ grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.33. Saf ve ZnO katkılı filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ ve $h\nu$ grafikleri

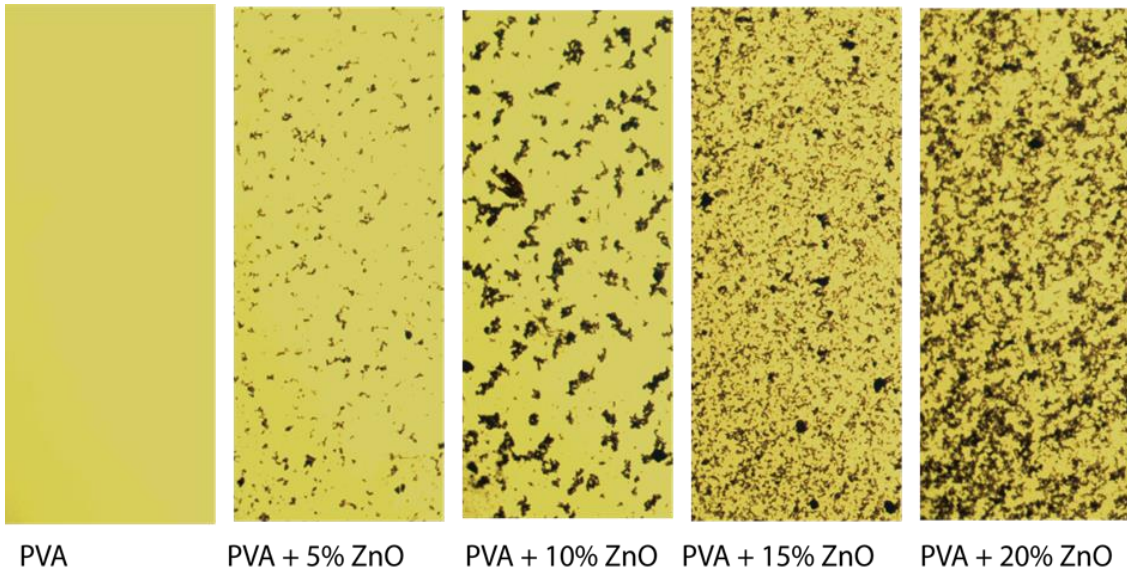
PVA, ZnO/PVA örneklerinin % 5, % 10, % 15 ve % 20 optik bant aralığı sırasıyla 5.42, 5.37, 5.36, 5.31 ve 5.21 eV olarak bulundu. Buradan da görülebileceği gibi kompozitte ZnO oranı arttıkça bant aralığı azalmıştır. Bunun nedeni, PVA matrisindeki yapısal bozukluktaki artışa bağlı olarak bant aralığı içinde lokalize durumların ortaya çıkması olabilir [87,96,108]. Benzer şekilde, PVA/ZnO kompozit materyaldeki ZnO miktarı arttığında bant boşluğunun azaldığını gösteren çalışmalar vardır [109,110]. Badgap’taki azalma aynı zamanda sentezlenen filmlerin optik aygıtlar için kullanılabileceği anlamına da gelir [109].

Sentezlenen PVA/ZnO filmlerinin açığa bağlı iletimi, çapraz polarizör arasında numune ile incelenmiştir ve deneysel detaylara da yer verilmiştir [111]. Örneklerin açığa bağlı iletimleri Şekil 4.34’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, tüm örnekler için olay açısı arttıkça iletim değeri azalmaktadır.



Şekil 4.34. PVA/ZnO filmlerinin açığa bağlı iletimi

Ayrıca, ZnO oranı arttıkça iletimde bir azalma olur ve azalma% 10 ZnO'dan sonra çok belirgindir. Bu durum, Şekil 4.32'de verilen PVA/ZnO nanokompozit film örneklerinin geçirgenlik grafikleri ile de desteklenmektedir. Hazırlanan ZnO/PVA filmlerinin optik mikroskop (POM) altında görüntüleri Şekil 4.35'da verilmiştir.



Şekil 4.35. ZnO/PVA filmlerinin optik mikroskop altında görüntüleri

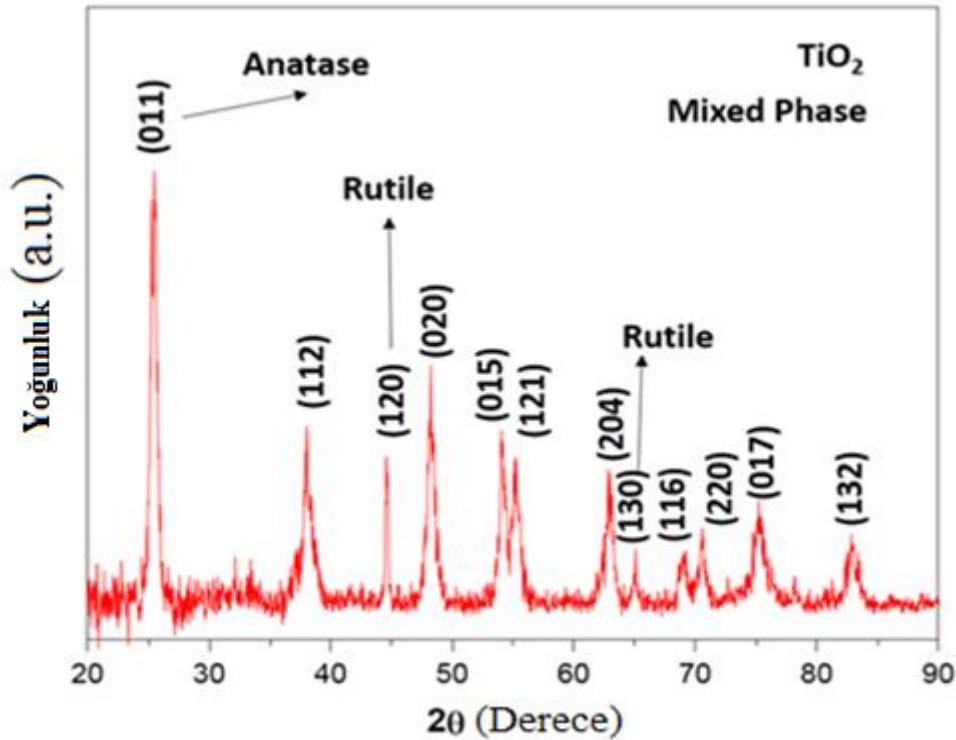
Saf PVA film görüntüsü şeffaftır, ancak ZnO katkılanmaya başladıkça değişimler görülmüştür. ZnO'nun % 10'a çıkarılmasıyla tozda küçük küresel siyah nokta gözlenir (% 5 ZnO), küresel tozlar kümelenir. Son olarak ZnO miktarı arttıkça mikroskop görüntüsündeki siyah noktaların da paralel olarak arttığı bu şekilden görülebilmektedir.

4.4. TiO₂ Analizleri

Sentezlenen TiO₂ nanomateryal çeşitli analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilip analizleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

4.4.1. TiO₂ Nanopartiküllerin yapısal özellikleri

XRD analizi, polimerleri, metalleri ve kompozitlerin kristal yapılarını değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan bir malzeme karakterizasyon yöntemidir. TiO₂ nanopartikül fazları için XRD kırınım desenini Şekil 4.36'de gösterir.



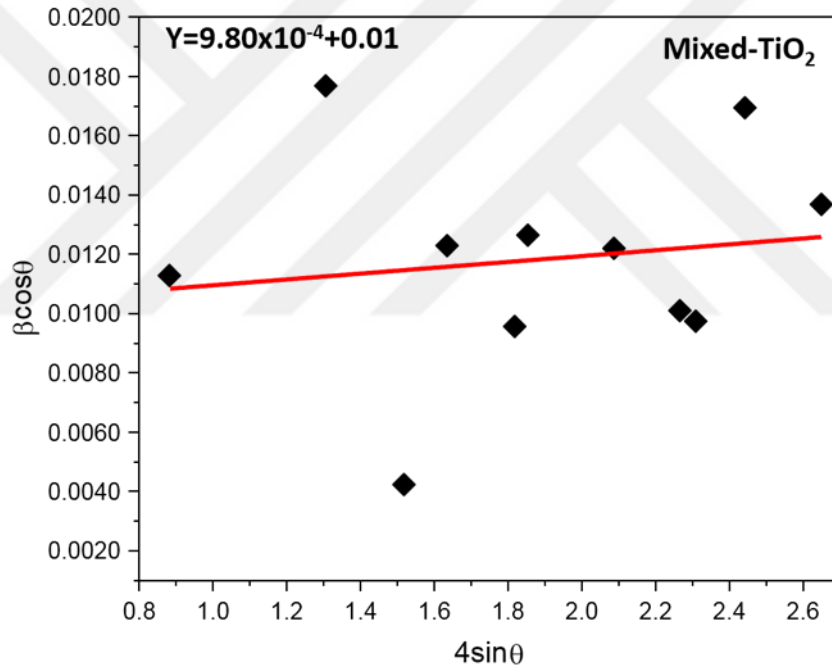
Şekil 4.36. TiO₂ Nanopartiküllerin XRD deseni

XRD desenleri, 25.59 (011), 38.04 (112), 44.64 (120), 48.10 (020), 54.03 (015), 55.23 (121), 62.95 (204), ve 65.00 (130)' a eşit 2θ'da keskin kırınım zirveleri sergiledi. 68.90 (116), 70.59 (220) ve 75.18 (017), ve 82.91, (132), TiO₂'nin Anataz ve rutil fazlarına atfedilmiştir [112]. Bu pikler, TiO₂ nanopartiküllerinin karışık (anataz ve rutil)

faz formunun standart spektrumuyla (ICSD Referans kodu: 01-075-1537) iyi bir uyum içindedir. TiO_2 kristal özellikleri kristal sistem tetragonal, Uzay grubu $I4_1/a$ amd, $a = 3.73 \text{ \AA}$, $b = 3.73 \text{ \AA}$, $c = 9.37 \text{ \AA}$ ve hesaplanan yoğunluk (g/cm^3) olarak belirlendi.

Farklı fazlara sahip TiO_2 nanopartiküllerinin ortalama kristalit boyutu (D) sırasıyla 13.8 nm ve 15.19 nm idi ve (Denklem 3.1) Scherrer ve (Denklem 3.2) Williamson hall denklemleri ile hesaplandı [113]. Williamson-Hall denklemi, sonlu yaklaşım modelinde, kırınım çizgisinin genişliğinden, kristalit boyutundan ve mevcut gerilimden elde edilir [57,114].

Hazırlanan TiO_2 nanopartiküller için, Şekil 4.37’de işaretlendiği gibi karışım fazlarına sahip oldukları için, y ekseninde $\beta\cos\theta$ ve x eksenine tanımlanan $\sin\theta$ ’yi içeren bir diyagram gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.37. TiO_2 Nanopartiküllerin $\beta\cos(\theta)$ ve $4\sin(\theta)$ diyagramı

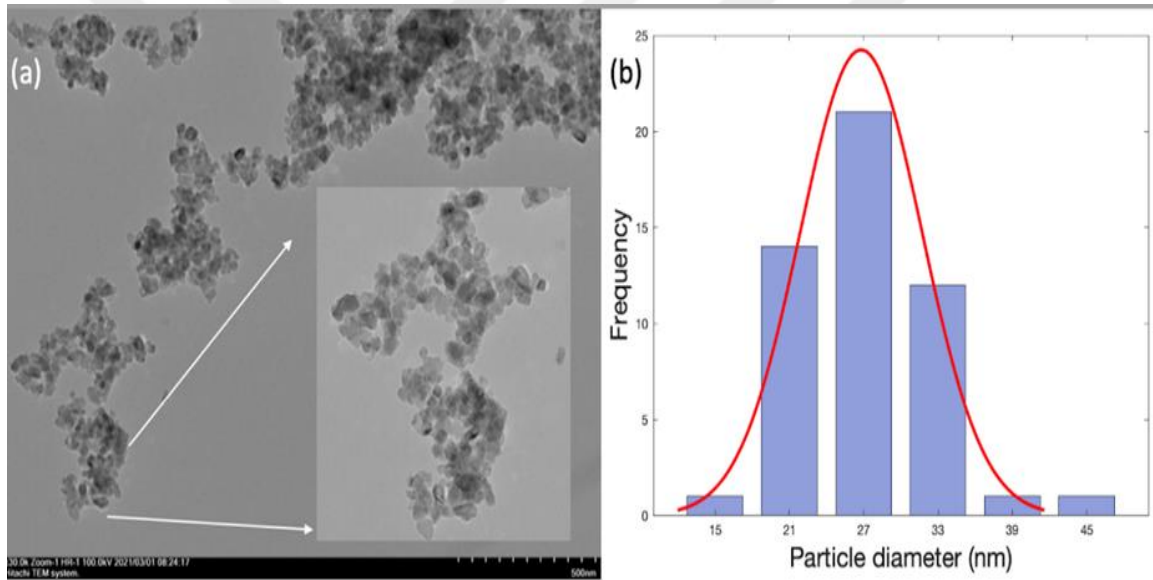
Kristalit boyutunun tahmini değerleri ve Williamson-Hall yaklaşımından elde edilen örgü gerinimi için ölçümler Çizelge 4.2’de Scherrer analizinden hesaplanan değerlerle sunulmuştur. Aralarında kesin bir yaklaşım olduğu sonucuna varılmıştır. Numunenin kusur miktarı, dislokasyon yoğunluğunun (δ) tanımı (Denklem 3.3) ile açıklanabilir. Farklı TiO_2 fazları için hesaplanan dislokasyon yoğunluğu (δ) değerleri Çizelge 4.2’de listelenmiştir. Ortalama lokasyon yoğunluklarının TiO_2 nanopartikülleri 7.60 nm olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2. Sentezlenen TiO₂'nin bazı yapısal özellikleri

TiO ₂	D (nm) W-H	D (nm) Sch	Dislocation density δ	Lattice strain
Farklı fazlar	13.8	15.19	$7.60 \times 10^{-3}(\text{nm})$	7.37×10^{-3}

4.4.2. TiO₂ Nanopartiküllerin morfolojik özellikleri

Sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin yüzey morfolojisi TEM görüntülerinden incelenmiştir. Şekil 4.38 a, sentezlenmiş TiO₂ nanopartiküllerinin TEM görüntüsünü gösterir ve ek görüntünün yakınlaştırma alanını gösterir. Sentezlenen nanopartikülün çapı hesaplanmış ve Şekil 4.38 b'de verilmiştir. Ortalama partikül çapı, 50 nanopartikül dikkate alındığında 4,94 nm standart sapma ile 26,79 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.38. a) TiO₂ nanopartiküllerinin yüzey morfolojisi b) Nanopartikülün çapı

4.5. PVA/TiO₂/CQD kompozit filmlerin karakterizasyonu

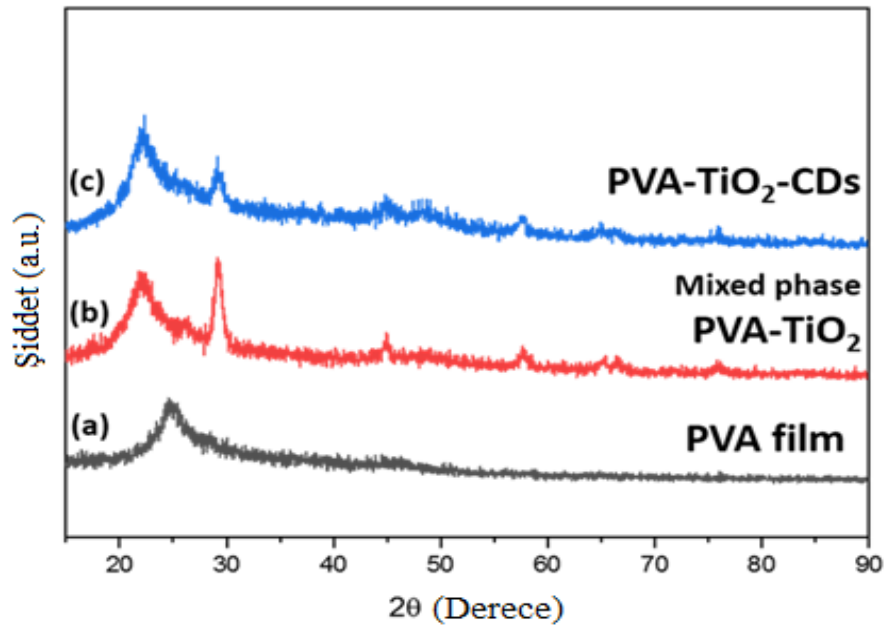
PVA/TiO₂/CQD filmlerinin kuvvet uzatma testleri Zwick Roell 100 kN makinesi kullanılarak yapılmıştır. Testler 20 mm / dak hızda yapıldı. Testler, ASTM Sürüm Mart D882-12 standardına dayanmaktadır. Testler, 15 mm genişliğinde ve 70 mm uzunluğunda dikdörtgen numuneler yapıldı 3 kez tekrarlandı.

Numunelerin kırınım zirveleri, Cu Ka radyasyonlu bir Philips X'Pert PRO XRD ($\lambda=0,154056$ nm) , 40 kV ve 30 mA'ya ayarlanmış, 10° ile 90° arasında bir tarama açısı ile ölçüldü. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ölçümleri 10 kV voltajlı bir ZEISS EVO LS10 ile gerçekleştirilmiştir. TiO₂ ve CQD'lerin Transmisyon Elektron Mikroskobu

(TEM) görüntüleri; Elektron Mikroskobu (Hitachi HT7700 with EXALENS, 120kV) ile elde edilmiştir. 200-900 nm dalga boyu aralığında bir Shimadzu UV-Vis 1800 spektrometre UV-Vis yansıma spektrumları Hitachi U-3900 UV-Vis spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri bir tek renkli Al Ka uyarım kaynağı kullanan Specs-Flex Mod elektron spektrometresi FT-IR Spektroskopisi: 4000-500 / cm^{-1} aralığında bir Perkin Elmer Spectrum 400 kullanılarak ölçülmüştür. Termogravimetrik analiz (TGA), 40 °C'den 600 °C'ye 10 °C/dk'lık bir ısıtma hızında PerkinElmer TGA 4000 kullanılarak tamamlandı.

4.5.1 PVA/TiO₂/CQD kompozit filmlerin yapısal özellikleri

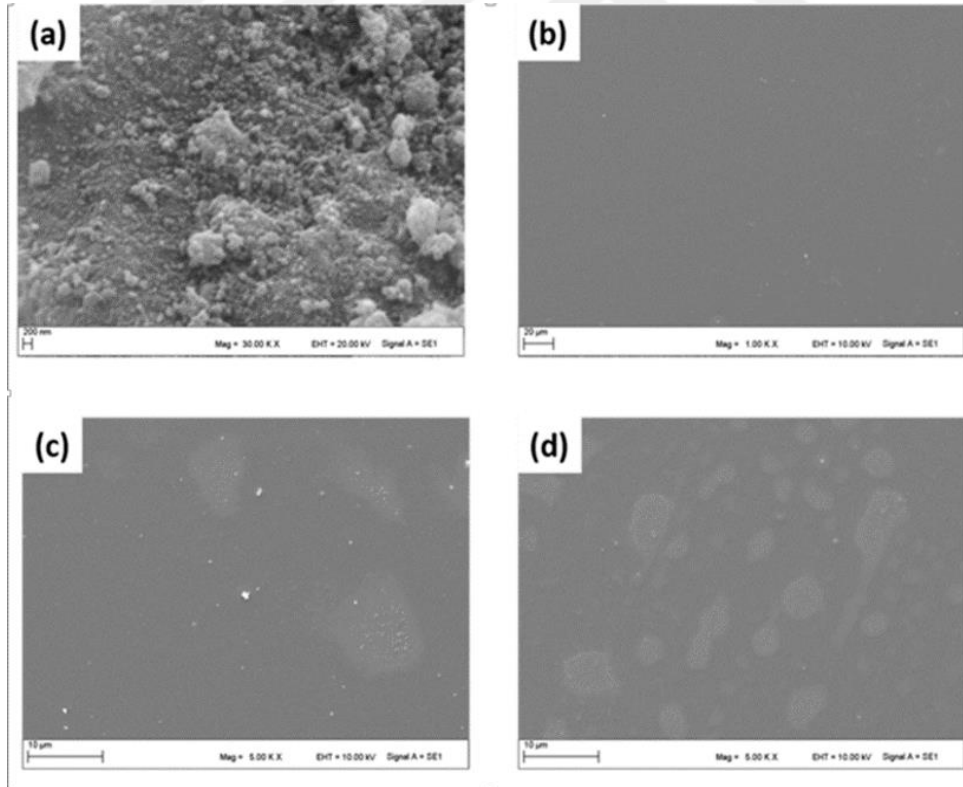
Şekil 4.39'daki grafik PVA'nın yarı kristal yapısını ve yaklaşık $2\theta=25^\circ$ 'deki amorf bölgelerin varlığını göstermektedir. Öte yandan, TiO₂ ilavesinden sonra kristal fazların oluşumu, PVA ile TiO₂'nin oluşturduğu kompozitler arasındaki etkileşim gösterilmektedir. Şekil 4.39 b'de PVA/TiO₂ nanopartikülleri olgusundaki kristal zirveleri temsil etmektedir. XRD kristal zirveleri, CQD'lerin nanopartiküllerini PVA/TiO₂ matrisine ekledikten sonra zayıflamış görünüyor (Şekil 4.39 c). Böyle bir durumun nedeni, CQD'lerin rastgele yönlendirilmiş tekdüze dağılımından kaynaklandığını göstermektedir.



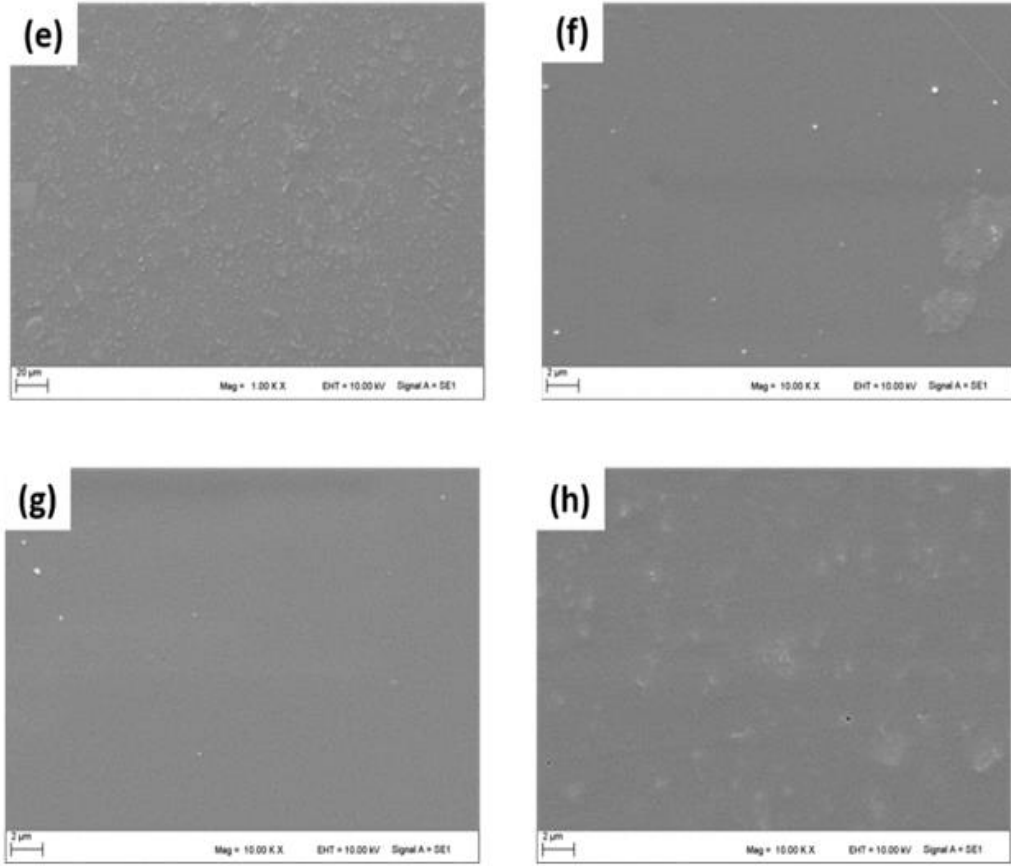
Şekil 4.39. PVA/TiO₂/CQD Nanokompozit filmin kristal yapısı

4.5.2. PVA/TiO₂/CQD Kompozit filmlerin morfolojik özellikleri

Hazırlanan nanopartiküllerin ve nanokompozitlerin yüzey morfolojisi, PVA/TiO₂/CQD'ların nanokompozit filmlerinin mikroyapısı ve dispersiyon durumu analizi SEM kullanılarak incelenmiştir. Örneklerin SEM görüntüleri Şekil 4.40'de sunulmuştur. Şekil 4.40 a)'da TiO₂ nanopartiküllerinin morfolojik yapısı verilmiştir ve ortalama partikül boyutunun 50 nm'nin altında olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, XRD'deki Scherer ve W-H hesaplamalarını doğrulamaktadır. Şekil 4.40 b'de saf PVA, tekdüze ve pürüzsüz yüzey morfolojisi sergiler [115]. Şekil 4.40 c ve Şekil 4.41.h'da PVA/TiO₂ karışım matrisi içinde CQD'lerin homojen dağılımının görülebildiği nanokompozit filmlerin yüzeyinin SEM mikrograflarını temsil etmektedir [116]. Hazırlanan PVA/TiO₂, Şekil 4.40 c'de gösterildiği gibi küre şeklinde bir yapıya sahipken, 206 Şekil 4.40 d ve Şekil 4.41.h'da CQD'ler ile PVA arasında bir kısmi aglomerasyon yüzeyinin yanı sıra uyumluluk gösteren fabrikasyon PVA/TiO₂/CQD karışımını gösterir [117]. CQD nanopartiküllerinin homojen olarak en iyi dağılımı PTC20 nanokompozit filmde gösterildi.



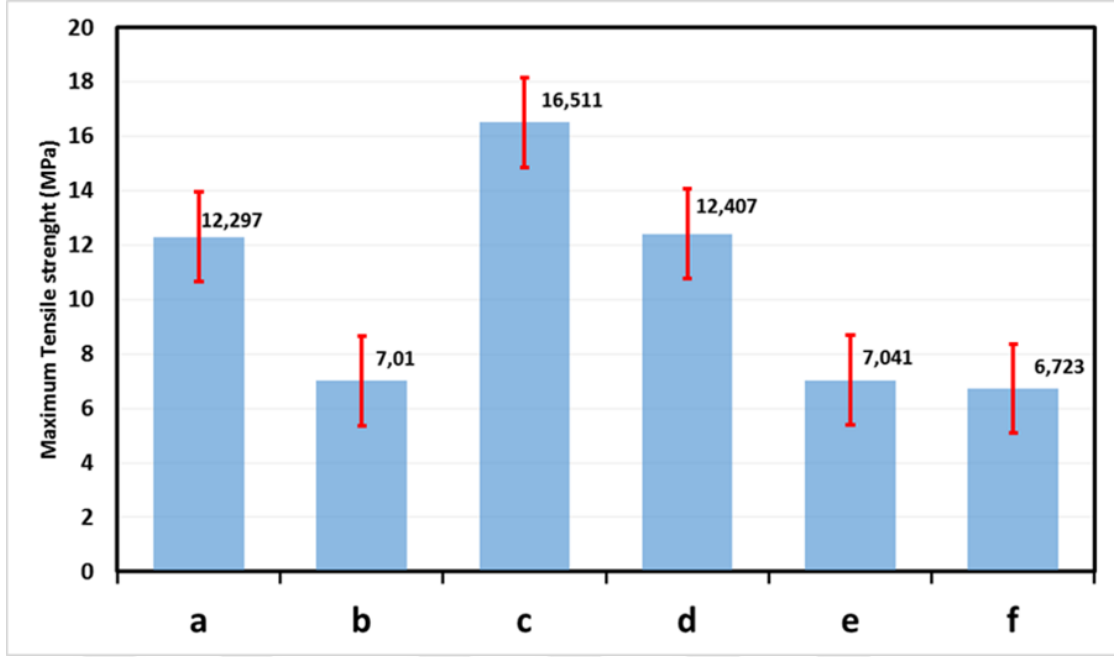
Şekil 4.40. PVA/TiO₂/CQD Nanokompozitlerin SEM görüntüleri



Şekil 4.41. PVA/TiO₂/CQD Nanokompozitlerin SEM görüntüleri

4.5.3. PVA/TiO₂/CQD Kompozit filmlerin mekanik özellikleri

Şekil 4.42, CQD içeriğinin, farklı ağırlık oranları ile güçlendirilmiş PVA/TiO₂/CQD'ların (0, 5, 10, 15 ve 20) nanokompozit filmlerinin çekme dayanımı üzerindeki etkilerini göstermektedir. Nanokompozit malzemelerin çekme testleri ASTM standardı D882-12 kullanılarak gerçekleştirildi. PVA filme TiO₂ nanopartiküllerinin eklenmesi ile mukavemet değerinde önemli bir azalma tespit edilmiş ve PVA/TiO₂ nanokompozit filmlere farklı oranlarda CQD'lerin (0 5, 10, 15 ve 20) eklenmesi ile gözlenmiştir. CQD oranındaki artışla birlikte önce mukavemet değerleri artmış, ardından hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Döküm yöntemi ile elde edilen nanokompozit filmler arasında PTC5 numunesinin en yüksek mukavemet değerine sahip olduğu belirlenmiştir. PVA filmlerinin maksimum gerilme mukavemeti üretim yöntemine göre değişir [118,119]. Bu çalışmada, PVA ve PVA/TiO₂/CQD filmlerinin mukavemet değerlerindeki değişikliklerin, CQD nanopartiküllerinin amorf yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir [120,121].



Şekil 4.42. PVA/TiO₂/CQD nanokompozit filmlerin çekme dayanımı

4.5.4. PVA/TiO₂/CQD Kompozit filmlerin termal özellikleri

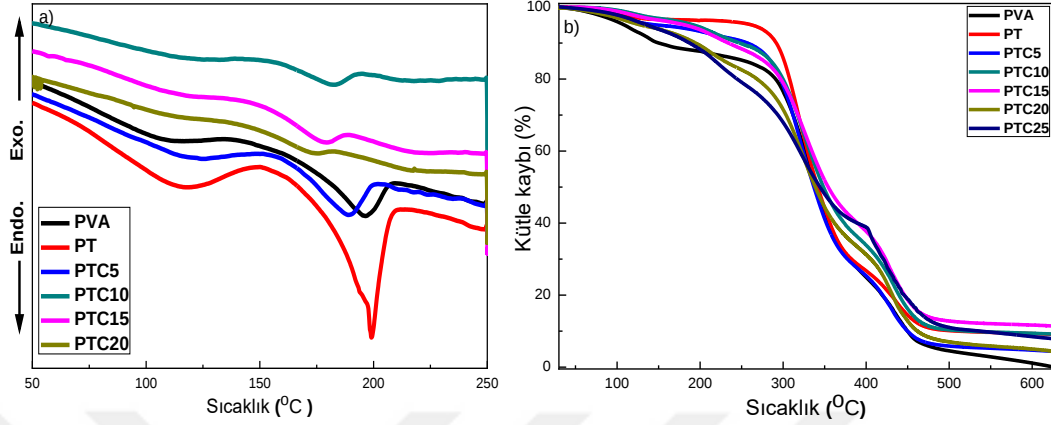
PVA/TiO₂/CQD nanokompozit filmlerin termal davranışı Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ile incelenmiştir. Tüm numunelerin cam geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve füzyon özelliklerinin ısı DSC ile karakterize edilir [122]. PVA/TiO₂/CQD nanokompozit filmlerin DSC verileri Çizelge 4.3'te mevcuttur.

Çizelge 4.3. PVA/TiO₂/CQD nanokompozit filmlerin DSC verileri

Örnekler	T _m	H(J/g)
PVA	195.31	58.88
PT	199.05	148.47
PT5	188.65	51.57
PT10	181.18	17.17
PT15	177.17	19.4
PT20	172	8.85

Elde edilen DSC eğrileri Şekil 4.43a'da görülebilir. Saf PVA filmin erime sıcaklığı 195 °C olarak bulunurken, PVA/TiO₂ filmin erime sıcaklığı 199 °C olarak bulundu, bu da TiO₂ nanopartikülünün kompozit sistemin termal stabilitesini zenginleştirdiği, ancak CQD'lerin eklenmesiyle termal stabiliteyi arttırdığı anlamına geliyor. Nanokompozit filmlerin oranı azalmış ve CQD miktarı arttıkça termal stabilite

kademeli olarak azalmıştır. PVA zinciri ve TiO_2 arasındaki hidrojen bağı termal stabiliteyi artırabilir [123]. Hu ve arkadaşları tarafından CQD'lerin eklenmesiyle nanokompozit filmlerin erime sıcaklığının düştüğü benzer sonuçlar bulunmuştur [124].

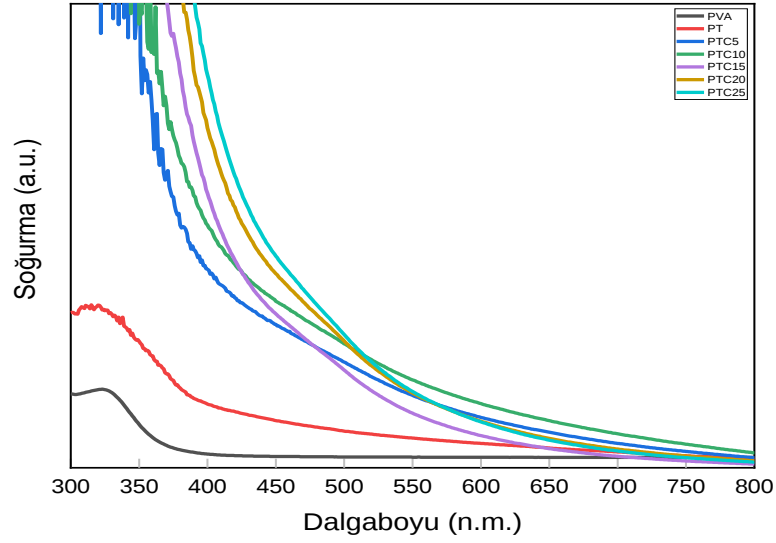


Şekil 4.43. PVA/ TiO_2 /CQD kompozit filmlerin a) DSC eğrileri b) TGA eğrisi

Termogravimetrik analiz (TGA), bir numunenin ağırlık kaybını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydederek malzemelerin termal stabilitesini araştırmak için önemli bir yöntemdir [125]. TGA, bozunma süreçlerinin parametrelerini belirlemek için hızlı ve geçerli bir yöntem olarak bilinir [126]. Sentezlenen nanokompozit filmlerin termal özellikleri, 30–625 °C sıcaklık aralığında 10 °C dk⁻¹ tarama hızında TGA ölçümleri alınarak incelenmiştir (Şekil 4.43 b). TGA eğrisi üç bölgede incelenebilir. 30-220 °C arasında nanokompozit filmlerde yaklaşık % 15 ağırlık kaybının ilki absorbe su kaybına bağlıdır [127]. İkinci bölge 240-350 °C arasında görülen ağırlık kaybıdır ve büyük polimer zincirlerinin parçalanmasına bağlı olabilir [128]. Son bölge, 360 °C'nin üzerindeki ağırlık kaybı polimer matrisin karbonatlaşmasından kaynaklanmaktadır [129]. TiO_2 nanopartiküllerinin ve CQD'lerin PVA'ya eklenmesinin bir sonucu olarak, nanokompozit filmlerin ağırlık kaybında kısmi bir azalma tespit edilmiştir.

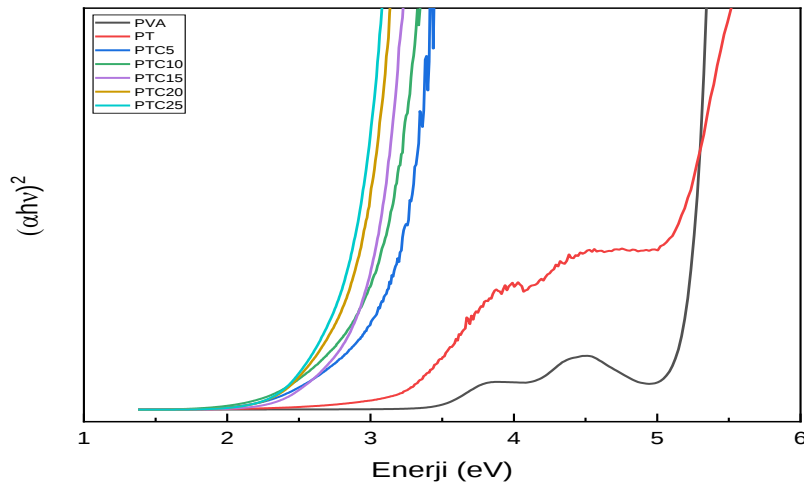
4.5.5. PVA/ TiO_2 /CQD kompozit filmlerin optik özellikleri

Hazırlanmış PVA/ TiO_2 /CQD nanokompozit filmlerin UV-Vis soğurma spektrumu Şekil 4.44'de gösterilmektedir. Filmin soğurma değeri, TiO_2 nanopartikül PVA ile harmanlandığında arttı ve CQD miktarı arttıkça sistematik olarak daha da arttığı görülmektedir.



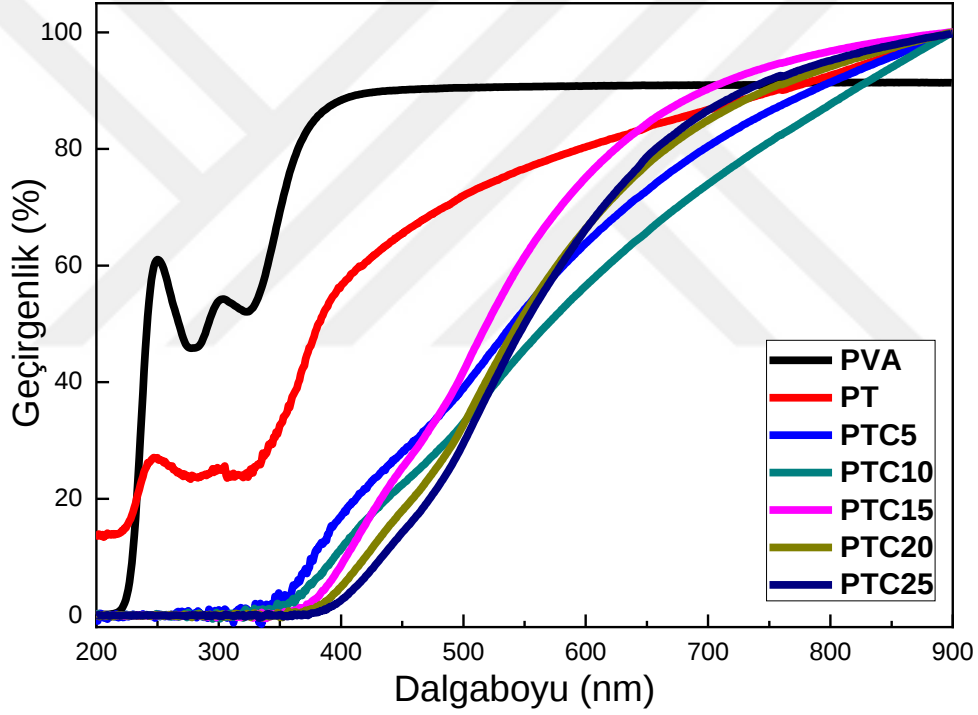
Şekil 4.44. PVA/TiO₂/CQD kompozit filmlerin UV-Vis soğurma spektrumu

Tauc denklemi, sentezlenmiş nanokompozit filmin bant aralığı enerjisini çizmek için kullanıldı. Bu denklemden bant aralığı değerleri elde edilebilir ve TiO₂ ve CQD'ların nanopartiküllerinin etkisi incelenebilir. Şekil 4.45'de Nanokompozit filmlerin gösterilen bant aralığı değerleri gösterilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi saf PVA filmin bant aralığı değeri TiO₂ nanopartikül ilavesiyle azalmış ve karbon noktalarla düşmeye devam etmektedir. BaTiO₃ nanopartikülü ile PVA filmin bant aralığındaki azalma da yakın zamanda literatürde bildirilmiştir [130]. Hesaplanan bant aralığı değerleri PVA, PT, PTC5, PTC10, PTC15 ve PTC20 için sırasıyla 5.08, 4.86, 2.90, 2.77, 2.33 ve 2.45 olarak bulundu.



Şekil 4.45. PVA/TiO₂/CQD kompozit filmlerin bant aralığı değerleri

Şekil 4.46’de nanokompozit filmlerin geçirgenlik spektrumunu gösterilmektedir. şekilden de görülebileceği gibi, PVA filmin geçirgenliği oldukça yüksektir. Filmler için dalga boyu arttıkça geçirgenlik artar. PVA/TiO₂ nanokompozit filmler için benzer sonuç Sugumaran ve arkadaşları tarafından bulunmuştur [131]. PVA/TiO₂ nanokompozit film, saf PVA film ile karşılaştırıldığında geçirgenliğin azaldığı görülmektedir. PVA’daki güçlü Uv emici TiO₂ bileşeninin çarpışması nedeniyle güçlü Uv Emilimi gösterir [132]. PVA/TiO₂ nanokompozit filmlere eklenen CQD solüsyonu miktarının artmasıyla geçirgenliğin daha da azaldığı açıkça görülmektedir. Uv bölgesindeki nanokompozit filmlerin saydamlığındaki azalma, ışık saçılmasına neden olan CQD’lerin kümelenmesinden kaynaklanıyor olabilir [133].



Şekil 4.46. PVA/TiO₂/CQD kompozit filmlerin geçirgenlik spektrumunu

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Karbon kuantum noktalar (CQD), düşük maliyetli karmaşık olmayan basit yöntemlerle kolay sentezlenebilen muhteşem özelliklere sahip nano boyutlu yeni materyal sınıfıdır. Bu tez çalışmasında mutfaklarımızda bulunan doğal organik maddeler ve atıkları kullanılarak sentezlenen karbon kuantum noktalar; sentez, yöntem ve prosesleri ile ayrıntılı şekilde tanıtılmış üretilen karbon kuantum nokta'sına sahip maddeler inorganik maddeler ile katkılanarak yeni özellikte nanokompozit materyaller üretilmiştir. Üretilen CQD lar ve hidrotermal veya solvotermal yöntemlerle sentezlenen ZnO, TiO₂, PVA ile katkılanan nanokompozit materyaller; X-Işını Difraksiyon Analizi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Transmittance Elektron Mikroskobu (TEM), Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX), Ultraviyole Görünür Spektroskopisi (UV-Vis), Fotoluminesans Spektrometre (PL), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FT-IR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC), X-Işını fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Polarize Optik Mikroskobu (POM) teknik ve cihazları kullanılarak analiz edilmiştir.

Analizler sonucunda sentezlenen CQD ların genel absorpsiyon piki olan 230 nm ile 300 nm aralığındaki değerlere ulaşılmıştır. Üzerinde çalışılan; zeytin çekirdeği CQD: 278 nm'de, Çörek otu CQD: 276nm'de, balık kılçığı CQD:279 nm'de ve mısır koçanı kabuğu CQD: 278 nm'de Asorpsiyon pikleri görülmüştür. Uv ışığı altında CQD katkılanmış nanokompozit malzemelerin değişen emisyonları gözlemlenmiştir. Element analizlerinde malzemelerin içeriği belirlenmiştir. Sentezlenen CQD ların boyutları belirlenerek kuantum etkileri gözlemlenmiştir. Sentezlenen CQD lar inorganik maddelerle katkılanarak yeni özellikli kompozitler üretilerek bu yeni özellikteki maddelerin fiziksel, mekanik, optik, termal özellikleri incelenerek materyale katkılanan CQD ların etkileri açıkça gözlemlenebilmiştir.

Tez çalışmamız kapsamında hidrotermal ve solvotermal yöntemle üretilen zeytin çekirdeği CQD, balık kılçığı CQD, çörek otu CQD, mısır koçanı kabuğu CQD, TiO₂ ve ZnO nanoyapıların ayrıntılı şekilde analizi yapılmıştır. TiO₂/PVA nanoyapılı materyallere CQD katkılanarak yeni özellikte kompozit malzeme üretilmiş ve analizleri ayrıntılı şekilde incelenmiştir. ZnO/PVA nanomateriyallerine, CQD eklemeyen kompozit malzeme üretilmiş ve üretilen malzemenin analizleri incelenerek değerlendirmeleri yapılmıştır. Covid 19 pandemisi sebebiyle oluşan sokağa çıkma kısıtlamalarının zaman ve analiz imkanlarını olumsuz etkilemesi; başlangıç aşamasında yapılması planlanan çalışmalardan

yanlız ZnO/PVA/CQD çalışmasını yapma imkanı bulunamamıştır. Öneri olarak anlizleri yapılan CQD katkılı ve CQD katkılanmamış materyallerin fiziksel, termal, optiksel vb bazı özellikleri karşılaştırılarak farkları gözlemlenebilir ZnO/PVA/CQD çalışmasında literatüre ek bir katkı sağlayabilir.

Bu çalışmada değersiz olan atık organik maddelerin kolay yöntem ve tekniklerle sentezlenerek çok daha kıymetli maddelere dönüştüğü ve tekrardan kullanılabilir oldukları sonucuna ulaşılmaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] Jelinek, R. (2017). *Carbon Quantum Dots*. Springer International Publishing. ISBN:978-3-319-43909-9, Switzerland, 29–46.
- [2] Wang, Y., Hu, A. (2014). Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(34), 6921-6939.
- [3] Eskalen, H. (2020). Influence of carbon quantum dots on electro–optical performance of nematic liquid crystal. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 126 (9), 1-10 .
- [4] Jamaludin, N., Rashid, S. A., Tan, T. (2019). Natural Biomass as Carbon Sources for the Synthesis of Photoluminescent Carbon Dots. In *Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials* (pp. 109-134). Elsevier.
- [5] Luo, P. G., Sahu, S., Yang, S. T., Sonkar, S. K., Wang, J., Wang, H., Sun, Y. P. (2013). Carbon “quantum” dots for optical bioimaging. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(16), 2116-2127.
- [6] Valeur, B. (2001). Related titles from WILEY-VCH analytical atomic spectrometry with flames and plasmas handbook of analytical techniques single-molecule detection in solution. *Methods and Applications*, 8, 72-123.
- [7] Yoo, D., Park, Y., Cheon, B., Park, M.-H. (2019). Carbon Dots as an Effective Fluorescent Sensing Platform for Metal Ion Detection. *Nanoscale Research Letters*. 14 (1), 1–13.
- [8] Durmuşoğlu, E.G. Kuantum nokta. *Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Dergileri*. 160(10),31–34.
- [9] Wang, Y., Kalytchuk, S., Zhang, Y., Shi, H., Kershaw, S. V., Rogach, A. L. (2014). Thickness-dependent full-color emission tunability in a flexible carbon dot ionogel. *The journal of physical chemistry letters*, 5(8), 1412-1420.
- [10] Zhu, S., Song, Y., Zhao, X., Shao, J., Zhang, J., Yang, B. (2015). The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano research*, 8(2), 355-381.
- [11] Zhao, Q.L., Zhang, Z.L., Huang, B.H., Peng, J., Zhang, M., Pang, D.W. (2008). Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by

- electrooxidation of graphite. *Chemical Communications*. (41), 5116–5118.
- [12] Lim, S. Y., Shen, W., Gao, Z. (2015). Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 362-381.
- [13] Biçer, K.B. (2017). *Karbon nokta yapıların sentezi ve fotolüminesans özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum.10.s
- [14] Song, Y., Zhu, S., Yang, B. (2014). Bioimaging based on fluorescent carbon dots. *Rsc Advances*, 4(52), 27184-27200.
- [15] Eskalen, H., Çeşme, M., Kerli, S., Özğan, Ş. (2021). Green synthesis of water-soluble fluorescent carbon dots from rosemary leaves: Applications in food storage capacity, fingerprint detection, and antibacterial activity. *Journal of Chemical Research*, 45(5-6), 428-435.
- [16] Zhu, S., Song, Y., Wang, J., Wan, H., Zhang, Y., Ning, Y., Yang, B. (2017). Photoluminescence mechanism in graphene quantum dots: quantum confinement effect and surface/edge state. *Nano Today*, 13, 10-14.
- [17] Köksal, Ö. (2018). Nanoparçacık Ve Nanomalzeme Hazırlama Yöntemleri. <https://slideplayer.biz.tr/slide/13651591/> (Erişim Tarihi:25.03.2020)
- [18] Oyar, P. (2015). Titantium Ve Özellikleri. *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 25, 151-159.
- [19] Madivoli, E. S., Kareru, P. G., Makhanu, D. S., Wandera, K. S., Maina, E. G., Wanakai, S. I., Kimani, P. K. (2020). Synthesis of spherical titanium dioxide microspheres and its application to degrade rifampicin. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14, 100327.
- [20] Gopinath, K. P., Madhav, N. V., Krishnan, A., Malolan, R., Rangarajan, G. (2020). Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 270, 110906.
- [21] Tonbul, G. (2020). *Titanyum Dioksit Nanokompozitlerinin Sentezi Ve Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.13.s
- [22] Başbağ, G. (2019). *Titanyum Dioksit- Grafen Oksit Nanokompozit Malzemelerin Üretimi Ve Optik Özelliklerinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Elazığ. 17.s
- [23] Çırak, B. B., Karadeniz, S. M., Kılınç, T., Caglar, B., Ekinci, A. E., Yelgin, H.,

- Çırak, Ç. (2017). Synthesis, surface properties, crystal structure and dye sensitized solar cell performance of TiO_2 nanotube arrays anodized under different voltages. *Vacuum*, 144, 183-189.
- [24] Eden, Ç. (2019). *Farklı Sıcaklıklarda Sentezlenen TiO_2/ZnO Nanokompozit Yapıların Karakterizasyonu Ve Boya Duyarlı Güneş Pili Performanslarının İncelenmesi*. Yüksek lisans Tezi. Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.23.s
- [25] Gökçe, C. (2020). *$\text{TiO}_2/\text{Ag:ZnO}$ Nanokompozit Malzemelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi*. Yüksek lisans Tezi. Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.16.s
- [26] Zhu, T., Gao, S. P. (2014). The stability, electronic structure, and optical property of TiO_2 polymorphs. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(21), 11385-11396.
- [27] Huan, H., Jile, H., Tang, Y., Li, X., Yi, Z., Gao, X., Wu, P. (2020). Fabrication of $\text{ZnO}@ \text{Ag}@ \text{Ag}_3\text{PO}_4$ ternary heterojunction: superhydrophilic properties, antireflection and photocatalytic properties. *Micromachines*, 11(3), 309.
- [28] Eskalen, H., Özgan, Ş., Alver, Ü., Kerli, S. (2015). Electro-optical properties of liquid crystals composite with zinc oxide nanoparticles. *Acta Physica Polonica A*. 127 (3), 756–760.
- [29] Mostafa, A.M. (2021). Preparation and study of nonlinear response of embedding ZnO nanoparticles in PVA thin film by pulsed laser ablation. *Journal of Molecular Structure*. 1223 129007.
- [30] Menazea, A.A., Awwad, N.S. (2020). Antibacterial activity of TiO_2 doped ZnO composite synthesized via laser ablation route for antimicrobial application. *Journal of Materials Research and Technology*. 9 (4), 9434–9441.
- [31] Rahmane, S., Djouadi, M. A. (2020). Optoelectronic properties of ZnO thin films grown by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(20), 17872-17878.
- [32] Sahoo, S.K., Parveen, S., Panda, J.J. (2007). The present and future of nanotechnology in human health care. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. 3 (1), 20–31.
- [33] Abdel-Galil, A., Balboul, M.R., Ali, H.E. (2020). Synthesis and Characterization of γ -Irradiated Cadmium Sulfide/Polyvinyl Alcohol Nanocomposites Films. *Journal of Electronic Materials*. 49 (3), 2222–2232.

- [34] Abdel-Galila, A., Alib, H.E., Balboula, M.R. (2015). Nano-ZnO doping induced changes in structure, mechanical and optical properties of PVA films. *Arab Journal of Nuclear Science and Applications*. 48 (2), 77–89.
- [35] Shehap, A.M., Elsayed, K.A., Akil, D.S. (2017). Optical and structural changes of TiO₂/PVA nanocomposite induced laser Radiation. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 86, 1–9.
- [36] Sekar, A. D., Kumar, V., Muthukumar, H., Gopinath, P., Matheswaran, M. (2019). Electrospinning of Fe-doped ZnO nanoparticles incorporated polyvinyl alcohol nanofibers for its antibacterial treatment and cytotoxic studies. *European Polymer Journal*, 118, 27-35.
- [37] Barman, A., De, A., Das, M. (2020). Stabilization and dispersion of ZnO nanoparticles in PVA matrix. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(6), 2248-2257.
- [38] Xu, S., Jiang, X., Liu, L., Wang, Z., Zhang, X., Peng, Y. (2019). Preparation of PVA/tetra-ZnO composite with framework-supported pore-channel structure and the removal research of lead ions. *Environmental Science and Pollution Research*. 26 (23), 24062–24074.
- [39] Heiba, Z.K., Mohamed, M.B. (2019). Effect of annealed and Mg-doped nano ZnO on physical properties of PVA. *Journal of Molecular Structure*. 1181, 507–517.
- [40] Selvi, J., Mahalakshmi, S., Parthasarathy, V., Hu, C., Lin, Y. F., Tung, K. L., Annie, A. A. (2019). Optical, thermal, mechanical properties, and non-isothermal degradation kinetic studies on PVA/CuO nanocomposites. *Polymer Composites*, 40(9), 3737-3748.
- [41] Iqbal, T., Irfan, M., Ramay, S. M., Mahmood, A., Saleem, M., Siddiqi, S. A. (2020). ZnO–PVA Polymer Matrix with Transition Metals Oxide Nano-fillers for High Dielectric Mediums. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 2422-2432.
- [42] Khan, M.Q., Kharaghani, D., Nishat, N., Shahzad, A., Hussain, T., Khatri, Z., et al. (2019). Preparation and characterizations of multifunctional PVA/ZnO nanofibers composite membranes for surgical gown application. *Journal of Materials Research and Technology*. 8 (1), 1328–1334.
- [43] Nagarkar, R., Patel, J. (2019). Polyvinyl Alcohol : A Comprehensive Study. *Acta Scientific Pharmaceutical Sciences*. 3 (4), 34–44.

- [44] Xu, L., Zhang, Y., Pan, H., Xu, N., Mei, C., Mao, H. (2019). Preparation and Performance of Radiata-Pine-Derived Polyvinyl Alcohol/Carbon Quantum Dots Fluorescent Films. *Materials*. 13 (1), 67.
- [45] Feng, H., Qian, Z. (2018). Functional Carbon Quantum Dots: A Versatile Platform for Chemosensing and Biosensing. *The Chemical Record*. 18 (5), 491–505.
- [46] Das, R., Bandyopadhyay, R., Pramanik, P. (2018). Carbon quantum dots from natural resource: A review. *Materials today chemistry*, 8, 96-109.
- [47] Liu, W., Diao, H., Chang, H., Wang, H., Li, T., Wei, W. (2017). Green synthesis of carbon dots from rose-heart radish and application for Fe³⁺ detection and cell imaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241, 190-198.
- [48] Uyar, S., Cengiz, E. (2011). Karbon (Sera Gazı) Muhasebesi. *Mali Cozum Dergisi/Financial Analysis*, (106).
- [49] Zeng, Y. W., Ma, D. K., Wang, W., Chen, J. J., Zhou, L., Zheng, Y. Z., Huang, S. M. (2015). N, S co-doped carbon dots with orange luminescence synthesized through polymerization and carbonization reaction of amino acids. *Applied Surface Science*, 342, 136-143.
- [50] BİÇER, A., BİÇER, K. B. (2020). Kırmızı Soğandan Karbon Kuantum Noktaların Sentezi ve Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24(1), 48-56.
- [51] Nagvenkar, A. P., Deokar, A., Perelshtein, I., Gedanken, A. (2016). A one-step sonochemical synthesis of stable ZnO–PVA nanocolloid as a potential biocidal agent. *Journal of Materials Chemistry B*, 4(12), 2124-2132.
- [52] Khalilipour, A., Paydayesh, A. (2019). Characterization of Polyvinyl Alcohol/ZnO Nanocomposite Hydrogels for Wound Dressings. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 58 (2), 371–384.
- [53] Ponnamm, D., Cabibihan, J. J., Rajan, M., Pethaiah, S. S., Deshmukh, K., Gogoi, J. P., Cheng, C. (2019). Synthesis, optimization and applications of ZnO/polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: C*, 98, 1210-1240.
- [54] Viswanath, V., Nair, S. S., Subodh, G., Muneera, C. I. (2019). Zinc oxide encapsulated poly (vinyl alcohol) nanocomposite films as an efficient third-order nonlinear optical material: structure, microstructure, emission and intense low threshold optical limiting properties. *Materials Research Bulletin*, 112, 281-291.
- [55] Hemalatha, K. S., Rukmani, K., Suriyamurthy, N., Nagabhushana, B. M. (2014).

- Synthesis, characterization and optical properties of hybrid PVA–ZnO nanocomposite: a composition dependent study. *Materials Research Bulletin*, 51, 438-446.
- [56] Durgam, K., Eppa, R., Ramana Reddy, M. V., Sivakumar, J., Sayanna, R. (2021). Effect of metal ions doping on structural, optical properties and photocatalytic activity of anatase TiO₂ thin films. *Surface and Interface Analysis*. 53 (2), 194–205.
- [57] Eskalen, H., Aslan, M., Yaykaşlı, H., Gögebakan, M. (2021). Synthesis and characterization of Co–B–Fe–Ti nanosized alloyed powders. *International Journal of Materials Research*, 112(1), 35-41.
- [58] Eskalen, H. (2019). *Nanoparçacık üretilmesi, üretilen nanoparçacıkların nematik sıvı kristallere katkılandırılması ve katkılı sıvı kristallerin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.Fen Bilimleri Enstitüsü.Kahramanmaraş .18.s
- [59] Çırak, O. (2017).*Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (Ftir) İle Sütte Tür Tayini Yapılması*. Yüksek lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul. 15.s
- [60] Kerli, S. (2012). *Bor-Flor Katkılı Zno İnce Film Ve Parçacıkların Üretimi, Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş .25.s
- [61] Kerli, S., Soğuksu, A. K., Kavgacı, M. (2020). Production of nickel oxide nanostructure particles and their photocatalytic degradation of different organic dye. *International Journal of Modern Physics B*, 34(09), 2050081.
- [62] Cazón, P., Vázquez, M., Velazquez, G. (2019). Composite films with UV-barrier properties based on bacterial cellulose combined with chitosan and poly (vinyl alcohol): study of puncture and water interaction properties. *Biomacromolecules*, 20(5), 2084-2095.
- [63] Arulmozhi, S., Arasi, S. E. (2020). Exploring the effect of neodymium doped titanium dioxide nanoparticles in dye-sensitized solar cell. *Materials Today: Proceedings*.
- [64] Tejwan, N., Saini, A.K., Sharma, A., Singh, T.A., Kumar, N., Das, J. (2021). Metal-doped and hybrid carbon dots: A comprehensive review on their synthesis and biomedical applications. *Journal of Controlled Release*. 330 132–150.
- [65] Wang, C., Hu, T., Wen, Z., Zhou, J., Wang, X., Wu, Q., Wang, C. (2018).

Concentration-dependent color tunability of nitrogen-doped carbon dots and their application for iron (III) detection and multicolor bioimaging. *Journal of colloid and interface science*, 521, 33-41.

- [66] Liu, B., Yan, S., Song, Z., Liu, M., Ji, X., Yang, W. (2016). One-Step Synthesis of Boron Nitride Quantum Dots: Simple Chemistry Meets Delicate Nanotechnology. *Chemistry - A European Journal*. 22 (52), 18899–18907.
- [67] Zhang, X., Wang, S. (2003). Voltametric behavior of noradrenaline at 2-mercaptoethanol self-assembled monolayer modified gold electrode and its analytical application. *Sensors*. 3 (3), 61–68.
- [68] Peng, J., Wang, S., Zhang, P. H., Jiang, L. P., Shi, J. J., Zhu, J. J. (2013). Fabrication of graphene quantum dots and hexagonal boron nitride nanocomposites for fluorescent cell imaging. *Journal of biomedical nanotechnology*, 9(10), 1679-1685.
- [69] Shafiu Kamba, A., Ismail, M., Tengku Ibrahim, T. A., Zakaria, Z. A. B. (2013). Synthesis and characterisation of calcium carbonate aragonite nanocrystals from cockle shell powder (*Anadara granosa*). *Journal of Nanomaterials*, 2013.
- [70] Xu, H., Yang, X., Li, G., Zhao, C., Liao, X. (2015). Green Synthesis of Fluorescent Carbon Dots for Selective Detection of Tartrazine in Food Samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 63 (30), 6707–6714.
- [71] Prabakaran, E., Pillay, K. (2020). Synthesis and characterization of fluorescent N-CDs/ZnONPs nanocomposite for latent fingerprint detection by using powder brushing method. *Arabian Journal of Chemistry*. 13 (2), 3817–3835.
- [72] Liu, X., Lu, J., Chen, J., Zhang, M., Chen, Y., Xing, F., Feng, L. (2020). Chiral self-assembly of porphyrins induced by chiral carbon dots. *Frontiers in chemistry*, 8, 670.
- [73] Tang, M., Ren, G., Chai, F. (2020). A facile synthesis of magnetic fluorescence Fe₃O₄-carbon dots for the detection and removal of Hg²⁺. *New Journal of Chemistry*, 44(16), 6635-6642.
- [74] Fu, Y., Gao, G., 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 (9), 1494–1502.
- [75] Zhang, X., Jiang, M., Niu, N., Chen, Z., Li, S., Liu, S., Li, J. (2018). Natural-product-derived carbon dots: from natural products to functional

- materials. *ChemSusChem*, 11(1), 11-24.
- [76] Date, P., Tanwar, A., Ladage, P., Kodam, K. M., & Ottoor, D. (2020). Carbon dots-incorporated pH-responsive agarose-PVA hydrogel nanocomposites for the controlled release of norfloxacin drug. *Polymer Bulletin*, 77(10), 5323-5344.
- [77] Swapna, M. S., & Sankararaman, S. (2017). Carbon nanonecklaces with carbon nanotubes and carbon dots. *Int J Mater Sci*, 12(3), 541-548.
- [78] Lin, L. P., Wang, X. X., Lin, S. Q., Zhang, L. H., Lin, C. Q., Li, Z. M., Liu, J. M. (2012). Research on the spectral properties of luminescent carbon dots. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 95, 555-561.
- [79] Eskalen, H., Uruş, S., Cömertpay, S., Kurt, A. H., Özgan, Ş. (2020). Microwave-assisted ultra-fast synthesis of carbon quantum dots from linter: Fluorescence cancer imaging and human cell growth inhibition properties. *Industrial Crops and Products*, 147, 112209.
- [80] Li, H., Liu, L., Wang, Z., Zheng, X., Meng, S., Chen, S. (2018). Optimizing the precursor of sulfur source for hydrothermal synthesis of high performance CdS for photocatalytic hydrogen production. *RSC Advances*. 8 (21), 11489–11497.
- [81] Xu, D., Lei, F., Chen, H., Yin, L., Shi, Y., Xie, J. (2019). One-step hydrothermal synthesis and optical properties of self-quenching-resistant carbon dots towards fluorescent ink and as nanosensors for Fe³⁺ detection. *RSC Advances*. 9 (15), 8290–8299.
- [82] Gedda, G., Lee, C.Y., Lin, Y.C., Wu, H.F. (2016). Green synthesis of carbon dots from prawn shells for highly selective and sensitive detection of copper ions. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 224, 396–403.
- [83] Baruah, U., Gogoi, N., Konwar, A., Jyoti Deka, M., Chowdhury, D., Majumdar, G. (2014). Carbon Dot Based Sensing of Dopamine and Ascorbic Acid. *Journal of Nanoparticles*. 2014 1–8.
- [84] Awad, S.A., Khalaf, E.M. (2020). Evaluation of the photostabilizing efficiency of polyvinyl alcohol–zinc chloride composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 33 (1), 69–84.
- [85] El-Shamy, A. G. (2019). Composite (PVA/Cu nano) films: two yield points, embedding mechanism and thermal properties. *Progress in Organic Coatings*, 127, 252-259.

- [86] El-Shamy, A. G. (2021). The optical anatomy of new polyvinyl alcohol/zinc peroxide (PVA/ZnO₂) nanocomposite films for promising optical limiting applications. *Progress in Organic Coatings*, 150, 105981.
- [87] Soliman, T. S., Vshivkov, S. A. (2019). Effect of Fe nanoparticles on the structure and optical properties of polyvinyl alcohol nanocomposite films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 519, 119452.
- [88] Gharoy Ahangar, E., Abbaspour-Fard, M.H., Shahtahmassebi, N., Khojastehpour, M., Maddahi, P. (2015). Preparation and Characterization of PVA/ZnO Nanocomposite. *Journal of Food Processing and Preservation*. 39 (6), 1442–1451.
- [89] El-Shamy, A. G. (2019). Novel conducting PVA/Carbon quantum dots (CQDs) nanocomposite for high anti-electromagnetic wave performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 810, 151940.
- [90] Rashmi, S.H., Raizada, A., Madhu, G.M., Kittur, A.A., Suresh, R., Sudhina, H.K. (2015). Influence of zinc oxide nanoparticles on structural and electrical properties of polyvinyl alcohol films. *Plastics, Rubber and Composites*. 44 (1), 33–39.
- [91] Jahan, Z., Niazi, M. B. K., Gregersen, Ø. W. (2018). Mechanical, thermal and swelling properties of cellulose nanocrystals/PVA nanocomposites membranes. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 57, 113-124.
- [92] Kittur, A. A., Madhu, G. M., Rashmi, S. H., Rajanna, S. S., Yaranal, N. A. (2018). Polymeric nanocomposites for dehydration of isopropyl alcohol–water mixtures by pervaporation. *Chemistry & Chemical Technology*, 12(3), 310-317.
- [93] Choudhary, S., Sengwa, R.J. (2018). ZnO nanoparticles dispersed PVA–PVP blend matrix based high performance flexible nanodielectrics for multifunctional microelectronic devices. *Current Applied Physics*. 18 (9), 1041–1058.
- [94] Fernandes, D.M., Hechenleitner, A.A.W., Lima, S.M., Andrade, L.H.C., Caires, A.R.L., Pineda, E.A.G. (2011). Preparation, characterization, and photoluminescence study of PVA/ZnO nanocomposite films. *Materials Chemistry and Physics*. 128 (3), 371–376.
- [95] Aslam, M., Kalyar, M.A., Raza, Z.A. (2019). Investigation of structural and thermal properties of distinct nanofillers-doped PVA composite films. *Polymer Bulletin*. 76 (1), 73–86.
- [96] Shanshool, H.M., Yahaya, M., Yunus, W.M.M., Abdullah, I.Y. (2016). Investigation of energy band gap in polymer/ZnO nanocomposites. *Journal of*

Materials Science: Materials in Electronics. 27 (9), 9804–9811.

- [97] Hezma, A. M., Rajeh, A., Mannaa, M. A. (2019). An insight into the effect of zinc oxide nanoparticles on the structural, thermal, mechanical properties and antimicrobial activity of Cs/PVA composite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 581, 123821.
- [98] Peng, C., Chen, G. (2018). Preparation and assessment of heat-treated α -chitin nanowhiskers reinforced poly (vinyl alcohol) film for packaging application. *Materials*, 11(10), 1883.
- [99] Zhang, X., Luo, W., Xiao, N., Chen, M., Liu, C. (2020). Construction of functional composite films originating from hemicellulose reinforced with poly(vinyl alcohol) and nano-ZnO. *Cellulose*. 27 (3), 1341–1355.
- [100] Yu, Z., Li, B., Chu, J., Zhang, P. (2018). Silica in situ enhanced PVA/chitosan biodegradable films for food packages. *Carbohydrate polymers*, 184, 214–220.
- [101] Mittal, A., Garg, S., Kohli, D., Maiti, M., Jana, A.K., Bajpai, S. (2016). Effect of cross linking of PVA/starch and reinforcement of modified barley husk on the properties of composite films. *Carbohydrate Polymers*. 151 926–938.
- [102] Abutalib, M.M. (2019). Effect of zinc oxide nanorods on the structural, thermal, dielectric and electrical properties of polyvinyl alcohol/carboxymethyle cellulose composites. *Physica B: Condensed Matter*. 557, 108–116.
- [103] Kumar, S., Krishnakumar, B., Sobral, A. J., Koh, J. (2019). Bio-based (chitosan/PVA/ZnO) nanocomposites film: thermally stable and photoluminescence material for removal of organic dye. *Carbohydrate polymers*, 205, 559–564.
- [104] Rahman Khan, M.M., Akter, M., Amin, M.K., Younus, M., Chakraborty, N. (2018). Synthesis, Luminescence and Thermal Properties of PVA–ZnO–Al₂O₃ Composite Films: Towards Fabrication of Sunlight-Induced Catalyst for Organic Dye Removal. *Journal of Polymers and the Environment*. 26 (8), 3371–3381.
- [105] Chandrakala, H.N., Ramaraj, B., Shivakumaraiah, Lee, J.H., Siddaramaiah (2013). Polyvinyl alcohol/carbon coated zinc oxide nanocomposites: Electrical, optical, structural and morphological characteristics. *Journal of Alloys and Compounds*. 580, 392–400.
- [106] Amin, K. M., Partila, A. M., Abd El-Rehim, H. A., Deghiedy, N. M. (2020). Antimicrobial ZnO nanoparticle–doped polyvinyl alcohol/pluronic blends as active food packaging films. *Particle & Particle Systems Characterization*, 37(4),

2000006.

- [107] Soliman, T. S., Rashad, A. M., Ali, I. A., Khater, S. I., Elkalashy, S. I. (2020). Investigation of linear optical parameters and dielectric properties of polyvinyl alcohol/ZnO nanocomposite films. *physica status solidi (a)*, 217(19), 2000321.
- [108] Choudhary, S. (2018). Structural, optical, dielectric and electrical properties of (PEO–PVP)–ZnO nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 121, 196-209.
- [109] Muthupandeeswari, A., Kalyani, P., Nehru, L. C. (2020). On the effects of high loading of ZnO nanofiller on the structural, optical, impedance and dielectric features of PVA@ ZnO nanocomposite films. *Polymer Bulletin*, 1-18.
- [110] Mansour, A. F., Mansour, S. F., Abdo, M. A. (2015). Improvement structural and optical properties of ZnO/PVA nanocomposites. *IOSR Journal of Applied physics*, 7(2), 60-69.
- [111] Eskalen, H., Kavun, Y., Kerli, S., Eken, S. (2020). An investigation of radiation shielding properties of boron doped ZnO thin films. *Optical Materials*, 105, 109871.
- [112] Morad, I., Alshehri, A. M., Mansour, A. F., Wasfy, M. H., El-Desoky, M. M. (2020). Facile synthesis and comparative study for the optical performance of different TiO₂ phases doped PVA nanocomposite films. *Physica B: Condensed Matter*, 597, 412415.
- [113] Aziz, S. B., Hassan, A. Q., Mohammed, S. J., Karim, W. O., FZ Kadir, M., A Tajuddin, H., NMY Chan, N. (2019). Structural and optical characteristics of PVA: C-Dot composites: Tuning the absorption of ultra violet (UV) region. *Nanomaterials*, 9(2), 216.
- [114] Mote, V., Purushotham, Y., Dole, B. (2012). Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*. 6 (1), 1–8.
- [115] Rani, P., Ahamed, B., Deshmukh, K. (2020). Electromagnetic interference shielding properties of graphene quantum-dots reinforced poly(vinyl alcohol)/polypyrrole blend nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 137 (45), 49392.
- [116] Youssef, A.M., Assem, F.M., El-Sayed, H.S., El-Sayed, S.M., Elaaser, M., Abd El-Salam, M.H. (2020). Synthesis and evaluation of eco-friendly carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol/CuO bionanocomposites and their use in coating

- processed cheese. *RSC Advances*. 10 (62), 37857–37870.
- [117] Choo, K., Ching, Y. C., Chuah, C. H., Julai, S., Liou, N. S. (2016). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-chitosan composite films reinforced with cellulose nanofiber. *Materials*, 9(8), 644.
- [118] Virtanen, S., Vartianen, J., Setälä, H., Tammelin, T., Vuoti, S. (2014). Modified nanofibrillated cellulose-polyvinyl alcohol films with improved mechanical performance. *RSC Advances*. 4 (22), 11343–11350.
- [119] Koteswararao, J., Satyanarayana, S. V., Madhu, G. M., Venkatesham, V. (2019). Estimation of structural and mechanical properties of Cadmium Sulfide/PVA nanocomposite films. *Heliyon*, 5(6), e01851.
- [120] M, G. Madhu (2021). Mechanical and electrical properties evaluation of PVA-carbon dot polymer nanocomposites. *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)*. 27 (6), 488–495.
- [121] Yang, W., Qi, G., Kenny, J.M., Puglia, D., Ma, P. (2020). Effect of Cellulose Nanocrystals and Lignin Nanoparticles on Mechanical, Antioxidant and Water Vapour Barrier Properties of Glutaraldehyde Crosslinked PVA Films. *Polymers*. 12 (6), 1364.
- [122] Nouh, S. A., Benthami, K., Abou Elfadl, A., El-Shamy, N. T., Tommalieh, M. J. (2021). Structural, thermal and optical characteristics of laser-exposed Pd/PVA nanocomposite. *Polymer Bulletin*, 78(4), 1851-1866.
- [123] Ren, M., Frimmel, F. H., Abbt-Braun, G. (2015). Multi-cycle photocatalytic degradation of bezafibrate by a cast polyvinyl alcohol/titanium dioxide (PVA/TiO₂) hybrid film. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 400, 42-48.
- [124] Hu, M., Gu, X., Hu, Y., Deng, Y., Wang, C. (2016). PVA/Carbon Dot Nanocomposite Hydrogels for Simple Introduction of Ag Nanoparticles with Enhanced Antibacterial Activity. *Macromolecular Materials and Engineering*. 301 (11), 1352–1362.
- [125] Betti, N.A. (2016). Thermogravimetric Analysis on PVA / PVP Blend Under Air Atmosphere. *Engineering and Technology Journal*. 34 (13), 2433–2441.
- [126] Abdel-Galil, A. Ali, H.E. (2015). Nano-ZnO Doping Induced Changes in Structure, Mechanical and Optical Properties of PVA Films. *Arab Journal of Nuclear Science and Applications*. 48(2) 77–89.
- [127] Ahmad, J., Deshmukh, K., Muddasar, , May, H., Hägg, B., Ahmad, J. (2014).

- Influence of TiO₂ Nanoparticles on the Morphological, Thermal and Solution Properties of PVA/TiO₂ Nanocomposite Membranes. *Arab J Sci Eng.* 39 6805–6814.
- [128] Ren, J., Wang, S., Gao, C., Chen, X., Li, W., Peng, F. (2015). TiO₂ containing PVA/xylan composite films with enhanced mechanical properties, high hydrophobicity and UV shielding performance. *Cellulose*. 22 (1), 593–602.
- [129] Yang, C. C. (2007). Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO₂ composite polymer membrane for alkaline DMFC. *Journal of Membrane Science*, 288(1-2), 51-60.
- [130] Issa, S. A., Zakaly, H. M., Pyshkina, M., Mostafa, M. Y., Rashad, M., Soliman, T. S. (2021). Structure, optical, and radiation shielding properties of PVA–BaTiO₃ nanocomposite films: An experimental investigation. *Radiation Physics and Chemistry*, 180, 109281.
- [131] Sugumaran, S., Bellan, C. S. (2014). Transparent nano composite PVA–TiO₂ and PMMA–TiO₂ thin films: Optical and dielectric properties. *Optik*, 125(18), 5128-5133.
- [132] Liu, X., Chen, Q., Lv, L., Feng, X., Meng, X. (2015). Preparation of transparent PVA/TiO₂ nanocomposite films with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Catalysis Communications*, 58, 30-33.
- [133] Ng, H. M., Lim, G. K., Leo, C. P. (2021). The effects of DMAEMA polyelectrolyte and TiO₂ photocatalyst on the tartrazine quenching of N-doped carbon dot immobilized in PVA/microfibrillated cellulose film. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104850.